

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمارتليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par:

HANNACHI Zohra

THEME

Étude par la méthode ab-initio du solution solide (Fe, Co)₂B du semi borure des métaux de transition

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. KADIRI Cheikh

Président

Mr. LOKBAICHI Ahmed

Examineur

Mr. BENGHIA Ali

Examineur

Mr. GUEDDOUH Ahmed


Encadreur

Mr. BOUROUROU Yahia

Co- Encadreur

Année Universitaire 2018-201

Remerciement

Je remercie avant tout, le bon  le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre but.

*Je remercie mes encadreurs Monsieur **GUEDDOUH Ahmed** M.C.A à l'université de Laghouat et Co-encadreur Monsieur **BOUROUROU Yahia** M.A.B à l'université de Laghouat pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail .*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur **LEFKAIER Ibn Khaldoun** professeur à l'université de Laghouat et directeur de laboratoire Physique des matériaux, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail au sien de cet établissement.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **KADIRI Cheikh** M.A.A à l'Université de Laghouat pour m'avoir fait l'honneur d'accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie Monsieur **LOKBAICHI Ahmed** M.A.A à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

*Je remercie Monsieur **BENGHIA Ali** M.A.B à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à mes parents, mon frère et ma sœur et pour leurs aides, leurs disponibilités et leurs soutiens tout au long de mes études.

*Des remerciements particuliers sont adressés à mes chères amies **TAHARI Khadidja** et **KHELLAL Rahil** pour leurs conseils et leurs encouragements. Elles ont également contribué par leurs nombreux commentaires.*

*Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à mes chères amies **SAADOUNI Nacira** et **SOUDANI Soumia** pour leurs conseils, leurs encouragements et pour l'aide qu'elles m'ont apportée au début de la préparation de cette thèse.*

*Mes remerciements vont aussi à mes amis et collègues particulier **HOREIMAK Azeddine** et **DEHINA Bachir** pour leurs suggestions et leurs aides.*

Je remercie tous les membres de la faculté des Science. Un très grand merci à tous mes enseignants de toutes les années de mes études.

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents

À ma chère sœur

À mon cher frère

À mes oncles, mes tantes et leurs familles

À tous ceux qui me sont chers

À tous mes amis



Zohra

Tableau des matières

<i>Liste des abréviations</i>	V
<i>Liste des figures</i>	VI
<i>Liste des tableaux</i>	VII
<i>Introduction générale</i>	2
<i>Références</i>	4

Chapitre I

Solutions solides des Borures de métaux de transition

<i>I.1 Les métaux de transition</i>	6
<i>I.1.1 Le fer</i>	6
<i>I.1.2 Le cobalt</i>	7
<i>I.1.2 Le bore</i>	7
<i>I.2 Borures de métaux de transition</i>	8
<i>I.2.1 Le borure de fer de type TM_2B</i>	8
<i>I.2.1 Diagramme d'équilibre Fer-bore</i>	9
<i>I.2.2 Caractéristiques de semi-borure Fe_2B</i>	10
<i>I.3 Solution solide</i>	11
<i>I.3.1 Les solutions solides primaires</i>	11
<i>I.3.2 Solutions solides d'insertion</i>	11
<i>I.3.3 Solutions solides de substitution</i>	11
<i>I.3.4 Solutions ordonnées et désordonnées</i>	11
<i>I. 4 Méthodes de calcul des solutions solides</i>	12
<i>I. 4.1 Approximation du cristal virtuel VCA</i>	12
<i>I. 4.2 La Supercellule</i>	13
<i>Références</i>	14

