

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 Août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département : Physique

Ref : DO 12119003



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

كلية العلوم

قسم: الفيزياء

المرجع: DO 12119003

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

## Doctorat en sciences

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

### Thème :

**Etude théorique des propriétés structurales,  
électroniques et thermodynamiques des alliages  
intermétalliques  $Al_3Sc_xM_{1-x}$  ;(M=Ti, V).**

Présentée par :

**Mr. KHENIOUI Youcef**

Soutenue publiquement le 22/06/2019

### Devant le jury:

Président :	Boudjema Bouzid	Prof.	Université 20 Août 1955-Skikda
Rapporteur :	Boulechfar Rahima	Prof.	Université 20 Août 1955-Skikda
Examineur :	Méradji Hocine	Prof.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur :	Drablia Samia	MCA.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Invité :	Ghemid Sebti	Prof.	Université Badji Mokhtar-Annaba

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*A ma mère qui m'a soutenue et encouragée tout au long de ma vie et qui m'a aidée durant mes années d'études. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A la mémoire de mon père et mes grands-parents, que Dieu garde leurs âmes dans son vaste paradis.*

*A ma très chère épouse Boussouf L. une véritable compagne de vie. Pour me soutenir et m'encourager afin de surmonter tous les obstacles de ma vie.*

*A mes deux chères filles, Nouha et Roukia, et à qui je leur souhaite du bonheur et du succès dans leurs vies personnelles.*

*A mes frères, mes sœurs et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.*

*A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.*

*A tous ceux que j'aime*

*Merci !*

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR) du département de Physique de l'Université Badji Mokhtar Annaba sous la direction de Madame Rahima BOULECHFAR professeur à l'université du 20 Août 1955 Skikda. Il m'est particulièrement agréable de lui adresser mes vifs remerciements et de lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail de doctorat, ainsi que pour les conseils précieux, les encouragements et l'aide efficace qu'elle m'a apportée tout au long de cette réalisation.

Je prie Monsieur BOUDJEMA Bouzid, professeur à l'Université du 20 Août 1955 Skikda, de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté la présidence du jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur MERADJI Hocine, professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, Madame DRABLIA Samia Maître de Conférence à l'université Badji Mokhtar Annaba et Monsieur GHEMID Sebti professeur à l'université du 20 Août 1955 Skikda pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Enfin, je voudrais également remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Sommaire

Introduction Générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : Revue Bibliographique

I-1. Introduction.....	4
I-2. Métaux de transition .....	5
I-3. Composés et alliages intermétalliques.....	5
I-4. Trialuminures des métaux de transition.....	6
I-5. Propriétés et domaines d'Applications des trialuminures.....	7
I-6. Scandium et son intérêt d'addition à l'aluminium.....	7
I-6-1. Diagramme de phase.....	8
I-6-1-1. Système binaire Al-Sc .....	8
I-6-2. Particularité de la phase $Al_3Sc$ .....	10
I-6-3. Structures cristallines des composés trialuminures .....	11
I-7. Ajouts ternaires au composé $Al_3Sc$ .....	11
I-7-1. Influence de l'ajout de Titane sur le composé $Al_3Sc$ .....	12
I-7-2. Influence de l'ajout du Vanadium sur le composé $Al_3Sc$ .....	13
I-8. Application de la DFT pour les études des propriétés des trialuminures.....	14
I-9. Propriétés électroniques .....	14
I-9-1. Densité d'état (DOS).....	14
Références.....	17

## Chapitre II: La Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT)

II-1. Introduction:.....	20
II-2 Approximation de Born-Oppenheimer : .....	21
II-3. Approximation de Hartree-Fock.....	22
II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité :.....	23
II-4-1. Principe : .....	23
II-4-2. Les théorèmes Hohenberg et Kohn.....	24
II-4-3. L'approche de Kohn-Sham .....	25
II-4-3-1. Les équations de Kohn et Sham: .....	25
II-4-4. Les fonctionnelles d'échange-corrélation .....	27
II-4-4-1. Approximation de la densité locale (LDA).....	28

II-4-4-2. La méthode $X\alpha$ : .....	29
II-4-4-3. L'approximation de Ceperley et Alder: .....	29
II-4-4-4. L'approximation de Hedin et Lundqvist:.....	30
II-4-4-5. L'approximation LSDA:.....	30
II-4-4-6. Approximation de gradient généralisé (GGA) : .....	31
II-4-5. Résolution de l'équation de <i>Khon et Sham</i> .....	31
II-4-6. Comparaison entre la DFT et la méthode de Hartree-Fock.....	32
<i>Références</i> .....	35

## Chapitre III: La Méthode Linéaire des Ondes planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).

III-1. Introduction.....	36
III-2. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	36
III-2-1. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW) .....	36
III-3 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) .....	38
III-3-1. Rôle des énergies de linéarisation $E_l$ .....	40
III-3-2. Développement en orbitales locales .....	40
III-3-2-1. Méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	40
III-3-2-2. Méthode APW+lo.....	41
III-3-3. Détermination des fonctions de base .....	42
III-3-4. La construction des fonctions radiales non relativistes.....	42
III-3-5. Fonctions radiales relativistes .....	43
III-3-6. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	45
III-3-7. Détermination des potentiels.....	46
III-3-7-1. Potentiel coulombien.....	46
III-3-7-2. Potentiel d'échange et de corrélation.....	48
III-4. Le concept de FP-LAPW:.....	48
III- 5. La représentation du potentiel et de la densité de charge .....	49
III- 5 -1. Les étoiles.....	49
III-5-2. Les Harmoniques de Réseau .....	49
III-6. Description de WIEN2k.....	50
<i>Références</i> .....	53

## Chapitre IV : Résultats et discussions

VI-1. Introduction : .....	54
IV-2. Détails des calculs : .....	54
IV-3. Propriétés structurales et Enthalpie de formation : .....	56
IV-3-1. Calcul de l'énergie totale.....	56
IV-3-1-1. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ : .....	57
IV-3-1-2. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ : .....	64
IV-3-2. Enthalpie de formation.....	68
IV-3-2-1. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ .....	69
IV-3-2-2. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ .....	69
IV-4. Propriétés mécaniques : .....	70
IV-4-1. Constantes élastiques monocristallines : .....	71
IV-4-1-1. Expressions du tenseur de raideur : .....	71
IV-4-1-1-1. Tenseur de raideur pour la structure cubique ( $L1_2$ ): .....	71
IV-4-1-1-2. Tenseur de raideur pour la structure Tétraгонаle ( $D0_{22}$ ):.....	72
IV-4-2. Constantes élastiques pour les structures poly-cristallines .....	73
IV-5 Résultats et discussion pour l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ : .....	76
IV-5-1. Les constantes élastique $C_{ij}$ : .....	76
IV-5-1-1. La structure cubique $L1_2$ : .....	76
IV-6. Résultats et discussion pour l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ :.....	79
IV-6-1. Les constantes élastique $C_{ij}$ : .....	79
IV-6-1-1. La structure cubique $L1_2$ : .....	79
IV-6-1-2. La structure tétraгонаle $D0_{22}$ : .....	80
IV-7. Propriétés électroniques.....	85
IV-7-1. Densité d'état (DOS) .....	85
IV-7-1-1. l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ .....	86
IV-7-1-2. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ .....	91
IV-8. Propriétés thermiques et thermodynamiques.....	95
IV-8-1. Propriétés thermiques.....	95
IV-8-1-1. Model quasi harmonique.....	95
IV-8-1-2. Propriétés thermiques de l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ .....	96
IV-8-1-2-1. Capacité calorifique $C_V$ .....	96
IV-8-1-2-2. Coefficient de la dilatation thermique $\alpha$ .....	97
IV-8-1-2-3. La température de Debye $\theta_D$ : .....	98
IV-8-1-3. Propriétés thermiques de l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ .....	102

IV-8-1-3-1. Capacité calorifique $C_V$ .....	102
IV-8-1-3-2. Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ .....	102
IV-8-1-3-3. Température de Debye $\theta_D$ .....	105
IV-8-2. Propriétés thermodynamiques .....	107
<i>Références</i> .....	111
<b>Conclusion Générale</b> .....	114

## *Liste des figures*

	<i>Page</i>
Figure I-1	aluminium dans la structure cubique à faces centrées..... 4
Figure I-2	Diagramme binaire Aluminium-Scandium moderne, montrant les composés Al-Sc stables et la faible solubilité du scandium dans l'aluminium..... 9
Figure I-3	Limite de solubilité de Sc dans l'Aluminium [35, 36] et agrandissement du diagramme d'équilibre autour de l'eutectique..... 9
Figure I-4	Représentation schématique du type d'empilement ABAB du composé $Al_3Sc$ . 10
Figure I-5	Structures cristallines des composés trialuminures ( $Al_3TM$ )..... 11
Figure II-1:	Organigramme d'un calcul du cycle auto-cohérent dans le calcul de la fonctionnelle de densité..... 33
Figure III-1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères $\alpha$ et $\beta$ de rayons <i>muffin-tin</i> $R_\alpha$ et $R_\beta$ , respectivement... 37
Figure III-2	Résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge... 47
Figure III-3	Le code Wien 2K..... 52
Figure IV-1.	Structure cristalline des composés binaires et des alliages ternaires..... 55
Figure IV-2	Energies totales en fonction du volume des composés binaires..... 58
Figure IV-3	Energies totales en fonction du volume pour le composé $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ pour différentes concentrations..... 59
Figure IV-4	Paramètres de réseau ( $a$ ) et rapport ( $c/a$ ) pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ en fonction de la concentration $x$ ..... 62
Figure IV-5	Module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ dans $L1_2$ et $D0_{22}$ (ligne continue), comparé avec celui obtenu par la loi de la dépendance linéaire (ligne discontinue)..... 63
Figure IV-6	Energies totales en fonction du volume pour le composé $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ ; pour différentes concentrations..... 64
Figure IV-7	la courbe présente la pression de transition de la phase $L1_2$ vers la phase $D0_{22}$ 65
Figure IV-8	Paramètres de réseau ( $a$ ) et rapport ( $c/a$ ) pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ en fonction de la concentration $x$ ..... 67
Figure IV-9	Module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ dans $L1_2$ et $D0_{22}$ (ligne continue), comparé avec celui obtenu par la loi de la dépendance linéaire (ligne discontinue)..... 68

Figure IV-10	Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ et le module de compressibilité $B$ (GPa) en fonction de la concentration $x$ de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ dans la structure cubique $L1_2$ .....	77
Figure IV-11	Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ et le module de compressibilité $B$ (GPa) en fonction de la concentration $x$ de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ dans la structure cubique $L1_2$ .....	80
Figure IV-12	Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ et le module de compressibilité $B$ (GPa) en fonction de la concentration $x$ de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ dans la structure cubique $D0_{22}$ .....	81
Figure IV-13	Densité d'état totale (TDOS) pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ , avec ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et $1$ ) dans les deux structures cristallines (a): $L1_2$ et (b): $D0_{22}$ .....	87
Figure IV-14	Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé $Al_3Sc_{0.75}Ti_{0.25}$ dans les deux structures (a) : $L1_2$ et (b) : $D0_{22}$ .....	90
Figure IV-15	Densités d'états totales (TDOS) pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ , avec ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et $1$ ) dans les deux structures cristallines (c) : $L1_2$ et (d) : $D0_{22}$ .....	92
Figure IV-16	Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé $Al_3Sc_{0.75}V_{0.25}$ , dans les deux structures (c) : $L1_2$ et (d) : $D0_{22}$ .....	94
Figure IV-17	Variation de la capacité calorimétrique ( $C_V$ ) de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ en fonction de (a) - la Température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.....	99
Figure IV-18	Variation du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti$ en fonction de (a)- la Température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.....	100
Figure IV-19	Variation de la Température de Debye $\Theta_D$ de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ en fonction de (a)- la Température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.....	101
Figure IV-20	Variation de la capacité calorimétrique ( $C_V$ ) de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ , en fonction de (a) - la température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.....	103
Figure IV-21	Variation du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ en fonction de (a) - la température à 0 GPa (b) - la pression à 300 °K.....	104
Figure IV-22	Variation de la température de Debye $\Theta_D$ de l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V$ en fonction de (a) - la température à 0 GPa et (b) - de la pression à 300 °K. ....	106
Figure IV-23	Evolution de l'enthalpie de mélange $\Delta H_m$ calculée en fonction de la teneur en Ti ou en V dans l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$ . ( $M = Ti, V$ ).....	108
Figure IV-24	Diagramme de phase quasi-binaire avec courbes <i>binodale</i> et <i>spinodale</i> pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ .....	110
Figure IV-25	Diagramme de phase quasi-binaire avec courbes <i>binodale</i> et <i>spinodale</i> pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ .....	110

## *Liste des Tableaux*

<i>Liste des Tableaux</i>		Page
Tableau I-1	Différentes séries des matériaux de transition.....	5
Tableau IV-1	Paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié....	55
Tableau IV-2	Paramètres de réseau $a$ , $c$ , rapport $c/a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa dérivée ( $B_0'$ ) à l'état d'équilibre pour le composé $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ pour la structure $L1_2$ et $D0_{22}$ .....	60
Tableau IV-3	Paramètres de réseau $a$ , $c$ , rapport $c/a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa dérivée ( $B_0'$ ) à l'état d'équilibre pour le composé $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ pour la structure $L1_2$ et $D0_{22}$ .....	66
Tableau IV-4	Enthalpie de formation des alliages $Al_3Sc_{1-x}Ti_x$ et $Al_3Sc_{1-x}V_x$ dans les deux structures cristallines $L1_2$ et $D0_{22}$ .....	70
Tableau IV-5	Tenseurs de raideur en fonction de la symétrie du cristal pour les deux structures cristallines (cubique $L1_2$ , et tétragonale $D0_{22}$ ).....	71
Tableau IV-6	Les constantes élastiques $C_{ij}$ (GPa), pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ en fonction de la concentration $x$ , dans la structure cubique $L1_2$ à pression nulle.....	77
Tableau IV-7	Module de compressibilité ( $B$ ), module de cisaillement ( $G_H$ ), module de Young ( $E$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ), rapport de Pugh ( $B/G$ ), facteur anisotropique ( $A$ ) et la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ dans la structure $L1_2$ .....	79
Tableau IV-8	Les constantes élastiques $C_{ij}$ (GPa), pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ en fonction de la concentration $x$ , dans les structures cubique $L1$ et tétragonale $D0_{22}$ à pression nulle.....	82
Tableau IV-9	Module de compressibilité ( $B$ ), module de cisaillement ( $G$ ), module de Young ( $E$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ), rapport de Pugh ( $B/G$ ), facteur anisotropique ( $A$ ) et la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ), ( $C_{12}-C_{66}$ ), ( $C_{13}-C_{44}$ ) en GPa pour l'alliage $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ dans les structures $L1_2$ et $D0_{22}$ respectivement.....	84
Tableau IV-10	Valeurs des points spéciaux avec les grilles de $k$ -point utilisé dans le cas de notre alliages $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ et $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ dans les structures $L1_2$ et $D0_{22}$ .....	85
Tableau IV-11	DOS au niveau de Fermi $N(E_F)$ , DOS au pseudo-gap $N(E_{min})$ , le nombre des électrons qui contribuent à la liaison par atome ( $n_b$ ) et le coefficient de chaleur spécifique électronique ( $\gamma_{ele}$ ), pour les composés $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ dans les structures $L1_2$ et $D0_{22}$ .....	89
Tableau IV-12	DOS au niveau de Fermi $N(E_F)$ , DOS au pseudo-gap $N(E_{min})$ , le nombre des électrons qui contribuent à la liaison par atome ( $n_b$ ) et le coefficient de chaleur spécifique électronique ( $\gamma_{ele}$ ), pour les composés $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ dans les structures $L1_2$ et $D0_{22}$ .....	93

Tableau 13	IV-	Module de compressibilité isotherme ( $B$ ) et adiabatique ( $B_s$ ) en GPa, la capacité thermique à volume constant ( $C_V$ ) et à pression constante ( $C_p$ ) en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) en $10^{-5}/\text{K}$ et la température de Debye ( $\theta_D$ ) en K pour l' alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ à 300 °K et 0 GPa.....	102
Tableau 14	IV-	Module de compressibilité isotherme ( $B$ ) et adiabatique ( $B_s$ ) en GPa, la capacité thermique à volume constante ( $C_V$ ) et à pression constante ( $C_p$ ) en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) en $10^{-5}/\text{K}$ et la température de Debye ( $\theta_D$ ) en K pour l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ dans les structures cristallines stables à 300 °K et 0 GPa.....	105

# Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** : *Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctional Theory).*

**LDA** : *Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)*

**LSDA** : *Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)*

**GGA** : *Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)*

**APW** : *Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave).*

**FP-LAPW** : *La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total. (Full Potential linear Augmented plane wave).*

**HK** : *Hohenberg and Kohn.*

**KS** : *Kohn and Sham.*

**HF** : *Hartree-Fock.*

**DOS** : *Densité d'états (Density of states)*

$(\mathbf{r})$  : *est La fonction d'onde*

**ZB** : *Zone de Brillouin (Brillouin zone).*

**R<sub>mt</sub>** : *Le rayon muffin-tin*

**K<sub>max</sub>** : *Le plus grand vecteur.*

**k** : *points spéciaux.*

**G<sub>max</sub>** :

**E<sub>xc</sub>** : *Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).*

$(\rho)$  *Le potentiel d'échange-corrélation.*

**$\rho_0(\mathbf{r})$**  : *La densité électronique.*

**T<sub>e</sub>** : *L'énergie cinétique du système d'électrons.*

**EOS** : *Equation d'état (Equation of state).*

**$\Delta H_f$**  : *l'énergie de formation.*

**B<sub>0</sub>** : *Module de compressibilité (Bulk modulus).*

**B<sub>0</sub>'** : *Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité.*

**C<sub>ij</sub>** : *Les constantes élastiques.*

**B<sub>v</sub>, B<sub>R</sub>, B<sub>H</sub>** : *Les modules de compressibilités.*

**G<sub>v</sub>, G<sub>R</sub>, G<sub>H</sub>** : *Les modules de cisaillement (Shear modulus)*

**B/G** : *L'indicateur de Pugh.*

**$\sigma$**  : *Le coefficient de poisson.*

**A** : *L'indice d'anisotropie élastique.*

**E** : *Module de Young (Young Modulus).*

**V<sub>0</sub>** : *volume d'équilibre.*

**E<sub>F</sub>** : *Energie de Fermi (Fermi energy).*

**TDOS/PDOS** : *Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)*

**N(E<sub>F</sub>)** : *la densité d'état au niveau de Fermi.*

**N(E<sub>min</sub>)** : *la valeur minimale du DOS au pseudo-gap.*

**n<sub>b</sub>** : *le nombre des électrons qui contribuent à la liaison par atome.*

**γ<sub>éle</sub>** : *le coefficient de chaleur spécifique.*

**C<sub>v</sub>, C<sub>p</sub>** : *les capacités calorifiques à volume constante et à pression constante.*

**α** : *le coefficient de la dilatation thermique.*

**θ<sub>D</sub>** : *température de Debye.*

**B<sub>s</sub>** : *module de compressibilité adiabatique.*

**ΔH<sub>m</sub>** : *l'enthalpie de mélange.*

**ΔS<sub>m</sub>** : *l'entropie de mélange.*

**ΔG<sub>m</sub>** : *l'énergie libre de mélange.*

**Ω** : *paramètre d'interaction.*

**T<sub>c</sub>** : *température critique.*

# *Introduction Générale*

## ***Introduction***

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

L'élaboration de matériaux aux propriétés et aux performances voulues exige la connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition des phases, ...etc), étant donné que la science des matériaux est basée sur la relation entre les propriétés, les performances des matériaux et leur morphologie structurale.

La physique des solides est l'étude des propriétés fondamentales des matériaux solides, dans le but d'établir des relations entre leurs structures microscopiques et électroniques et leurs propriétés physiques macroscopiques.

Dans les matériaux solides, les atomes sont situés à quelques angströms ( $\text{\AA}$ ) les uns des autres et sont liés suffisamment fortement pour résister à des contraintes. Pour comprendre comment les propriétés macroscopiques émergent de cette collection d'atomes, la physique des solides se base sur les résultats de deux théories plus fondamentales. D'une part la physique quantique, à l'aide de méthodes adaptées au cas des solides, décrit au niveau microscopique les interactions des électrons entre eux et avec les noyaux du solide. D'autre part, la physique statistique permet de prendre en compte le nombre macroscopique d'atomes dans un solide.

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

Pour une compréhension fondamentale des propriétés structurales et électroniques des métaux, alliages et semi-conducteurs, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, thermiques et thermodynamiques...etc, des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux et

elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Dans la méthode FP-LAPW, l'effet d'échange et de corrélation sont pris en compte dans le cadre de l'approximation de gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code Wien2k. Nous utilisons ce dernier, pour étudier certaines propriétés de nos composés intermétalliques de trialuminures  $\text{Al}_3\text{TM}$ .

Ces composés ont beaucoup attiré l'attention en raison du besoin de matériaux de structures hautement performants dans les secteurs de l'aérospatial, de l'aéronautique et de l'automobile. Principalement, les composés avec les trois premiers éléments de transition (TM = Sc, Ti, V) sont intéressants pour les applications structurelles légères.

Ces composés riches en Aluminium répondent à plusieurs exigences rigoureuses: légèreté, faible densité, bonne conductivité thermique, point de fusion élevé, tolérance aux dommages acceptable à basse température, résistance au fluage suffisante, résistance à l'oxydation, faible diffusivité et solubilité. Ils présentent également un faible taux de grossissement à température élevée, ce qui rend ces composés de bons compétitifs par rapport aux superalliages à base de Ni actuellement utilisés.

Cependant, les trialuminures sont extrêmement fragiles à basse température à cause de leurs structures cristallines. La majorité des trialuminures des métaux de transition cristallisent à des structures non cubiques. Cet inconvénient limite leur application pratique dans l'industrie, pour cela, des efforts considérables visent à rendre ces composés ductiles à la température ambiante.

Parmi les éléments de transition, le scandium a été choisi du fait que le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  restera stable dans la structure  $L1_2$  à basse température. Cette structure présente une symétrie plus élevée, et par conséquent, un plus grand nombre de systèmes de glissement requis pour une meilleure ductilité. Ce composé présente aussi des inconvénients majeurs qui limitent son utilisation à grande échelle dans l'industrie. Le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  se fracture de manière extrêmement fragile par clivage transgranulaire le long du plan  $\{110\}$ . D'autre part, le scandium est excessivement cher, ce qui rend le matériau très coûteux.

Dans ce contexte, les chercheurs pensent à ajouter un troisième élément de transition dans la phase  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , qui a la tendance à remplacer partiellement le scandium, et qui rend le matériau plus ductile, plus résistant et moins coûteux.

Cette étude a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, mécaniques, électroniques, thermiques et thermodynamiques des trialuminures  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ) dans les deux structures cristallines  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$  en fonction de la concentration  $x$  de l'élément ajouté, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Cette thèse s'articule autour des quatre chapitres suivants.

- 1- *Le premier chapitre* de ce manuscrit est consacré à une bibliographique sur les intermétalliques, en particulier les trialuminures des métaux de transition. Dans cette partie, nous exposons les différentes propriétés physiques et les domaines d'application de nos composés.
- 2- *Le second chapitre* est consacré aux fondements théoriques. Dans un premier temps, on présentera le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.
- 3- *Le troisième chapitre* sert à la description de l'approche employée pour résoudre les équations mono-électroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui va nous permettre l'étude de différentes propriétés de nos composés. Ainsi qu'une description du code Wine2k utilisé dans cette étude.
- 4- *Le quatrième chapitre* est réservé à la présentation des différents résultats obtenus, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Ce chapitre est composé de trois parties essentielles. La première est destinée à l'étude de la stabilité structurale et mécanique des alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ) dans les deux structures cristallines  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$  en fonction de la concentration  $x$  de l'élément ajouté. La deuxième est dédiée pour les calculs des propriétés électroniques de chaque composé dans les deux alliages. La dernière partie est consacrée au calcul des propriétés thermiques et thermodynamiques des composés qui avaient la phase stable de nos alliages.

Enfin, nous avons terminé cette étude par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants.

*Chapitre I*

***REVUE BIBLIOGRAPHIQUE***

## I-1. Introduction

Les nombreuses propriétés de l'aluminium en font un métal de choix dans de nombreux domaines d'application.

L'aluminium possède une masse volumique d'environ trois fois inférieure à celle de l'acier, dont la structure cristalline reste cubique à face centrée à toute température inférieure à sa température de fusion ( $660^{\circ}\text{C}$ ), avec un paramètre de maille  $a = 4.0496 \text{ \AA}$  [1] (figure I-1), une densité de  $2.699 \text{ g/cm}^3$ , un coefficient de dilatation thermique linéaire de l'ordre de  $23.10^6$ , un module de Young de 6600 bar, une faible résistivité électrique de  $0.0265 \mu \Omega \cdot \text{m}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ , une forte conductivité thermique de  $237 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  et une bonne résistance à certains type de corrosion notamment la corrosion atmosphérique [2]. Toutefois, sa grande ductilité et malléabilité limite son domaine d'utilisation comme des matériaux structuraux, en particulier, à haute température.

La combinaison de l'aluminium avec un autre élément chimique permet de modifier ses caractéristiques physiques et/ou chimiques. En particulier, les éléments de transitions jouent un rôle très important dans la métallurgie de l'aluminium. Parmi les éléments de transitions les plus répandus dans les alliages d'aluminium, on trouve le Scandium, le Titane, le Vanadium, le Zirconium...etc. Ces matériaux peuvent influencer ses caractéristiques de l'aluminium et améliorer ses propriétés physiques, chimiques et technologiques. Le Scandium (Sc) par exemple, allié à l'aluminium, améliore considérablement les propriétés mécaniques de ce métal au point de les rapprocher de celles du titane et il est deux fois moins cher que le titane. La dissolution des éléments de transition dans l'aluminium forme des composés intermétalliques, ayant des propriétés très intéressantes dans leur utilisation comme matériaux structuraux [3,4].

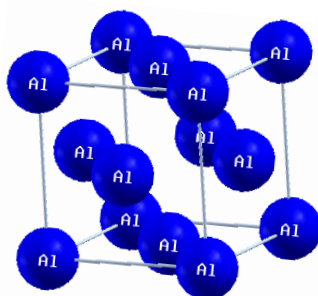


Figure I-1 : aluminium dans la structure cubique à faces centrées.

## I-2. Métaux de transition

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils se distinguent par la présence d'une sous-couche électronique *d* incomplète (les éléments du bloc *d*) qui remplissent progressivement une sous-couche électronique *d* à la suite d'une sous-couche *s* saturée, conformément à la règle de Klechkowski [5]. A l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc *d* ont deux électrons dans leur orbitale extérieure *s*, même les éléments avec une orbitale *d* incomplète, leurs configurations électroniques sont le plus souvent  $3d^n 4s^2$ ,  $4d^n 5s^2$  et  $5d^n 6s^2$ . Ce qui leur confère des propriétés physiques particulières. Ces métaux se décomposent essentiellement en trois séries : 3d, 4d et 5d. (Tableau I-1).

Tableau I-1: Différentes séries des matériaux de transition.

Série 1 (3d) <b>Z = 21 à 30</b>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	cu	Zn
Série 2 (4d) <b>Z = 39 à 48</b>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3 (5d) <b>Z = 57 à 80</b>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Les métaux et les alliages des métaux de transition possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables. Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaisons, des complexes moléculaires de structures très variables. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées.

## I-3. Composés et alliages intermétalliques

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, ils peuvent former des surstructures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille et facteur électrochimique (différence d'électronégativité).

Pour préciser les termes, nous parlons de « composé intermétallique » quand la composition stœchiométrique est atteinte et de « phase ou alliage intermétallique » s'il agit d'une solution solide sur la base du composé.

La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion et une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation [6].

Initialement, ces composés étaient utilisés comme phases durcissantes, produites par un phénomène de précipitation ou de micro-précipitation où leur apparition est toujours suivie d'une amélioration des propriétés mécaniques de la phase mère. Par la suite, ces phases ont été isolées afin de les développer comme des composantes principales dans différentes applications, et non plus comme des phases mineures. En profitant de leurs caractéristiques physiques dues essentiellement à leurs structures cristallines et à la présence d'ordre à grandes distances.

Il existe donc une diversité colossale de composés intermétalliques tant par leur nombre que par leur variété (type de phases, cristallographie...) et leur champ d'application est, par conséquent, très vaste.

Parmi les composés intermétalliques, on trouve les trialuminures des métaux de transition, qui présentent des propriétés physiques très intéressantes pour les applications technologiques.

#### **I-4. Trialuminures des métaux de transition**

Les éléments de transition comme le Scandium, le Titane, le Vanadium ou le Zirconium sont généralement caractérisés par une très faible solubilité dans l'Aluminium et une tendance très remarquée à la mise en ordre. Lorsqu'ils sont ajoutés en faibles quantités, ils forment des fines particules des composés intermétalliques sous forme de précipités.

Les trialuminures de métaux de transition  $Al_3TM$  attirent une attention particulière en tant que nouveaux matériaux structurels à haute température en raison de leur résistance élevée à l'oxydation et de leur rapport résistance/densité est parmi les meilleurs. La majorité des trialuminures sont cristallisés à des structures non cubiques, qui sont à l'origine de sa fragilité (manque de ductilité) [7], et limite leur utilisation pratique dans l'industrie. Cependant, le composé  $Al_3Sc$  forme de petites amas sphériques de structure  $L1_2$ , parfaitement cohérentes avec la matrice d'aluminium jusqu'à des diamètres de 20 nanomètres [8, 9].

### **I-5. Propriétés et domaines d'Applications des trialuminures**

Les trialuminures des métaux de transition ( $Al_3TM$ ) sont parmi les candidats les plus prometteurs pour l'utilisation en tant que matériaux structuraux de haute performance dans le domaine d'aéronautique, aérien, trains à grande vitesse ou automobile. Ils possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles telle qu'une résistance spécifique élevée et de grands modules élastiques et répondent également à d'autres exigences telles que légèreté, faible densité, bonne conductivité thermique, point de fusion élevé, tolérance acceptable aux dommages à basse température, résistance au fluage suffisante, etc.

Le choix des trialuminures de Sc dans cette étude est dû à sa structure cubique stable  $L1_2$ . Cette structure présente une ductilité remarquable par rapport à d'autres composés trialuminures, notamment à basse température. Cependant, le principal inconvénient qui limite l'utilisation à l'échelle industrielle du Sc en forts pourcentages dans les alliages d'Al est son coût extrêmement élevé. A cet effet, des travaux de recherche ont été menés dans l'objectif de remplacer partiellement les atomes de Sc dans la structure cristalline, tout en gardant ou en améliorant les propriétés de l'alliage.

### **I-6. Scandium et son intérêt d'addition à l'aluminium**

Le Scandium est l'élément n° 21 dans le tableau périodique. Il s'agit d'un métal léger, d'une densité de  $2.985 \text{ g/cm}^3$  et d'un point de fusion de  $1541 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En raison de ses propriétés attractives, le scandium est utilisé dans plusieurs applications en tant que matériau additif ou dopant. Entre autres, nous citons :

(i) Ajout sous forme de métal et d'iodure aux lampes à halogénure à haute intensité pour que le spectre de la lumière émise ressemble à celui de la lumière solaire.

(ii) l'isotope radioactif Sc-46 est utilisé dans les raffineries de pétrole en tant qu'agent de traçage. [10]

(iii) Élément d'alliage dans les alliages d'aluminium.

La plupart des alliages d'Al actuels sont limités à une utilisation à basse température (moins de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) car au-dessus de cette température, les précipités grossissent rapidement ou se dissolvent. Le développement des alliages d'Al pour des applications à haute température permet de remplacer davantage de matériaux plus lourds et plus denses, en particulier certaines parties des moteurs mécaniques

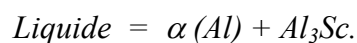
Les alliages Al-Sc sont intéressants car ils ont potentiellement une température d'utilisation supérieure à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . [11,12].

L'addition de Scandium dans l'Al présente également des avantages supplémentaires [13, 14]. L'ajout du Scandium à l'Aluminium constitue un puissant agent de renforcement dispersoïde et inhibe la recristallisation. Si on le combine avec une addition de Zr, il conduit à une résistance à la recristallisation beaucoup plus élevée que le Sc ou le Zr uniquement. Le Sc peut également réduire la largeur des zones sans précipitations adjacentes aux joints de grains. De plus, il a été démontré que l'addition de Sc peut augmenter la soudabilité des alliages d'Al, réduire la fissuration à chaud pendant le soudage et donne la plus forte augmentation de renforcement (par pourcentage atomique) de tout métal allié lorsqu'il est ajouté à l'Al [14]. Enfin, il a été démontré aussi que l'addition de Sc dans l'Al conduit à un raffinement remarquable des grains et augmente, par conséquent, la résistance accrue à l'usure. [15].

### **I-6-1. Diagramme de phase**

#### **I-6-1-1. Système binaire Al-Sc**

Le diagramme de phases binaire du système Al-Sc a été publié pour la première fois en 1964 [16]. Des diagrammes de phase similaires sont fournis dans [1, 17-21, 22, 23]. Selon de nouvelles études [14, 24,25] (figure I-2), le diagramme de phase Al-Sc diffère considérablement de ceux tracés précédemment. L'aluminium a montré une très grande solubilité dans le Sc [26]. La première étude de toute la gamme de composition a été réalisée par Naumkin *et al.* [18]. Ils ont montré que dans ce système, il existe quatre composés intermétalliques:  $Al_3Sc$ ,  $Al_2Sc$ ,  $AlSc$  et  $AlSc_2$ , tous avec des plages d'homogénéité étroites. A l'extrémité riche en Al, une réaction péritectique a été signalée à 665 °C, mais des études ultérieures ont montré que c'était incorrect [27-30]. Comme on peut le voir à l'extrémité riche en Al du diagramme de phases représenté sur la figure I-3, la formation de l'Al et de composé  $Al_3Sc$  sont issues de la fusion selon la réaction eutectique suivante :



La température eutectique rapportée est de l'ordre de 660 °C et la concentration en Sc à l'eutectique est d'environ 0.6% en poids [15]. La solubilité maximale du Sc dans l'Al est d'environ 0.35% en poids. Cette solubilité déjà très faible avec une chute rapide pendant le refroidissement. A 500 °C, seulement 0.075% en poids de Sc se dissout dans la matrice d'Al [28, 31].

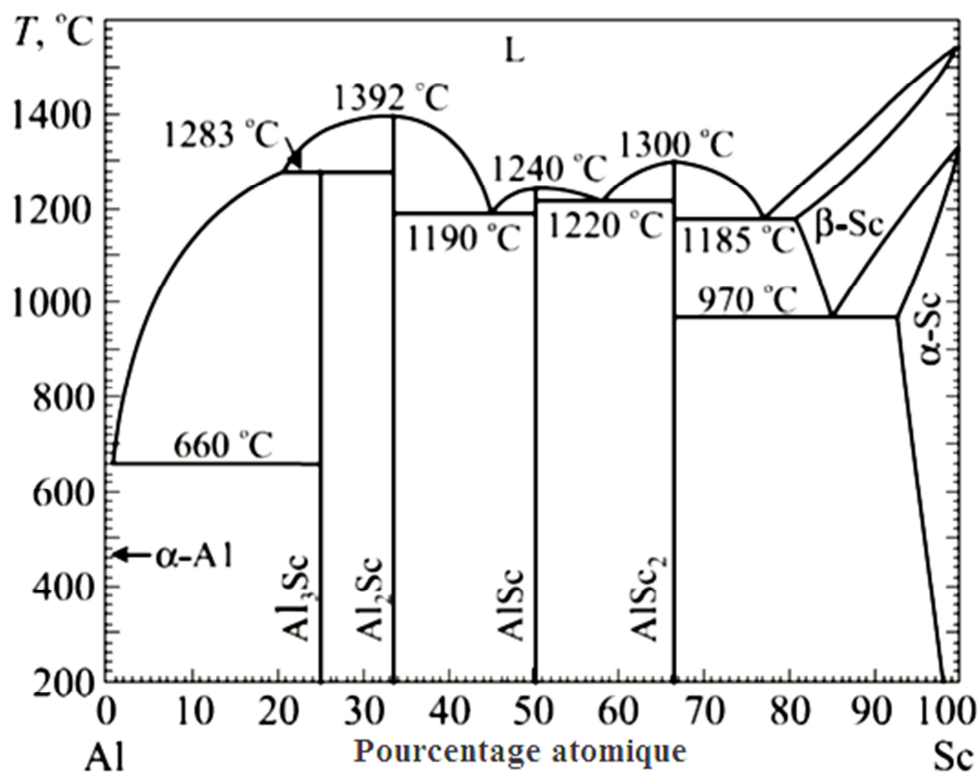


Figure I-2: Diagramme binaire Aluminium-Scandium moderne [14,24, 25], montrant les composés Al-Sc stables et la faible solubilité du scandium dans l'aluminium.

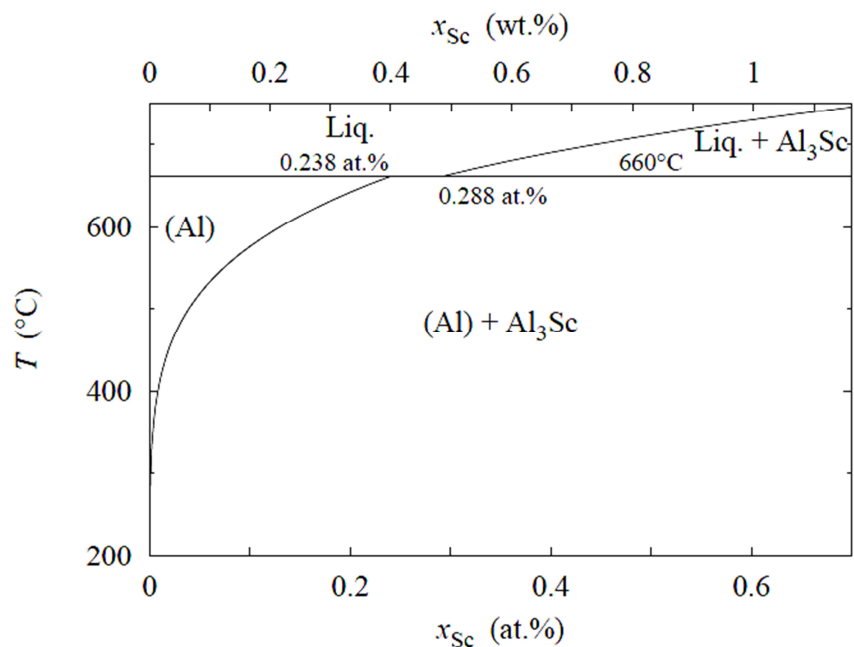


Figure I-3 : Limite de solubilité de Sc dans l'Aluminium [22, 23] et agrandissement du diagramme d'équilibre autour de l'eutectique.

### I-6-2. Particularité de la phase $\text{Al}_3\text{Sc}$

Le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  le plus riche en Al observé dans le système Al-Sc se cristallise dans la structure cristalline cubique à face centrée  $L1_2$  de type  $\text{AuCu}_3$  avec le groupe spatial  $Pm-3m$  (n° 221). Cette cellule unitaire contient une molécule chimique, où les atomes de l'Al et de Sc occupent le site Wyckoff  $3c$  (0, 1/2, 1/2) et  $1a$  (0, 0, 0), respectivement [32]. Le paramètre de maille de cette structure  $L1_2$  est  $a = 4.103 \text{ \AA}$  [33]. Ce paramètre est très proche de celui de l'Al ( $a = 4.04 \text{ \AA}$ ) ce qui explique que les précipités observés expérimentalement soient cohérents avec la matrice pour les petites tailles. La densité du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  est de l'ordre de  $3.026 \text{ g/cm}^3$  [15].

Dans cette structure, on remarque un empilement -ABAB- des plans (A) et (B); le plan (A) contient les atomes Al et ceux du Sc, par contre le plan (B) contient les atomes d'Al seulement [34] (Figure I-4).

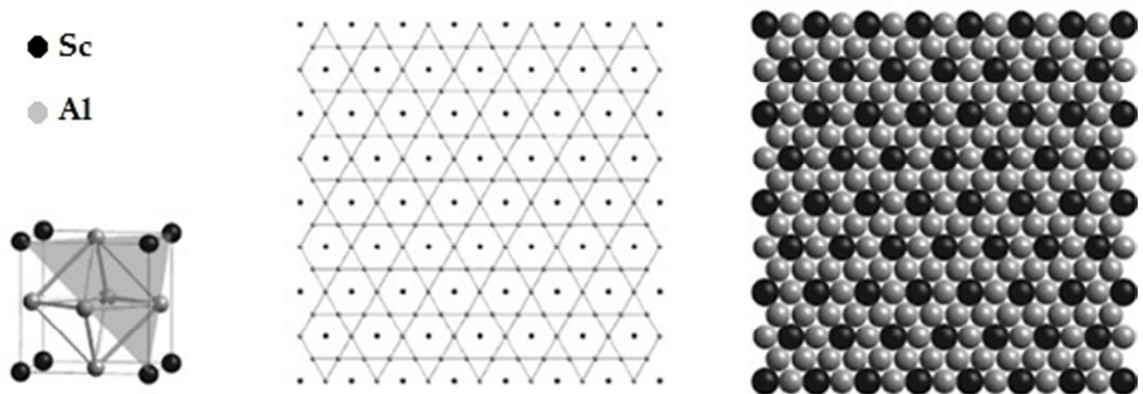


Figure I-4 : Représentation schématique du type d'empilement ABAB du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  [35].

La phase  $\text{Al}_3\text{Sc}$  se forme de manière homogène dans la solution solide sursaturée à une vitesse constante et dans une gamme de taille de 4 à 10 nm. La plupart des précipités sont sphériques. Cependant, leur morphologie varie également en fonction des conditions spécifiques. [35] En revanche, le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  se stabilise à la structure  $L1_2$ . Cette structure présente une ductilité améliorée en raison de la forte symétrie cristallographique et donc un nombre de système de glissement élevée [36]. Elle est conservée même à la température ambiante. Pour cela, ce composé se présente comme le candidat le plus prometteur, pour l'utilisation comme un matériau de structure à haute performance.

### I-6-3. Structures cristallines des composés trialuminures

Presque tous les éléments de transition cristallisent avec des structures à coordinence élevée (hexagonale compacte, cubique à faces centrées, cubique centrée). Ils forment soit entre eux, soit avec d'autres métaux des solutions solides, continues ou non, selon leurs structures et leurs rayons atomiques (par exemple,  $D0_{22}$  avec le groupe spatial ( $I4/mmm$ ) pour  $Al_3Ti$ ,  $Al_3V$ ,  $Al_3Nb$  et  $Al_3Ta$ ,  $D0_{19}$  avec ( $P6_3/mmc$ ) pour  $Al_3Y$  et  $Al_3La$  et  $D0_{23}$  avec ( $I4/mmm$ ) pour  $Al_3Zr$  et  $Al_3Hf$ ), sauf pour  $Al_3Sc$  qui a une structure cubique  $L1_2$  avec le groupe spatial ( $P4/mmm$ ) [37].

Les matériaux intermétalliques ayant cette dernière structure devraient présenter une ductilité accrue, en raison de la symétrie cristallographique élevée et du nombre élevé de systèmes de glissement possibles [36]. La Figure I-5 montre les différentes structures cristallines des composés intermétalliques décrits précédemment.

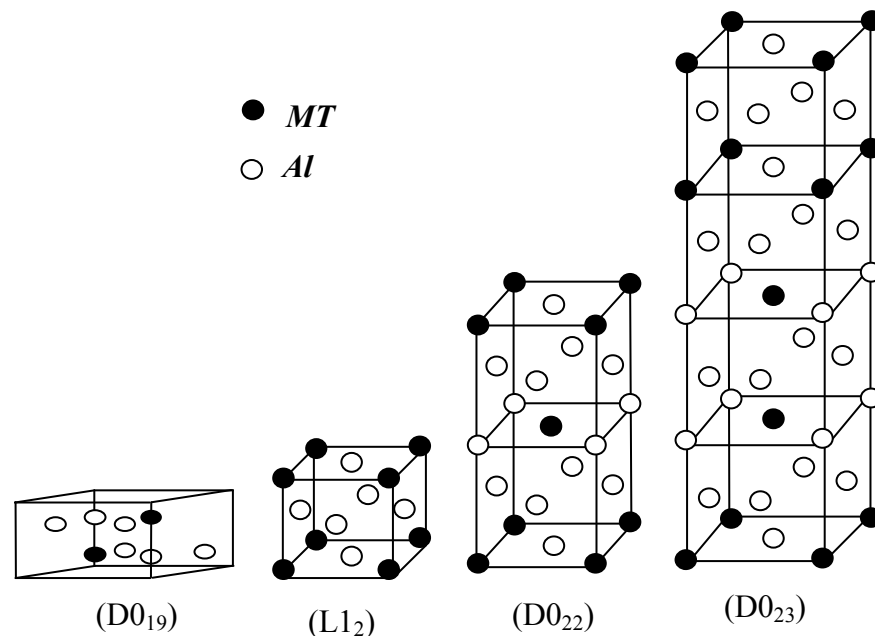


Figure I-5 : Structures cristallines des composés trialuminures ( $Al_3TM$ ).

### I-7. Ajouts ternaires au composé $Al_3Sc$

Bien que le composé  $Al_3Sc$  est un très puissant précipité de renforcement, l'ajout de Sc est limité en raison de son coût, d'autre part, le composé  $Al_3Sc$  est un trialuminures de structure  $L1_2$ , qui se déforme facilement en compression à température ambiante avec des contraintes élastiques de 100 MPa [38]. Comme l'ont montré les expériences de compression monocristalline, le glissement se produit sur les plans  $\{111\}$ . En tension, le composé  $Al_3Sc$  se fracture trans-granulaire de manière fragile. Le plan de clivage prédominant est  $\{011\}$ .

Pour réduire le coût de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}$  d'une part, et d'autre part, augmenté leur performance physique, l'une des solutions possibles est de remplacer partiellement le Sc par d'autres éléments.

Un effort important est actuellement consacré à l'amélioration de différentes propriétés par la diversité de combinaisons des éléments métalliques ou non-métalliques avec des composés intermétalliques en vue d'élargir la gamme d'utilisation de ces matériaux en fonction des grandeurs physiques (la pression et la température). Plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par l'addition du troisième élément tel que le carbone, le bore, le magnésium et les éléments de métaux de transition ( $3d-4d$ ). En général, l'adjonction d'éléments de renforcement, soit par précipitation ou par formation de solutions solides conduisent à améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction et la résistance au fluage...etc [38].

Hui zhang *et al.* [39] ont montré dans une étude théorique que l'ajout des éléments de transitions situés près du scandium dans le tableau périodique a tendance à substituer sensiblement dans la phase  $\text{Al}_3\text{Sc}$  les atomes de Sc au lieu des atomes d'Al dans le réseau cristallin de l'alliage.

### **I-7-1. Influence de l'ajout de Titane sur le composé $\text{Al}_3\text{Sc}$**

Les alliages Al-Sc, renforcés par des précipités nanométriques  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (structure  $L1_2$ ), ont une excellente résistance au grossissement et au fluage jusqu'à 300 °C et peuvent être améliorés jusqu'à 400 °C avec des ajouts ternaires des éléments voisins du Groupe IV, tels que le Ti, Zr ou Hf. Ces solutés ternaires ont une diffusivité beaucoup plus faible que Sc, ce qui entraîne des précipités de  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$  ou  $\text{Hf}$ ) avec un noyau riche en Sc enveloppé dans une coque enrichie en Ti, Zr ou Hf. Ces atomes présente une diffusion lente ce qui limite le grossissement des grains et puisqu'ils se substituent au Sc dans les précipités, ils peuvent également réduire le coût relativement élevé des ajouts de Sc [40].

Le titane présente un intérêt en tant qu'élément d'alliage ternaire dans les alliages Al-Sc. Les données expérimentales sur les équilibres de phase Al-Sc-Ti sont rares. Bien que l'addition de Ti n'a pas contribué à l'augmentation de la résistance dans les alliages binaires Al-Ti, Van Dalen *et al.* [41] et Hyde *et al.* [42] ont constaté que le Ti présentait effectivement une influence positive pour renforcer l'effet de durcissement dans les alliages binaires Al-Sc.

D'après Van Dalen *et al.* [41], après vieillissement à 300 °C pendant 1534 heures (64 jours), le Ti se substitue au Sc dans les phases  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et forme les précipités de  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  avec une solubilité maximale de 0.06 at.%. Même si une substitution aussi faible a été atteinte, il y

avait toujours une augmentation évidente de la dureté par rapport aux alliages binaires Al-Sc. La distribution de Ti dans les précipités  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  était inhomogène et consistait en un noyau  $\text{Al}_3\text{Sc}$  entouré d'une enveloppe extérieure sphérique enrichie en Ti, semblable à celle des alliages Al-Sc-Zr [43, 44, 45].

Aucun diagramme de phase ternaire n'est disponible. La section  $\text{Al}_3\text{Sc}-\text{Al}_3\text{Ti}$  à  $1200^\circ\text{C}$  a été étudiée. On a trouvé une solubilité de Ti dans  $\text{Al}_3\text{Sc}$  de presque 12.5% atomique, ce qui correspond à peu près à la moitié du Sc substitué par Ti. Le paramètre de réseau de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  s'est avéré diminuer fortement avec l'augmentation de la teneur en Ti. Pour la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , la solubilité de Sc était d'environ 5 at.% [15].

V. V. Zakharov *et al* [46], dans une étude expérimentale sur l'addition du Ti aux alliages Al-Sc, ont montré l'existence des fines particules dispersées sur la matrice d'aluminium, la composition de ces particules sont les phases ternaires de type  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ .

### **I-7-2. Influence de l'ajout du Vanadium sur le composé $\text{Al}_3\text{Sc}$**

Les éléments du groupe V du tableau périodique ( $M = \text{V}, \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ ) peuvent également être des ajouts d'alliage avantageux à des alliages Al-Sc. Ils forment chacun un trialuminide de type  $\text{Al}_3\text{MT}$  et présentent également une certaine solubilité dans la phase  $\text{Al}_3\text{Sc}$  [36] et devraient être des diffuseurs beaucoup plus lents que les éléments du groupe IV tels que le Ti, Zr ou Hf [47], offrant potentiellement une meilleure stabilité thermique que les alliages Al-Sc-Ti, Al-Sc-Zr ou Al-Sc-Hf [40].

Dans la littérature, de rares études qui ont abordé l'influence de l'addition de vanadium dans l'intermétallique  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Y. Harada *et al.* [36] ont signalé que la solubilité de vanadium dans la phase  $\text{Al}_3\text{Sc}$  est environ 2.7 % at. Par contre la solubilité de Sc dans la phase  $\text{Al}_3\text{V}$  est de l'ordre de 0.11%at. Dans la même étude, ils ont montré que le paramètre de réseau cristallin de la solution solide  $L1_2$  diminue linéairement avec la concentration de vanadium ajouté. Ils ont également montré que la micro-dureté de la solution solide  $L1_2$  augmente linéairement avec la concentration croissante des éléments ternaires, en particulier avec l'addition de Vanadium.

K. E. Knipling [48], dans une étude expérimentale, a examiné les précipités nanostructures des composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  obtenus après vieillissement à 400 et  $500^\circ\text{C}$ . Il a montré que le degré de partitionnement des solutés du groupe V est toutefois bien inférieur à celui observé avec les ajouts de groupe IV, ce qui indique que les solutés du groupe V ont des diffusivités plus faibles. Il a indiqué, dans cette étude, que seul le vanadium s'est ségrégué sensiblement en précipités, suggérant qu'il s'agit d'un diffuseur plus rapide que le Nb ou le Ta,

et forme une coque d'environ 1 nm d'épaisseur avec une concentration maximale d'environ 2.75 at% en V.

### **I-8. Application de la DFT pour les études des propriétés des trialuminures**

On retrouve dans la littérature un grand nombre de publications scientifiques utilisant différentes méthodes dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) afin d'étudier la stabilité structurale, électronique, thermodynamique et mécanique des intermétalliques à base d'aluminium, en particulier les trialuminures.

Ali Hussain Reshak *et al.* [49] ont étudié la stabilité structurale, les propriétés électronique et optique de la trialuminures  $Al_3Sc$  pour les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$  en utilisant la méthode FP-LAPW (full-potential linear augmented plane wave) avec l'énergie totale dans l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation).

La même méthode a été utilisée aussi par R. Boulechfar *et al.* dans une investigation théorique pour étudier les propriétés électroniques et thermodynamiques des trialuminures  $Al_3V_{(1-x)}Ti_x$  pour les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$  [50].

J.-H. Xu *et al.* [51] ont utilisés l'approximation de la densité locale (LDA) de l'énergie totale implémentée dans la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans l'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation), pour étudier la stabilité structurelle et électronique des alliages trialuminures  $Al_3Sc$  et  $Al_3Zr$  ainsi que la stabilité de la phase ternaire  $L1_2$  après l'ajout de Sc dans la phase  $Al_3Zr$ .

La méthode de (FP-LMTO) est également utilisée par Emmanuel C. [52] pour étudier la cinétique de précipitation des trialuminures binaires  $Al_3Sc$  et  $Al_3Zr$  ainsi que les composés ternaires du système Al-Zr-Sc.

### **I-9. Propriétés électroniques**

#### **I-9-1. Densité d'état (DOS)**

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour la détermination des propriétés électroniques des solides et la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [53].

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'état DOS (Density Of States) ou partiel PDOS (Partial Density Of States) telles que : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et photo-émission.

La densité d'état électronique quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres  $g$ ,  $\rho$ ,

$n$  ou  $N$ . Plus précisément, on définit la densité d'états  $N(E)$  par le fait que  $N(E) dE$  est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $(E+dE)$  par unité de volume du solide, ou plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié c.-à-d. la densité d'état égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin. La densité d'états pour une bande d'indice  $n$ , désignée par  $N_n(E)$ , est définie par [3] :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (\text{I-1})$$

Où,  $E_n(k)$  décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin.

Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que  $N_n(E)dE$  est proportionnelle au nombre de vecteurs d'onde permis dans la  $n^{\text{ième}}$  bande dans la gamme d'énergie de  $E$  à  $E+dE$ .

La densité d'états d'énergie totale  $N(E)$  est obtenue par la sommation de toutes les bandes. L'intégrale de  $N(E)$  à partir du plus petit niveau jusqu'au niveau de Fermi nous donne le nombre de tous les électrons dans la cellule primitive. En outre, le DOS est souvent utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie. Le DOS peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe.

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans la DOS sont de caractère des états électroniques  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$  dans le spectre d'énergie. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et donnent une prédiction qualitative sur la nature de l'hybridation des niveaux d'électrons dans le système, sur l'origine des caractéristiques principales dans les spectres optiques, etc...

Les calculs de PDOS sont basés sur l'analyse de population de Mulliken [53] permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée et donne une bonne représentation de l'hybridation de tous les états électroniques  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ .

En revanche, la plupart des intermétalliques à base d'aluminium sont considérés comme des phases dites de Hume-Rothery [54]. En particulier, ces phases présentent un minimum local proche du niveau de Fermi ( $E_F$ ) dans leur densité d'états électroniques (DOS) [55]. Ce minimum est appelé « pseudo-gap ». Ce dernier, c'est la limite de séparation entre les états liants (occupés) et celle des états anti-liants (inoccupés).

Le pseudo-gap est le résultat (i) de l'interaction aux limites de la sphère de Fermi avec la zone de Brillouin et de (ii) l'hybridation des orbitales  $sp-d$ . [54, 55].

La diminution importante de la densité électronique au niveau de Fermi est à l'origine d'un certain nombre de propriétés atypiques des intermétalliques. Par exemple, en ce qui

concerne les propriétés de transport électrique, les intermétalliques présentent des caractéristiques plus proches que celles des métaux.[56-58]

Les études théoriques relatives à des structures électroniques pour les alliages binaires de type  $\text{Al}_3\text{TM}$  sont largement disponibles dans la littérature, tandis que pour les alliages ternaires de type  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$ , ils sont moins disponibles. Dans ce manuscrit, nous essayons de comprendre l'effet de l'ajout du troisième élément tel que le Titane ou le Vanadium, sur la structure électronique des intermétalliques pour les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$  en fonction de la concentration de l'élément ajouté. A cet effet, nous pouvons déterminer la nature des liaisons formées.

**Référence :**

- [1] K. A. Gschneider, Jr and F. W. Calderwood: Bull. Alloy Phase Diagrams, , 10, 34–36. (1989)
- [2] G. Murry, livre de Métallurgie des Alliages, 2e Edition, ph/Meta 199-3 (2004).
- [3] Vergel, C. Technique de l'ingénieur. Matériaux métalliques (M4661). (2005).
- [4] C. Hocquard, Le scandium - Economie et gîtologie 52460-FR 65 P. (2003).
- [5] P. Wong, D. : J. Chem. Educ. 56 (11), 714–717 (1979).
- [6] M. Gerl, J. Issi, Traité des matériaux, Tome 8, P. P. et U. R. (PPUR), (1997).
- [7] P. Villars, L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Metal Park, OH, (1985).
- [8] S. Iwamura, and Y. Miura, Acta Materialia, vol. 52, p. 591-600, (2004).
- [9] L. Laé –Thèse de doctorat - Etude de la précipitation en dynamique d'amas dans les alliages d'aluminium et dans les aciers-Institut National Polytechnique de Grenoble P11-Mai (2005).
- [10] C.R. Hammond. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed., Section 4; The Elements.
- [11] I. J. Polmear, , Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals. Edward Arnold, (1981).
- [12] M. V. Dalen- Thèse- Microstructure and Creep Properties of Al-Sc Alloys Micro-alloyed with Lanthanides (Yb or Gd) and Transition Metals (Ti or Zr). Université northwestern- P25 – (2007).
- [13] LS. Kramer, Tack WT, Fernandes MT. Adv Materials and Processes;152:23 (1997).
- [14] G. Cacciamani, P. Riani, G. Borzone, N. Parodi, A. Saccone, R. Ferro, A. Pisch, R. Schmid-Fetzer- -Intermetallics V07 101-108 (1999).
- [15] J. Røyset and N. Ryum- International Materials Reviews –Vol 50 N°- 1 (2005).
- [16] E. M. Savitsky, V. F. Terehova, I. V. Burov, in: L. Eyring (ed.), Proc. Fourth Conf. Rare Earth Research (April 22–25, 1964), Phoenix, Arizona, USA pp. 409–420 (1964).
- [17] E. M. Savitsky, V. F. Terekhova, I. V. Burov, et al. Inorg. Mater. 1, 1503–1512 (1965).
- [18] O. P. Naumkin, V. F. Terekhova, and E. M. Savitskii, Izv. AN SSSR. Metally, No. 4, 176–182 (1965).
- [19] W. G. Moffatt, The Handbook of Binary Phase Diagrams, General Electric Co, Schenectady, New York (1981).
- [20] E. A. Brandes, Smithells Metals Reference Book, 6 ed., Butterworths, London, UK (1983).
- [21] R. P. Elliott and F. A. Shunk, Bull. Alloys Phase Diagrams, 2, No. 2, 222–223 (1981).
- [22] H. Okamoto, J. Phase Equilib, 12, 612–613 (1991).
- [23] J. L. Murray, J. Phase Equilib, 19, 380–384 (1998).
- [24] H. Okamoto, J. Phase Equilib, 21, 310 (2000).
- [25] A. F. Norman, P. B. Pragnell, and R. S. McEwen, Acta Mater., 46, 5715–5732 (1998).
- [26] Binary Alloy Phase Diagrams.
- [27] M.E. Drits, E.S. Kadaner, T.V. Dobatkina and N.I. Turkina, Russ. Metall. 4, 152, (1973).
- [28] S. Fujikawa, M. Sugaya, H. Takei and K. Hirano, J. Less-Common Met. 63, 87, (1979).

- [29] N. Blake and M.A. Hopkins, *J. Mater. Sci.* 20, 2861, (1985).
- [30] V.I. kononenko and S.V. Golubev, *Russ. Metall.* 2, 193, (1990).
- [31] O. Wouters, *Plasticity in Aluminum Alloys at Various Length Scales* s.n. (2006).
- [32] D. Chen, Z. Chen, Yi Wu, Mingliang Wang, Naiheng Ma, Haowei Wang-*Computational Materials Science* 91 165–172 (2014).
- [33] JH. Schneibel, PM. Hazzledine *J Mater Res*; 7:868–75 (1992).
- [34] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 1865 (2002).
- [35] D. E. Laughlin, K. Hono- *Physical Metallurgy Volume I- P50-51* fifth edition Elsevier (2014)
- [36] Y. Harada, D.C. Dunand - *Materials Science and Engineering A329–331* 686–695 (2002).
- [37] K. S. Kumar- *International Materials Reviews* Vol. 35 N°6 (1990).
- [38] A. SEKKAL, Thèse- étude ab-initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques a base de terre rare- université Abou Bakr B. Tlemcen-P 8-9– (2014).
- [39] H. zhang , Shaoqing Wang, *Computational Materials Science* 50 2162–2166 (2011).
- [40] K. Knipling, Keith, *Microscopy and Microanalysis*, 688-689- (2016).
- [41] M. E. van Dalen, D. C. Dunand, and D. N. Seidman, *Acta Materialia*,53(15): 4225-4235.(2005).
- [42] K. B. Hyde, A. F. Norman, and P. B. Prangnell, *Their Physical and Mechanical Properties Pts 1-3*. Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd. pp. 39-44. (2002).
- [43] A. Tolley, V. Radmilovic, and U. Dahmen, *Scripta Materialia*, 52(7): 621-625. (2005)
- [44] B. Forbord, W. Lefebvre, F. Danoix, H. Hallem, and K. Marthinsen, *Scripta Materialia*, 51(4): 333-337. (2004).
- [45] Jing Lai – Thèse doctorat - university of Quebec at chicoutimi- (2011).
- [46] V. V. Zakharov and T. D. Rostova- *Metal Science and Heat Treatment-* Vol. 49, Nos. 9 – 10, (2007).
- [47] K. Knipling et al, *International Journal of Materials Research* 97 p. 246 (2006).
- [48] K.. Knipling, *Microscopy and Microanalysis* Vol 24 P.2201-2205 (2018).
- [49] R. Ali Hussain, Z. Charifi, H. Baaziz, *Journal of Solid State Chemistry* 183 1290 – 1296(2010).
- [50] R. Boulechfar, Thèse doctorat - Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés intermétalliques  $Al_3V$  et  $Al_3Ti$  par la méthode FP-LAPW. Université B. M. Annaba (2010).
- [51] J.-H. Xu, A. J. Freeman-Phase stability and electronic structure of  $ScAl_3$  and  $ZrAl_3$  and of Sc-stabilized cubic  $ZrAl_3$  precipitates- (1990).
- [52] C. Emmanuel - thèse de doctorat CEA - séparation de phase dans les alliages Al-Zr-Sc. Commissariat à l'énergie atomique, CEA –R 6062, ISSN 0429-3460. (2004).
- [53] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833-1846 (1955).
- [54] G. Trambly de Lassarrière, D. Nguyen-Manh and D. Mayou, *Progress in Materials Science*, 50 Issue 6 p. 679 (2005).

- [55] U. Mizutani, thèse de doctorat, Cambridge University Press (2001).
- [56] R. Addou, Thèse de doctorat : Surface d'alliages métalliques complexes : structure, propriétés et nanostructuration, INPL – Nancy (2010).
- [57] E. Belin-Ferre, C. Berger, M. Quiquandon and A. Sadoc (Editors), Quasicrystals: Current Topics , World Scientific Publishing, Singapore (2000).
- [58] S. A. Villaseca, Thèse de doctorat : Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et de cobalt : structures atomique et électronique, stabilité et adsorption, INPL-Nancy – (2011).

## *Chapitre II*

# *Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)*

**II-1. Introduction:**

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à  $N$  électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système,  $E$  est l'énergie totale et  $H$  est l'hamiltonien total correspondant du système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant et exprimé sous sa forme exacte suivante :

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

Tels que :

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad \text{est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux}$$

$$T_e = \sum_{i=1} T_i = \sum_i \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \right) \quad \text{est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\beta} \quad \text{est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau/noyau}$$

$$V_{ne} = \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_i \sum_{\alpha} V_{i\alpha} \quad \text{est l'opérateur d'énergie d'attraction noyau/électron}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad \text{est l'opérateur d'énergie de répulsion électron/électron}$$

Notons que par la suite (pour plus de clarté), nous exprimerons les équations en unités atomiques (Hartree)

$$m_e = 1, \quad \frac{\hbar^2}{M} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

$\hat{H}$  Peut s'exprimer d'une façon simple :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \Delta_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{II-3})$$

$r_i$   $R_\alpha$  désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons  $i$  du système et de chacun de ses noyaux  $\alpha$ , centrés sur ses sites atomiques. Les indices  $i$  ( $= 1 \dots N$ ) et  $\alpha$  ( $= 1 \dots Z$ ) sont ainsi adoptés de manière à distinguer les grandeurs électroniques des grandeurs nucléaires.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn})\Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2 \dots) = E\Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2 \dots) \quad (\text{II-4})$$

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ( $3N+3Z$ ) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices.

Les deux approches les plus couramment utilisées pour résoudre le problème sont les approches *Ab-initio* de type Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (en anglais : (Density Functional Theory). dans ce travail de thèse, la méthode principale utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## II-2. Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1]. M. Born et J.R. Oppenheimer ont proposé une approche qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. Elle s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport entre leurs masses  $m_e/M_n$  est en effet toujours inférieur à  $5.10^{-4}$ . Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. En ce sens, selon Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons, on néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux (1<sup>er</sup> terme de l'équation II.3) et l'énergie potentielle noyau-noyau devient une constante. Par conséquent, l'hamiltonien se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons, le potentiel dû à l'interaction électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux figés.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II-5})$$

Cette approximation offre également la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit

d'une fonction d'onde décrivant les noyaux  $\Phi(\vec{R})$  et d'une fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que d'une façon paramétrique des positions ioniques  $\Psi_R(\vec{r})$ .

$$\Psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\Psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II-6})$$

Où  $\vec{R} = \{\vec{R}_i\}$  et  $\vec{r} = \{\vec{r}_j\}$  représentent respectivement l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques contenues dans le système.

Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable, étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique ( $m_e/M_n$ ), et sont par conséquent inférieurs à  $10^{-4}$ . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger [2]. De plus, la forme de cette équation est indépendante du matériau étudié et toute l'information concernant celui-ci réside dans le potentiel  $V_{ext}$  (seul dépendant de  $Z_i$  et des positions  $R_i$  et  $r_j$ ).

### II-3. Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [3]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [4]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. La fonction d'onde du système est le produit des fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles:

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-7})$$

La méthode de Hartree-Fock [5] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $n$  électrons et  $N$  noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique  $\Psi_{HF}$  est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respectent l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-8})$$

$\varphi_i(x_i) = \varphi_i(r)\alpha_i(\sigma_i)$  : (La spin-orbitale) est une fonction mono-électronique des variables d'espace  $\varphi_i(r)$  et de spin  $\alpha_i(\sigma_i)$ .

Les spin-orbitales  $\phi_i(x_i)$  sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$F|\phi_i\rangle = \sum_{k=1}^N \lambda_{ik} |\phi_k\rangle \quad (\text{II-9})$$

Où F est un opérateur mono-électronique de Hartree Fock qui a pour expression :

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - r_A|} + \sum_{j=1}^N J_j - K_j \quad (\text{II-10})$$

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ , est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$\hat{K}_i(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ , est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spin-orbitale  $\phi_j$ .

L'équation II-7 suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions. La résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde,...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent. Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

## II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

### II-4-1. Principe :

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [6]. En 1928, Dirac [7] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les  $n$  électrons dépendants de  $3n$  coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité  $\rho(\vec{r})$  qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  qui correspond à une unique densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ . Cette fonction d'onde, et l'énergie  $E_0$  qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  créé par les  $N$  noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron  $n$  et le potentiel  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ , définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, *Hohenberg et Kohn* (HK) [8] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  donné, il ne peut lui être associé qu'une densité électronique  $\rho(\vec{r})$  unique. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$ , ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Cette énergie peut alors s'écrire

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-11})$$

Le terme  $\hat{F}_{HK}[\rho]$  est indépendant du potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Le terme  $\hat{T}[\rho]$  représente l'énergie cinétique des électrons et  $\hat{V}_{Ne}[\rho]$  exprime l'interaction électrons/noyaux. Le potentiel  $\hat{V}_{ee}[\rho]$  peut-être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne  $\hat{J}[\rho]$  et un terme non-classique d'échange –corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

#### II-4-2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La solution d'un problème à  $M$  atomes, de masse  $M_j$ , de numéro atomique  $Z_j$  et de coordonnées  $\vec{R}_j$ , et  $N$  électrons de masse  $m_e$  et de coordonnées  $\vec{r}_i$  passe généralement par la résolution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^M \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_j} \sum_{j=1}^M \nabla_{\vec{R}_j}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_j Z_l}{|\vec{R}_j - \vec{R}_l|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-12})$$

Où l'on reconnaît dans les deux premiers termes l'énergie cinétique des électrons et des noyaux puis, dans les suivants, l'énergie de répulsion électrostatique des noyaux et des électrons et finalement l'attraction électron-noyau. Ce dernier terme peut être réécrit de façon à faire apparaître le potentiel externe  $V_{ex}(\vec{r}_i)$  agissant sur un seul électron. De plus, selon l'approximation de *Born-Oppenheimer*, qui stipule que le mouvement des noyaux est négligeable dans le référentiel des électrons, on peut laisser tomber le deuxième terme de l'hamiltonien sans perte de généralité. L'hamiltonien simplifié se réduit donc à :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^M \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_j Z_l}{|\vec{R}_j - \vec{R}_l|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{Z_j Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N V_{ex}(\vec{r}_i) \quad (\text{II-13})$$

$$V_{ex}(\vec{r}_i) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-14})$$

La méthode standard pour résoudre ce problème consiste à trouver la fonction d'onde Multi électronique, laquelle dépend des coordonnées  $\vec{r}_i$  des  $N$  électrons, qui minimise l'énergie du système.

La DFT approche plutôt le problème sous un angle différent : celui de la densité électronique. Elle se base sur deux théorèmes énoncés par *Hohenberg et Kohn* [8] et plus tard généralisés par Levy [9] et Lieb [10].

### **Théorème 1 :**

Ce théorème spécifie que pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  est déterminé de façon unique, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

### **Théorème 2 :**

Il stipule que l'énergie n'est autre qu'une fonctionnelle de la densité  $E[\rho(\vec{r})]$ . Cette formulation a l'avantage de réduire le problème à la seule variable tridimensionnelle  $\vec{r}$ . De plus, selon le théorème variationnel, la densité réelle du système est celle qui minimise  $E[\rho(\vec{r})]$ . Ceci permet donc de résoudre le problème à partir d'une densité d'essai de façon auto-cohérente jusqu'à ce que l'énergie converge vers une valeur minimale.

Pour souligner la contribution de l'énergie cinétique  $T$ , du potentiel ionique externe  $V_{e-i}$  et de l'interaction électron-électron  $V_{e-e}$ , on peut imaginer que la fonctionnelle d'énergie prenne la forme suivante, où on a laissé de côté l'interaction ion-ion qui ne fait qu'ajouter une correction à l'énergie totale :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-i}[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

## **II-4-3. L'approche de Kohn-Sham**

### **II-4-3-1. Les équations de Kohn et Sham:**

Après des efforts, c'est finalement l'approche de *W. Kohn* et *L. J. Sham* (1965) [11] qui s'est imposée. Le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange et de corrélation. Cette approche comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme de l'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interactions avec la densité de charge  $\rho(r)$ , de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme corrections aux autres termes. C'est-à-dire, ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à  $N$  corps en

interaction en utilisant une base de  $N$  orbitales à une particule se sont les orbitales de *Kohn-Sham*.

En s'appuyant sur le fait que ces théorèmes sont valides quel que soit le système, *Kohn et Sham* ont eu l'idée de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i(\vec{r})$  des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

L'équation de Schrödinger à  $N$  électrons en interaction peut être alors remplacée par un ensemble de  $N$  équations : une pour chaque orbitale  $\psi_i(\vec{r})$ . De cette manière, nous obtenons des pseudo-équations de Schrödinger, les équations de *Kohn et Sham* (en faisant  $\hbar=1$ ,  $m_e=1$ ,  $\epsilon_0=1$  et  $e=1$ ), qui prennent la forme :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

Où

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

Avec  $V_H(\vec{r})$  le potentiel de Hartree:

$$V_H(\vec{r}) = \frac{1}{4} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II-18})$$

et  $E_{xc}$  la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, telle que :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-19})$$

Notons ici que le terme d'énergie cinétique  $T_s[\rho(\vec{r})]$  du système fictif :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \tilde{\Psi}_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-20})$$

n'est pas égal à l'énergie cinétique du système réel.

L'énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction qui était négligée dans le cas du système fictif d'électrons indépendants :

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee} - E_H \quad (\text{II-21})$$

Avec

$T[\rho]$ : L'énergie cinétique du système en interaction.

$T_s[\rho]$ : L'énergie cinétique du système sans interaction.

$E_{ee}$  : L'énergie d'interaction électron-électron pour le système réel.