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

<i>II.1 Introduction</i>	16
--------------------------------	----

<i>II.2. Équation de Schrödinger</i>	16
<i>II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer</i>	17
<i>II.2.2 L'approximation de Hartree</i>	17
<i>II.2.3 L'approximation de Hartree-Fock</i>	17
<i>II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</i>	17
<i>II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	18
<i>II.3.2 Approche de Kohn et Sham</i>	18
<i>II.4 Différents types de fonctionnelles</i>	18
<i>I.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)</i>	19
<i>II.4.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA)</i>	19
<i>II.5 Méthodes de calculs</i>	20
<i>II.5.1. Méthodes des pseudo-potentiels</i>	20
<i>II.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)</i>	20
<i>II.6 Paramètres de calculs</i>	21
<i>II.6.1 L'énergie de coupure Ecut</i>	21
<i>II.6.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k</i>	21
<i>II.7 Le code CASTEP</i>	22
<i>II.8 Le code de calcul Wien2k</i>	22
<i>References</i>	24

Chapitre III

Résultats et discussions

<i>III.1 Introduction</i>	26
<i>III.2 Propriétés structurales et électroniques</i>	26
<i>III.2.1 Propriétés structurales</i>	26
<i>III.2. 2 Densité d'états et la structure des bandes</i>	32
<i>III.2. 2.1 Bande d'énergie</i>	32

<i>III.2. 2.2 Densité des états</i>	34
<i>III.3 Propriétés élastiques et anisotropiques</i>	37
<i>III.3.1 Propriétés élastiques</i>	37
<i>III.3.2 Les module d'élasticités</i>	39
<i>III.3.2 Propriétés Anisotropiques</i>	41
<i>Références</i>	49
<i>Conclusion générale</i>	52

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

CASTEP (*Cambridge Serial Total Energy Package Software*)

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

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

PP : Pseudo potentiel (*Pseudo-potential*)

PW: Onde plane (*Plane Wave*)

ZB : Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

FP-LAPW: full potentiel *Linearized Augmented Plane Wave*

PBE: *Perdew-Burk-Ernzerhof*

LAPW: *Linearized Augmented Plane Wave*

APW: *Augmented Plane Wave*

PDOS: Densité d'états partielle (*Partial density of states*)

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

TDOS: Densité d'états totale (*Total density of states*)

mm : moment magnétique

VCA : Approximation cristal virtuel

SC : Supercellule

Liste des figures

<i>Figure I. 1</i> la structure cristalline des semi-borures TM_2B	8
<i>Figure I. 2</i> Diagramme d'équilibre binaire Fe-B	10
<i>Figure I. 3</i> Formation d'une solution solide interstitielle.	12
<i>Figure I. 4</i> Formation d'une solution solide substitution.	12
<i>Figure III. 1</i> Maille conventionnel (à gauche) et primitive (à droite) de Fe_2B	27
<i>Figure III. 2</i> Les différents concentrations du solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ sous l'approche SC.....	28
<i>Figure III. 3</i> Exemple d'une solution solide $(Fe_{0.75}Co_{0.25})_2B$ réalisé par Wien2k.....	29
<i>Figure III. 4</i> Dépendance des paramètres de maille (a) et (c) de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ vis-à-vis concentrations dans l'approche VCA.....	30
<i>Figure III. 5</i> Dépendance du moment magnétique (mm) de solution solide.....	31
<i>Figure III. 6</i> Zone de Brillouin(ZB) dans le réseau réciproque du système tétragonale.....	32
<i>Figure III. 7</i> Structures de bandes de la solution solide $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2B$ calculé par l'approche VCA.....	33
<i>Figure III. 8</i> Structures de bandes de la solution solide $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2B$ calculé par l'approche SC(PP-PW)	33
<i>Figure III. 9</i> Les densités d'états de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ calculé par SC (PP-PW).....	35
<i>Figure III. 10</i> Les densités d'états de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ calculé par FP-LAPW	36
<i>Figure III. 11</i> Dépendance des constantes élastiques avec concentration de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ dans les approches VCA.....	39
<i>Figure III. 12</i> Dépendance du module de compression de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ en fonction du concentration calculé par FP-LAPW.....	41
<i>Figure III. 13</i> Module de Young en 3D.....	43
<i>Figure III. 14</i> Module de Young en 2D.....	44
<i>Figure III. 15</i> Module de compression en 3D.....	46
<i>Figure III. 16</i> Module de compression en 2D.....	47

Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1 Propriétés du cobalt.....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau I. 2 Propriétés du Bore</i>	<i>8</i>
<i>Tableau I. 3 La solubilité du bore dans le fer à différentes températures</i>	<i>9</i>
<i>Tableau I. 4 Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer</i>	<i>10</i>

<i>Tableau III. 1 Valeurs des paramètres de maille a et c et le moment magnétique (mm) du solution solides (Fe_{1-x}Co_x)₂B dans les approches VCA, SC (Castep et Wien2k)</i>	<i>30</i>
<i>Tableau III. 2 Constantes élastiques de l'alliage (Fe_{1-x}Co_x)₂B calculées par les méthodes VCA.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau III. 3 Modules élastiques de l'alliage (Fe_{1-x}Co_x)₂B calculé par la méthode VCA. 40</i>	

Introduction générale

Introduction générale

Un métal pur a des caractéristiques mécaniques relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » (augmenter les caractéristiques mécaniques). Également, ces ajouts permettent de modifier les caractéristiques chimiques des métaux (en particulier leur comportement à la corrosion) ou d'améliorer d'autres caractéristiques (magnétique, optique,...etc.). Les éléments d'alliages sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques : le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium, le bore dans les métaux de transition, ... etc.

Les propriétés des alliages de métaux de transition et des borures de métaux de transition font l'objet d'études approfondies depuis des décennies [1, 2], telles que leurs résistance élevée dans les revêtement des aciers, propriétés ferromagnétiques pour les fabrications des capteurs et dans la technologie des disques dur (GMR : Giant magnetic resistance). Cependant, les recherches sur les borures d'alliage de métaux de transition ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)₂B sont relativement peu nombreuses. Fe_2B et Co_2B ont la même structure tétragonale (groupe d'espace $I 4/m c m$, N°140), et il est intéressant d'étudier le profil de la modification des propriétés magnétiques du matériau si certains atomes de Fe sont remplacés par Co dans Fe_2B (et vis versa).

Dans ce mémoire nous avons prédicte la tendance des moments magnétiques en fonction de la concentration en cobalt du même alliage, d'une part avec la méthode des supercellule, mise en œuvre par le code Castep, basée sur la densité théorie fonctionnelle (DFT) qui utilise méthode des ondes planes pseudo-potentielles (PP-PW), moyennant l'approximation de gradient généralisée (GGA) [3, 4]. Afin d'estimer l'effet de l'addition de Co, d'autre part avec la méthode des supercellule, mise en œuvre par le code Wien2K, basée sur la même théorie (DFT) qui utilise la méthode toutes électrons (FP-LAPW).

En utilisant ces méthodes de principes fondamentaux, nous avons exploré les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et anisotropies des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$, ou la dépendance entre les différentes concentrations et les moments magnétiques sont étudiées.

Ce mémoire de master a pour but principale de voir l'effet d'addition des atomes de Cobalt (Fer) sur la densité d'états (DOS) totale (moment magnétique totale) et partielle (PDOS) de la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ par les méthodes PP-PW et FP-LAPW.

Mon mémoire de Master 2 ici présent comprend trois chapitres ainsi qu'une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est une recherche bibliographique sur les solutions solides, avec le passage sur la cristallographie des semi-borures $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$.

Le deuxième chapitre est composée de deux parties : la première est consacrée aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la deuxième est une généralité.

Le dernier chapitre est réservé aux résultats de calculs avec une discussion.