$E_H$  : L'énergie de Hartree (coulombienne) pour le système fictif.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et de corrélation, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc} + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II-22})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de *Khon* et *Sham* (un électron) est ainsi de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\right]}_{H_{KH}}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-23})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-24})$$

Avec

$$V_{eff} = V_{KH} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II-25})$$

Avec

$V_H(r)$  : Le potentiel de Hartree

$V_{xc}(r)$ : Le potentiel d'échange et de corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  ont été développées.

#### II-4-4. Les fonctionnelles d'échange-corrélation :

La qualité de la théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation, potentiel qui comprend les contributions quantiques à l'échange et à la corrélation, la correction à la self-interaction et la contribution quantique à l'énergie cinétique.

On parle souvent de « quête » de la fonctionnelle exacte pour ces chercheurs qui essaient au mieux de décrire ce potentiel. On fait aussi la comparaison avec l'échelle de Jacob dont les échelons représentent les différents degrés d'approximations du potentiel d'échange-corrélation allant du moins précis à la fonctionnelle exacte. Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation en anglais) qui apporte les premiers résultats concluants. Dans le but d'accroître la description du potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues qui, en plus de la densité locale, incorporent le gradient de la densité. Ce sont les fonctionnelles GGA (Gradient Generalized Approximation en anglais) ou plus récemment les méta-GGA. Enfin, soulignons que les fonctionnelles hybrides qui incorporent une part du calcul de l'échange HF sont aussi devenues très populaires ces dernières années, entre autres parce que la présence de l'échange HF corrige pour partie la self-interaction non compensée exactement.

### II-4-4-1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par *Kohn* et *Sham*, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi [6 (a),6 (b)]. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes  $T_s[\rho]$  est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi . Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (\text{II-26})$$

Où  $\rho$  est une constante. Dans un système inhomogène, avec  $\rho = \rho(r)$ , on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}[\rho(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} \quad (\text{II-27})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s^{LDA}[\rho(r)] = \int d^3r T_s^{hom}[\rho(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \int d^3r \rho(r)^{5/3} \quad (\text{II-28})$$

Avec l'approximation  $T_s[\rho] \approx T_s^{LDA}[\rho]$ , la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de  $T_s$  en termes d'orbitales donné par les équations de *Kohn-Sham*, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA. L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité  $\rho = \text{constante}$  par  $\rho(r)$  dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène (uniforme), ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{unif}(\rho = \rho(r)) dr \quad (\text{II-29})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(r))$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron, de densité uniforme  $\rho(r)$ . La fonction  $\varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(r))$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(r)) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(r)) \quad (\text{II-30})$$

### II-4-4-2. La méthode $X\alpha$ :

Cette approximation dite la méthode  $X\alpha$  a été formulée par Slater [12] en 1951 est généralement pris comme une forme simplifiée de la DFT. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de Hartree-Fock. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = \frac{-9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d^3r \quad (\text{II-31})$$

L'énergie d'échange  $[\rho]$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [13] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour le gaz d'électrons homogènes sa valeur exactement  $2/3$  [14].

Avec la méthode  $X\alpha$ , Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance  $1/3$  de la densité électronique  $\rho(r)$ , le potentiel dit de (*Kohn-Sham-Gáspár*) est donné par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} \alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (\text{II-32})$$

### II-4-4-3. L'approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation, l'énergie  $\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac [15, 16]:

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{II-33})$$

$$\text{avec} \quad C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-34})$$

Ce qui donne :

$$V_x = \frac{C_x}{3} \rho^{-2/3} \quad (\text{II-35})$$

L'énergie de corrélation ( $r$ ) est paramétrée par Perdew et Zunger [17] par un calcul de Monté Carlo en posant :

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{II-36})$$

$r_s$  : est le paramètre de séparation inter-électronique.

Pour  $r_s < 1$  :

$$V_C = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad (\text{II-37})$$

Et pour  $r_s \geq 1$  :

$$V_C = -0,1423 \frac{1+1,2284\sqrt{r_s}+0,4445r_s}{(1+1,0529\sqrt{r_s}+0,3334)^2} \quad (\text{II-38})$$

#### II-4-4-4. L'approximation de Hedin et Lunqvist:

L'approximation de Hedin et Lunqvist (H-L) [18] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_X = -\frac{3e}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{II-39})$$

Où  $r_s$  : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{3\pi}{3}(r_s\alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-40})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3}\varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II-41})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-Ce^2}{2} \left[ (1 + X^3) \log \left( 1 + \frac{1}{X} \right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-42})$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$A = 21$$

$$C = 0,045 \text{ et } X = (r_s/A)$$

$$V_c(r) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{Ce^2}{2 \log \left( 1 + \frac{1}{X} \right)} \quad (\text{II-43})$$

#### II-4-4-5. L'approximation LSDA:

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par la LSDA ou S désigne le spin électronique. Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange-corrélation  $Exc$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [17, 19] définie de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)) d^3r \quad (\text{II-44})$$

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

#### II-4-4-6. Approximation de Gradient Généralisé (GGA) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

La GGA (Generalized Gradient Approximation) [20] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA. [21, 22].

L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\Delta\rho(\vec{r})|]) d^3\vec{r} \quad (\text{II-45})$$

Où :

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

L'organigramme représenté dans la figure (II.1) décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham, commençant par la description de la densité initiale  $\rho(\vec{r})$  et déterminant par le calcul des propriétés désirées.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à  $N$  corps en interaction à celui de  $N$  corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre  $N$ .

#### II-4-5. Résolution de l'équation de *Kohn et Sham* :

Pour pouvoir résoudre les équations de *Kohn et Sham* (Eq II-23) numériquement, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électronique sur une base de fonctions. Ces fonctions peuvent être écrites comme une combinaison linéaires des orbitales, appelées les orbitales de *Kohn et Sham* :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{II-46})$$

Dans laquelle  $\Phi_j(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La solution de l'équation de *Khon et Sham* est obtenue pour les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La résolution de l'équation de *Kohn et Sham* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations *auto-cohérent* (Self-Consistent Field).

On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_0$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - E_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-47})$$

Où  $H$  représente l'hamiltonien de *Kohn et Sham* et  $S$  la matrice de recouvrement.

Les équations de *Kohn et Sham* sont résolues donc d'une manière itérative selon un organigramme (Figure II-1) proposé ci-dessous.

On commence par introduire une densité de charge initiale in  $\rho_{in}$  qui diagonalise l'équation (II-47), ensuite la densité de charge résultante  $\rho_{out}$  est construite à partir des vecteurs propres en utilisant l'équation de *Khon et Sham*.

Si les critères de convergence sont respectés pour le calcul de la densité on arrête le calcul, et aller à déterminer les propriétés du matériau, sinon la densité  $\rho_{out}$  est mixée avec la densité  $\rho_{in}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-48})$$

Avec  $i$  représente le nombre d'itération et  $\alpha$  le paramètre de mixage qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. On continuera à effectuer ces itérations jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

## II-5. Comparaison entre la méthode Hartree-Fock et la DFT :

Pour résumer, la méthode de Hartree-Fock est une méthode systématique basée sur l'hamiltonien exact. Cependant, on fait l'approximation que la fonction d'onde est un unique déterminant de Slater construit sur la base des spin-orbitales. De par cette approximation, nous perdons la corrélation électronique et le modèle se simplifie en la résolution du problème de particules indépendantes se déplaçant dans le champ moyen crée par les noyaux et les autres électrons. Grâce à l'interaction de configuration ou à la méthode des perturbations, il est possible de récupérer les effets de corrélation électronique mais le coût numérique est souvent important. Nous avons présenté la théorie de la fonctionnelle de la densité qui repose sur un principe d'existence démontré par *Hohenberg et Kohn* mais dont le défaut majeur est qu'il n'existe pas à ce jour de relation analytique pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Soulignons que le formalisme est exact dans son principe. Bien que l'évolution des fonctionnelles nous amène à des résultats de plus en plus précis, la DFT reste une méthode moins précise que les méthodes

purement ab-initio. Cependant, le faible coût numérique de la DFT permet de traiter des systèmes de grande taille ce qui lui permet toujours de rivaliser avec les approches de type *Hartree-Fock*. [26]

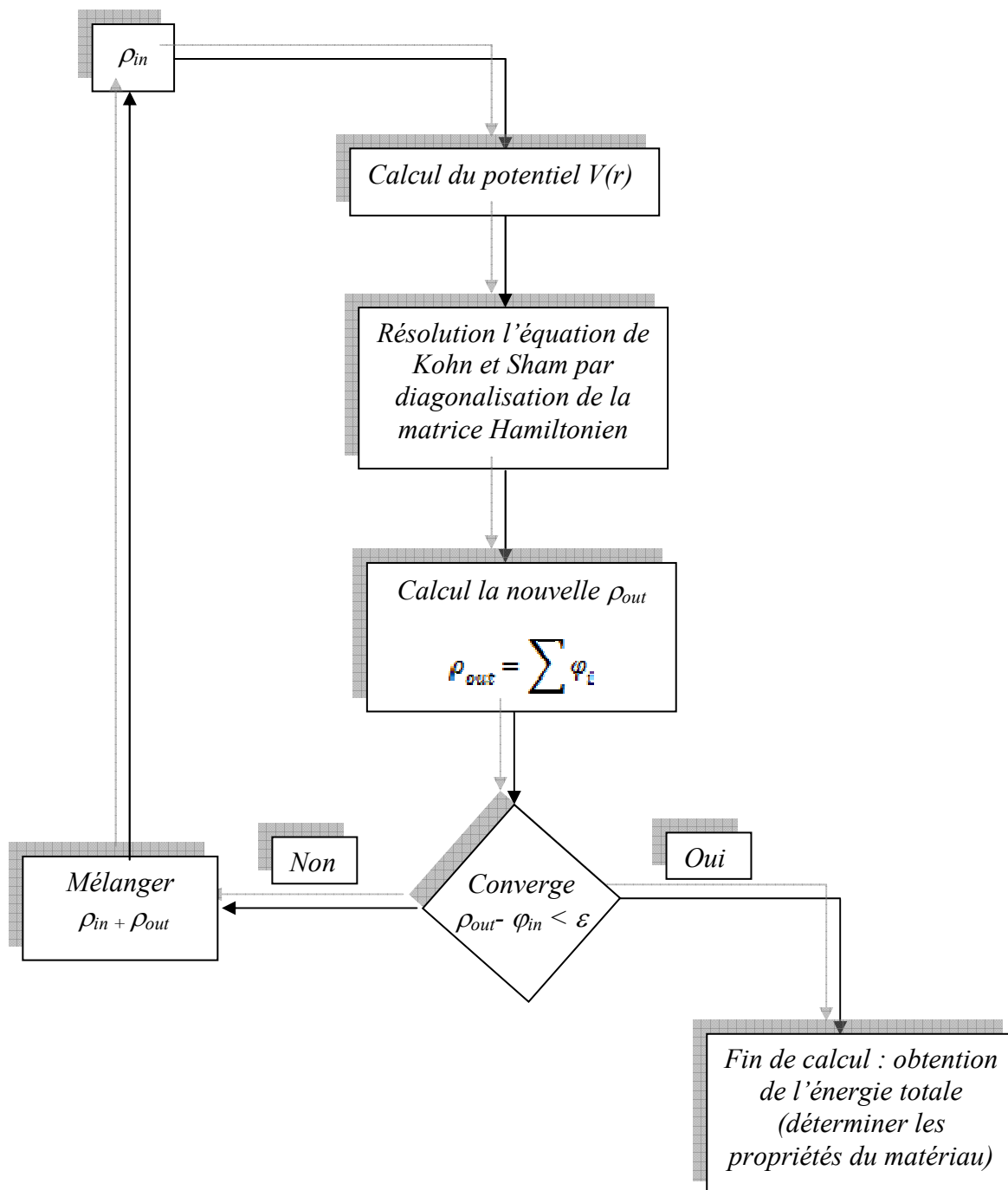


Figure II-1: Organigramme d'un calcul du cycle auto-cohérent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

En fonction des représentations qui sont utilisées précédemment (dans la partie de DFT) pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales de *Kohn et Sham*, il existe plusieurs méthodes pour traiter la DFT, qui viennent tous de la même base, qui est la résolution auto-cohérente des

équations de *Khon* et *Sham*. Parmi ces méthodes qui ont été développées, nous citons les méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO) [27] permet de traiter les métaux de transition ou les éléments *d*, la méthode des ondes sphériques (ASW)[23] et la méthode d'orbitale *Muffin-Tin* linéaire (LMTO) [24, 25], qui ont été également appliquer pour décrire les propriétés électroniques des solides, les méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Il est important de noter que le choix d'une méthode se fait dans le but d'augmenter à la fois la vitesse de calcul et la précision numérique sur les résultats obtenus.

**Référence**

- [1] Born M, Oppenheimer J. R, On the quantum theory of molecules. Ann. Phys 1927 ;87 :457.
- [2] Frayet C, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89; ibid 24 (1928) 111.
- [4] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [5] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999) (vérifier c'est la méthode de Hartree Fock)
- [6] (a) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, Z. Physik 48(1928) 73- 79.
- [7] (a) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [9] Vide.
- [9] M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem," *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 76, no. 12, pp. 6062-6065, 1979.
- [10] E. H. Lieb, "Density functionals for coulomb systems," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 24, no. 3, pp. 243-277, 1983.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133 (1965).
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [13] K. Schwartz, Phys. Rev. B 5 (1972) 2466.
- [14] R. Gaspar, Acta. Phys. Hung. 3 (1954) 263.
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [16] P. A. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [17] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [18] L. Heldin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid State Phys. 4 (1971) 2064.
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
- [22] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [23] A.R. Williams, J. Kubler et C.D Gelatt Jr. , Phys. Rev. B 191,6094(1979).
- [24] H. L. Skriver : *The LMTO Method* .Springer 1984 Victor Antonov, Bruce Harmon. Alexander Yaresko *Electronic structure and Magneto optical properties of solids*. Kluwer academic Publishers.
- [25] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [26] Nicolas Onofrio- Thèse – l'Ecole Doctorale Chimie Sciences du Vivant docteur de l'université de Grenoble. 2011-P (25-26).
- [27] F. Bloch, Phys. 52, 555 (1928).

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

### III-1. Introduction

Différentes méthodes de calcul basées sur le formalisme de la DFT ont été développées. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quel que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électrons et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (*Full potential*) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Sinon, il peut être décrit par l'approximation *Muffin-Tin* (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). A l'heure actuelle, cette méthode est la plus précise malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

### III-2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

A la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. En 1937, Slater exposa la méthode des ondes planes augmentées APW (en anglais : Augmented Plane Wave) [1, 2] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin-tin* [1] pour décrire le potentiel cristallin [3].

#### III-2-1. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)

Selon cette approximation, le système se divise en deux régions (figure III-1).

- La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

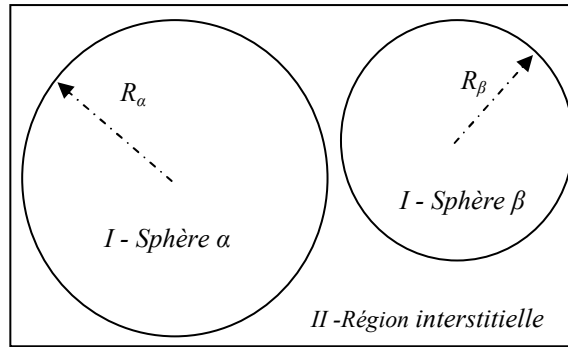


Figure III-1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons *muffin-tin*  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement.

Les deux régions sphériques et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes  $\varphi_S$  et  $\varphi_I$  qui sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm} & r < R \quad (r \in I) \\ \varphi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & r > R \quad (r \in II) \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients d'expansion (les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques),  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $G$  vecteur de l'espace réciproque, et  $u_l$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$  qui s'écrit sous la forme :

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

Avec  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères [4]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  sont les solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel est appelée l'approximation *muffin-tin* (MT). Ce dernier donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions (III-1) soient continués sur les limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients  $A_{lm}$  ont été définis en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes ; après quelques calculs algébriques, on obtient :

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

Où  $R_{MT}$  est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère. Ainsi, les  $A_{lm}$  doivent être définis en termes des  $C_G$  et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes  $C_G$  et les paramètres d'énergie  $E_l$ . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région inertielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées *ondes planes augmentées* (APWs).

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

- (i) Si  $E_l$  est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire  $(H - \varepsilon S) = 0$ . Mais les fonctions APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial  $S$ . De plus, les fonctions APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie  $E_l$ . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe  $k$  à partir d'une seule diagonalisation.
- (ii)  $E_l(r)$  apparaît dans le dénominateur du coefficient  $A_{lm}$ . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie  $E_l$  pour lesquelles  $E_l(r)$  s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le *problème de l'asymptote*. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bands apparaissent près de l'asymptote. Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW. Notamment celles proposées par D.D Koelling et G.O. Arbman [22] et par O. K. Andersen [4].

L'alternative à ce dernier était de représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### III-3 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « *Muffin-tin* » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ . Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_G [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$ , correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$ , peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{III-7})$$

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

En résumé, la méthode LAPW porte quelques avantages par rapport à la méthode APW :

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes est déterminée par une simple diagonalisation, par contre dans la méthode APW, l'énergie est calculée pour chaque bande. En outre, si  $U_l(r)$  est nulle à la limite des sphères, sa dérivée radiale  $\dot{U}_l(r)$  sera une constante et donc le problème d'asymptote sera éliminé.
- D'autre part, la continuité de la fonction  $\dot{U}_l(r)$  garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- La méthode LAPW peut être prolongée au potentiel Muffin-Tin non sphérique, parce que sa base offre assez de liberté variationnelle que la méthode APW. Ceci est lié à la présence de deux fonctions radiales dans la sphère au lieu d'une seule.

Nous notons aussi que la précision de la base d'onde plane sera déterminée par  $K_{\max}$ : qui ne sera pas valable pour l'ensemble de base APW et LAPW, et le meilleur critère pour juger cette exactitude est le produit  $(R_{\min} K_{\max})$  entre le plus petit rayon Muffin-Tin  $R_{\min}$  et  $K_{\max}$ , qui représente aussi l'extension des ondes planes dans la région interstitielle.

### III-3-1. Rôle des énergies de linéarisation $E_l$

Les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  sont orthogonales à n'importe quel état de noyau confiné dans la sphère MT. Malheureusement, ceci n'est pas toujours satisfait sauf en l'absence des états de cœur ayant le même  $l$ , et par conséquent les états semi-cœurs et les états de valence peuvent être confondus. Cette non orthogonalité n'apparaît pas dans la méthode APW, alors même avec FP-LAPW le choix de  $E_l$  doit être délicat vu la présence de la non orthogonalité de quelques états de cœur. Afin d'obtenir un calcul précis relatif à la structure électronique, il faut que le paramètre d'énergie  $E_l$  soit plus proche de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ . Quand il y a un chevauchement entre les états de noyaux et les états semi-cœurs, la meilleure solution est d'utiliser un développement en orbitale locale proposé par Singh *et al.* [5,6].

### III-3-2. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [4]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [7, 8] et les métaux de transition [9]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### III-3-2-1. Méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW en orbitale locale consiste à traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant les états semi-cœurs, qui sont états intermédiaires entre les états de cœurs confinés dans la sphère MT, et les états de valences hors la sphère MT, traités par la base LAPW. Nous pouvons dire que les états de cœurs sont considérés comme s'ils étaient dans un atome libre, mais dans un potentiel dû aux états de valence.

Une orbitale locale est définie par :

$$\phi_{k,g}^{LO}(r) = \begin{cases} 0 & r \in \text{région interstitielle} \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l})] Y_l^m(\hat{r}) & r \in \text{Sphères MT} \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Dans l'équation (III-8), la fonction radiale  $U_l(r, E_{1,l})$  et sa dérivée sont utilisées avec une linéarisation  $E_{1,l}$  : la valeur la plus grande des deux états de valences dans la base LAPW, et  $E_{2,l}$  : la valeur la plus petite de ces deux états. Les orbitales locales ne sont pas liées aux ondes planes dans la région interstitielle, donc ne dépendent pas du vecteur d'onde  $k$ . Les coefficients  $C_{lm}$  sont

déterminés telle que l'orbitale locale soit normalisée, et sont nuls en valeurs et en dérivées à la frontière des sphères MT.

### III-3-2-2. Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes les deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [10] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

✓ Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

✓ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) Y_{lm}(r)] & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [11].

### III-3-3. Détermination des fonctions de base

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions radiales et leurs dérivées à l'intérieure de la sphère MT. La construction des fonctions de base de cette méthode revient à déterminer :

- ✓ les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- ✓ les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

### III-3-4. La construction des fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) \quad (\text{III-11})$$

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

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III-12})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{III-13})$$

$U_l$  : est une solution homogène de l'équation inhomogène (III-12)

$R_\alpha$  : le rayon de la sphère *Muffin-tin*.

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{III-14})$$

D'après la condition de normalisation (III-14), il est bien clair que la fonction et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III-15})$$

La fonction  $\dot{U}_l$  est normalisée.

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III-16})$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-17})$$

$$\text{Avec } U_l'(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad (\text{III-18})$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right) \quad (\text{III-19})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$ . On peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \dots \dots \quad (\text{III-20})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l$ , soit  $\|\dot{U}_l\|$  fournit une indication sur l'intervalle sur lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Particulièrement les erreurs de la linéarisation sont acceptables, selon Anderson quand:  $\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$  est vérifiée, où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $E$  l'énergie de bande.

Si un tel choix n'est pas disponible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (la méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à la norme de la dérivé de  $U_l(r)$ .

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases, qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases, et donc dans cette méthode, la troisième option peut être une bonne alternative.

La correction relativiste est importante seulement quand l'énergie cinétique devient importante, autrement dit, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur des sphères et sont négligés dans la région interstitielle, donc les modifications toucheront uniquement les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien opérant sur elles.

### III-3-5. Fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère *Muffin-Tin* et sont négligés dans la région interstitielle [12], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le *cut-off* dans l'espace  $k$ . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères *Muffin-Tin*, et par conséquent, les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (III-12) et (III-13) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III-21})$$

où  $k$  est le nombre quantique relativiste,  $\chi_{k\mu}$  représente les deux composantes spin-orbite.

Les fonctions  $g_k$  et  $f_k$  doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V - E) g_k + \left( \frac{k-1}{r} \right) f_k \quad (\text{III-22})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = \left( \frac{k+1}{r} \right) g_k + 2Mc f_k \quad (\text{III-23})$$

Où  $c$  est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{III-24})$$

Koelling et Harmon [13] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III-25})$$

A l'énergie  $E$ , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombre quantiques habituels  $l$  et  $m$  comme:

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( \begin{matrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma_L \end{matrix} \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III-26})$$

où  $\chi_s$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_l = r g_l$  et  $Q_l = r c_l$ , les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III-27})$$

$$\text{et } Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III-28})$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ l(l+1) + 1 - \left( \frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III-29})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite  $(-V'/(4M^2 c^2 (k+1)))$  doit être ajouté à l'équation (III-28). La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III-30})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III-31})$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$ , et  $\phi_l$ . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace  $U^2$  dans l'équation (II-11), est  $g^2 + f^2$ .

### III-3-6. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de telle sorte qu'elles soient continuées aux limites des sphères *muffin-tin* ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  à la limite de la sphère ( $r=R_\alpha$ ).

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

✓ Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{III-32})$$

où  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $k$  est le vecteur d'onde et  $K_n$  est un vecteur du réseau réciproque. Avec :  $k_n = k + K_n$ .

✓ Dans la région sphérique:

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-33})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III-34})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{III-35})$$

où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(\frac{d}{dr}) j_l(k_n R_\alpha) - (\frac{d\dot{U}_l}{dr}) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-36})$$

et

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{III-37})$$

$$b_l(k_n) = \frac{(\frac{dU_l}{dr}) j_l(k_n R_\alpha) - U_l (\frac{d}{dr}) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-38})$$

et compte tenu de l'équation (III-17), les équations (III-35-38) deviennent

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{III-39})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)] \quad (\text{III-40})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{III-41})$$

$$b_l(k_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \quad (\text{III-42})$$

où  $j_l(k_n, R_\alpha)$  est remplacé par  $j_l(n)$ .

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire. Elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

### III-3-7. Détermination des potentiels

*Kohn et Sham* ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien  $V_c(r)$ .

#### III-3-7-1. Potentiel coulombien

Le potentiel coulombien  $V_c(r)$  est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{III-43})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann [14] et Weinert [15] (la procédure est illustrée sur la figure III-2), basée sur deux observations :

- ✓ La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- ✓ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III-44})$$

Les ondes planes  $e^{iGr}$  sont exprimées en termes de fonction de Bessel  $j_l$ .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-45})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(r - r_\alpha) \quad (\text{III-46})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ .

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-47})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (\text{III-48})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-49})$$

$K_v(r)$  sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

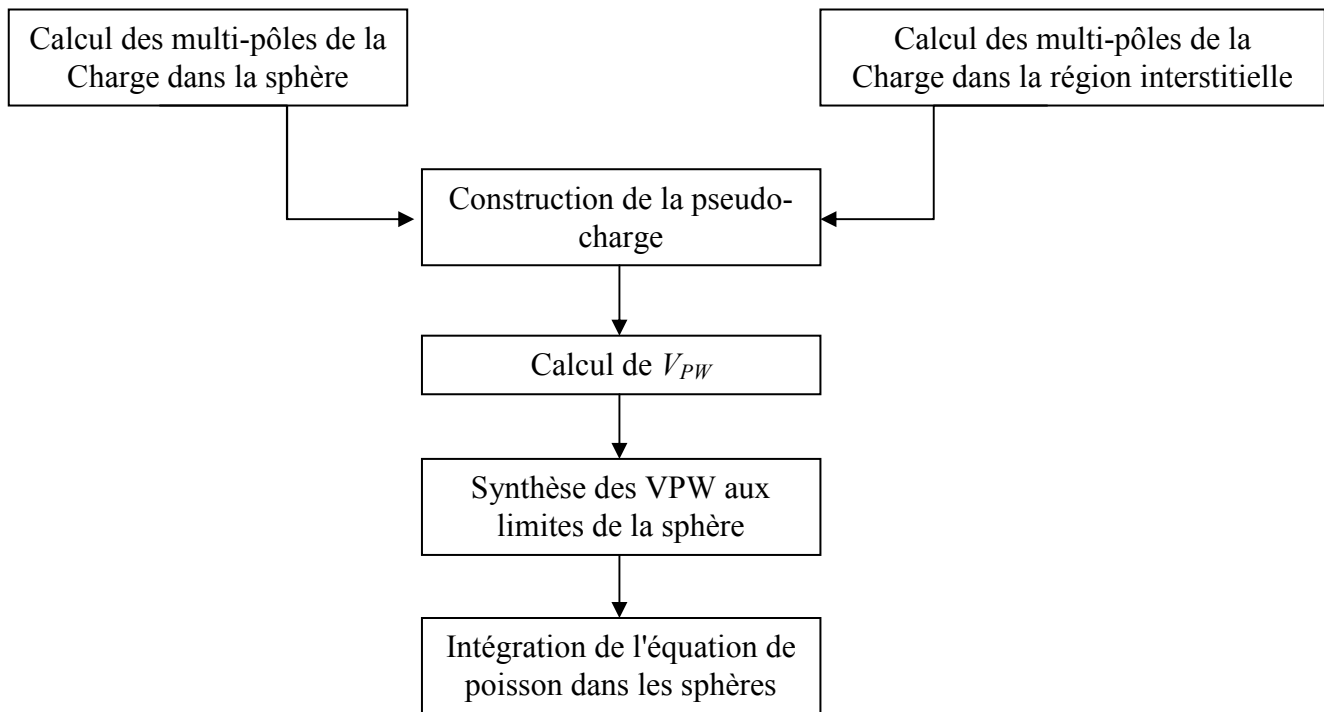
Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-50})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_r(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III-51})$$

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



**Figure III-2 :** Résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.

### III-3-7-2. Potentiel d'échange et de corrélation

La seule différence entre le potentiel coulombien et le potentiel d'échange-corrélation est la représentation de ce dernier dans l'espace réel car il est linéaire, et donc, le calcul doit être fait dans cet espace, puisqu'il est diagonal.

Le potentiel  $V_{xc}(r)$  a deux représentations selon la région considérée :

❖ Dans la région interstitielle, les coefficients d'ondes planes sont d'abord déterminés par la représentation des étoiles, transformés dans l'espace réel, puis nous calculons le potentiel  $V_{xc}(r)$  pour chaque point de la maille, qui est transformé de nouveau dans la représentation d'ondes planes en retournant à l'espace réciproque, les coefficients d'étoile sont recalculés.

La charge interstitielle est représentée dans l'espace réel par la transformée de Fourier [16, 17].

❖ Dans les sphères, le potentiel  $V_{xc}(r)$  est défini entre les harmoniques de réseau  $K$  et l'espace réel, où  $K$  est calculé à chaque point de la maille radiale discrète en utilisant l'équation (III-57), et transformé à l'espace réel, et à partir de  $K$  le potentiel  $V_{xc}(r)$  peut être alors calculé. Mattheiss [18] a utilisé la formule de Wigner [19] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-52})$$

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

### III-4. Le concept de FP-LAPW:

Les méthodes APW et LAPW définies précédemment utilisent des approximations sur Le potentiel introduit dans l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} V_0 = \text{Constant} & \text{Région interstitielle} \\ V_0^{MT}(r) & \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (\text{III-53})$$

Dans la méthode FP-LAPW [14, 20] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel. Ce dernier est développé à l'intérieur de la sphère MT en harmonique sphérique et des séries de Fourier dans la région interstitielle :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_g V_g e^{igr} & \text{région interstitielle} \\ V_{lm}^{MT}(r) Y_l^m(\hat{r}) & \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (\text{III-54})$$

Cette méthode peut être utile pour déterminer le potentiel de coulomb pour une densité de charge donné sans faire des approximations sur la forme du potentiel.

La densité de charge est représentée de la même manière que  $V(r)$  :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_g \rho e^{igr} & \text{région interstitielle} \\ \rho_{lm}^{MT}(r) Y_l^m(\hat{r}) & \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (\text{III-55})$$

### III- 5. La représentation du potentiel et de la densité de charge

La représentation de la densité de charge et du potentiel est très semblable à celles des fonctions d'ondes. A l'intérieur des sphères MT, ces deux quantités sont développées en harmoniques sphériques et des fonctions radiales, et des ondes planes dans la région interstitielle. La solution des équations de *Kohn-Sham* obtenue par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel. Pour une représentation cohérente, la densité et le potentiel doivent être deux fois la fonction d'onde. Ceci mène à un grand nombre de paramètres à stocker. Heureusement, la symétrie du système est utilisée pour réduire ce nombre et elle est exploitée de la manière suivante :

Dans les sphères, la densité a la symétrie du site ; dans la région interstitielle la densité possède la symétrie du groupe d'espace. La densité est une quantité réelle. Suivant les explications citées ci-dessus, ceci conduit à employer des étoiles dans la région interstitielle et des harmoniques du réseau dans les sphères MT.

#### III- 5 -1. Les étoiles

Les étoiles sont utilisées dans la région interstitielle au lieu des ondes planes. Elles sont définies par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(\frac{\varphi}{r}-t_r)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iRGr} \quad (\text{III-56})$$

avec R la composante de rotation des opérations de symétrie du groupe  $\{R/t\}$ ,  $N_{op}$  et  $m_s$  sont respectivement les nombres des opérations du groupe d'espace et des ondes planes indépendantes dans les étoiles, et  $\varphi$  le facteur de phase assure que les étoiles ont une symétrie complète du réseau.

#### III-5-2. Les Harmoniques de Réseau

Les harmoniques de réseau K sont employées pour décrire les états à l'intérieur des sphères, cependant elles sont déterminées en utilisant la symétrie des sites atomiques

$$K_{V,\alpha}(r - R) = \sum_m C_{V,m}^\alpha Y_l^m(r - R_\alpha) \quad (\text{III-57})$$

Où  $R_\alpha$  est la position du centre de l'atome  $\alpha$ . Les coefficients  $C_{V,m}^\alpha$  peuvent être calculés de telle sorte qu'elles soient orthogonales, et que les harmoniques sphériques restent réelles et invariantes par les opérations de symétrie de site.

Il est important de noter que les harmoniques de réseaux sont une combinaison linéaire des harmoniques sphériques. La densité de charge donnée par un développement sur les harmoniques de réseau et les étoiles est de la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho_s(r) \phi_s(r) & r \in \text{interstitielle} \\ \sum_s \rho_V(r) K_V(r) & r \in \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (\text{III-58})$$

et de la même façon le potentiel est développé :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_s V_s(r)\phi_s(r) & r \in \text{interstitielle} \\ \sum_s V_V(r)K_V(r) & r \in \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (\text{III-59})$$

### III-6. Description de WIEN2k

La méthode FP-LAPW reproduite sous forme programmes implémentés dans le code Wien élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [21]. Le choix de tel ensemble de la base de fonctions d'ondes (APW+lo, LAPW) est mixte. Dans ce code, les calculs se réalisent en deux étapes :

- ✚ Une initialisation du système dans laquelle les densités électroniques et les points spéciaux sont générés. Le chevauchement des sphères atomiques est vérifié par le contrôle de la distance inter atomique et la somme de rayon *Muffin-Tin* qui ne peut pas être supérieure à la distance inter atomique.  
Lorsque les densités électroniques sont déterminées en utilisant la symétrie du réseau, nous passons à la deuxième étape.
- ✚ la deuxième étape qui est basée sur les solutions auto-cohérente des équations de *Khon* et *Sham*, dans lesquelles la densité finale du système étudié est calculée à partir de la densité initiale. Une fois, le potentiel de coulomb est calculé par la résolution de l'équation de Poisson, et le potentiel d'échange-corrélation traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA), nous calculons les états et les valeurs propres du système qui sont nécessaires pour la détermination de la densité de charge de valence et de cœur, et quand la convergente est atteinte, la procédure du calcul est arrêtée. Nous notons aussi que le temps de calcul dépend du nombre de cycles.

Le code Wien2K est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2K sont illustrés dans le diagramme de la Figure III-3.

**NN:** est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

Le calcul se fait en trois (03) étapes :

1. *Initialisation* : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut 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. Cette

étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère *muffin-tin*.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

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.

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 SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

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 cœur et les densités.

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

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

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

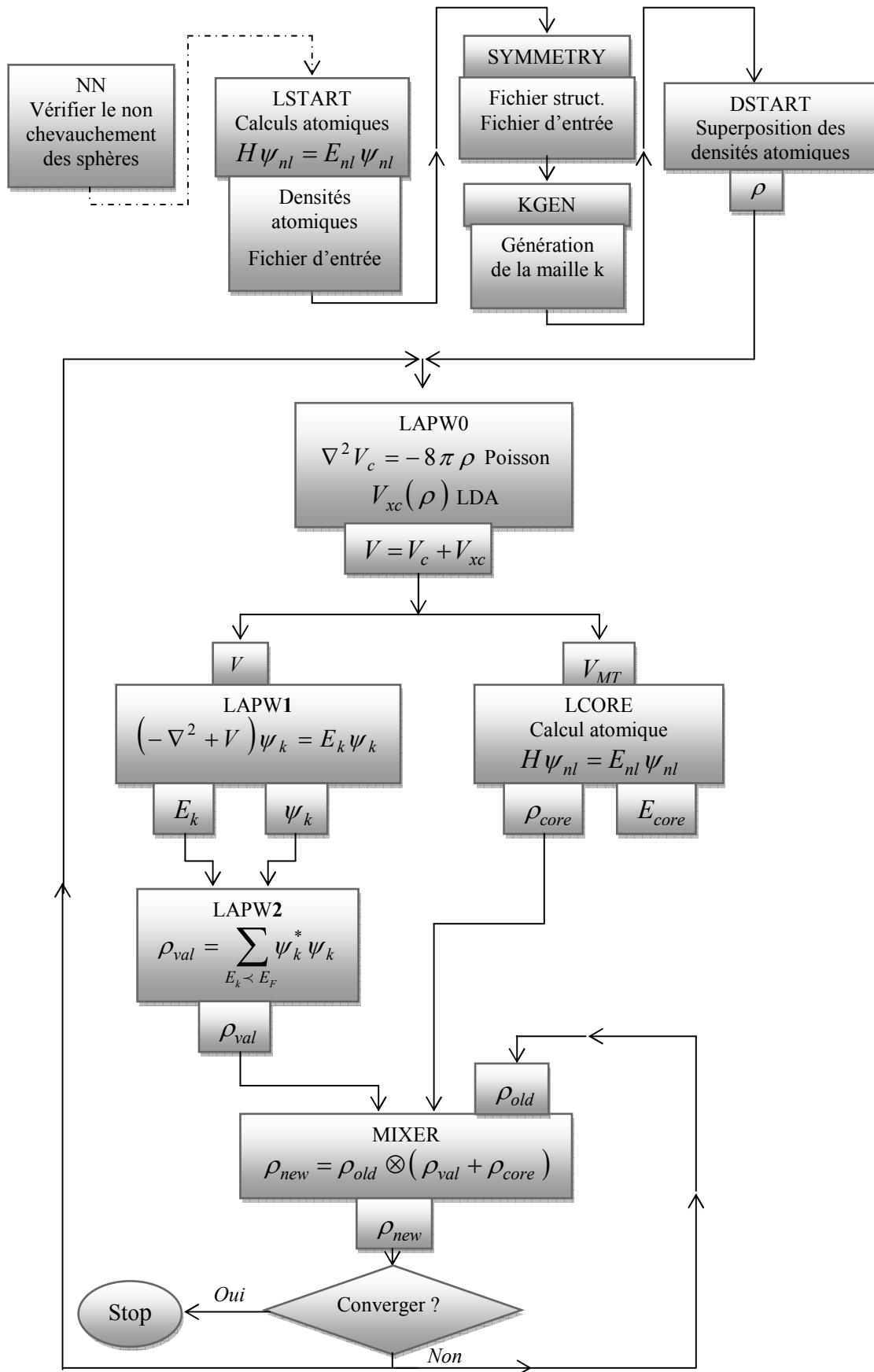


Figure III-3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k

**Références**

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] R. M. Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004).
- [3] Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [4] O.K. Andersen, Phys.Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5] D. J.Shaughnessy, G.R. Evans and M. J.Dr By, J. Phys.F14, 1671(1987).
- [6] D. J. Singh, Phys. Rev. B43, 6388(1991)
- [7] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [8] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [9] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [10] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [11] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [12] P. Novak,"Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [13] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [14] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [15] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [16] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [17] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [18] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [19] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [20] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys.Rev. B24, 864 (1991)
- [21] P. Blaha, K. Schawarz, P. Sorantin, S. B. trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [22] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

## *Chapitre IV*

### *Résultats et discussions*

### VI-1. Introduction :

Pour une prédiction et caractérisation des propriétés physiques des composés intermétalliques, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques, mécaniques thermodynamiques et thermiques des alliages ternaires  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans les structures ordonnées cubique  $L1_2$  et tétragonale  $D0_{22}$ . Ces alliages sont des candidats prometteurs pour une utilisation dans de différents domaines de l'industrie. Dans cette étude, nous avons utilisé une méthode du premier principe basé sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### IV-2. Détails des calculs :

Nos calculs ab-initio sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel complet (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code Wien2k [2], pour résoudre l'équation de *Khon* et *Sham* [3]. Cette dernière est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [4], où la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) de *Perdew et al.* [5]. Cette approximation donne des résultats plus précis dans les calculs des systèmes métalliques.

Afin d'améliorer la précision des calculs auto-cohérents, nous avons testé la convergence des paramètres numériques qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW pour chaque composé. Dans cette méthode, les paramètres les plus importants sont : le nombre de points spéciaux «  $k$  » pour l'intégration dans la zone de Brillouin et le produit entre le plus petit rayon de *muffin-tin*  $R_{MT}$  et le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque  $K_{max}$  ( $R_{MT} \times K_{max}$ ). Ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans les régions interstitielles.

Les rayons *muffin-tin* que nous avons utilisés pour les différents atomes sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères *muffin-tin*. Les valeurs minimales en unité atomique (u.a)  $R_{MT}$  et le choix du paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max}$ , le nombre de points spéciaux «  $k$  » dans la zone de Brillouin irréductible ainsi que le  $G_{max}$  choisis pour nos calculs de l'énergie total et les autres propriétés sont donnés dans le tableau IV-1. Nous considérons que les calculs auto-cohérents (self-consistent) convergent lorsque l'énergie totale est stable à moins  $10^{-4}$  Ry.

Dans cette étude, les états  $_{13}\text{Al}$  [ $3s^2 3p^1$ ],  $_{21}\text{Sc}$  [ $3d^1 4s^2$ ],  $_{22}\text{Ti}$  [ $3d^2 4s^2$ ] et  $_{23}\text{V}$  [ $3d^3 4s^2$ ] sont traités comme des états de valence et le reste sont considérés comme des états de cœur.

Tableau IV-1 : Paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié.

Composés	Super réseau	Group d'espace N°(symbole)	$R_{MT}$ (a.u)				$G_{max}$ Bohr <sup>-1</sup>	Point spéciaux (k)
			Al	Sc	Ti	V		
Structure $L1_2$ $x=0$ $x=0.25$ $x=0.50$ $x=0.75$ $x=1$	$1 \times 1 \times 1$	221 ( $Pm-3m$ )	2.2	2.6	/	/	12.00	56
	$2 \times 2 \times 1$	123 ( $P4/mmm$ )	2.2	2.6	2.6	2.6	14.00	70
	$1 \times 2 \times 1$	123 ( $P4/mmm$ )	2.2	2.6	2.6	2.6	14.00	63
	$2 \times 2 \times 1$	123 ( $P4/mmm$ )	2.2	2.6	2.6	2.6	14.00	70
	$1 \times 1 \times 1$	221 ( $Pm-3m$ )	2.2	/	2.6	2.6	12.00	56
Structure $D0_{22}$ $x=0$ $x=0.25$ $x=0.50$ $x=0.75$ $x=1$	$1 \times 1 \times 1$	139 ( $I4/mmm$ )	2.0	2.3	/	/	12.00	75
	$1 \times 2 \times 1$	47 ( $Pmmm$ )	2.1	2.5	2.5	2.5	14.00	112
	$1 \times 1 \times 1$	123 ( $Pmmm$ )	2.1	2.5	2.5	2.5	14.00	63
	$1 \times 2 \times 1$	47 ( $Pmmm$ )	2.1	2.5	2.5	2.5	14.00	112
	$1 \times 1 \times 1$	139 ( $I4/mmm$ )	2.0	/	2.3	2.3	12.00	75

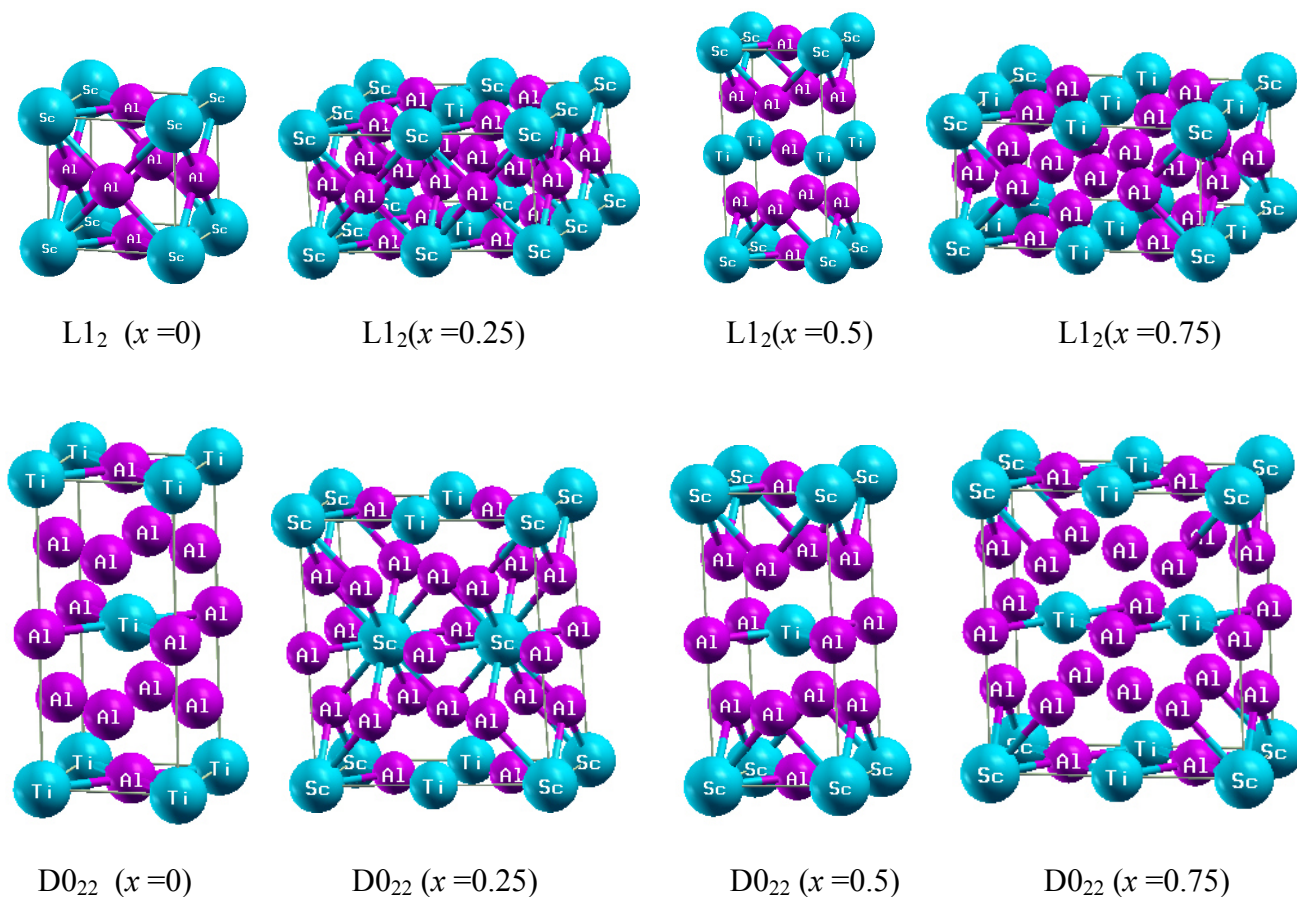


Figure IV-1. Structure cristalline des composés binaires et des alliages ternaires.

### IV-3. Propriétés structurales et Enthalpie de formation :

#### IV-3-1. Calcul de l'énergie totale

Afin d'étudier les propriétés structurales des trialuminures de scandium et l'effet d'ajout du troisième élément de transition tel que le Titane ou le Vanadium sur la stabilité structurale de ces composées, nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale dans les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$  pour déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre (tels que le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ ).

Nous avons étudié en premier lieu la stabilité structurale des composés binaires dans les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$  type  $(Cu_3Au)$  et  $(Al_3Ti)$  respectivement (Figure IV-1) à  $x = 0$  et  $x=1$ . Les alliages ternaires ont été modélisés pour des concentrations choisies par des structures ordonnées décrites en termes de super-cellules périodiquement répétées pour  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$  (Figure IV-1), où les atomes du Ti (V) remplacent les atomes du Sc (substitution). Pour relaxer ces systèmes nous avons utilisé l'optimisation des positions atomiques par l'option "mini position", *c.-à-d.* les forces interatomiques sont nulles. Les positions atomiques obtenues ont été ensuite utilisées dans les autres calculs.

L'optimisation structurale des composés binaires et ternaires est adoptée selon leurs structures cristallines.

- **Structure cubique  $L1_2$**  : Nous cherchons le paramètre du réseau " $a$ " optimal au voisinage de sa valeur expérimentale  $a_{exp}$ . Cette étape consiste à effectuer un calcul auto-cohérent de l'énergie totale  $E_{tot}$  pour différentes valeurs du volume ( $V$ ) de la maille primitive. Ces valeurs de volumes sont choisies aux voisinages du volume expérimental (compression et dilatation). Pour obtenir le paramètre de la maille à l'équilibre et le module de compressibilité ainsi que la première dérivée du module de compressibilité, l'ensemble des points  $E_{tot}(V)$  sont ajustés à l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par :

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

Où  $E_0$ ,  $V_0$  sont, respectivement, l'énergie totale et le volume à l'état d'équilibre de la maille élémentaire.  $B_0$  et  $B'_0$  sont, respectivement, le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. Ils sont définis comme suit :

$$B_0 = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} \quad (IV-2)$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV-3})$$

- **Structure tétragonale D0<sub>22</sub>** : L'optimisation a été effectuée en trois étapes:

- La première optimisation s'effectue sur le volume avec les paramètres de maille expérimentaux  $(a, c)_{exp}$  afin d'obtenir le volume  $V_1$ , et utiliser  $(c/a)_{exp}$  pour déterminer les valeurs de  $a_1$  et  $c_1$ .
- La deuxième étape consiste à obtenir l'énergie totale en fonction du rapport  $(c/a)$  avec un volume constant ( $V_1$ ). Le minimum de cette énergie correspond à la valeur optimale de  $c/a$ . Dans cette étape nous obtenons les nouveaux paramètres  $a_2$  et  $c_2$  calculés à partir du volume ( $V_1$ ) et la valeur optimisée de  $(c/a)$ .
- Dans la troisième étape, nous optimisons le volume ( $V_0$ ) en utilisant les valeurs obtenues dans l'étape précédente c'est-à-dire  $(a_2, c_2)$ .

Après toutes ces étapes d'optimisation, nous pouvons recalculer les nouveaux paramètres de la maille élémentaire  $a_{opt}$  et  $(c/a)_{opt}$ .

Les propriétés structurales calculées pour les différents composés à  $T = 0$  °K et  $P = 0$  GPa sont reportées dans les tableaux IV-2 et IV-3 pour les alliages  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$  et  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  respectivement, dans les deux structures cristallines L1<sub>2</sub> et D0<sub>22</sub>. Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons reporté dans ces tableaux les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

#### IV-3-1-1 Alliage $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ :

Pour comprendre l'impact de la variation de  $x$  sur la stabilité structurale du composé  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ , nous avons effectué une optimisation de l'énergie totale qui correspond à différentes valeurs du volume de la cellule unitaire à chaque concentration  $x$ , dans les deux structures cristallines L1<sub>2</sub> et D0<sub>22</sub>. Les résultats des composés binaires ainsi que les alliages ternaires sont présentés respectivement sur la figure IV-2 et IV-3, qui représentent les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour différentes concentration  $x$ . Les paramètres des mailles à l'équilibre correspondent au minimum des courbes  $E(V)$ . Dans le tableau IV-2, nous avons reporté nos calculs des paramètres des mailles à l'état d'équilibre ( $a$ ) pour la phase L1<sub>2</sub> et ( $a, c$  et le rapport  $c/a$ ) pour la phase D0<sub>22</sub> du module de compression ( $B_0$ ) et leur dérivé par rapport à la pression ( $B_0'$ ).

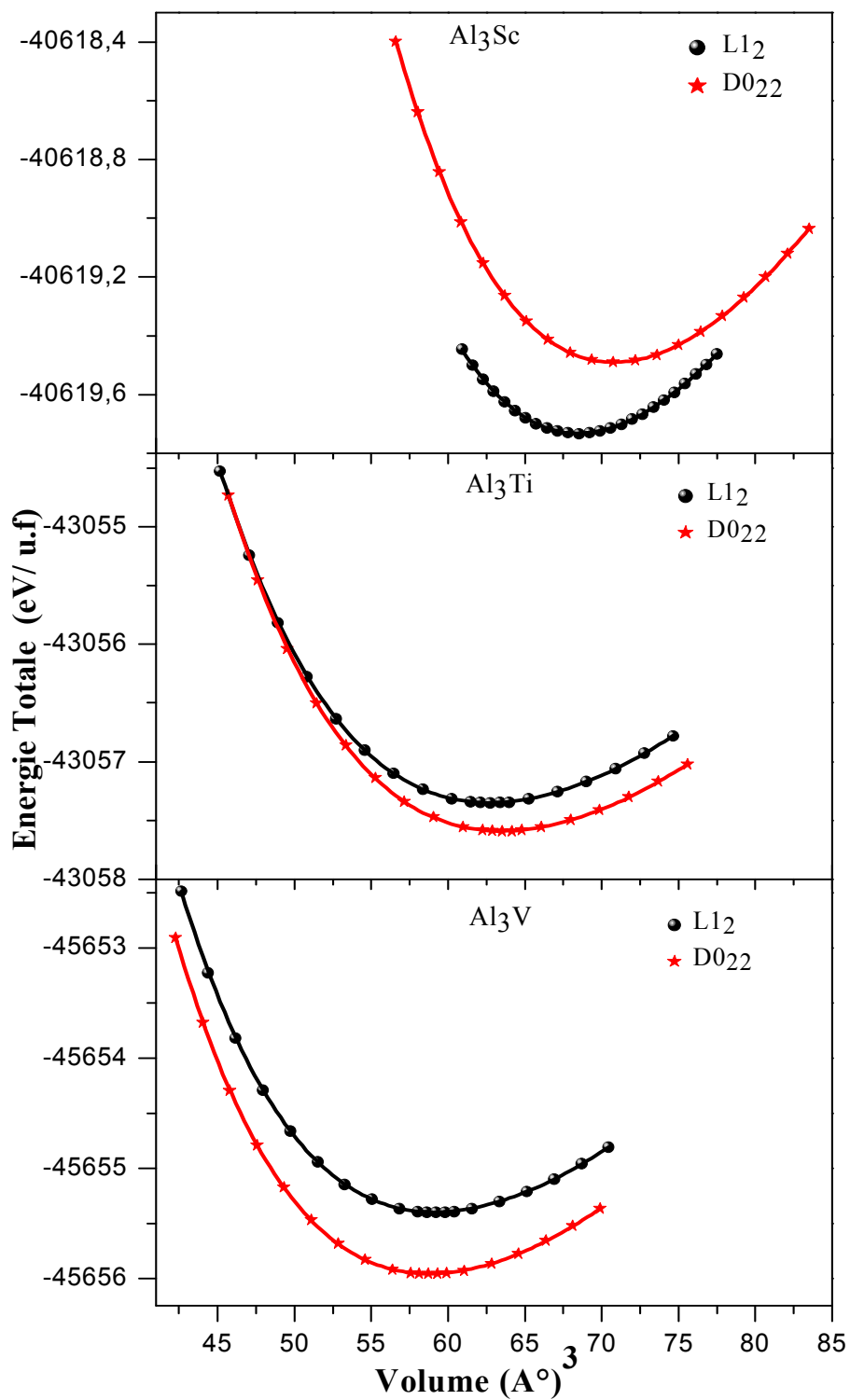


Figure IV-2: Énergies totales en fonction du volume des composés binaires.

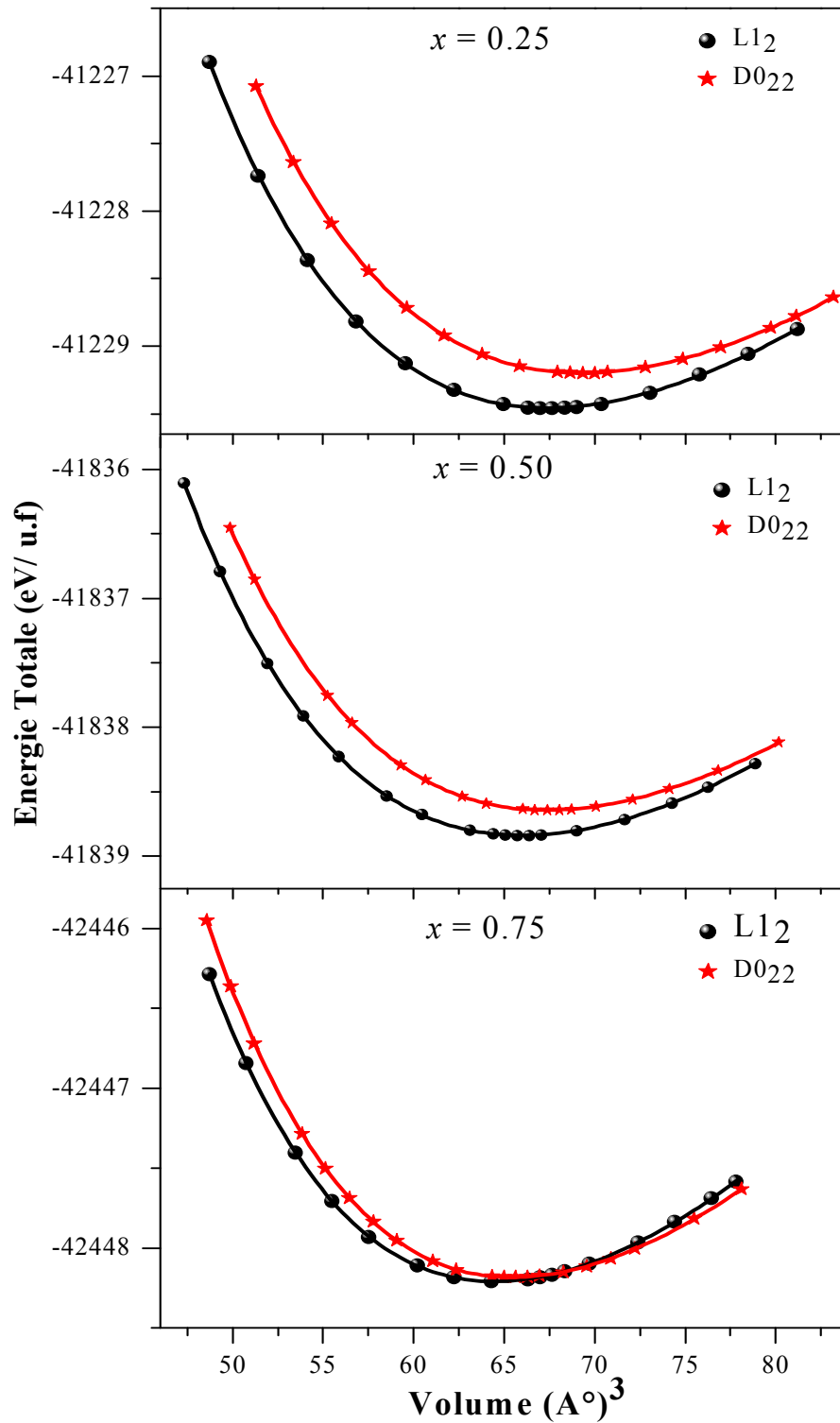


Figure IV-3: Energies totales en fonction du volume pour le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  pour différentes concentrations.

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, nous constatons que celles-ci concordent bien avec les résultats disponibles. Nous notons que, l'énergie totale  $E_{tot}(V)$ , correspond à la structure L1<sub>2</sub>, présente toujours des valeurs minimales, ceci signifie que

la structure  $L1_2$  reste stable sur toute la gamme des concentrations  $x = 0, 0.25, 0.50$  et  $0.75$ . Par contre, à  $x = 1$  correspondant au composé  $Al_3Ti$ , ce dernier cristallise à la structure tétragonale  $D0_{22}$ . Ce résultat coïncide avec les résultats expérimentaux.

Tableau IV-2 : Paramètres de réseau  $a$ ,  $c$ , rapport  $c/a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa dérivée ( $B_0'$ ) à l'état d'équilibre pour le composé  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$  pour la structure  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .

$Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$B$ (GPa)	$B'$	Réf
<i>Structure <math>L1_2</math></i>						
$Al_3Sc$	4.106			85.107	3.970	*
	4.104			86.480	4.300	[7] <sup>a</sup>
	4.103			91.700	-	[8,10] <sup>c</sup>
	4.100			-	-	[9] <sup>b</sup>
$Al_3Sc_{0.75}Ti_{0.25}$	4.071			91.155	4.039	*
	4.069			-	-	[11] <sup>b</sup>
	4.075			-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.50}Ti_{0.50}$	4.043			95.133	3.446	*
	4.043			-	-	[11] <sup>b</sup>
	4.036			-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.25}Ti_{0.75}$	4.011			100.433	3.161	*
	4.006			102.000	3.930	[11] <sup>b</sup>
$Al_3Ti$	3.974			105.298	3.859	*
	3.978			102.000	3.930	[12] <sup>a</sup>
	3.967			106.150	-	[13 <sup>c</sup> ,14] <sup>a</sup>
<i>Structure <math>D0_{22}</math></i>						
$Al_3Sc$	4.012	8.794	2.192	83.963	3.866	*
	4.029	8.944	2.220	81.285	3.912	[7] <sup>b</sup>
	3.966	8.764	2.210	90.000		[9]
	4.021	-	2.194	84.000		[20] <sup>a</sup>
$Al_3Sc_{0.75}Ti_{0.25}$	3.973	8.784	2.211	88.337	4.060	*
$Al_3Sc_{0.50}Ti_{0.50}$	3.929	8.726	2.221	92.199	4.146	*
	3.871	8.573	2.214	-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.25}Ti_{0.75}$	3.889	8.684	2.233	98.077	4.485	*
	3.849	8.583	2.229	-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Ti$	3.841	8.611	2.242	104.979	4.189	*
	3.844	8.707	2.242	104.000	3.930	[12] <sup>a</sup>
	3.853	8.580	2.227	105.600	-	[8,15] <sup>c</sup>

\*Nos calculs. a- calcul avec GGA-PW91. b- calcul avec GGA-PBE. c- valeurs expérimentales.

De manière générale, les résultats obtenus pour les deux structures cristallines sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [8, 13,16] et les résultats obtenus par les différentes approches numériques [7, 9, 11, 17, 14].

Dans l'ensemble, nos résultats sont légèrement supérieurs aux valeurs expérimentales. Cette différence est due à l'utilisation de l'approximation *GGA* qui nous donne des valeurs surestimées des valeurs du paramètre de maille par rapport aux valeurs expérimentales. Les constantes des réseaux calculées des composés  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  sont d'environ 0.17% supérieur aux valeurs expérimentales disponibles reportées dans le tableau IV-2 pour la phase  $\text{L1}_2$  d'environ 1.5% pour la structure  $\text{D0}_{22}$ . D'autre part, notre valeur du paramètre de maille du composé binaire  $\text{Al}_3\text{Sc}$  est de 4.106 Å pour la structure  $\text{L1}_2$  et en excellent accord avec la valeur expérimentale ( $a = 4.10$  Å) obtenue par Rechkin et al. [18]. Nos résultats confirment la validité de l'approximation *GGA* qui donne de bons résultats.

La figure IV-4 montre la variation du paramètre de réseau ( $a$ ) pour la structure  $\text{L1}_2$  et les paramètres  $a$  et le rapport  $c/a$  pour la structure  $\text{D0}_{22}$  de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  en fonction de la concentration  $x$ . La constante de réseau ( $a$ ), pour les phases  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$ , diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration en Titane. Dans une étude expérimentale, Harada et al. [8] ont attribué cette diminution à la faible limite de solubilité du Titane (12.5 % at.) dans la phase  $\text{L1}_2$  du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$ .

En examinant ces courbes, il apparaît clairement que nos valeurs calculées sont très proches de celles prédites par la règle de Vegard [19]. Cette dernière indique que pour les solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique.

$$a (AB_{(1-x)}C_x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{AB} \quad (\text{IV-4})$$

Où  $a_{AC}$  et  $a_{AB}$  sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et AB, respectivement.

L'écart à la linéarité ou le paramètre de désordre (nommé bowing) du paramètre de maille des alliages ternaires peut être extrait à partir de l'expression suivante:

$$a (AB_{(1-x)}C_x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{AB} - bx(1 - x) \quad (\text{IV-5})$$

$b$  : le bowing.

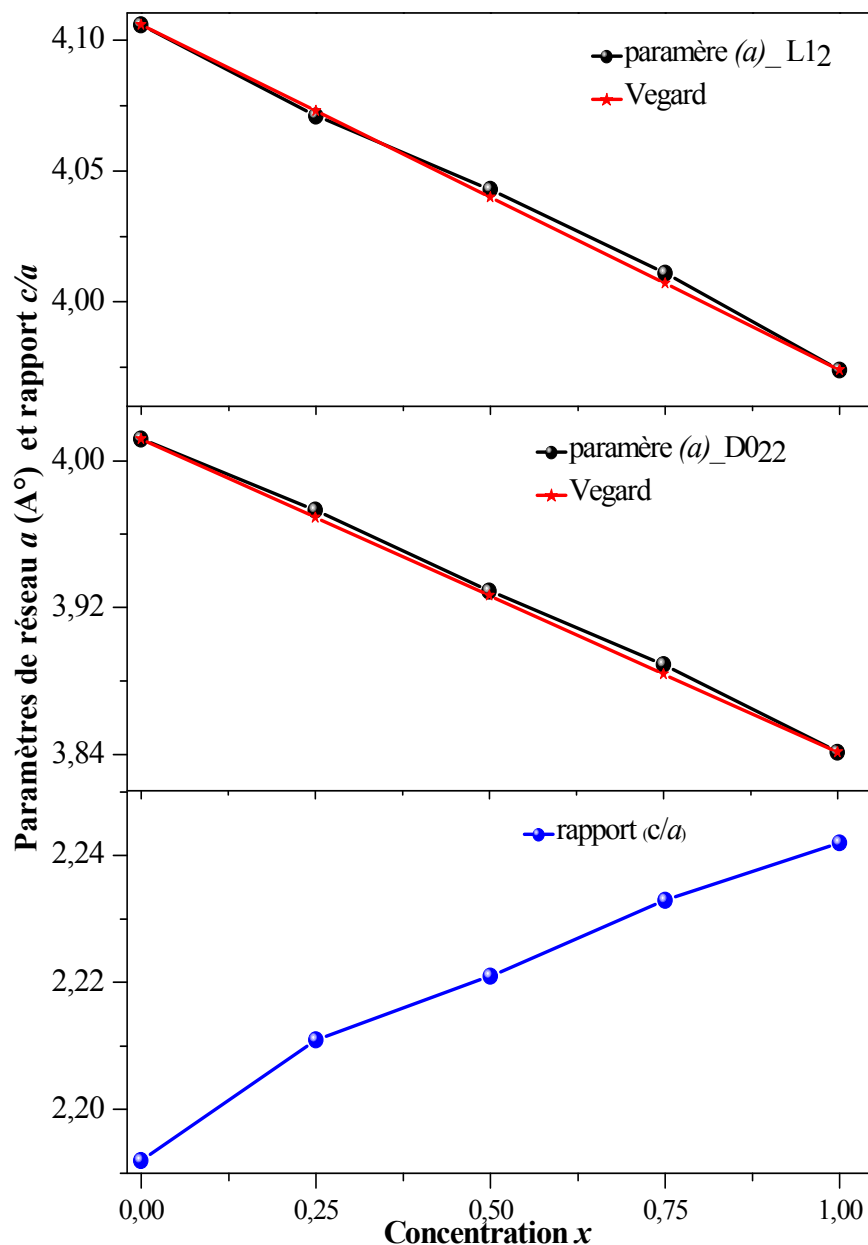


Figure IV-4: Paramètres de réseau ( $a$ ) et rapport ( $c/a$ ) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  en fonction de la concentration  $x$ .

L'écart à la linéarité a été trouvé égal à  $-0.025 \text{ \AA}^\circ$ , dans le cas de la phase  $L1_2$  et de  $-0.016 \text{ \AA}^\circ$  pour le  $D0_{22}$ . Ces faibles valeurs du bowing résultent du fait que les paramètres cristallins des composés binaires constituant les alliages sont très proches, et par conséquent, le désordre est réduit lors de la formation des alliages.

En revanche, la figure IV-4 montre que la tétragonalité c.-à-d. le rapport ( $c/a$ ) de la phase  $D0_{22}$  augmente en fonction de l'ajout du Titane.

La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration  $x$  pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans les deux structures cristallines est représenté dans la figure IV-5.

On observe que:

- les valeurs du paramètre  $B_0$ , pour les deux structures, sont proches pour les composés binaires et les alliages ternaires et que celles de la structure cubique sont plus grandes. Ce comportement signifie que ces composés sont plus durs (incompressibles) dans la structure  $L1_2$  que dans la structure  $D0_{22}$ .
- le module de compressibilité des alliages ternaires croît avec l'augmentation de la concentration c.-à-dire que l'addition du Ti augmente la résistance au changement du volume de ces alliages.
- le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  reste le plus compressible des composés comparé aux alliages ternaires des trialuminures de Titane.
- les courbes montrent une bonne concordance avec la loi de dépendance linéaire (LCD) (Linear Concentration Dependence) avec un bowing de 1.19 GPa (8.08 GPa ) pour  $L1_2$  ( $D0_{22}$ ).

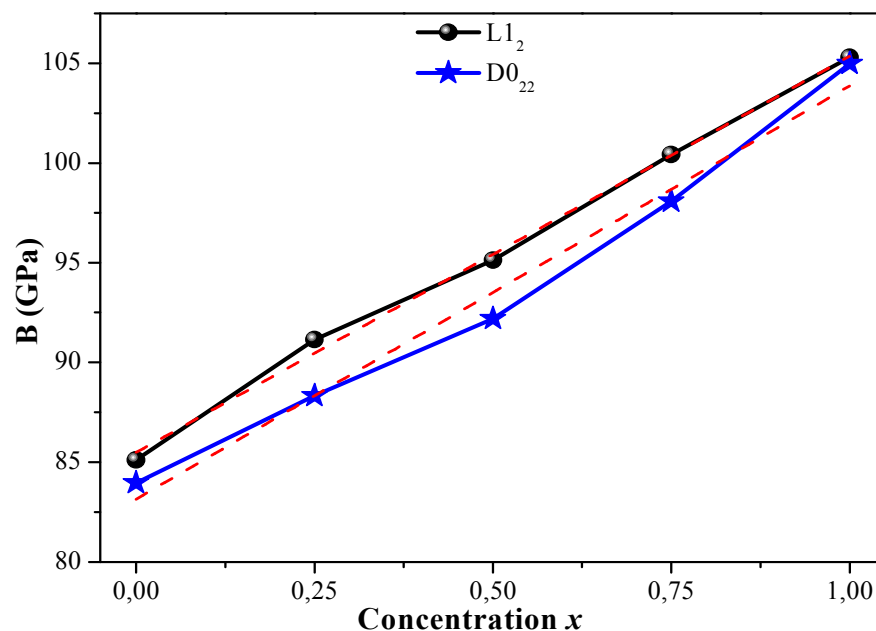


Figure IV-5: Module de compressibilité en fonction de la concentration pour  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans  $L1_2$  et  $D0_{22}$  (ligne continue), comparé avec celui obtenu par la loi de la dépendance linéaire (ligne discontinue).

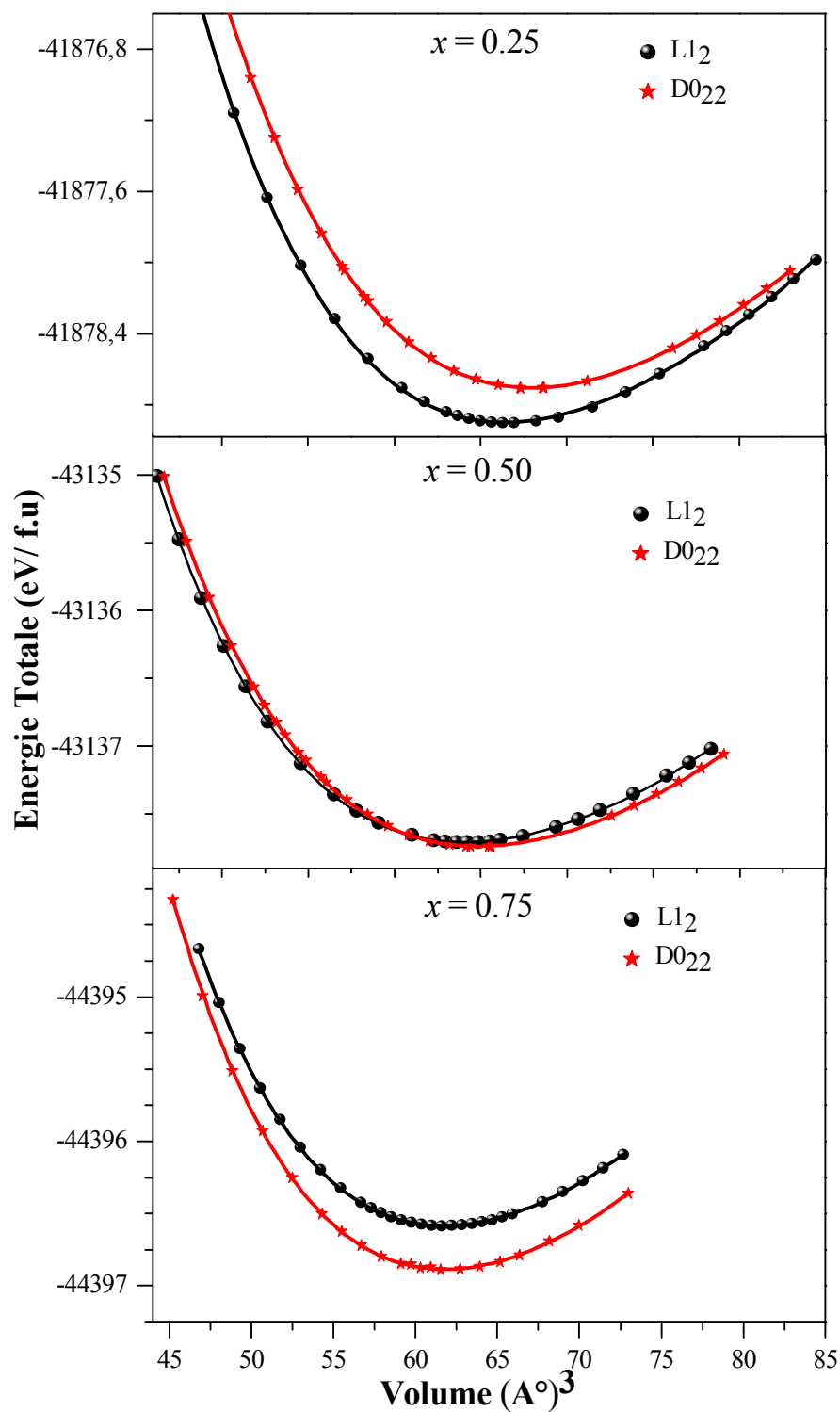
IV-3-1-2. Alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  :

Figure IV-6: Energies totales en fonction du volume pour le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ ; pour différentes concentrations.

La figure IV-6 présente les variations de l'énergie totale en fonction du volume dans les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$  à chaque concentration  $x$ . Les paramètres structuraux calculés à partir de ces courbes sont reportés dans le tableau IV-3 avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Contrairement à l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$  qui favorise la stabilité de la structure cubique  $L1_2$  sur une large gamme de concentration, l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  montre un changement de phase en fonction de la concentration du Vanadium.

Pour  $x=0.25$ , la structure  $L1_2$  est la plus stable.

Pour  $x=0.5$ , à l'équilibre, la structure  $D0_{22}$  est la plus stable. Les courbes de l'énergie totale se croisent pour une valeur de volume inférieure à celle de l'équilibre indiquant une transformation de phase de la  $L1_2$  en  $D0_{22}$  sous la pression. La valeur de la pression de transition ( $P_t$ ) est déterminée en comparant les énergies libres de Gibbs  $G = E + PV - TS$ . Étant donné que les calculs *ab-initio* sont effectués à  $T = 0$  °K, l'énergie libre de Gibbs est égale à l'enthalpie  $H$ , exprimée par  $H = E + PV$ . La courbe enthalpie/pression est illustrée sur la figure IV-7. Les enthalpies des phases  $D0_{22}$  et  $L1_2$  sont égales (points de croisement) à la pression de transition de phase  $P_t = 3.79$  GPa

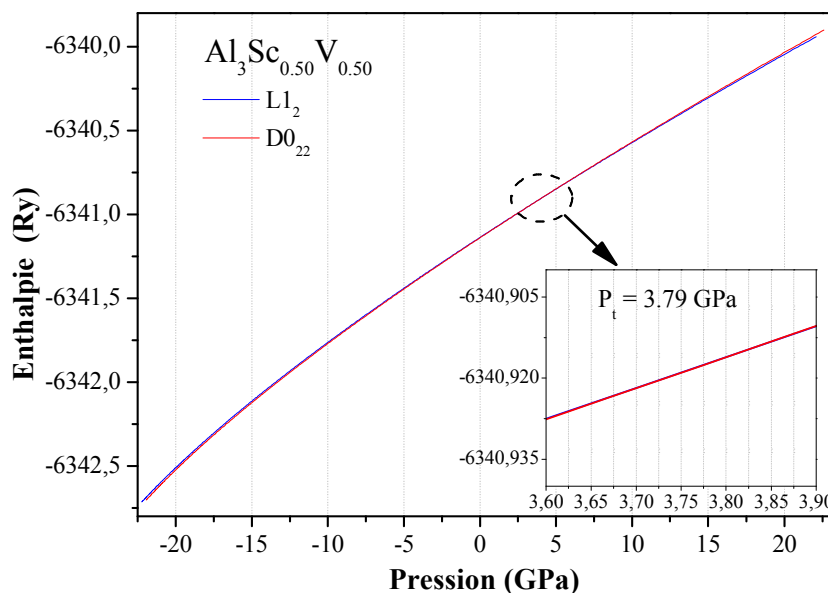


Figure IV-7 : la courbe présente la pression de transition de la phase  $L1_2$  vers la phase  $D0_{22}$

Tableau IV-3 : Paramètres de réseau  $a$ ,  $c$ , rapport  $c/a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa dérivée ( $B_0'$ ) à l'état d'équilibre pour le composé  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  pour la structure  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .

$Al_3Sc_{(1-x)}V_x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$B$ (GPa)	$B'$	Réf
<i>Structure <math>L1_2</math></i>						
$Al_3Sc$	4.106			85.107	3.970	*
	4.104			86.480	4.300	[7] <sup>a</sup>
	4.103			91.700	-	[8,10] <sup>c</sup>
	4.100			-	-	[9] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.75}V_{0.25}$	4.054			93.330	3.810	*
	4.096			-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.50}V_{0.50}$	4.004			100.670	3.900	*
	4.096			-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.25}V_{0.75}$	3.952			107.970	3.910	*
$Al_3V$	3.898			116.120	3.820	*
	3.905			116.000	3.710	[12] <sup>a</sup>
	3.897			118.000	-	[22] <sup>c</sup>
<i>Structure <math>D0_{22}</math></i>						
$Al_3Sc$	4.012	8.794	2.192	83.963	3.866	*
	4.029	8.944	2.220	81.285	3.912	[7] <sup>b</sup>
	3.966	8.764	2.210	90.000	-	[9]
	4.021	-	2.194	84.000	-	[20] <sup>a</sup>
$Al_3Sc_{0.75}V_{0.25}$	3.924	8.620	2.196	90.627	4.024	*
	3.783	8.340	-	-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.50}V_{0.50}$	3.861	8.510	2.204	104.052	4.163	*
	3.782	8.338	-	-	-	[8] <sup>c</sup>
$Al_3Sc_{0.25}V_{0.75}$	3.805	8.393	2.205	114.509	4.153	*
$Al_3V$	3.762	8.300	2.206	121.860	3.949	*
	3.768	8.313	2.206	119.000	3.770	[12] <sup>a</sup>
	3.722	8.313	2.202	-	-	[21] <sup>a</sup>
	3.766	8.312	2.207	118.000	-	[22] <sup>c</sup>
	3.773	8.325	2.206	118.200	4.070	[28] <sup>b</sup>

\*Nos calculs. a- calcul avec GGA-PW91. b- calcul avec GGA-PBE. c- valeurs expérimentales.

Les résultats obtenus pour les deux structures cristallines sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les paramètres des réseaux calculés des composés  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  sont généralement supérieurs aux valeurs expérimentales de l'ordre de 0.15% maximum pour la phase  $L1_2$ , et d'environ 1.5% maximum pour la phase  $D0_{22}$ .

La figure IV-8 montre la variation du paramètre de réseau  $a$  pour la structure  $L1_2$  et le paramètre  $a$  et le rapport  $c/a$  pour la structure  $D0_{22}$  de l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  en fonction de la concentration  $x$ . Les paramètres de réseau  $a$  pour les phases  $L1_2$  et  $D0_{22}$  diminuent linéairement avec l'augmentation de la concentration en Vanadium comparés avec ceux prédits par la règle de

Vegard. La faible limite de solubilité de Vanadium (02.5% at.) dans le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  engendre une faible diminution des paramètres de la maille en fonction de la concentration  $x$ . ce comportement résulte du fait que les paramètres cristallins des composés binaires constituant les alliages sont très proches, et par conséquent, le désordre est réduit lors de la formation des alliages. Pour cet alliage, l'écart de la linéarité (bowing) est plus important par rapport à l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ , égal à  $-0.035 \text{ \AA}$  dans le cas de la phase  $\text{L}_{12}$  et  $0.1097 \text{ \AA}$  pour le  $\text{D}_{022}$ . En revanche, la figure IV-8 montre aussi que la tétragonalité de la phase  $\text{D}_{022}$  est augmenté faiblement en fonction de l'ajout de Vanadium.

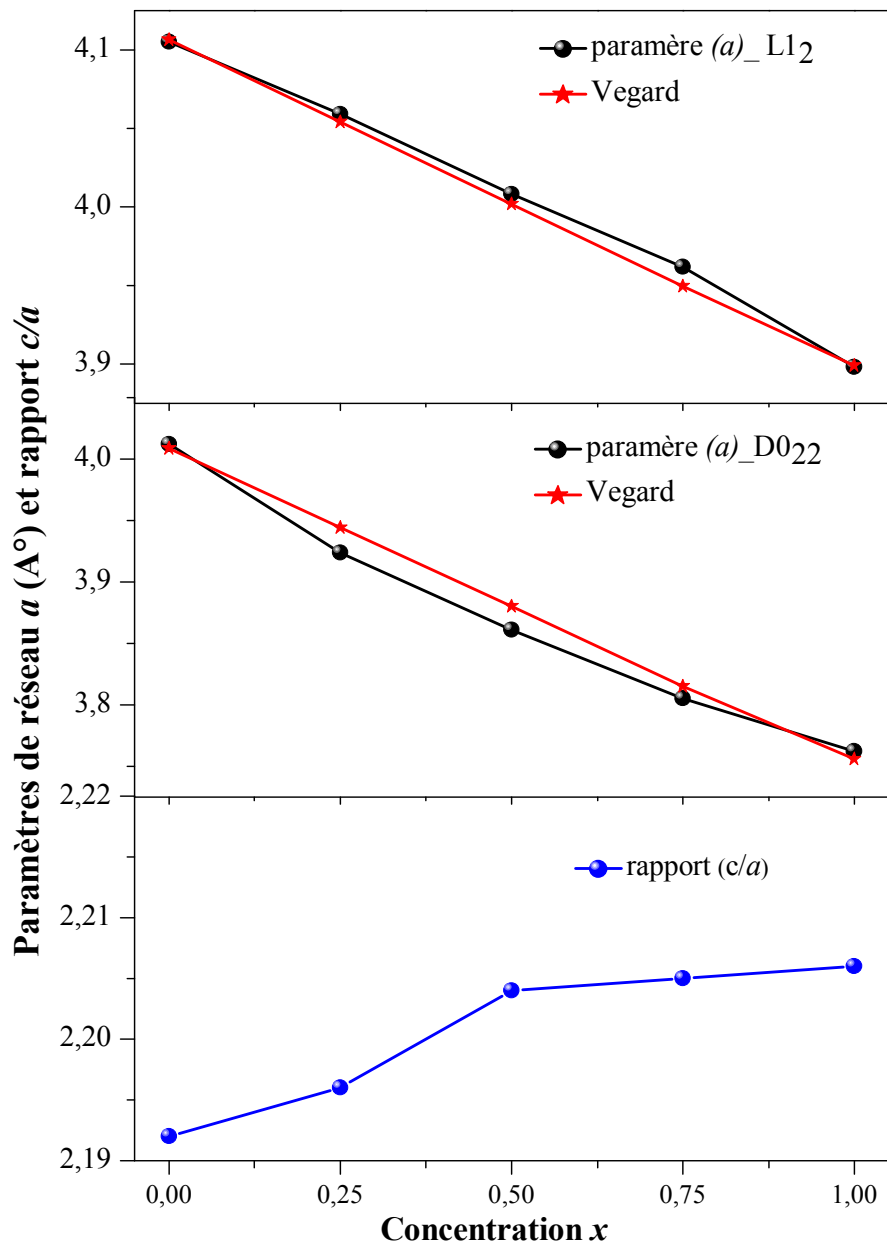


Figure IV-8: Paramètres de réseau ( $a$ ) et rapport ( $c/a$ ) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  en fonction de la concentration  $x$ .

Pour le module de compressibilité de cet alliage, la figure IV-9 montre une dépendance linéaire en fonction de la concentration  $x$ . L'écart de linéarité est de l'ordre de 0.038 pour la phase  $L1_2$  et de l'ordre de -1.82 pour la phase  $D0_{22}$ . Nous constatons que le module de compressibilité croît avec l'augmentation de la concentration de l'élément ajouté. C'est-à-dire le matériau perd son aptitude à la compressibilité en fonction de l'augmentation de la concentration du vanadium. On observe qu'à faibles valeurs de concentration ( $x$  inférieur à 0.36), le module  $B$  de la phase  $L1_2$  est plus grand que celui de la  $D0_{22}$ , ce qui est l'inverse pour les fortes concentrations ( $x$  supérieur à 0.36).

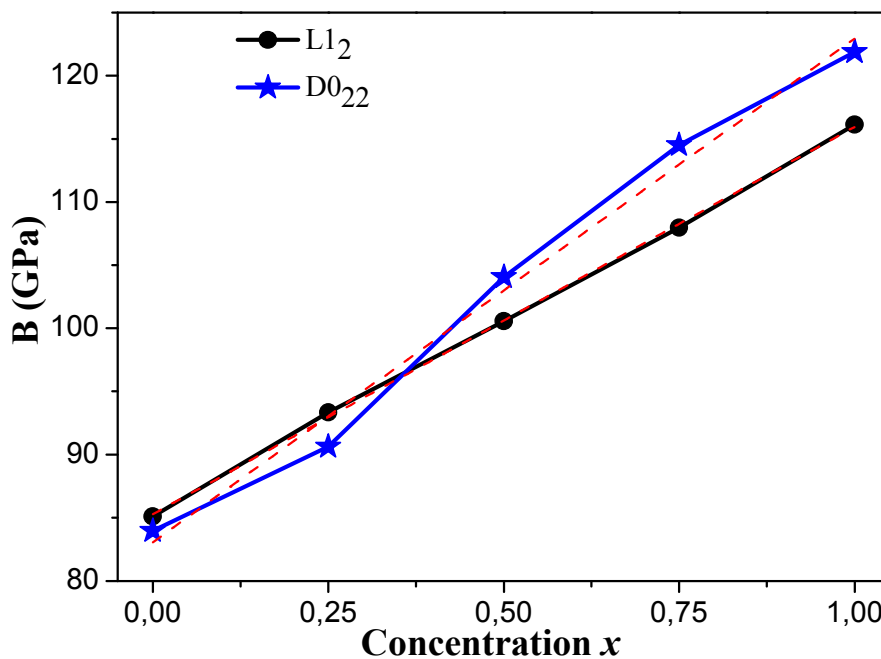


Figure IV-9: Module de compressibilité en fonction de la concentration pour  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  dans  $L1_2$  et  $D0_{22}$  (ligne continue), comparé avec celui obtenu par la loi de la dépendance linéaire (ligne discontinue).

### IV-3-2. Enthalpie de formation

Les valeurs des énergies de formation (enthalpies) des composés binaires et ternaires dans les structures  $D0_{22}$  et  $L1_2$  sont calculées en utilisant l'approximation GGA.

L'enthalpie de formation de chaque composé est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta H_{(Al_3Sc_{(1-x)}M_x)} = E_{tot(Al_3Sc_{(1-x)}M_x)} - [3E_{tot(Al)} + (1-x)E_{tot(Sc)} + xE_{tot(M)}] \quad (IV-6)$$

$E_{tot(Al_3Sc_{(1-x)}M_x)}$  est l'énergie totale de la maille unitaire des composés  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$ .  $E_{tot(Al)}$ ,  $E_{tot(Sc)}$  et  $E_{tot(M)}$  représentent les énergies par atomes des constituants purs dans les structures

cubiques à face centrée  $\alpha$ - (c.f.c) pour l'aluminium, hexagonale compact  $\beta$ -(h.c) pour le Titane et le Scandium et cubique centré  $\beta$ -(c.c) pour le Vanadium et  $x$  représente la concentration des atomes de Ti ou de V qui substituent les atomes de Sc dans la maille unitaire.

Les valeurs de l'enthalpie de formation pour les structures totalement relaxées sont illustrées dans le tableau IV-4 et comparées à d'autres valeurs théoriques. Pour les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75, nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme références pour de futurs travaux.

Les calculs des enthalpies de formation ( $\Delta H_f$ ) de chaque composé, dans les deux structures cristallines, nous permettent de confirmer la stabilité structurale des composés. Nous notons que toutes les valeurs obtenues des enthalpies de formation  $\Delta H_f$  sont négatives pour tous ces composés, ce qui indique que chaque composé peut exister et être stable dans les deux structures. La phase qui possède la plus basse valeur de  $\Delta H_f$  correspond à la phase qui possède la capacité d'alliage la plus forte.

#### IV-3-2-1. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$

Les calculs de l'enthalpie de formation pour les composés binaires sont en bon accord avec les données théoriques [11-23]. Pour les alliages ternaires, les enthalpies de formation diminuent avec l'augmentation de la concentration  $x$  et cette variation est plus importante dans le cas de la structure  $L1_2$ .

La structure  $L1_2$  présente les valeurs de  $\Delta H_f$  les plus négatives par rapport à la phase  $D0_{22}$ , ce qui confirme leurs stabilités jusqu'à  $x = 0.75$ . En revanche, à  $x = 1$ , qui correspond au composé  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , le  $\Delta H_f$  de la phase  $D0_{22}$  présente la valeur la plus faible et est par conséquent, la phase la plus stable. Nous remarquons que nos valeurs sont légèrement plus grandes que les valeurs théoriques rapportées par Wang *et al.* [11]. Pour les deux structures, nous avons constaté que pour  $x = 0.75$ , nos valeurs calculées des enthalpies de formation sont très proches les unes des autres.

#### IV-3-2-2. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$

Selon nos calculs, la phase  $L1_2$  de cet alliage reste stable juste pour des faibles concentrations de Vanadium. Lorsque la concentration du vanadium atteint la valeur  $x = 0.5$ , nous remarquons que les valeurs des enthalpies de formation des deux phases sont très proches, et celle de la structure  $D0_{22}$  est la plus faible. Cette structure est stable pour  $x=0.75$  et  $x=1$ .

Nous constatons aussi que les valeurs de l'enthalpie de formation diminuent avec l'augmentation de la concentration. Cette diminution est plus remarquable dans la structure  $L1_2$  que dans la structure  $D0_{22}$ .

Tableau IV-4 : Enthalpie de formation des alliages  $Al_3Sc_{1-x}Ti_x$  et  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  dans les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .

Concentration $x$	$\Delta H_f$ (KJ/mol)					
	M=Ti			M=V		
	$L1_2$	$D0_{22}$	Réf	$L1_2$	$D0_{22}$	Réf
$x = 0.00$	- 43.488	-37.718	*	- 43.488	-37.718	*
	- 43.830		[24] <sup>b</sup>	- 43.830	-	[24] <sup>b</sup>
	- 44.480		[24] <sup>a</sup>	- 44.480	-	[24] <sup>a</sup>
	- 43.500		[23] <sup>c</sup>	- 43.500	-	[23] <sup>c</sup>
$x = 0.25$	- 49.118	-42.912	*	- 43.231	-39.053	*
	- 44.950	-	[11] <sup>b</sup>			
$x = 0.50$	- 46.854	-42.246	*	-34.384	-34.761	*
	- 42.550	-	[11] <sup>b</sup>			
$x = 0.75$	- 43.680	-42.739	*	-25.272	-32.604	*
	-40.550	-	[11] <sup>b</sup>			
$x = 1.00$	-34.732	-40.614	*	-14.234	-27.833	*
	-35.741	-38.378	[25] <sup>b,a</sup>	-15.450	-28.910	[12] <sup>b</sup>
	-35.350	-38.110	[12] <sup>b</sup>	-13.510	-27.980	[27]
	-	-39.200	[26] <sup>c</sup>	-	-27.960	[22] <sup>c</sup>

\*Nos calculs. a- Calculs théorique avec GGA-PW91. b- Calculs théorique avec GGA-PBE. c- valeurs expérimentales.

#### IV-4. Propriétés mécaniques :

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques par la méthode développée par Mehl et al. [29, 30]. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la déformation appliquée est choisie de façon à garder le volume de la maille primitive constant.

Les paramètres élastiques nous permettent de déterminer la réponse du cristal à des forces extérieures. Ils se caractérisent par les constantes élastiques, le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ). Ils jouent un rôle important dans la détermination de la résistance des matériaux. Les valeurs de ces paramètres élastiques nous fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacents et le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle [31-32]. Le calcul des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode détaillée dans les références [29-30], qui consiste à imposer la conservation du volume de la maille sous l'effet des contraintes mécaniques appliquées.

L'effet des contraintes appliquées engendre des modifications sur la structure cristalline et les différentes propriétés du matériau. C'est dans ce cadre qu'entre cette partie du travail où on teste

l'effet des éléments d'addition tels que le Ti ou le V dans les composés  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$  ( $M= Ti, V$ ), en étudiant les propriétés élastiques de ces deux systèmes.

Avec le code Wien2K basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), on a pu étudier les propriétés élastiques des composés  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$  ( $M= Ti, V$ ) en fonction de la concentration  $x$  des éléments d'addition.

#### IV-4-1. Constantes élastiques monocristallines :

L'étude des propriétés élastiques de ces composés est obtenue par la détermination des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) basées sur l'estimation des composantes du tenseur de déformation  $\vec{\epsilon}$  pour les petites contraintes.

Les structures cubiques ont trois (03) constantes élastiques indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , alors que pour les structures tétraгонаles il existe six (06) constants élastiques indépendants soient  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ .

##### IV-4-1-1. Expressions du tenseur de raideur :

Suivant la symétrie du cristal, certains constantes élastiques sont nulles. Dans le tableau IV-5 nous avons rapporté les tenseurs de raideur correspondant aux deux systèmes de groupe ponctuel de symétrie (cubique et tétraгонаle).

Tableau IV-5 : Tenseurs de raideur en fonction de la symétrie du cristal pour les deux structures cristallines (cubique  $L1_2$ , et tétraгонаle  $D0_{22}$ ).

Systèmes cristallins	Groupe ponctuel de symétrie	Tenseur de raideur
Cubique	23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix}$
Tétraгонаle	422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$

##### IV-4-1-1-1. Tenseur de raideur pour la structure cubique ( $L1_2$ ):

On applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume constant pour le calcul de la différence des modules d'élasticité,  $C_{11}-C_{12}$ , on utilise le tenseur :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-6})$$

Où  $\delta$  est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (\text{IV-7})$$

Où  $V$  est le volume de la cellule unitaire et  $E(0)$  l'énergie du réseau sans contrainte (état initial).

Pour le calcul du module d'élasticité  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume constant, donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta & 0 \\ \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-8})$$

Qui, une fois diagonalisé, devient :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-9})$$

L'énergie totale est alors exprimée en fonction du déplacement par l'équation suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (\text{IV-10})$$

Pour qu'un cristal cubique soit stable mécaniquement, il doit satisfaire les critères de Born-Huang [33] soit :  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$  et  $C_{11} + 2C_{12} > 0$  [34-36].

#### IV-4-1-1-2. Tenseur de raideur pour la structure Tétragonale ( $D0_{22}$ ):

L'élasticité d'un cristal tétragonale est caractérisée par six (06) constantes élastiques :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . avec  $C_{11} = C_{22}$ ,  $C_{13} = C_{23}$  et  $C_{44} = C_{55}$ .

$$C_{14} = C_{15} = C_{24} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0.$$

En fait, il existe un grand nombre de méthodes *ab-initio* dans la littérature pour le calcul du module d'élasticité [29, 30, 37-43]. Dans cette section, nous adoptons une approche fondée sur les travaux de *Mehl et al.* [29,30].

Dans cet approche nous utilisons six contraintes afin d'avoir les six constantes élastiques émergentes dans un environnement tétragonale.

Les trois premières contraintes peuvent être écrites comme suit :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-11})$$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-12})$$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV-13})$$

Ces contraintes modifient les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  sans changer la symétrie du cristal. Par conséquent les énergies du système pour chaque déformation peuvent être développées comme suit :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{IV-14})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{ZZ})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{IV-15})$$

$$C_{ZZ} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{IV-16})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\left(\frac{C_{33}}{2} + 0(\delta^3)\right) \quad (\text{IV-17})$$

Contrairement aux précédentes, les trois contraintes restantes sont orthorhombiques et monocliniques et peuvent être présentées comme suit :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-18})$$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1 + \delta^2 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-19})$$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-20})$$

Les énergies pour ces déformations sont données par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^4)) \quad (\text{IV-21})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(4C_{44})\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (\text{IV-22})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2C_{66})\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (\text{IV-23})$$

#### IV-4-2. Constantes élastiques pour les structures poly-cristallines

Les constantes élastiques poly-cristallines présentent un grand intérêt pour l'ingénierie des matériaux. Le calcul des paramètres mécaniques poly-cristallins est basé directement sur l'obtention des constantes monocristallines indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour les matériaux cubiques et  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  pour les matériaux ayant une structure tétragonale. Cependant, il existe deux méthodes d'approximation pour calculer le module poly-cristallin: la

première est basée sur la méthode de Voigt [44] qui représente la limite supérieure des modules poly-cristallins, tandis que la seconde méthode dite de Reuss [45] correspond à leur limite inférieure.

Plus particulièrement, nous avons calculé le module de compressibilité  $B$  (peut être utilisé comme mesure de la résistance au changement de volume avec les contrainte appliquées) et le module de cisaillement  $G$  (décrit sa résistance au changement de forme et un indicateur général de la dureté) dans l'approximation de Reuss ( $B_R$  et  $G_R$ ) [45], et dans l'approximation de Voigt ( $B_V$  et  $G_V$ ) [44]. Puis, nous avons utilisé la moyenne entre ces approximations, appelé l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. [46].

Les expressions générales pour les approximations de Voigt et Reuss pour les deux modules  $B$  et  $G$ , en fonction des constantes élastiques, dans les deux structures cristallines cubiques ( $L1_2$ ) et tétragonale  $D0_{22}$ , sont les suivants :

❖ **Pour la structure cubique :**

Le module de compressibilité ( $B$ ) dans les approximations de Voigt et de Reuss est donné par les formules suivantes :

➤ L'approximation de Voigt (déformation uniforme) :

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV-24})$$

➤ L'approximation de Reuss (contrainte uniforme)

$$B_R = (3S_{11} + 6S_{12})^{-1} \quad \text{Où } S = C^{-1} \quad (\text{IV-25})$$

➤ La moyenne Hill

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{IV-26})$$

Le module de cisaillement ( $G$ ) dans les approximations de Voigt et de Reuss sont donné par les relations suivantes :

➤ L'approximation de Voigt (déformation uniforme) :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{IV-27})$$

➤ L'approximation de Reuss (contrainte uniforme)

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \quad (\text{IV-28})$$

➤ La moyenne de Hill

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV-29})$$

Pour un matériau isotrope, le facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ) le module de Young ( $E$ ) et le coefficient de poisson ( $\nu$ ) dans les structures cubiques ont été également calculés à partir des formules suivantes :

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{IV-30})$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{(3B_H + G_H)} \quad (\text{IV-31})$$

$$\nu = \frac{(3B_H - 2G_H)}{2(3B_H + G_H)} \quad (\text{IV-32})$$

❖ **Pour la structure tétragonale :**

Le module de compressibilité ( $B$ ) dans les approximations de Voigt et de Reuss est donné par les formules suivantes :

➤ L'approximation de Voigt :

$$B_V = \frac{1}{9} \{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\} \quad (\text{IV-33})$$

➤ L'approximation de Reuss :

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (\text{IV-34})$$

Où

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (\text{IV-35})$$

et

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{IV-36})$$

➤ La moyenne Hill :

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{IV-37})$$

Le module de cisaillement ( $G$ ) dans les approximations de Voigt et de Reuss est donné par les relations suivantes :

➤ L'approximation de Voigt (déformation uniforme) :

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (\text{IV-38})$$

➤ L'approximation de Reuss (contrainte uniforme)

$$G_R = 15 \left( \frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11}-C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (\text{IV-39})$$

➤ La moyenne Hill :

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV-40})$$

Le facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ), le module de Young ( $E$ ), et le coefficient de poisson ( $\nu$ ) dans les structures tétraogonales ont été également calculés à partir des formules suivantes :

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{IV-41})$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{(3B_H + G_H)} \quad (\text{IV-42})$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (\text{IV-43})$$

Pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique,  $A = 1$ . L'écart soit positif ou négatif de la valeur de  $A$  par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau considéré.

#### IV-5 Résultats et discussion pour l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ :

Nous soulignons que l'étude des propriétés mécaniques pour cet alliage, n'a été réalisée que pour la structure cubique  $L1_2$ , phase qui présente une stabilité structurelle sur toute la gamme de la concentration  $x$  de l'élément ajouté Ti.

Les constantes élastiques des alliages étudiés dans la structure  $L1_2$  sont déterminées à l'aide d'un calcul de supercellule à 32 atomes pour les composés ternaires. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV-6.

##### IV-5-1. Les constantes élastique $C_{ij}$ :

###### IV-5-1-1. La structure cubique $L1_2$ :

Nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [33], indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables. En plus les constantes élastiques de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ , sont en bon accord avec les données trouvées dans la littérature [10, 14, 20, 25, 47- 49].

Nous notons que :

- ✓ les valeurs de  $C_{44}$  qui reflète la résistance à la déformation au cisaillement sont inférieures à celles de  $C_{11}$  qui sont liées à la compression unidirectionnelle dans les directions cristallographiques principales. Cela signifie que la maille cubique se déforme plus facilement par cisaillement que par compression unidirectionnelle.
- ✓  $C_{12}$  augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de Ti, ce qui suggère que l'effet de Poisson est augment.
- ✓  $C_{44}$  augment lentement avec l'augmentation de Ti. (Figure IV-10).

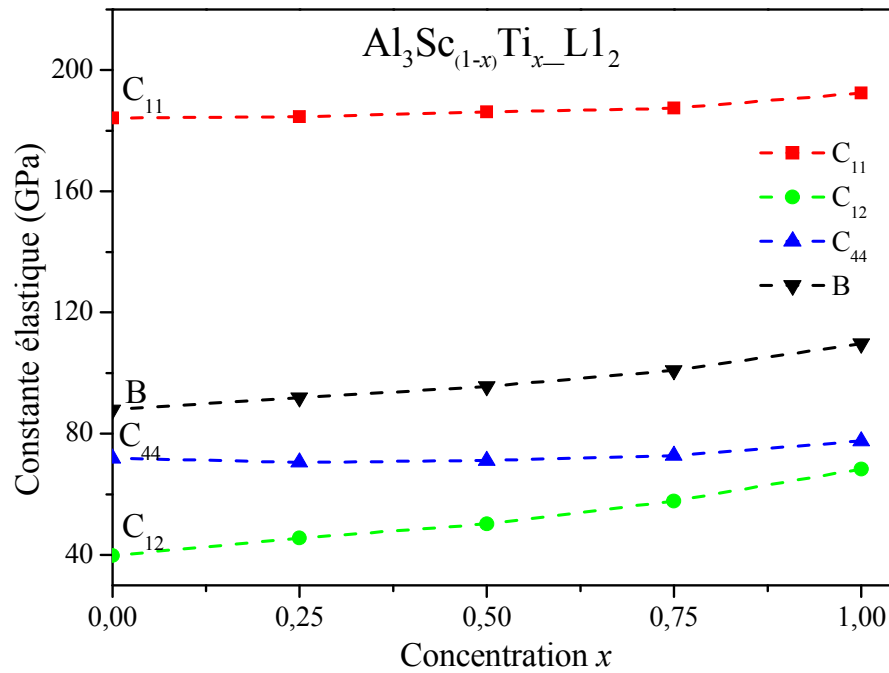


Figure IV-10 : Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité  $B$  (GPa) en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$  dans la structure cubique  $L1_2$ .

Tableau IV-6: Les constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa), pour l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$  en fonction de la concentration  $x$ , dans la structure cubique  $L1_2$  à pression nulle.

$Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Réf
<i>Structure <math>L1_2</math></i>				
$x = 0.00$	184.25	39.74	71.87	*
	184.41	40.02	74.65	[47]
	181.50	37.80	71.00	[48]
	180.97	39.42	70.60	[14]
	185.00	39.40	74.00	[49]
	183.00	46.00	68.00	[10]
$x = 0.25$	184.68	45.52	70.57	*
$x = 0.50$	186.22	50.22	71.16	*
$x = 0.75$	187.41	57.74	72.80	*
$x = 1.00$	192.41	68.37	77.53	*
	189.35	66.95	76.30	[25]
	184.40	64.20	74.60	[14]
	192.00	65.00	74.00	[20]

\*Nos calculs.

- Afin de vérifier la cohérence de la relaxation effectuée pour l'obtention des constantes élastiques, nous pouvons comparer le module d'élasticité isostatique (*Bulk modulus*) obtenu par l'ajustement de l'équation de Murnaghane (EOS) donné dans le tableau IV-7 avec ceux calculés via les  $C_{ij}$  par l'approche de Voigt-Reuss-Hill (équation IV-26). Cela pourrait être une estimation de la fiabilité et de la précision de nos calculs des constantes élastiques pour ces alliages. Nous voyons que  $B_0$  et  $B_H$  sont en bon accord pour la plus part des composés avec une incertitude maximale de 2%. Nous notons que le module de compressibilité  $B$  augmente légèrement avec la concentration  $x$ , ce qui implique que l'addition de Ti dans le composé  $Al_3Sc$  donne une meilleure capacité de résistance au changement de volume, ainsi qu'une résistance améliorée à la déformation plastique.
- Afin de déterminer la nature des matériaux étudiés en termes de ductilité et de fragilité de l'alliage par rapport à la concentration de l'élément ajoutée, Le rapport de *Pugh* ( $B/G$ ) [50, 51] a été originalement introduit pour distinguer entre un comportement ductile et un comportement fragile des métaux poly-cristallins. Si le rapport  $B/G$  est supérieur à 1.75, le matériau est ductile, sinon il serait fragile et dur. Les valeurs du rapport de *Pugh* sont rapportées dans le tableau IV-7, nous remarquons que toutes nos valeurs de  $B/G$  varient entre 1.22 et 1.45 lorsque la concentration en Ti augmente de 0 à 0.75, ce qui indique que ces composés sont fragiles et les atomes de Ti améliorent la ductilité des alliages ternaires par rapport à l'alliage mère  $Al_3Sc$ .
- Cette observation peut être confirmée par les valeurs du coefficient de Poisson ( $\nu$ ), qui augmente de 0.178 à 0.220 avec la concentration en Ti. Nous notons que, pour les matériaux fragiles, le coefficient de Poisson est inférieur à 1/3 et ( $\nu \approx 1/3$ ) pour les matériaux ductiles [52].
- Nous avons utilisé la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ) [53] pour prédire la nature des liaisons ainsi que la nature fragile/ductile de ces alliages. Une pression de Cauchy positive indique que le matériau se situe dans le domaine de la ductilité avec des liaisons à caractère métallique préférentiel. Tandis que, si la pression de Cauchy est négative, le matériau est dans la zone de fragilité avec une liaison covalente directionnelle. on observe que toutes les valeurs de la pression de Cauchy sont négatives, c'est-à-dire que les composés de l'alliage  $Al_3(Sc_{1-x}Ti_x)$  sont situés dans le domaine fragile et ont des liaisons covalentes. D'autre part, la pression de Cauchy augmente avec la concentration  $x$  de Ti, ce qui indique que le matériau perd sa fragilité et devient plus ductile et les liaisons ne sont pas purement covalentes.

- Le facteur d'anisotropie de Zener  $A$  pour les composés lorsque  $x$  varie entre 0 et 0.75 est compris entre 0,99 et 1,12 pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ , ce qui signifie que l'élasticité est isotrope. Par contre, pour le composé  $\text{Al}_3\text{Ti}$  le facteur  $A$  est de l'ordre de 1.25, ce qui indique que l'élasticité est anisotrope.

Tableau IV-7 : Module de compressibilité ( $B$ ), module de cisaillement ( $G_H$ ), module de Young ( $E$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ), rapport de Pugh ( $B/G$ ), facteur d'anisotropie ( $A$ ) et la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans la structure  $L1_2$

$\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$	$B_H$	$B_0$	$G_H$	$E$	$\nu$	$B/G$	$A$	Pression de Cauchy $C_{12}-C_{44}$	Réf
<i>Structure <math>L1_2</math></i>									
$x = 0.00$	87.91	85.107	72.02	169.72	0.178	1.22	0.99	-32.13	*
	88.27		73.63	172.82	0.174	1.19	-		[47]
	86.60		70.67	-	0.179	1.23	1.00		[14]
	87.90		73.50	-	0.173	1.20	1.02		[49]
	91.70		71.70	-	1.201	1.28	0.99		[10]
$x = 0.25$	91.90	91.155	70.17	167.81	0.195	1.31	1.01	-25.05	*
$x = 0.50$	95.55	95.133	69.88	168.55	0.206	1.37	1.05	-20.94	*
$x = 0.75$	100.96	100.433	69.50	169.59	0.220	1.45	1.12	-15.07	*
$x = 1.00$	109.72	105.298	70.90	175.01	0.234	1.55	1.25	-9.16	*
	107.95		69.85	-	0.233	1.54	1.25		[25]
	104.30		68.40	168.40	0.230	1.52	-		[14]
	107.33		69.60	-	0.253	1.54	1.17		[20]

\*Nos calculs.

#### IV-6. Résultats et discussion pour l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ :

Dans le tableau IV-8 nous rapportons les résultats ( $C_{ij}$ ) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$ , en fonction de la concentration  $x$  de l'élément ajouté. À notre connaissance, aucune valeur expérimentale des constantes élastiques pour les alliages ternaires n'est disponible dans la littérature, ce qui nous conduit à considérer nos résultats comme des critères de comparaison pour d'éventuelles recherches expérimentales ou théoriques.

##### IV-6-1. Les constantes élastique $C_{ij}$ :

###### IV-6-1-1. La structure cubique $L1_2$ :

Nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [36], indiquant que les composés ayant la structure cubique  $L1_2$  sont

mécaniquement stables. En plus les constantes élastiques de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ , sont en bon accord avec les données trouvées dans la littérature.

Dans notre cas, les constantes élastiques des alliages étudiés dans la structure  $L1_2$  sont déterminées à l'aide d'un calcul de supercellule à 32 atomes pour les composés ternaires.

Nous notons que ;

- ✓  $C_{44} < C_{11}$ , indique que la structure cubique se déforme plus facilement par cisaillement que par compression unidirectionnelle.
- ✓  $C_{12}$  augmente en fonction de l'augmentation de la concentration en V, ce qui suggère que l'effet de Poisson est amélioré.
- ✓  $C_{44}$  augmente lentement avec l'augmentation de V. (Figure IV-11).

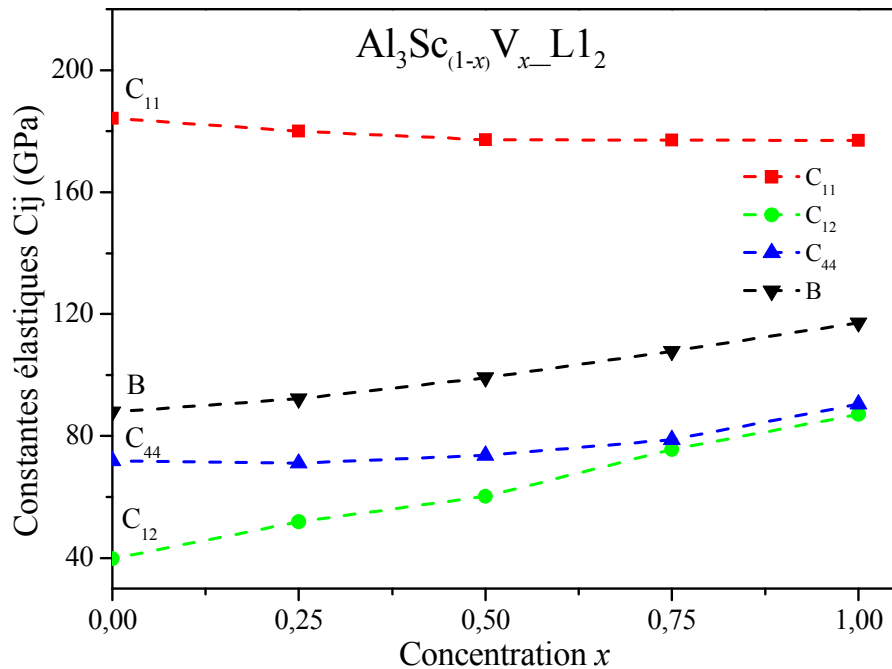


Figure IV-11 : Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité  $B$  (GPa) en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans la structure cubique  $L1_2$

#### IV-6-1-2. La structure tétragonale $D0_{22}$ :

Nous signalons que dans tous nos calculs, l'énergie de déformation est définie positive  $C_{ij} > 0$ ; comme le prouve la réalisation des critères de stabilité de Born-Huang [33].

$C_{11} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$  et  $2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$ , et  $1/3(C_{12} + 2C_{13}) < 1/3(C_{11} + 3C_{33})$ .

$C_{12} < C_{11}$ ,  $C_{13}$  est au-dessous de la moyenne de  $C_{11}$  et  $C_{33}$ . Le module  $B$  reste inférieur à la valeur de  $1/3(C_{11} + 2C_{33})$  et supérieur à celle  $1/3(C_{12} + 2C_{13})$  pour tous les composés étudiés. Ceci montre

que toutes les conditions de stabilité sont satisfaites et que les structures tétraogonales sont mécaniquement stables.

Dans la structure  $D0_{22}$ , la maille s'est allongée le long de l'axe  $c$ . par conséquent,  $C_{33}$  est plus grand que  $C_{11}$ , comme nous le montre le tableau IV-8.

D'après le tableau IV-8, nous remarquons que :  $C_{33} > C_{11} > C_{66} > C_{44} > C_{12} > C_{13}$ .

Cela indique que :

- les axes  $a$  et  $b$  deviennent plus compressibles dans cette phase que la phase cubique.
- Le coefficient  $C_{11} < C_{33}$  implique que la force de liaison le long de la direction  $[100]$  et  $[010]$  est plus faible que celle de la liaison le long de la direction  $[001]$ .
- le coefficient  $C_{44} < C_{66}$  indique que le cisaillement le long du plan  $(010)$  est plus facile par rapport au cisaillement le long des plans  $(001)$ .
- Le coefficient  $C_{11}$  diminue en fonction de la concentration  $x$  dans la phase cubique (figure IV-11) alors que dans la phase tétraogonale (figure IV-12) le coefficient  $C_{11}$  augmente avec la concentration.
- Le coefficient  $C_{44}$  est relativement constant dans les deux phases cubiques et tétraogonales, ce qui indique que le cisaillement le long des plans  $(100)$  est le plus facile et ne dépend pas de la phase (figure IV-11 et IV-12).

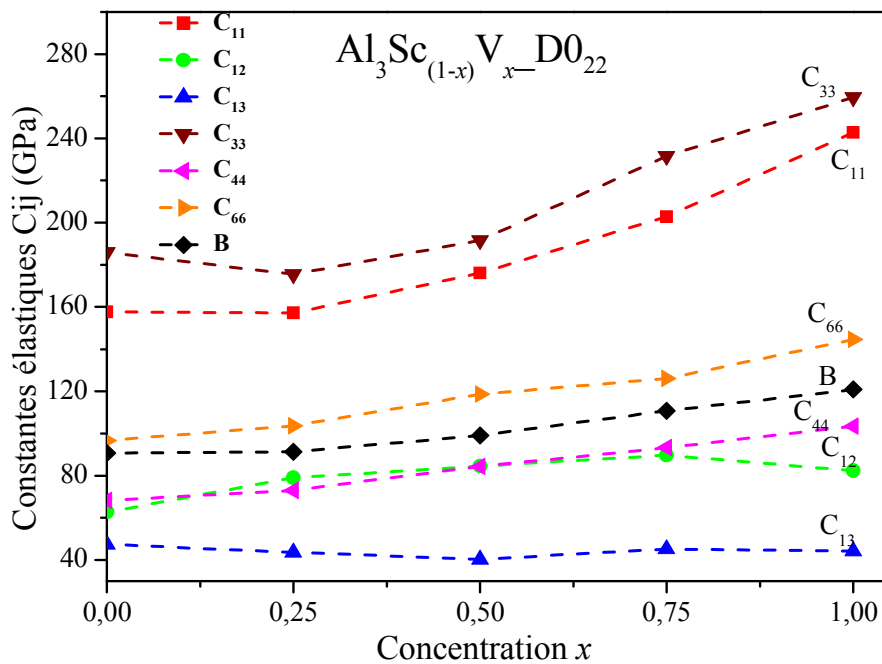


Figure IV-12 : Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité  $B$  (GPa) en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  dans la structure cubique  $D0_{22}$ .

Tableau IV-8: Les constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa), pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  en fonction de la concentration  $x$ , dans les structures cubique  $L1_2$  et tétragonale  $D0_{22}$  à pression nulle.

$\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	Réf
<i>Structure <math>L1_2</math></i>							
$x = 0.00$	184.25	39.74	/	/	71.87	/	*
	184.41	40.02			74.65		[47]
	181.50	37.80			71.00		[48]
	180.97	39.42			70.60		[14]
	185.00	39.40			74.00		[49]
	183.00	46.00			68.00		[10]
$x = 0.25$	178.99	51.90	/	/	67.18	/	*
$x = 0.50$	178.01	60.21	/	/	72.66	/	*
$x = 0.75$	177.13	75.63	/	/	76.81	/	*
$x = 1.00$	177.02	87.19	/	/	90.50	/	*
	178.00	88.00	/	/	87.00	/	[54]
	175.42	91.17			89.90		[55]
<i>Structure <math>D0_{22}</math></i>							
$x = 0.00$	157.65	62.78	47.32	185.96	68.19	96.62	*
$x = 0.25$	157.15	78.99	43.66	175.45	73.02	103.60	*
$x = 0.50$	176.20	84.56	40.24	191.66	84.27	118.59	*
$x = 0.75$	202.81	89.74	45.22	231.66	93.25	125.99	*
$x = 1.00$	242.83	82.22	44.58	259.32	103.48	144.48	*
	178.00	88.00	49.00	216.00	94.00	122.00	[54]
	220.87	92.69	45.26	256.95	98.57	130.25	[55]

\*Nos calculs.

Le tableau IV-9 regroupe les différents paramètres mécaniques tels que le module de compressibilité ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de poisson ( $\nu$ ), le rapport de Pugh ( $B/G$ ), le facteur d'anisotropie ( $A$ ) et la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans les structures  $L1_2$  et ( $C_{12}-C_{66}$ ), ( $C_{13}-C_{44}$ ) dans la structure  $D0_{22}$ .

Nous voyons clairement que  $B_0$  et  $B_H$  sont en bon accord pour la plus part des composés avec une incertitude maximale de 3%, sauf pour les composés  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  dans les structures  $D0_{22}$  qui sont varié entre 7% et 5% respectivement.

Nous notons que le module de compressibilité  $B$  augmente légèrement avec la concentration  $x$ , ce qui implique que l'addition de Vanadium dans le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  donne une meilleure capacité

de résistance au changement de volume, ainsi qu'une résistance améliorée à la déformation plastique pour les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .

Comme mentionné précédemment et selon le critère de *Pugh* [50], un matériau est fragile si le rapport  $B/G$  est inférieur ou égale à 1.75. Notre investigation montre que :

- les valeurs de  $B/G$  se trouvent aussi bien dans la zone de la fragilité que de la ductilité.
- Pour la structure  $L1_2$ , l'addition de Vanadium dans le composé  $Al_3Sc$  améliore leur ductilité vers des valeurs proche de la limite ductile/fragile. Tandis que, pour la structure  $D0_{22}$ , l'addition du Vanadium dans le même composé a un effet inverse, c'est-à-dire le rapport  $B/G$  s'éloigne de la limite ductile/fragile.

Cette observation peut être confirmée par les valeurs du *coefficient de Poisson*,

- Pour la structure  $L1_2$ , le *coefficient de poisson* augmente de 0,178 à 0,255 en fonction de l'augmentation de la concentration  $x$  de Vanadium, ce qui indique qu'il y a une amélioration de la ductilité.
- Pour la structure  $D0_{22}$ , le *coefficient de poisson* diminue avec l'augmentation de  $x$ , ce qui rend les composés de plus en plus fragiles. Les valeurs de  $B/G$  diminuent de 0,200 à 0,158.

La *pression de Cauchy* est déterminée selon la structure cristalline des composés. Pour la structure cubique  $L1_2$  la *pression de Cauchy* est calculée à partir des constantes élastiques ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ), tandis que, pour la phase tetragonale  $D0_{22}$  la *pression de Cauchy* est déterminée par les constantes élastiques ( $C_{12}$ - $C_{66}$ ) et ( $C_{13}$ - $C_{44}$ ).

Nos résultats (tableau IV-9) montrent que l'intermétallique  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  dont la structure  $D0_{22}$  est légèrement plus dure que celle la phase  $L1_2$ , avec un module de compressibilité ( $B$ ), un module de cisaillement ( $G$ ) et un module de Young ( $E$ ) plus grands.

Le facteur *d'anisotropie*  $A$  pour l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  dans les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$  sont énumérés dans le tableau IV-9 et compris entre 0,99 et 2,01 pour la phase  $L1_2$  et entre 1,44 et 1,29 pour la phase  $D0_{22}$ , ce qui indique que l'élasticité dans ce cas est anisotrope, sauf pour les faibles concentrations dans la structure  $L1_2$  ( $x = 0$  et 0.25).

Tableau IV-9 : Module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de poisson ( $\nu$ ), rapport de Pugh (B/G), facteur anisotropique (A) et la pression de Cauchy ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ), ( $C_{12}$ - $C_{66}$ ), ( $C_{13}$ - $C_{44}$ ) en GPa pour l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  dans les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$  respectivement.

$Al_3Sc_{(1-x)}V_x$	$B_H$	$B_0$	$G_H$	$E$	$\nu$	B/G	A	$C_{12}$ - $C_{44}$	$C_{12}$ - $C_{66}$	$C_{13}$ - $C_{44}$	Réf
<i>Structure <math>L1_2</math></i>											
$x = 0.00$	87.91	85.107	72.02	169.72	0.178	1.22	0.99	-32.13	/	/	*
	88.27		73.63	172.82	0.174	1.19	-				[47]
	-		-	-	-	-	-				[48]
	86.60		70.67	-	0.179	1.23	1.00				[14]
	87.90		73.5	-	0.173	1.20	1.02				[49]
	91.70		71.70	-	0.201	1.28	0.99				[10]
$x = 0.25$	92.26	93.33	64.44	159.71	0.216	1.43	1.11	-15.28	/	/	*
$x = 0.50$	99.19	100.56	66.61	163.66	0.225	1.49	1.24	-12.45	/	/	*
$x = 0.75$	109.81	107.97	63.99	162.48	0.252	1.68	1.58	-1.18	/	/	*
$x = 1.00$	117.16	116.120	68.34	171.66	0.255	1.71	2.01	-3.31	/	/	*
	117.45	117.25	66.32		0.265	1.80	2.13				[14]
<i>Structure <math>D0_{22}</math></i>											
$x = 0.00$	90.63	83.96	67.80	162.81	0.200	1.33	1.44	/	-33.84	-20.87	*
$x = 0.25$	91.30	90.627	68.13	163.67	0.201	1.34	1.87	/	-24.61	-29.36	*
$x = 0.50$	98.97	104.052	78.97	186.31	0.179	1.25	1.84	/	-34.03	-44.03	*
$x = 0.75$	110.80	114.509	89.95	212.38	0.180	1.23	1.65	/	-36.25	-48.03	*
$x = 1.00$	120.78	121.860	106.64	248.18	0.158	1.13	1.29	/	-62.26	-58.9	*

\*Nos calculs

## IV-7. Propriétés électroniques

### IV-7-1. Densité d'état (DOS)

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Elle permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Les densités d'état totales (TDOS) et les densités d'état partielles (PDOS) sont calculées en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA).

Les densités d'états des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques à l'état d'équilibre plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto-cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. La densité d'état est calculée par la méthode du tétraèdre standard [56, 57] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

Dans le tableau IV-10, nous rapportons les différentes valeurs des points spéciaux utilisés ainsi que les grilles de  $k$ -points dans la zone irréductible de Brillouin pour les alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ) dans les deux structures cristallines  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$ .

Tableau IV-10 : Valeurs des points spéciaux avec les grilles de  $k$ -points utilisé dans le cas de notre alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans les structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$ .

Composé	Structure $\text{L1}_2$		Structure $\text{D0}_{22}$	
	Points spéciaux	Grille $k$ -points	Points spéciaux	Grille $k$ -points
$\text{Al}_3\text{Sc}$ $\text{Al}_3\text{Ti}$ $\text{Al}_3\text{V}$	120	15x15x15	288	15x15x15
$\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$ $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{V}_{0.25}$	364	12x12x24	546	24x12x11
$\text{Al}_3\text{Sc}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}$ $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.50}\text{V}_{0.50}$	275	19x19x9	275	19x19x8
$\text{Al}_3\text{Sc}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}$ $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.25}\text{V}_{0.75}$	364	12x12x24	546	24x12x11

### IV-7-1-1. l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$

Les résultats de la TDOS du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$  sont illustrés dans la Figure IV-13 (a, b) respectivement. L'énergie zéro correspond au niveau de Fermi ( $E_F$ ).

- De manière générale, l'allure des courbes représentant la TDOS montre qu'il n'y a pas de gap énergétique proche du niveau de Fermi pour les alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ , ce qui indique que ces alliages présentent un caractère métallique. La figure IV-13 (a, b) montre également une ressemblance globale significative du DOS entre les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .
- La caractéristique la plus remarquable est la formation d'une grande vallée de la DOS près du niveau de Fermi, ce minimum de DOS est appelé le pseudo-gap. On voit clairement que les minimums de DOS (pseudo-gap) sont présents dans les alliages ternaires ainsi que dans les composés binaires. De nombreuses études théoriques suggèrent qu'un pseudo-gap se produit dans la DOS des composés trialuminures binaires [24, 7, 58] et qu'il apparaît également dans la DOS des trialuminures ternaires [11, 49, 59].
- Dans le cas de  $L1_2$ , le pseudo-gap se situe au dessous du niveau de Fermi, c'est-à-dire qu'il sépare les états liants des états anti-liants. Cependant, dans le cas de  $D0_{22}$ , le pseudo-gap est présent au-dessus du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans la région anti-liante.
- L'examen de la DOS des alliages ayant la structure  $L1_2$  montrent que, pour le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , le niveau de Fermi se situe très proche du pseudo-gap et en augmentant la concentration de Ti, le pseudo-gap s'éloigne, ce qui conduit à l'augmentation de la DOS du niveau de Fermi ( $N(E_F)$ ). Par conséquent, l'ordre des liaisons covalentes diminue, ce qu'est en bon accord avec la variation de la pression de Cauchy décrite ci-dessous. La plus faible liaison covalente facilite le mouvement des dislocations [49], ce qui améliore la ductilité du matériau. Selon l'étude de Fu [60], les fortes liaisons directionnelles des composés trialuminures peuvent empêcher le déplacement de dislocations afin de prendre en charge les contraintes et ainsi rendre le matériau fragile. Alors que dans la structure  $D0_{22}$ , la DOS au niveau de Fermi  $N(E_F)$  diminue avec l'augmentation de  $x$  (tableau IV-11).
- On voit bien que la largeur du pseudo-gap dans la structure  $L1_2$  est supérieure à celui dans la structure  $D0_{22}$ .

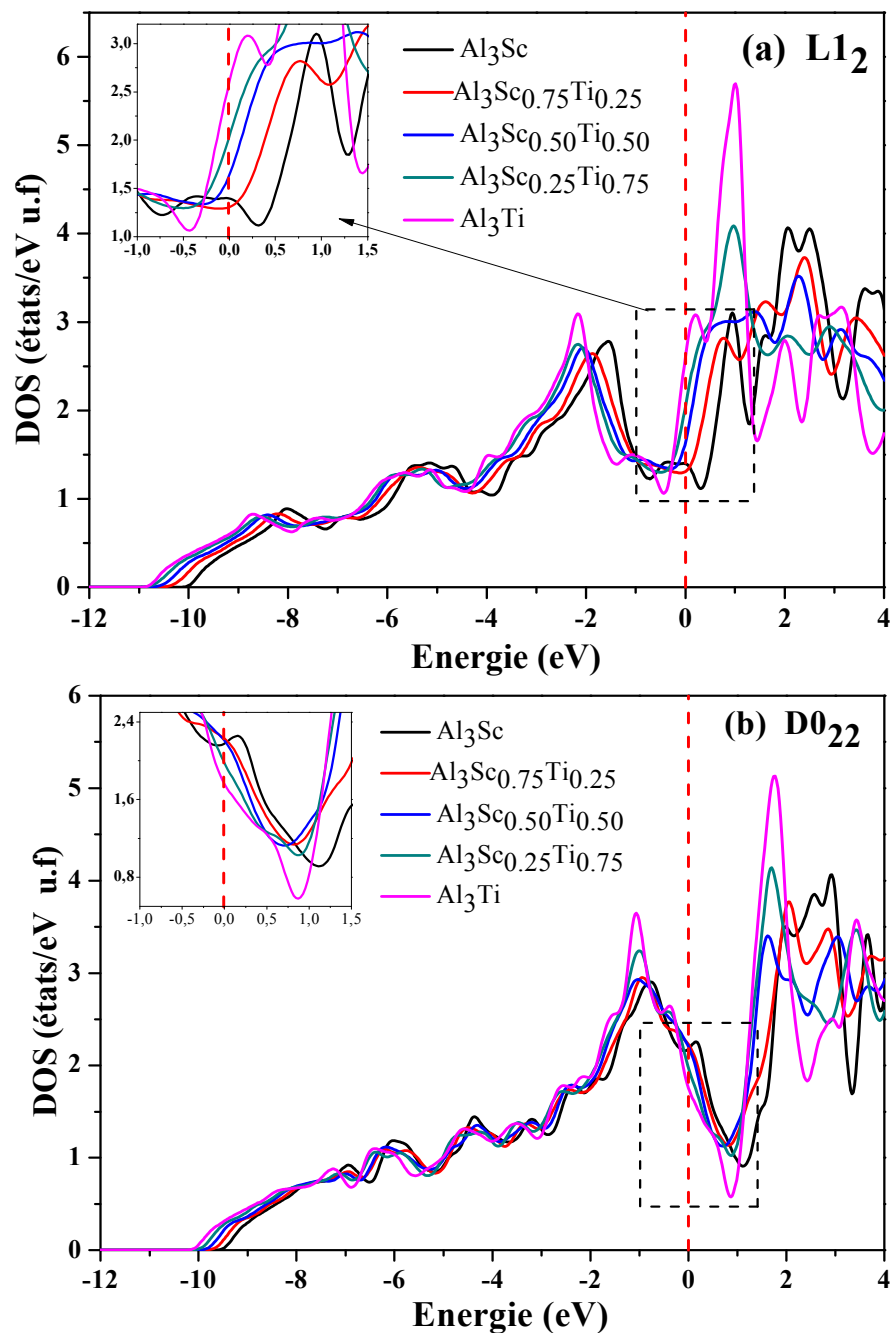


Figure IV-13 : Densités d'états totales (TDOS) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ , avec ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ ) dans les deux structures cristallines (a):  $\text{L1}_2$  et (b):  $\text{D0}_{22}$ .

➤ La Figure IV-14 (c, d) montre la densité d'états partielle du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$  dans les structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$ . On observe que: à faible énergies, la DOS est due principalement aux états localisés  $s$  de l'Aluminium. Autour de l'énergie de Fermi, les états de  $\text{Sc}(d)$ ,  $\text{Ti}(d)$  et  $\text{Al}(p)$  sont dominants, ce qui conduit à une forte hybridation entre les états  $d$  du métal de transition ( $\text{Sc}$  et  $\text{Ti}$ ) et les états  $\text{Al}(s, p)$ . Cette hybridation conduit à la formation du pseudo-

gap au voisinage du niveau de Fermi c.-à-d. le mélange des fonctions d'ondes des électrons, qui sont dans le même intervalle d'énergie, travaille pour transférer les électrons à une gamme d'énergie plus faible. La présence d'un pseudo-gap dans les courbes de la DOS, des composés intermétalliques, reflète la formation des liaisons covalentes.

- Dans le tableau IV-11, nous rapportons les valeurs de la DOS au niveau de Fermi  $N(E_F)$  dans les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$ , de la DOS au pseudo-gap  $N(E_{\min})$ , du nombre d'électrons de liaison par atome ( $n_b$ ) et le coefficient de la chaleur spécifique électronique ( $\gamma_{\text{éle}}$ ) pour les alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ .
- D'après l'étude de Xu [61, 62], le calcul de  $N(E_F)$  pour différentes structures cristallines, du même composé, montre que la valeur la plus faible de  $N(E_F)$  correspond à la phase la plus stable. Donc on remarque que, pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ , pour  $x = 0, 0.25$  et  $0.50$ , la structure la plus stable est la structure  $L1_2$ ; elle possède les faibles valeurs de  $N(E_F)$ . Ce résultat coïncide avec les calculs de l'énergie totale. Tandis que pour  $x = 0.75$ , le minimum de  $N(E_F)$  correspond à la structure métastable  $D0_{22}$ , ce qui est en contradiction avec les calculs de l'énergie totale. (Figure IV-3). Ravindran *et al.* [63] ont indiqué, pour  $\text{Zr}_3\text{Al}$ , que les calculs de l'énergie totale montrent que la structure  $L1_2$  est plus stable que la  $D0_{19}$  et que la faible valeur de  $N(E_F)$  correspond à cette dernière. Expérimentalement, la transformation martensitique  $D0_{19} \rightarrow L1_2$  a été observée pour  $\text{Zr}_3\text{Al}$  [64]. Ils ont conclu que lorsque le minimum de  $N(E_F)$  correspond à la phase métastable, le système peut subir une transformation martensitique, ou cette transformation peut être prédite lorsque les énergies totales des phases stable et métastable sont égales à volume étendu (Figure IV-3). C'est le cas de notre composé ( $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}$ ). Nous pouvons donc prévoir pour ce composé une transformation martensitique  $D0_{22} \rightarrow L1_2$ .
- Les valeurs de  $n_b$  (nombre des électrons qui contribuent à la liaison par atome) augmentent systématiquement avec la concentration en Ti dans les deux structures. D'autre part, pour une concentration donnée  $x$ , les valeurs de  $n_b$  sont égales, c'est-à-dire qu'un même nombre d'électrons remplit les états liants pour les deux structures.
- Parmi aussi les grandeurs physiques susceptibles de nous renseigner directement sur le paramètre  $N(E_F)$ , la chaleur spécifique électronique est l'une des plus utilisées. On sait que ce terme  $C_{v(\text{éle})}$  de la chaleur spécifique provient de l'excitation thermique des électrons proches du niveau de Fermi vers les états non occupés, il est proportionnel à  $N(E_F)$

$$C_{v(\text{éle})} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) T = \gamma_{\text{éle}} T \quad (\text{IV-1})$$

$$\gamma_{\text{éle}} = \frac{1}{3} \pi^2 K_B^2 N(E_F) \quad (\text{IV-2})$$

$N(E_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi,  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

La faible valeur du coefficient de chaleur spécifique électronique est une indication sur la stabilité des phases, nous remarquons que, les valeurs de  $\gamma_{\text{éle}}$  des composés  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  ayant la structure  $L1_2$  sont les plus faibles par rapport à la structure  $D0_{22}$  jusqu'à la concentration  $x = 0.75$  où on prévoit un changement de phase.

Tableau IV-11: DOS au niveau de Fermi  $N(E_F)$ , DOS au pseudo-gap  $N(E_{\text{min}})$ , le nombre des électrons qui contribuent à la liaison par atome ( $n_b$ ) et le coefficient de chaleur spécifique électronique ( $\gamma_{\text{éle}}$ ), pour les composés  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .

$\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$	$N(E_f)$ (Etats/eV u.f)	$N(E_{\text{min}})$ (Etats/eV u.f)	$n_b$	$\gamma_{\text{éle}}$ (mJ/mol. K <sup>2</sup> u.f)	Réf
<i>Structure L1<sub>2</sub></i>					
$x = 0.00$	1.42	1.108	2.99	3.296	*
	1.28	-	-	3.013	[7]
$x = 0.25$	1.26	1.281	3.04	3.094	*
$x = 0.50$	1.41	1.328	3.12	3.878	*
$x = 0.75$	2.05	1.286	3.19	4.830	*
$x = 1.00$	2.47	1.053	3.23	6.119	*
<i>Structure D0<sub>22</sub></i>					
$x = 0.00$	2.13	0.901	2.99	5.136	*
	2.36	-	-	5.582	[7]
$x = 0.25$	2.25	1.126	3.05	5.268	*
$x = 0.50$	2.26	1.114	3.12	5.205	*
$x = 0.75$	1.84	1.014	3.18	4.658	*
$x = 1.00$	1.74	0.565	3.23	4.147	*

\*Nos calculs

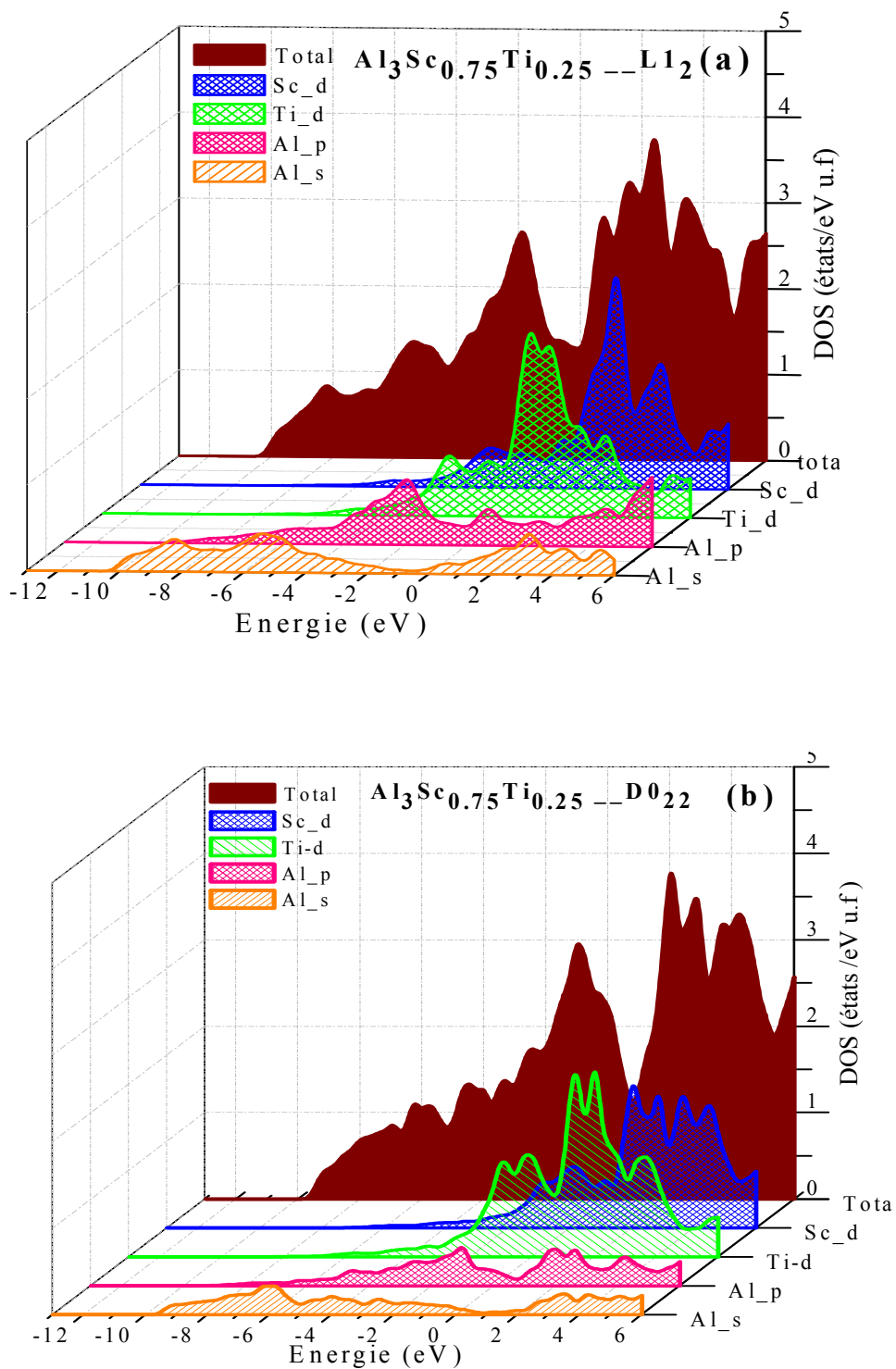


Figure IV-14: Densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$  dans les deux structures (a) :  $L1_2$  et (b) :  $D0_{22}$ .

### IV-7-1-2. Alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$

Les densités d'état électronique DOS de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans les structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$  ont été calculées avec une relaxation complète en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Les résultats de la TDOS des composés  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans les structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$  sont illustrés dans la Figure IV-15 (c, d), respectivement. L'énergie zéro correspond au niveau de Fermi ( $E_F$ ).

- La continuité des courbes de la DOS sur tout l'intervalle de l'énergie indique que ces alliages présentent un caractère métallique. Les densités d'états, de ces composés dans chaque structure, ont la même allure.
- L'une des caractéristiques les plus importantes de la DOS pour les deux structures est la présence d'un pseudo-gap près du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Le pseudo-gap sépare les états liants et les états anti-liants.
- Dans la structure  $\text{L1}_2$ , le niveau de Fermi est du côté droit du minimum de la densité d'états (pseudo-gap), tandis que dans la structure  $\text{D0}_{22}$ , il est du côté gauche de ce pseudo-gap.
- Dans le cas de la structure  $\text{L1}_2$ , on remarque que lorsque la concentration  $x$  de l'élément ajouté augmente, le pseudo-gap se déplace légèrement vers les valeurs les plus négatives par rapport au niveau de Fermi, ce qui implique une augmentation de la DOS à ce niveau et rend la liaison covalente plus faible. Ce résultat montre que l'ajout du Vanadium au composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  augmente la ductilité de ce composé.
- En examinant les résultats de la densité d'état au niveau de Fermi  $N(E_F)$ , nous concluons que pour les faibles concentrations  $x$  ( $x = 0$  et  $0.25$ ), la structure  $\text{L1}_2$  présente les faibles valeurs de  $N(E_F)$ , ce qui rend cette phase plus stable. Pour  $x = 0.5, 0.75$ , et  $1$ , les valeurs de  $N(E_F)$  pour la structure  $\text{D0}_{22}$  sont les plus faibles et par conséquent, cette phase est la plus stable, ce qui confirme les résultats de calcul des enthalpies de formation.
- Les densités d'état totales ainsi que les densités d'états partielles  $\text{Sc}(d)$ ,  $\text{V}(d)$  et  $\text{Al}(s, p)$ , pour le composé ( $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{V}_{0.25}$ ), ont été calculées et illustrées dans la figure IV-16 (c, d). On observe qu'à faible énergie, les états  $\text{Al}(s)$  sont dominants, tandis qu'au voisinage du niveau de Fermi ce sont les états  $\text{Al}(p)$ ,  $\text{Sc}(d)$  et  $\text{V}(d)$ . Donc, le pseudo-gap est le résultat d'une forte hybridation de ces orbitales.
- D'après le tableau IV-12, nous constatons que les valeurs de la DOS au niveau de Fermi  $N(E_F)$  augmente avec  $x$  pour la structure  $\text{L1}_2$  et diminue pour la  $\text{D0}_{22}$ . Les valeurs de  $n_b$  augmentent avec la concentration et pour chaque  $x$  elles sont égales, c'est-à-dire que le même nombre

d'électrons remplit les états liants pour les deux structures. Nous notons que  $\gamma_{\text{éle}}$  augmente avec la concentration  $x$ .

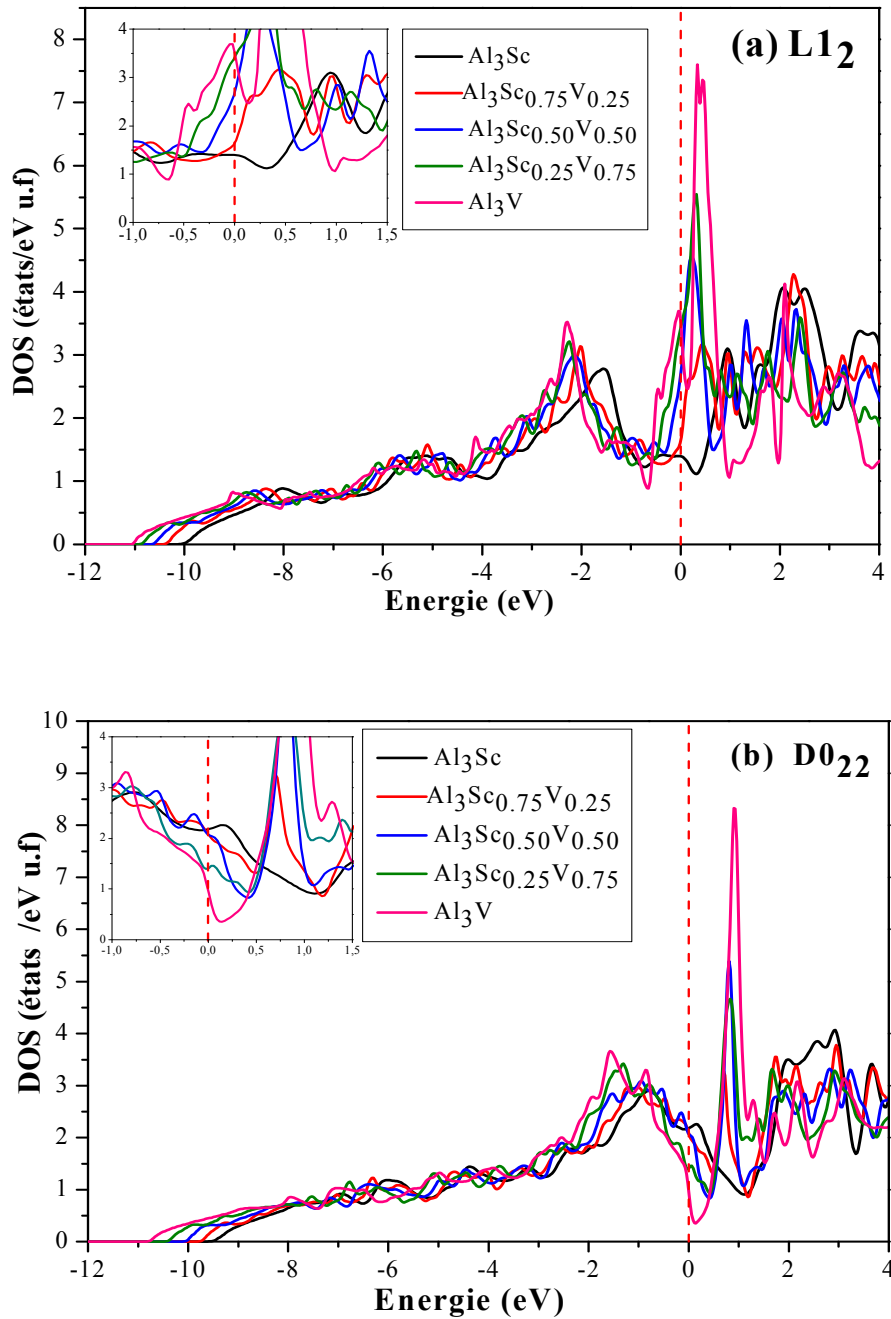


Figure IV-15: Densités d'états totales (TDOS) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ , avec ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ ) dans les deux structures cristallines (a) :  $L1_2$  et (b) :  $D0_{22}$ .

Tableau IV-12 : DOS au niveau de Fermi  $N(E_F)$ , DOS au pseudo-gap  $N(E_{min})$ , le nombre des électrons qui contribuent à la liaison par atome ( $n_b$ ) et le coefficient de chaleur spécifique électronique ( $\gamma_{ele}$ ), pour les composés  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  dans les structures  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .

$Al_3Sc_{(1-x)}V_x$	$N(E_F)$ (Etats/eV u.f)	$N(E_{min})$ (Etats/eV u.f)	$n_b$	$\gamma_{ele}$ (mJ/mol. K <sup>2</sup> u.f)	Réf
<i>Structure <math>L1_2</math></i>					
$x = 0.00$	1.420	1.108	2.99	3.296	*
	1.280			3.013	[7]
$x = 0.25$	1.621	1.266	3.12	3.827	*
$x = 0.50$	2.680	1.355	3.25	6.327	*
$x = 0.75$	3.430	1.252	3.37	8.097	*
$x = 1.00$	3.500	0.887	3.48	8.265	
<i>Structure <math>D0_{22}</math></i>					
$x = 0.00$	2.130	0.901	2.99	5.136	*
	2.360	-	-	5.582	[7]
$x = 0.25$	2.080	0.859	3.12	4.913	*
$x = 0.50$	2.074	0.834	3.24	4.896	*
$x = 0.75$	1.412	0.932	3.36	3.329	*
$x = 1.00$	0.977	0.355	3.48	2.306	*

\*Nos calculs

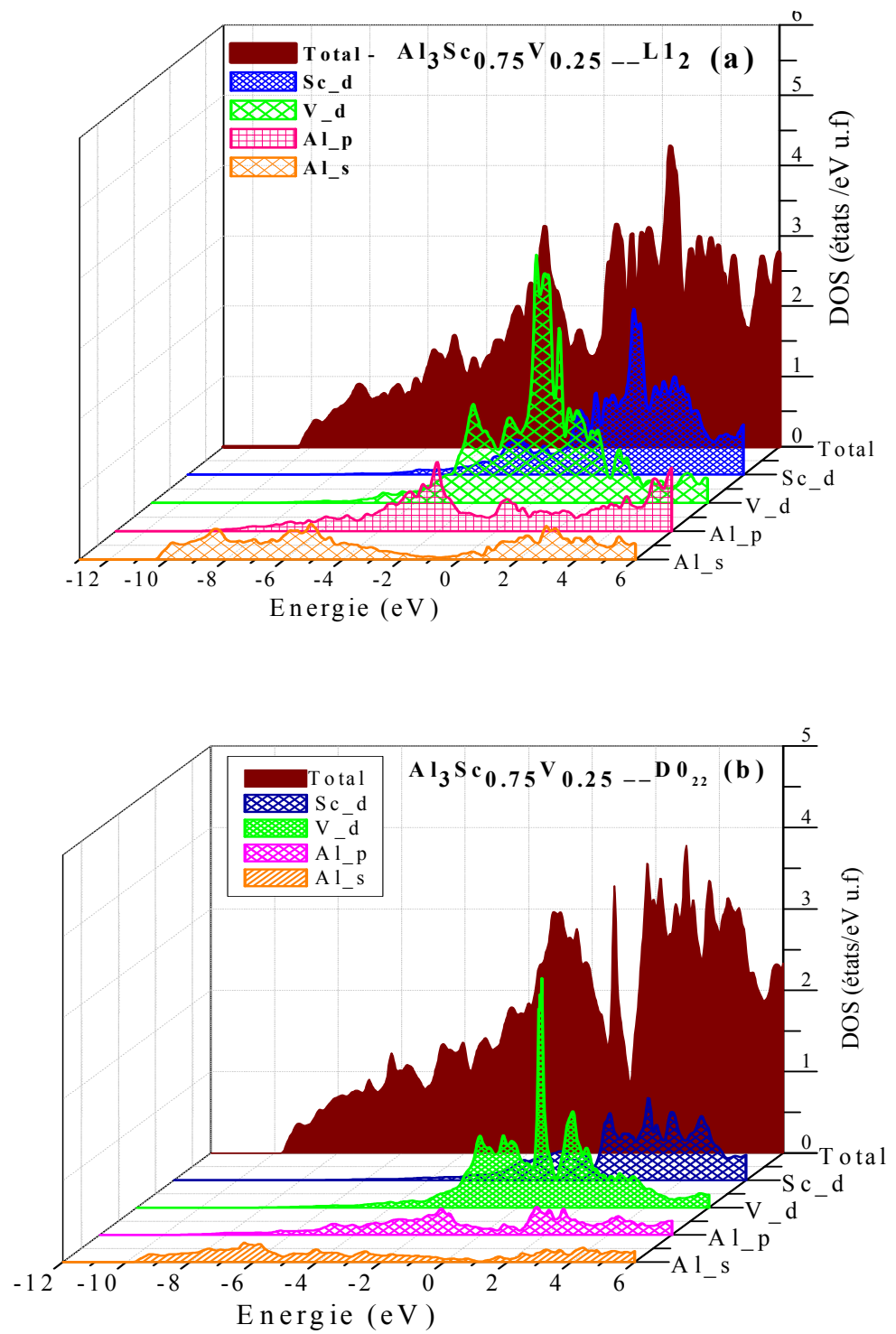


Figure IV-16 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{V}_{0.25}$ , dans les deux structures (a) :  $\text{L1}_2$  et (b) :  $\text{D0}_{22}$ .

## IV-8. Propriétés thermiques et thermodynamiques

### IV-8-1. Propriétés thermiques

Parmi les domaines d'applications des composés à base de trialuminures, on trouve le domaine de l'automobile, de l'aérospatial et de l'aéronautique ...etc., où ces alliages sont soumis à des conditions de fonctionnement à des températures et des pressions élevées. Donc il était nécessaire de déterminer les propriétés thermiques et leurs comportements dans ces conditions. Pour ce fait, nous avons utilisé le model quasi harmonique de Debye. Ce modèle est basé sur la minimisation de la fonction non équilibrée de Gibbs  $G^*(V, P, T)$  qui donne l'effet de la pression ( $P$ ) et de la température ( $T$ ) sur le volume de la cellule unitaire, le module de compressibilité ( $B$ ), les capacités calorifiques ( $C_V$  et  $C_p$ ), le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), la température de Debye  $\theta_D$  ... etc.

#### IV-8-1-1. Model quasi harmonique

Dans cette partie, nous avons utilisé le model quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code de GIBBS [65] pour prédire les propriétés thermiques des composés étudiés.

La fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(V; P, T)$  est décrite sous la forme suivante:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta, T). \quad (IV.1)$$

Où,  $E(V)$  représente l'énergie totale de la maille élémentaire,  $P$  la pression hydrostatique,  $A_{vib}(\theta, T)$  l'énergie libre de Helmholtz de vibration de réseau et est donnée par :

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (IV.2)$$

où  $D(\theta/T)$  est l'intégrale de Debye,  $n$  le nombre d'atomes par unité de formule et  $\theta$  est exprimé par

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} \left( 6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right)^{\frac{1}{3}} f(v) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (IV.3)$$

Avec  $M$  la masse moléculaire par unité de formule (maille unitaire),  $B_s$  le module de compression adiabatique estimé en terme de compressibilité statique en utilisant la relation suivante :

$$B_s = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (IV.4)$$

Dans le modèle de Debye,  $B_s$  est égal au module de compressibilités isotherme  $B_T$

Dans la relation (IV.3)  $f(v)$  est défini comme suit

$$f(v) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21+v}{31-v} \right)^{3/2} + \left( \frac{11+v}{31-v} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (IV.5)$$

Où  $\nu$  est le coefficient de Poisson. Ainsi, la fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(V; P, T)$  en fonction de  $(V; P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume comme suit:

$$\left(\frac{dG^*(V;P,T)}{dV}\right)_{P,T} = 0 \quad (\text{IV.6})$$

Le coefficient de Poisson est pris égal à 0.25 correspondant à la valeur par défaut dans *GIBBS*.

Pour obtenir l'équation thermique des états, nous devons résoudre l'équation (IV.6). Après avoir obtenu l'état d'équilibre d'un  $V(P, T)$  donné, on peut évaluer le module de compressibilité isotherme et d'autres propriétés thermiques, telles que la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , la capacité calorifique à pression constante  $C_P$ , l'énergie interne vibrationnelle et la dilatation thermique en utilisant les relations données ci-dessous :

$$C_V = 3nk_B \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta}{T(e^{\theta/T} - 1)} \right] \quad (\text{IV.7})$$

$$C_P = 3nk_B \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta}{T(e^{\theta/T} - 1)} \right] (1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{IV.8})$$

Où  $\alpha$  et  $\gamma$  sont le coefficient de dilatation thermique et le paramètre de Grüneisen respectivement et sont exprimés par :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{BV} \quad (\text{IV.9})$$

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.10})$$

La seule dépendance explicite de ce paramètre est en  $V$ . Cependant, étant donné que la dérivée doit être évaluée au volume d'équilibre à chaque  $T$  et  $P$ , il a une dépendance implicite à l'égard de ces deux paramètres. Bien que l'équation (IV.11) puisse être employée directement pour obtenir  $\gamma$ , il est plus précis pour déduire l'équation de Mie-Grüneisen.

$$P - P_{statique} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (\text{IV.11})$$

Le second membre de cette équation représente la contribution thermique à la pression.

Nous notons que les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de températures allant de 0 à 1200 °K et l'effet de pression est examiné dans l'intervalle de 0 à 40 GPa.

### IV-8-1-2. Propriétés thermiques de l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$

#### IV-8-1-2-1. Capacité calorifique $C_V$

La capacité calorifique d'un solide est donnée par une relation déduite des mouvements vibratoires du réseau cristallin. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications.

La capacité calorifique à volume constant  $C_V$  en fonction de la température et la pression à différentes concentrations  $x$  de l'élément ajouté est illustrée par les figures (IV-17) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans la structure  $\text{L1}_2$ . On voit clairement qu'à basse température la capacité thermique  $C_V$  est fonction de  $T^3$ , selon la relation simplifiée de Debye :

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = aT^3 \quad (\text{IV-12})$$

Avec  $N = nN_A$ , où  $n$  est le nombre d'atomes dans la formule chimique,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Ceci est dû aux approximations anharmoniques, puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit [66] comme prévu par la théorie. A des températures élevées, les atomes d'un solide se comportent comme ceux d'un gaz monoatomique porté à la température  $T$ . sous l'effet de l'agitation thermique, ces atomes acquièrent une énergie de vibration de  $3RT$  par mole (où  $R$  est la constante molaire des gaz parfaits). La moitié de cette énergie ( $3/2RT$ ) est l'énergie cinétique des atomes et l'autre moitié est leur énergie potentielle (l'application du théorème d'équipartition de l'énergie). Par conséquent, selon cette approximation,  $C_V$  est près de la limite de Dulong-Petit ( $C_V(t) \approx 3R$  pour le solide monoatomique), ce comportement est commun à tous les solides à haute température. D'autre part, on observe qu'avec l'augmentation de la concentration  $x$  la variation de  $C_V$  est très faible avec l'augmentation de la pression,  $C_V$  diminue presque linéairement. Les valeurs de la capacités calorimétriques à une pression nulle ( $P = 0$  GPa) et à la température ambiante ( $T = 300$  °K) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans la structure  $\text{L1}_2$  sont rapportés dans le tableau IV-13.

#### IV-8-1-2-2. Coefficient de la dilatation thermique $\alpha$

L'effet le plus direct de l'agitation thermique sur un matériau réside dans la dilatation thermique. La dilatation thermique est due à l'augmentation du volume occupé par les atomes ou les molécules lorsque l'amplitude de leurs vibrations augmente avec la température.

La figures IV-18 (a), montre la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la température à différentes concentration  $x$  de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans la structure  $\text{L1}_2$ . Les courbes montrent que ce coefficient augmente en fonction de  $T^3$  aux basses températures ( $T < 300$  °K). Aux températures supérieures à  $300$  °K, le coefficient de dilatation thermique se rapproche d'une augmentation linéaire et le taux de croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance de  $\alpha$  de la température est très faible pour les hautes températures. On observe que la variation de  $\alpha$  en fonction de  $x$  n'est pas uniforme. D'après la figure VI-18 (b), le

coefficient  $\alpha$  décroît avec la pression. L'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$  possède des valeurs plus élevées de  $\alpha$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$  possède les plus faibles valeurs.

#### IV-8-1-2-3. La température de Debye $\theta_D$ :

La température de Debye est un paramètre fondamental et important et est étroitement lié aux nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre typique de chaque matériau qui correspond qualitativement à la température caractéristique à laquelle les phonons de plus haute énergie commenceront à être excités [67]. Le sens physique de la température de Debye est de séparer les hautes fréquences des basses fréquences. A partir d'une certaine fréquence limite (vers les basses fréquences), commencent à agir les propriétés quantiques. Pour des fréquences supérieures à la fréquence limite, les propriétés physiques s'expliquent par la théorie classique. La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et elle est proportionnelle à la vitesse du son qui augmente avec la dureté du matériau [66].

La Figure IV-19 (a) montre la variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes concentrations  $x$  pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  dans la structure  $L1_2$ . Nous constatons que la température de Debye est approximativement constante à des températures comprises entre 0 et 100 °K, puis elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température. La température de Debye augmente avec la pression, figures IV-19 (b) et sa variation avec  $x$  n'est pas uniforme. Le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$  présente les valeurs les plus basses de la température de Debye. Nous observons également que pour  $x = 0.25$  et  $x = 0$ , les valeurs de  $\theta_D$  à très basses températures sont proches les unes des autres et divergent de plus en plus avec  $T$ . Pour  $x = 0.5$  et  $x = 0.75$ ,  $\theta_D$  se comporte inversement. Il est important de noter que le module de compressibilité exhibe le même comportement que  $\theta_D$  avec la température et la pression. Les valeurs de  $\theta_D$  qui ont été trouvés pour les différentes concentrations  $x$  de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  à  $T = 300 \text{ °K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$  sont rapportées dans le tableau IV-13.

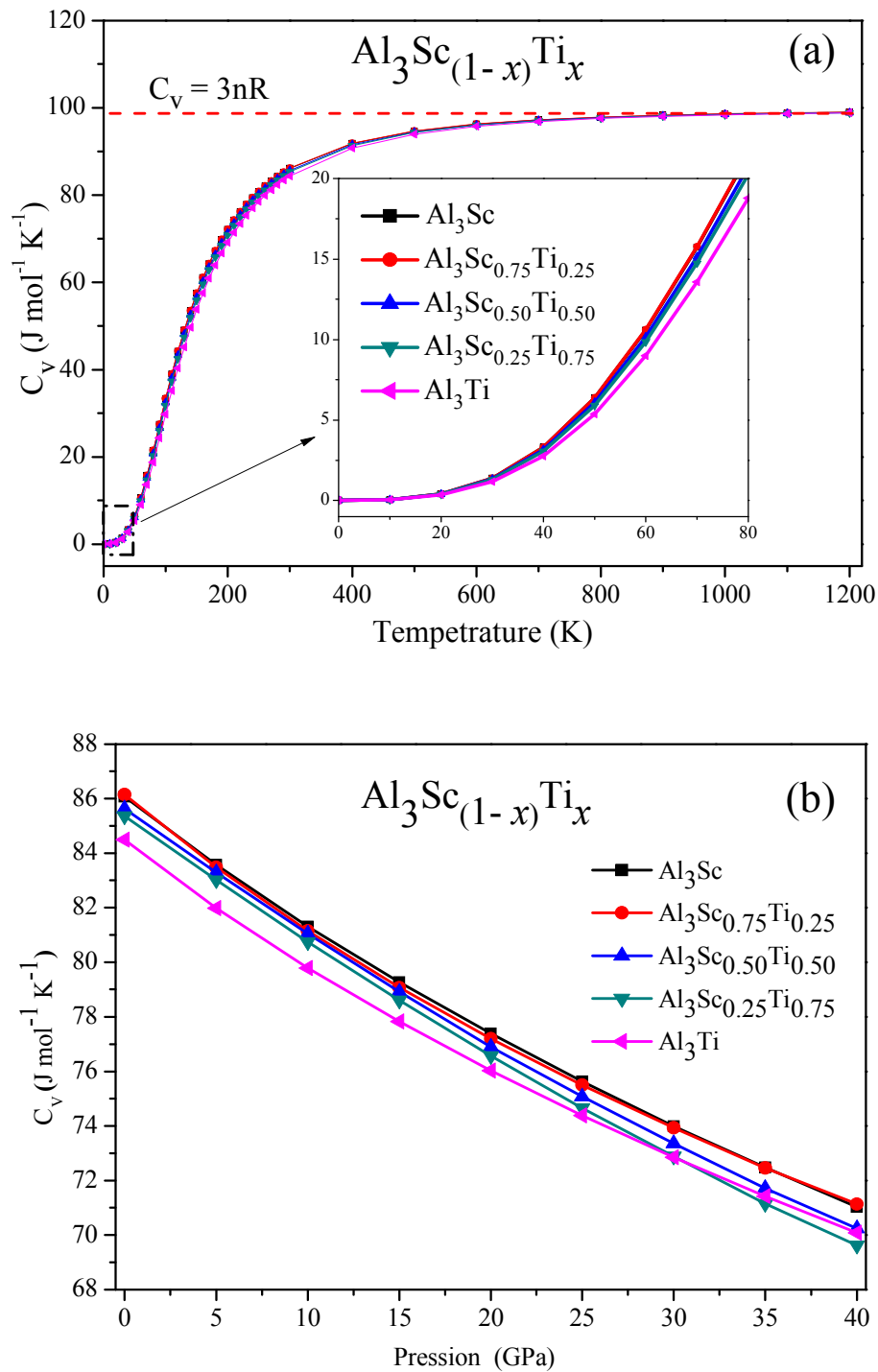


Figure IV-17: Variation de la capacité calorimétrique ( $C_v$ ) de l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$  en fonction de (a) - la Température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.

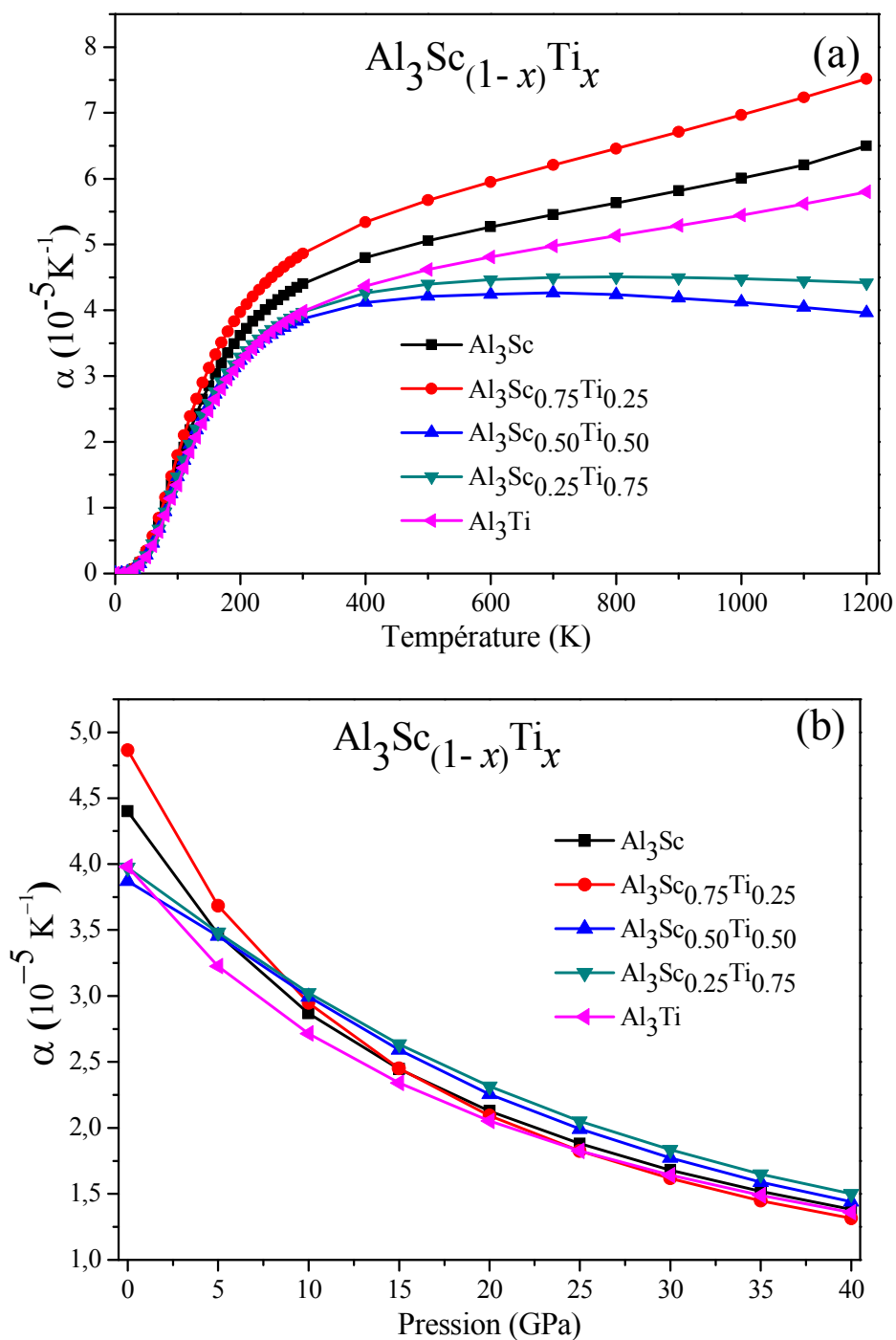


Figure IV-18 : Variation du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  en fonction de (a)- la Température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.

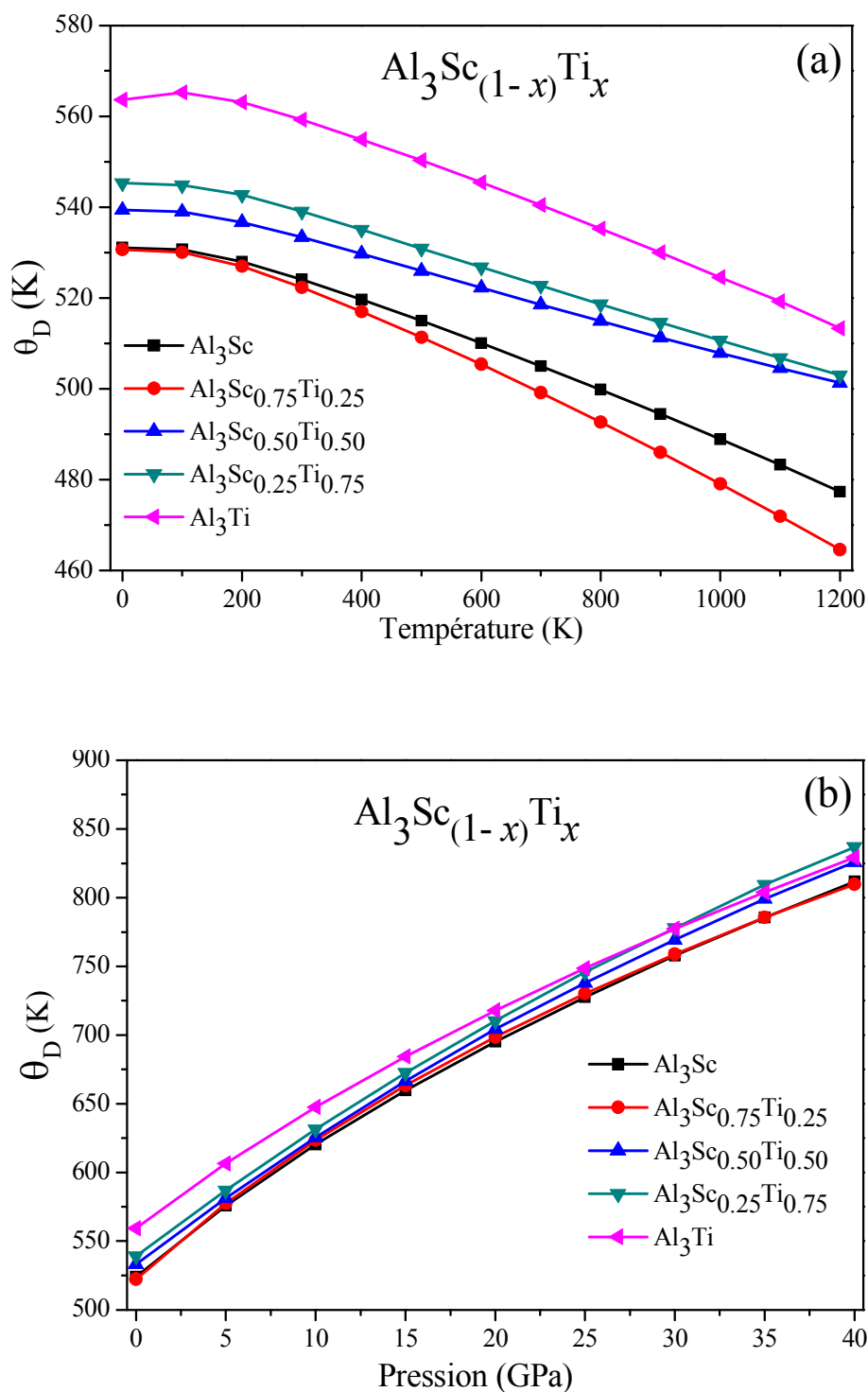


Figure IV-19 : Variation de la Température de Debye  $\theta_D$  de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  en fonction de (a)- la Température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.

Tableau IV-13 : Module de compressibilité isotherme ( $B$ ) et adiabatique ( $B_s$ ) en GPa, la capacité thermique à volume constant ( $C_V$ ) et à pression constante ( $C_P$ ) en  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) en  $10^{-5}/\text{K}$  et la température de Debye ( $\theta_D$ ) en K pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  à 300 °K et 0 GPa.

$\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$	$B_0$	$B$	$B_s$	$C_V$	$C_P$	$\alpha$	$\theta_D$
$x$							
$x = 0.00$	85.10	85.01	87.06	86.06	88.14	4.40	524.05
$x = 0.25$	91.15	85.79	87.25	86.14	88.63	4.86	522.31
$x = 0.50$	95.13	93.73	95.59	85.62	87.32	3.86	533.35
$x = 0.75$	100.43	96.29	98.33	85.35	87.15	3.97	539.05
$x = 1.00$	105.29	102.01	104.27	84.38	86.24	3.98	559.24

### IV-8-1-3. Propriétés thermiques de l'alliage $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$

#### IV-8-1-3-1. Capacité calorifique $C_V$

Les courbes de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  en fonction de la température à différentes concentrations de l'élément ajouté (Vanadium) sont présentées dans la figure (IV-20-(a)) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ . On voit clairement qu'à basse température,  $C_V$  augmente en fonction de  $T^3$ , et à haute température elle se stabilise et devient très proche de la limite de *Dulong-Petit*. Pour une température donnée, la capacité calorifique diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration  $x$  (variations presque négligeables) à basse température. L'effet de la concentration est négligeable à haute température. Les résultats de calcul de la capacité calorimétrique à une pression nulle et à température ambiante pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ , et en fonction de la concentration  $x$ , sont rapportés dans le tableau IV-14. D'autre part, pour chaque valeur de  $x$ ,  $C_V$  diminue avec la pression figure (IV-20-(b)).

#### IV-8-1-3-2. Coefficient de dilatation thermique $\alpha$

Les figures IV-21 (a) et (b), montrent la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  en fonction de la température et de la pression. Les courbes montrent une variation en  $T^3$  à des températures aussi basses que 300 °K. En revanche, à des températures supérieures à 300 °K, la variation se rapproche progressivement d'une augmentation linéaire. Le

coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  décroît avec la pression et avec l'augmentation de la pression; les valeurs de  $\alpha$  sont très proches pour toutes les valeurs de  $x$ .

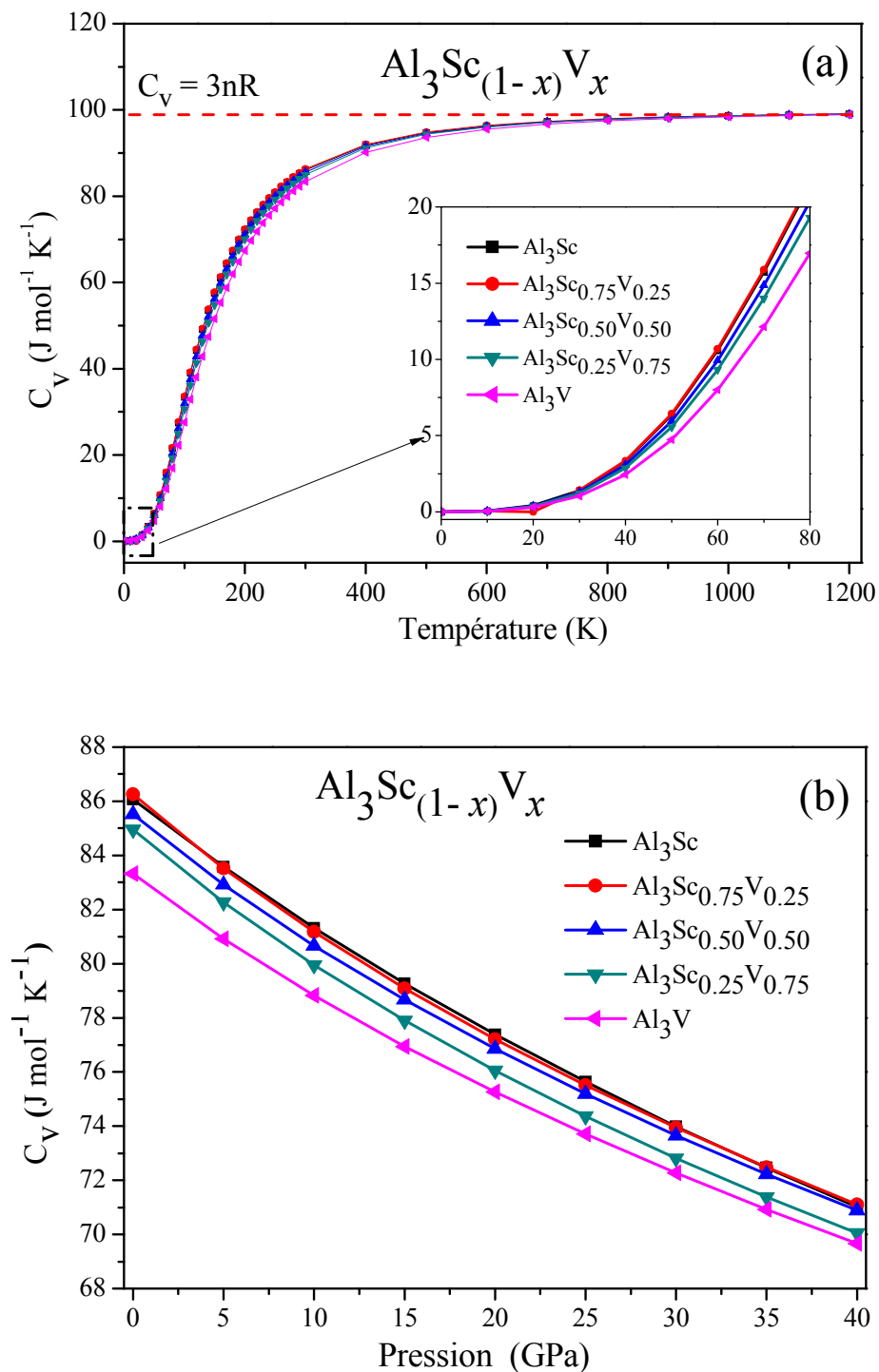


Figure IV-20 : Variation de la capacité calorimétrique ( $C_V$ ) de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ , en fonction de (a) - la température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K

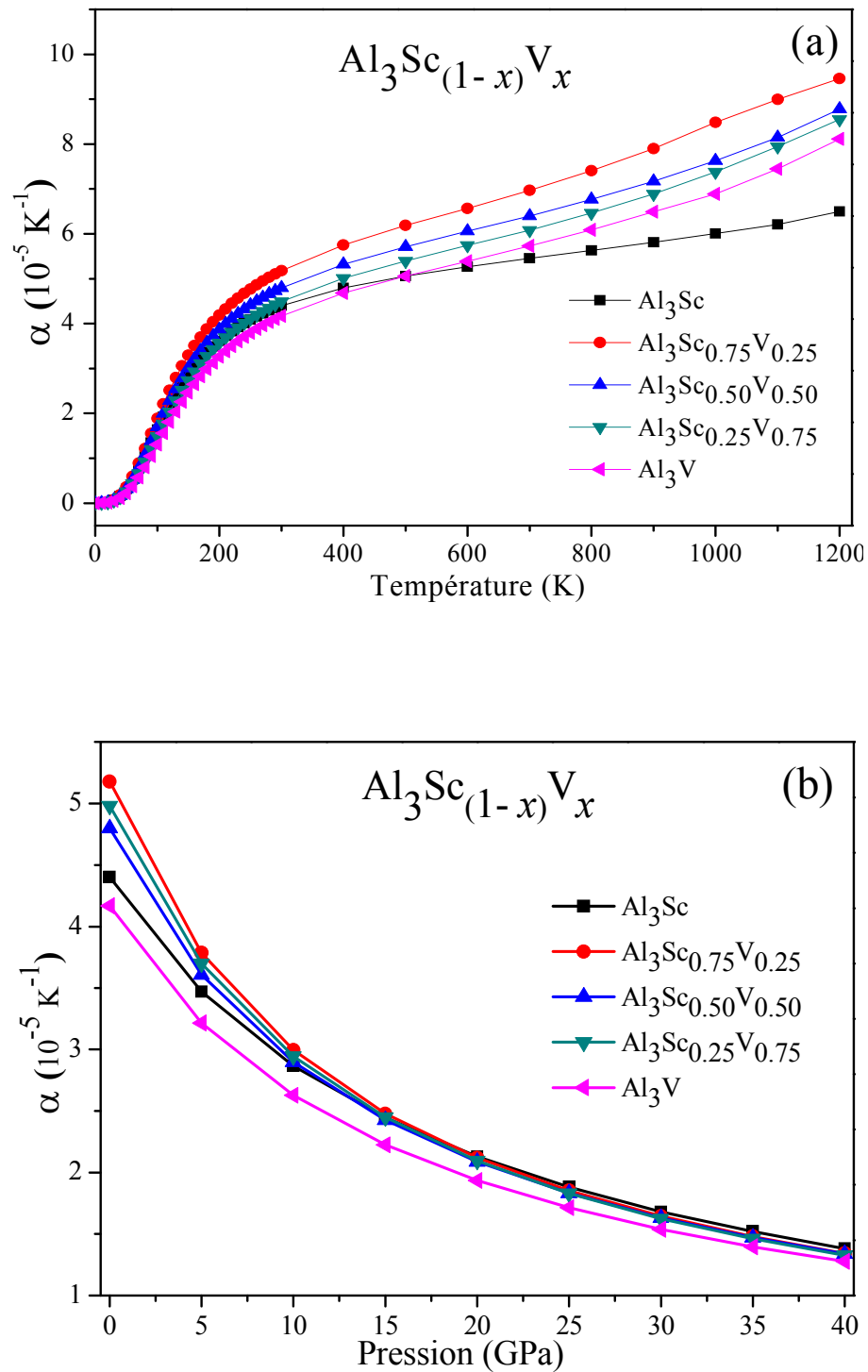


Figure IV-21: Variation du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  en fonction de (a) - la température à 0 GPa et (b) - la pression à 300 °K.

### IV-8-1-3-3. Température de Debye $\theta_D$

Les Figures IV-22 (a) montrent la variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes concentrations  $x$  pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  à pression nulle. Selon les figures obtenues, nous constatons que:

- Dans la l'intervalle 0-100 °K, la température de Debye est presque constante.
- Au-delà de 100 °K, la température de Debye diminue linéairement avec l'augmentation de la température.
- La température de Debye augment également avec la concentration  $x$  de l'élément ajouté, et avec l'augmentation de la température, la valeur du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  devient la plus élevée que celles des composés ternaires.

Les résultats de la température de Debye (à  $T=300^\circ\text{K}$  et  $P=0$  GPa) en fonction de la concentration  $x$  de l'élément ajouté dans les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$  sont rapportées dans le tableau IV-14.

Tableau IV-14 : Module de compressibilité isotherme ( $B$ ) et adiabatique ( $B_s$ ) en GPa, la capacité thermique à volume constante ( $C_V$ ) et à pression constante ( $C_P$ ) en  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) en  $10^{-5}/\text{K}$  et la température de Debye ( $\theta_D$ ) en K pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans les structures cristallines stables à  $300^\circ\text{K}$  et  $0$  GPa.

$\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$	$B_0$	$B$	$B_s$	$C_V$	$C_P$	$\alpha$	$\theta_D$
$x$							
$x = 0.00$	85.10	85.01	87.06	86.06	88.14	4.40	520.07
$x = 0.25$	93.33	83.93	86.62	86.25	89.01	5.18	524.05
$x = 0.50$	104.05	91.37	94.20	85.51	88.12	4.80	535.43
$x = 0.75$	114.50	97.30	100.45	84.95	87.70	4.98	547.29
$x = 1.00$	121.86	112.57	115.42	83.31	85.43	4.16	580.76

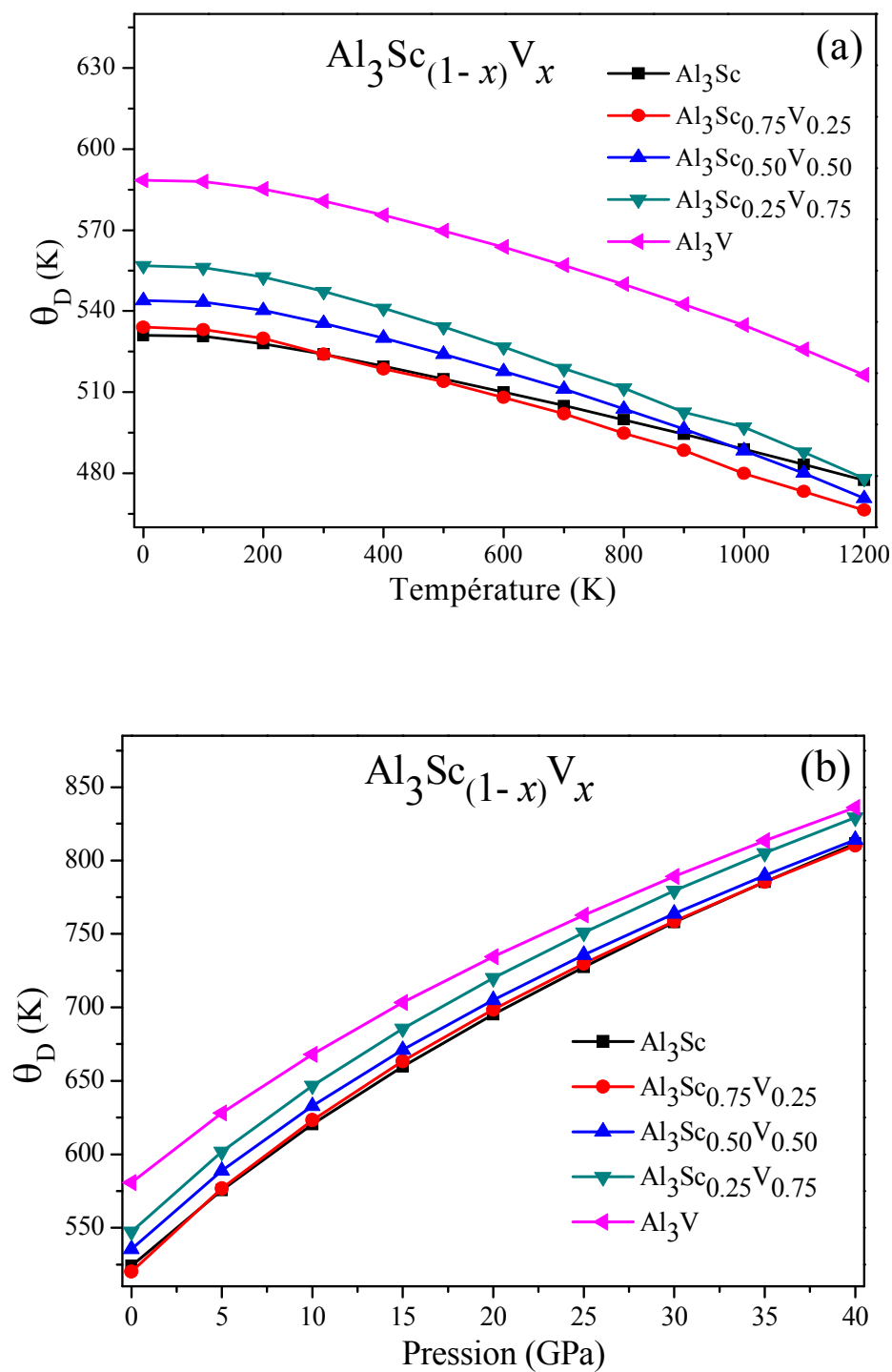


Figure IV-22 : Variation de la température de Debye  $\theta_D$  de l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}$  en fonction de (a) - la température à 0 GPa et (b) - de la pression à 300 °K.

### IV-8-2. Propriétés thermodynamiques

Dans cette partie, nous avons calculé les propriétés thermodynamiques des alliages intermétalliques  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$  ( $M=Ti, V$ ) par une approche théorique. Cela nous a permis d'étudier la stabilité de phase de nos alliages en déterminant le diagramme de phase T-x, ainsi que de connaître la température critique de stabilité  $T_C$  de chaque alliage, afin de prédire la stabilité thermodynamique des solutions solides en fonction de la concentration  $x$  et de la température T de ces alliages.

Ici, l'énergie libre de Gibbs peut être utilisée pour étudier la stabilité de phase des solutions solides. Selon le modèle de solution régulière (Regular Solution Model) [68, 69].

L'énergie libre de Gibbs du mélange  $\Delta G_m$  est décrite par la relation suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (IV-1)$$

Où  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  représentent l'enthalpie et l'entropie de mélange.

L'enthalpie de mélange est définie par la relation en énergie entre celle de l'alliage et celles des constituants pondérées par leur concentration telle que :

$$\Delta H_m = E_{Al_3Sc_{(1-x)}M_x} - (1-x)E_{Al_3Sc} - xE_{Al_3M} \quad (IV-2)$$

Où les trois éléments du côté droit sont les énergies totales des alliages ternaires  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$ , et des composés binaires  $Al_3Sc$  et  $Al_3M$ .

Selon le modèle quasi-chimique [70], l'enthalpie de mélange peut être exprimée comme un polynôme de second ordre.

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (IV-3)$$

Où  $\Omega$  représente le paramètre d'interaction relatif au système étudié. Réécrivons sous une autre forme l'équation précédente :

$$\Omega = \Delta H_m / x(1-x) \quad (IV-4)$$

Pour étudier la dépendance de  $\Omega$  en  $x$ , les valeurs des enthalpies de mélange sont ajustées par le polynôme  $\Delta H_m = B_0 + B_1x - B_2x^2$  et montré sur la figure IV-23, où les lignes en pointillées sont les courbes d'ajustement polynomiales et les points en symboles sont les enthalpies de mélange  $\Delta H_m$  calculées. On trouve que  $B_0$  peut être pris comme nul car il est très petit, et  $B_1$  et  $B_2$  sont presque égaux. Ainsi,  $\Omega$  est considéré comme indépendant de  $x$  et a une valeur égale à  $B_1$ . On peut déduire pour chaque concentration  $x$ , une valeur de  $\Omega$  à partir des valeurs de  $\Delta H_m$  calculées par la DFT. Le paramètre d'interaction  $\Omega$  par la suite peut être obtenu par un ajustement linéaire.

Deux cas peuvent se présenter: le cas où  $\Omega$  est négatif ( $\Omega < 0$ ) qui engendre une énergie libre  $\Delta G_m$  négative sur toute la gamme de concentration à chaque température, et les

intermétalliques pourraient se former à 0 °K. Tandis que l'énergie d'interaction positive ( $\Omega > 0$ ). Implique que les solutions solides ont tendance à se séparer en  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et  $\text{Al}_3\text{TM}$  à 0 °K.

Pour obtenir les valeurs de  $\Omega$  de nos alliages en fonction de  $x$ , nous effectuons un ajustement linéaire. Les meilleures solutions correspondent aux relations suivantes :

- $\Omega = 0.910x + 6.328$  (Kj/mole) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ ;
- $\Omega = 1.002x + 22.91$  (Kj/mole) pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ .

La valeur moyenne de  $\Omega$  sur l'intervalle de concentrations  $0 \leq x \leq 1$  obtenue pour  $x = 0.5$  est de 6.783 Kj/mole pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  et de 23.411 Kj/mole pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ . Ces valeurs moyennes sont utilisées pour le calcul du diagramme de phase des alliages étudiés.

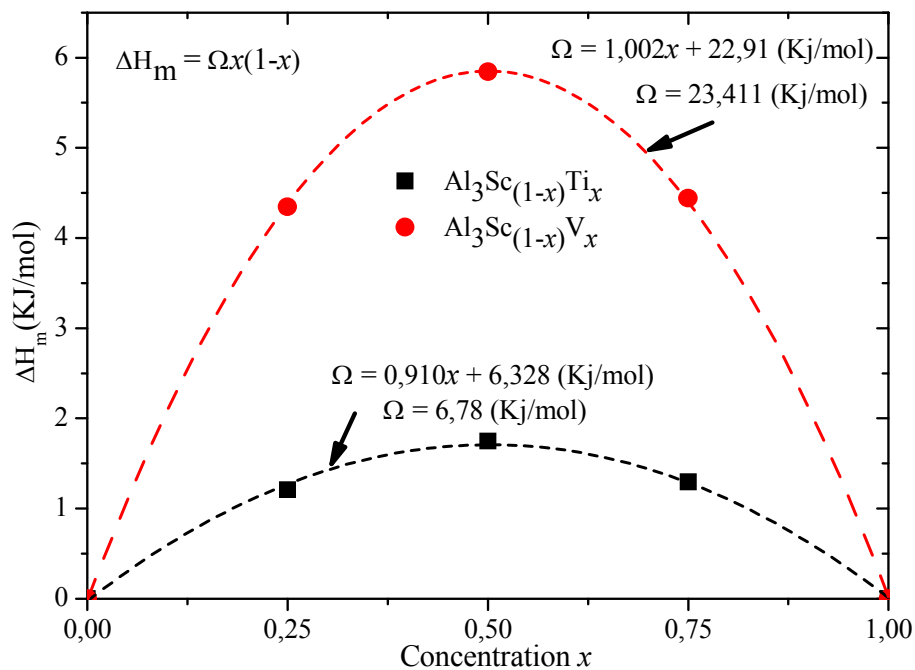


Figure IV-23 : Evolution de l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  calculée en fonction de la teneur en Ti ou en V dans l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$ . (M = Ti, V).

En raison des énergies d'interaction  $\Omega$  positives pour les deux alliages, nous constatons que les alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  (M=Ti, V), ont la tendance à se séparer en  $\text{Al}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_3\text{V}$ , et les solutions solides pourraient être stables à des températures élevées  $T = \Delta H_m / \Delta S_m$  en raison de la contribution de l'entropie de mélange.

L'entropie de mélange est évaluée en fonction de la concentration  $x$  par la relation suivante:

$$\Delta S_m = R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (\text{IV-5})$$

Donc l'énergie libre du mélange en fonction de la concentration  $x$  s'exprime comme suit:

$$\Delta G_m = \Omega x(1 - x) + RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (\text{IV-6})$$

Nous utilisons la relation précédente pour la détermination du diagramme de phase T-x avec les courbes *binodale* (espace d'immiscibilité) et *spinodale* (espace de miscibilité) des alliages étudiés, afin de montrer les régions stable, instable et métastable de chaque alliage.

Les deux courbes sont tracées selon les formules suivantes :

- pour la courbe *binodale*, on utilise la première dérivée de l'énergie de Gibbs par rapport à  $x$   $\partial G_m / \partial x = 0$ , soit :

$$RT[\ln x - \ln(1-x)] + (1-2x)\Omega = 0 \quad (\text{IV-7})$$

- pour la courbe de décomposition *spinodale*, on utilise la seconde dérivée de l'énergie de Gibbs par rapport à  $x$   $\partial^2 G_m / \partial x^2 = 0$ , soit :

$$RT - 2x(1-2x)\Omega = 0. \quad (\text{IV-8})$$

Les figures IV-24 et IV-25 montrent les diagrammes de phase T-x calculés, incluant les courbes *binodale* et *spinodale* des alliages étudiés.

Les deux courbes se rejoignent à  $x = 0.5$  à une température critique  $T_C = \Omega/2R$ , où R est la constante des gaz parfaits, et le gap d'immiscibilité commence à disparaître à cette température.

Selon les courbes obtenues pour les deux alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ , on note que la température critique  $T_C$  correspondante à  $x = 0.50$  sont de l'ordre de 408 °K et 1407.85 °K respectivement.

Dans ce type de courbes, on distingue trois zones principales. Tout d'abord, l'alliage est totalement miscible et homogène s'il reste en dehors de la courbe *binodale* quelles que soient sa composition et ses températures. La seconde zone, si  $x_1 < x < x_3$  et  $x_2 < x < x_4$ , accompagnée de phénomènes de croissance-nucléation, correspond à un équilibre métastable, c'est-à-dire que la concentration des différentes particules est très rapidement établie et que leur taille augmente avec le temps. La troisième zone, si les limites de la courbes *spinodale* sont franchies, lorsque  $x_3 < x < x_4$ , la taille des particules est fixée très rapidement et les concentrations dans les deux phases évoluent. Les valeurs de  $T_C$  sont en bon accord avec les résultats expérimentaux selon lesquels la limite de solubilité pour les éléments Ti et V est jusqu'à 12.5%at. ( $x = 0.50$ ) à 1473 °K [8].

L'absence des résultats expérimentaux d'alliages hypothétiques nous empêche de faire une comparaison ultime de nos valeurs. Cependant, nos résultats peuvent servir de prédiction pour des futures études.

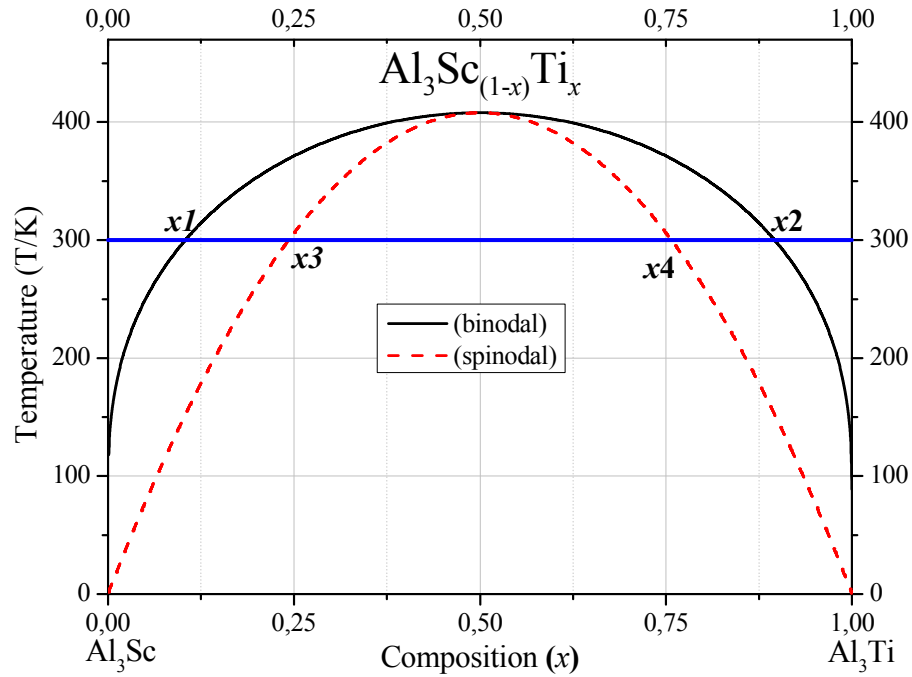


Figure IV-24 : Diagramme de phase quasi-binaire avec courbes *binodale* et *spinodale* pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$

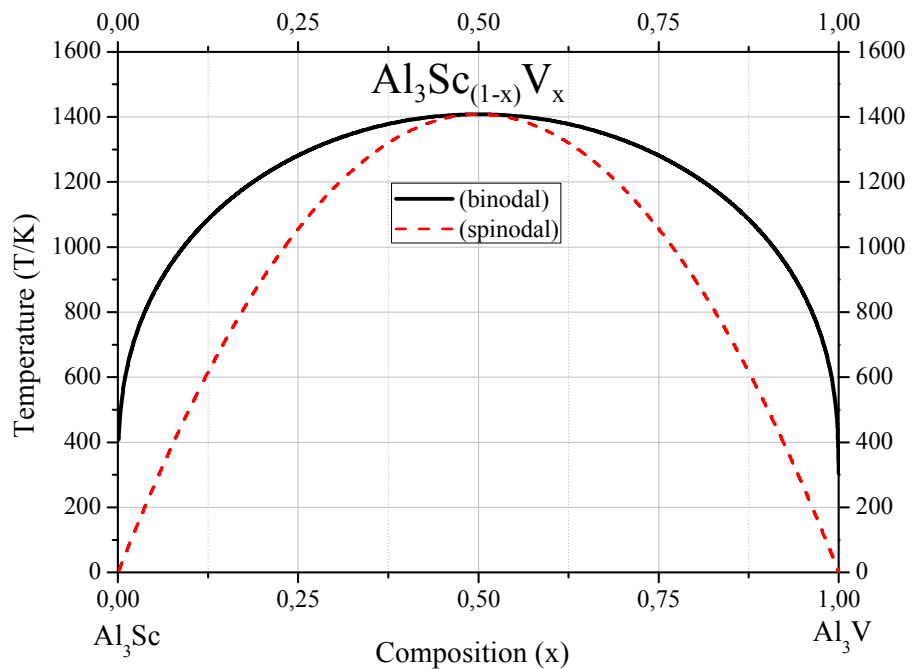


Figure IV-25 : Diagramme de phase quasi-binaire avec courbes *binodale* et *spinodale* pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ .

## ***Références***

- [1] O. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kuasnicka and J. Luitz, *Wine2K*, (Technical Universitat, Wien, (2001).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 1133 (1965).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [5] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77(18), 3865 (1996).
- [6] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [7] A. Hussain Reshak, Z. Charifi and H. Baaziz, *J. Solid State Chem.* 183, 1290 (2010).
- [8] Y. Harada and D. Dunand, *Mater. Sci. Eng. A* 329-331, 686 (2002).
- [9] J. Xu and A. Freeman, *Phys. Rev. B* 41, 12553 (1990).
- [10] Z. Mao, W. Chen, D. Seidman and C. Wolverton, *Acta Mater.* 59, 3012 (2011).
- [11] R. Wang, L. Ma, R. Pan, T. Luo, S. Zhou and B. Tang, *Comp. Mater. Sci.* 79, 136 (2013).
- [12] R. Boulechfar, S. Ghemid, H. Meradji and B. Bouhafs, *Physica B: Condens. Matter*, 405, 4045 (2010).
- [13] S. Srinivasan, P. Desch and R. Schwarz, *Scripta Metal. et Mater.* 25, 2513 (1991).
- [14] T. Tian, X. Wang and W. Li, *Solid State Comm.* 15669 (2013).
- [15] M. Nakamura and K. Kimura, *J. Mater. Sci.* 26, 2208 (1991).
- [16] Y. Harada and D. Dunand, *Scripta Mater.* 48, 219 (2003).
- [17] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83, 1257 (1978).
- [18] V.W. Rechkin, L.K. Lamikov, T.I. Samsonova, *Kristallografiya Sov. Phys. Crystallog.* 9 405 (1964).
- [19] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [20] M. Jahnátek, M. Krajčí and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1 (2007).
- [21] R.B. Schwartz, P.B. Desch, S. Srinivasan, 81, Plenum Press, New York, (1994).
- [22] M. Krajčí, and J. Hafner, *J. Phys : Condense. Matter.* 14, 024101 (2002).
- [23] G. Cacciamani, P. Riani, G. Borzone, N. Parodi, A. Saccone, R. Ferro, A. Pisch and R. Schmid-Fetzer, *Intermetallics*, 7, 101 (1999).
- [24] S. Sun, X. Li, H. Wang, H. Jiang, W. Lei, Y. Jiang and D. Yi, *Appl. Surf. Sci.* 288, 609 (2014).
- [25] J. Li, M. Zhang and X. Luo, *J. Alloy. and Compd.* 556, 214 (2013).
- [26] M. Nassik, F. Chrifi-Alaoui, K. Mahdouk and J. Gachon, *J. Alloy. and Compd.* 350, 151 (2003).
- [27] M. Asta, D. de Fontaine and M. Van Schilfgarde, *J. Mater. Res.* 8 2554. (1993).

- [28] R. E. Watson and M. Weinert Volume 58(10) 5981-5988 (1998).
- [29] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 2493 (1993).
- [30] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos and B.M. Klein, Phys. Rev. B 41, 103 11 (1990) ; 42,5362 (E) (1991).
- [31] F. Kang, S. Zhong-Ci, *Mathematical Theory of Elastic Structures*, Springer New York, ISBN 0-387-51326-4, (1981).
- [32] G. Mavko, T. Mukerji, J. Dvorkin. *The Rock Physics Handbook*. Cambridge University Press (paperback). ISBN 0-521-54344-4. (2003).
- [33] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [34] M. Kamel, M. Ameri, I. Ameri, K. Bidai, A. Zaoui, D. Bensaid and Y. Al-Douri, *Optik - Inter. J. Light and Electron Optics*. 127, 4559 (2016).
- [35] X. Wang, L. Zhang, Z. Guo, Y. Jiang, X. Tao and L. Liu, *J. Mech. Behav. Biomedical*, 62, 310 (2016).
- [36] F. Tian, L. Varga, J. Shen and L. Vitos, *Comp. Mater. Sci.* 111, 350 (2016).
- [37] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B 63, 174103. (2001).
- [38] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B 65, 104104. (2002).
- [39] F. Jona and P. M. Marcus, Phys. Rev. B 63, 094113. (2001).
- [40] L. Fast and J. M. Wills, Phys. Rev. B 51, 17431 (1995).
- [41] M. Catti, Acta Crystallogr. A 41, 494. (1985).
- [42] M. Catti, Acta Crystallogr. A 45, 20. (1989).
- [43] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña and B. Amrani *Comput Mater. Sci.*, 47 655. (2010).
- [44] W. Voigt *Lehrbuch der Kristall-physik*, 739, 2nd ed. (Leipzig: Teubner Press. (1928).
- [45] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Phys.* 9, 49 (1929).
- [46] E. Schreiber, O.L. Andersen, and N. Soga. *Elastic constants and their measurement* McGraw-Hill Book Company, New York (1973).
- [47] W. Hu, Y. Liu, D. Li, X. Zeng and C. Xu, *Physica B: Condens. Matter*. 427, 85 (2013).
- [48] L. Fu, J. Ke, Q. Zhang, B. Tang, L. Peng and W. Ding, *phys. status solidi (b)*, 249, 1510 (2012).
- [49] R. Wang, B. Tang, L. Peng and W. Ding, *Comp. Mater. Sci.* 59, 87 (2012).
- [50] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [51] 48. V. Bannikov, I. Shein and A. Ivanovskii, *Physica B: Condens. Matter*, 405, 4615 (2010).
- [52] I. N. Frantsevich, *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators*. Reference

- book, (Kiev: Naukova Dumka), (1982).
- [53] D. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8, 345 (1992).
  - [54] M. Jahnátek, M. Krajčí and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 71, 0241010 (2005).
  - [55] Chen, Z., Zhang, P., Chen, D., Wu, Y., Wang, M., Ma, N., & Wang, H. *Journal of Applied Physics*, 117, 085904 (2015).
  - [56] Lehmann, G. and Taut. M., On the numerical calculation of the density of states and related properties, *Phys. Status Solidi B*54, 469 (1972).
  - [57] James D.Pack and Hendrik J.Monkhorst . *Phys.Rev* 16-1748 (1977).
  - [58] M. Asato, H. Takahashi, T. Inagaki, N. Fujima, R. Tamura and T. Hoshino, *Mater. Trans.* 48, 1711 (2007).
  - [59] R. Boulechfar, H. Meradji, S. Ghemid, S. Drablia and B. Bouhafs, *Solid State Sci.* 16, 1 (2013).
  - [60] C. Fu, *J. Mater. Res.* 5, 971 (1990).
  - [61] J. Xu, T. Oguchi and A. Freeman, *Phys. Rev. B*, 36, 4186 (1987).
  - [62] T. Hong, T. Watson-Yang, A. Freeman, T. Oguchi and J. Xu, *Phys. Rev. B*, 41, 12462 (1990).
  - [63] P. Ravindran and R. Asokamani, *Phys. Rev. B*, 50, 668 (1994).
  - [64] P. Mukhopadhyay, V. Raman, S. Banerjee and R. Krishnan, *J. Nucl. Mater.* 82, 227 (1979).
  - [65] M. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
  - [66] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998).
  - [67] J. R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics* (New York: Wiley), (1988).
  - [68] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* (John Wiley, New York), (1961).
  - [69] L.G. Ferreira, S.H. Wei, J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev.*B40, 3197 (1989).
  - [70] L. Teles, J. Furthmüller, L. Scolfaro, J. Leite, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 62 2475. (2000)

## *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ) en fonction de la concentration  $x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) dans les deux structures cristallines  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$ . Cette étude est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW) avec potentiel complet dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans la première partie de cette étude, nous avons traité les propriétés structurales et mécaniques de nos alliages en fonction de la concentration  $x$  des éléments ajoutés (Ti, V). Les calculs de l'énergie totale, pour les deux structures cristallines totalement relaxées, montrent que la phase  $\text{L1}_2$  est la plus stable dans l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  à l'exception du composé  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , qui cristallise dans la structure  $\text{D0}_{22}$  qui coïncide bien avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. D'autre part, le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}$  subit une transformation martensitique (en fonction de la température)  $\text{D0}_{22} \rightarrow \text{L1}_2$ . Par contre, pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ , nous avons constaté que pour  $x = 0.5, 0.75$  et  $1$ , la phase  $\text{D0}_{22}$  est la plus stable et que la phase  $\text{L1}_2$  n'est stable que pour de faibles concentrations ( $x = 0$  et  $0.25$ ). Tandis que le composé  $\text{Al}_3\text{Sc}_{0.5}\text{V}_{0.5}$  subit une transition de phase  $\text{D0}_{22} \rightarrow \text{L1}_2$  sous l'effet de la pression.

Les calculs des enthalpies de formation de nos composés montrent que les enthalpies de formation diminuent avec l'augmentation de la concentration  $x$  et cette variation est plus importante dans le cas de la structure  $\text{L1}_2$ .

Nous avons déterminé les paramètres de la maille élémentaire ( $a, c$ ) à l'état d'équilibre dans les deux structures cristallines cubique ( $\text{L1}_2$ ) et tétragonale ( $\text{D0}_{22}$ ), ainsi que le module de compressibilité ( $B_0$ ), son dérivé par rapport à la pression ( $B'$ ) et les propriétés élastiques et mécaniques des différents composés en fonction de la concentration  $x$ .

La variation du paramètre du réseau est presque linéaire en fonction de la concentration  $x$  des éléments ajoutés. Nos résultats montrent qu'il y a un bon accord avec la loi de Végard. Les variations du module de compressibilité de nos alliages en fonction de la concentration  $x$  montrent la présence d'une faible déviation comparativement à celle de la loi de dépendance linéaire LCD (Linear Concentration Dependence).

Les calculs des constantes élastiques des différents composés de nos alliages montrent que tous nos composés sont mécaniquement stables, selon les critères de stabilité mécanique de Born-Huang.

Nos résultats des propriétés mécaniques, pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ , montrent qu'il y a une amélioration de la ductilité en fonction de l'augmentation de la concentration en Ti, due à l'augmentation des paramètres du rapport (B/G), du coefficient de Poisson et la pression de Cauchy en fonction de la concentration. Quant à l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$ , l'ajout du vanadium augmente la ductilité de la phase  $\text{L1}_2$ , par contre, il augmente la rigidité (diminue la ductilité) de la phase  $\text{D0}_{22}$ .

Dans la seconde partie, les densités d'état totale et partielle des deux alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  (M=Ti, V) dans les deux structures cristallines  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$  montrent qu'il n'existe pas de gap énergétique proche du niveau de Fermi, ce qui indique le caractère métallique de ce type d'alliage. La caractéristique la plus remarquable est la présence d'un pseudo-gap profond près du niveau de Fermi pour tous les composés, qu'ils soient binaires ou ternaires.

Les valeurs de la densité d'état au niveau de Fermi  $N(E_F)$  confirment la stabilité structurale des composés binaires et ternaires.

D'autre part, lorsque la concentration en Ti (V) augmente dans la phase  $\text{L1}_2$ , le pseudo-gap s'éloigne du niveau de Fermi, ce qui entraîne une augmentation de la DOS au niveau de Fermi, par conséquent, la liaison covalente s'affaiblit ce qui rend le matériau plus ductile. Pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  dans la phase  $\text{D0}_{22}$ , les valeurs de  $N(E_F)$  diminuent avec l'augmentation de la concentrations en V, ce qui rend les liaisons covalentes plus fortes et les composés deviennent plus rigides.

La densité partielle des alliages étudiés dans les deux structures cristallines  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$ , montrent une forte hybridation entre les états Al ( $s, p$ ) et M ( $d$ ) qui sont à l'origine de la formation du pseudo-gap et de la liaison covalente dans ces alliages.

Dans la troisième partie, nous avons étudié les propriétés thermiques et thermodynamiques des composés binaires et ternaires ayant des phases stables en fonction de la concentration  $x$ , en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye pour prédire les effets de la température et la pression sur la capacité calorifique ( $C_V$ ), le coefficient de la dilatation thermique ( $\alpha$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ). Nous rappelons que notre étude a été réalisée à une température comprise entre 0 et 1200 °K dans un intervalle de pression variant entre 0 et 40 GPa.

Les résultats thermiques obtenus montrent que le comportement des deux alliages est assez identique. L'effet harmonique à haute température sur la capacité thermique  $C_V$  est négligé et devient très proche de la limite de *Dulong-Petit*. Les valeurs de la dilatation thermique  $\alpha$  divergent de plus en plus lorsque la concentration des éléments ajoutés (Ti ou V) augmente. Les courbes de la variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ), indiquent une amélioration de la

conductivité thermique pour les deux alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ). Les résultats obtenus montrent la validité de ce modèle.

Enfin, nous avons utilisé une approche *ab-initio* pour l'obtention du diagramme de phase T-x pour étudier la stabilité de nos alliages ternaires. Le diagramme de phase a été élaboré après avoir évalué l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  en fonction de la concentration pour différentes températures, l'enthalpie a été calculée avec le modèle de solution-régulière à l'aide d'un paramètre d'interaction  $\Omega$  dépendant linéairement de la concentration  $x$ . L'enthalpie de mélange obtenue pour les alliages  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ) montre que les alliages ont une tendance à se séparer en  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ( $\text{Al}_3\text{V}$ ) à  $0^\circ\text{K}$  en raison des énergies d'intégration positives.

L'étude de la stabilité thermodynamique des phases montre un large intervalle de miscibilité et l'existence d'une température critique de ces alliages qui est de l'ordre de  $408^\circ\text{K}$  et  $1407^\circ\text{K}$  pour l'alliage  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{Ti}_x$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}_{(1-x)}\text{V}_x$  respectivement.

---

## Résumé

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, thermiques et thermodynamiques des composés binaires  $Al_3Sc$ ,  $Al_3Ti$  et  $Al_3V$  et de leur mélange ternaire  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$  ( $M = Ti, V$ ) dans les deux structures cristallines  $L1_2$  et  $D0_{22}$ .

Les calculs d'énergie totale montrent que la structure  $L1_2$  est la plus stable par rapport à la structure  $D0_{22}$  dans l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ , tandis que, pour l'alliage  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ , la structure  $L1_2$  n'est stable qu'à des faibles concentrations ( $x = 0$  et  $0.25$ ). Les calculs des enthalpies de formation de nos composés confirment les résultats structuraux obtenus.

Les résultats des constantes élastiques obtenus montrent que tous les composés sont mécaniquement stables.

Les calculs de la densité d'états (DOS) montrent la forte hybridation *spd* qui conduit à la formation d'un pseudo-gap proche du niveau de Fermi dans les alliages binaires ainsi que les ternaires.

Le modèle de Debye quasi-harmonique est utilisé pour prédire les propriétés thermiques de nos composés. La détermination de l'énergie libre de Gibbs à différentes concentrations a été utilisée pour le calcul du diagramme (T-x).

---

## Abstract

We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, mechanical, electronic, thermal and thermodynamic properties of  $Al_3Sc$ ,  $Al_3Ti$  and  $Al_3V$  binary compounds and their ternary mixtures  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$  ( $M = Ti, V$ ) in the two crystalline structures  $L1_2$  and  $D0_{22}$ .

The total energy calculations show that the  $L1_2$  structure is the most stable compared to the  $D0_{22}$  structure in the  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$  alloy, whereas, for the  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$  alloy, the structure  $L1_2$  is stable only at low concentrations ( $x = 0$  and  $0.25$ ). The calculations of the formation enthalpies of our compounds confirm the structural obtained results.

The obtained results of the elastic constants show that all the compounds are mechanically stable.

The densities of states (DOS) calculations show the strong *spd* hybridization that leads to the formation of a pseudo-gap near the Fermi level in both binary and ternary alloys.

The quasi-harmonic Debye model is used to predict the thermal properties of our compounds. The determination of Gibbs free mixing energy at different concentrations is used to calculate the T-x diagram.

---

## ملخص

أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) و القائمة على نظرية الكثافة الدالية (DFT) لتحديد الخواص التركيبية، الميكانيكية، الإلكترونية، الحرارية، والديناميكية الحرارية للمركبات الثنائية  $Al_3Sc$ ،  $Al_3Ti$  و  $Al_3V$  و خلانطها الثلاثية  $Al_3Sc_{(1-x)}M_x$  ( $M = Ti, V$ ) في كل من البنية  $L1_2$  و  $D0_{22}$ .

بالنسبة للخليط  $Al_3Sc_{(1-x)}Ti_x$ ، تُظهر حسابات الطاقة الإجمالية أن البنية  $L1_2$  هي الأكثر استقراراً مقارنةً بالبنية  $D0_{22}$  في حين أنه بالنسبة للخليط  $Al_3Sc_{(1-x)}V_x$ ، تكون البنية  $L1_2$  مستقرة فقط عند تركيزات منخفضة ( $x = 0$  و  $0.25$ ).

نتائج حساب طاقة التكوين المحصل عليها تدعم نتائج حساب الطاقة الكلية لهذه المركبات.

نتائج الثوابت المرنة التي تم الحصول عليها تبين أن جميع المركبات مستقرة ميكانيكياً.

كما تُظهر نتائج حسابات كثافة الحالة (DOS) التهجين القوي للمدارات *spd* الذي يؤدي إلى تكوين فجوة زائفة

قريبة من مستوى Fermi في الخلطات الثنائية والثلاثية.

كما استعملنا النموذج الشبه التوافقي لـ Debye لدراسة الخواص الحرارية لمركباتنا. و استخدمنا حساب الطاقة

الحررة لـ Gibbs عند تراكيز مختلفة لحساب الرسم البياني (T-x).

---