Finalement, je termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références

- [1] P. Mohn and D. Pettifor, "The calculated electronic and structural properties of the transition-metal monoborides," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, p. 2829, 1988.
- [2] A. Malozemoff, A. Williams, and V. Moruzzi, "' Band-gap theory" of strong ferromagnetism: Application to concentrated crystalline and amorphous Fe-and Co-metalloid alloys," *Physical Review B*, vol. 29, p. 1620, 1984.
- [3] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [4] A. E. Mattsson, P. A. Schultz, M. P. Desjarlais, T. R. Mattsson, and K. Leung, "Designing meaningful density functional theory calculations in materials science a primer," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 13, p. R1, 2004.

Chapitre I

Solutions solides des borures de métaux

de transition

I.1 Les métaux de transition

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états d . Ils se décomposent en trois séries : la série $3d$, $4d$ et $5d$. Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états « s » commencent à être occupés avant que les états « d » ne seaturent, exemple le titane Ti ($3d^2 4s^2$) et le cobalt Co ($3d^7 4s^2$). Ces états « d » dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états « s » de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états « s » de valence et les électrons de cœur. Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc., qui cristallisent dans une structure rocksalt, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [1]. Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
 - ✓ le meilleur est l'Argent
- Ils peuvent former des alliages entre eux
 - ✓ On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.

I.1.1 Le fer

Le Fer est un métal ferromagnétique blanc d'argent. Son nombre atomique est 26. De masse atomique $M = 55,85$ de rayon atomique $1,27 \text{ \AA}$. Le Fer le plus pur qui peut s'obtenir actuellement contient 99,999% Fe [2]. Sa $T_f = 1536^\circ\text{C}$ et possède trois formes polymorphes α , γ et δ . Sa densité est de $7,68 \text{ g/cm}^3$ pour le Fe_α . Le Fe_α existe aux températures inférieures à 910°C et supérieures à 1392°C . Le Fer α a un réseau C.C à distance réticulaire de $2,8606 \text{ \AA}$. Le Fer γ existe entre 910°C et 1392°C , et a un réseau CFC dont l'équidistance vaut $3,6450 \text{ \AA}$ à 910°C , et sa densité est supérieure à celle du Fe_α et vaut $8,1 \text{ g/cm}^3$. L'atome de Fer compte 26 électrons, que l'on écrit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. C'est une des caractéristiques des métaux de transition de la IV^e période de la classification périodique, d'avoir un niveau $3d$ incomplet. Il s'ensuit que dans le Fer à l'état solide, les électrons des niveaux $3d$ et $4s$ participent à la liaison chimique. L'électronégativité du Fer est de 1,83.

I.1.2 Le cobalt

Le cobalt est un métal blanc auquel le polissage confère un reflet bleuté. Sa dureté, son élasticité et ses caractéristiques d'usinage sont semblables à celles du fer et du nickel, ses deux voisins dans le tableau périodique. Les principales propriétés du cobalt sont réunies dans le tableau I.1 [3].

Tableau I. 1 Propriétés du Cobalt

Propriétés	Cobalt
Système cristallin	Hexagonal compact
Etat magnétique	Ferromagnétique
Densité (g.cm ⁻³)	8,9 g.cm ⁻³
Dureté	5
Conductivité	17,2×10 ⁶ S.m ⁻¹
Température de fusion (°C)	1 495 °C
Température d'ébullition (°C)	2 927 °C

I.1.2 Le bore

Structures cristallines Le bore en tant que corps simple existe sous plusieurs variétés cristallographiques [4] : rhomboédrique, quadratique et amorphe et une phase tétragonale. Deux formes rhomboédriques sont connues : la forme α et la forme β . La phase α est stable en-dessus de 1500 °C (douze atomes par maille), tandis que la phase β est stable à haute température (cent huit atomes par maille). La forme quadratique (cinquante atomes par maille) est obtenue par refroidissement brutal à partir de 1500 °C.

Le bore sous forme de solide cristallin, après le diamant, l'un des matériaux les plus durs. Dans la métallurgie, alliée aux métaux, il améliore les caractéristiques à hautes températures. Dans l'électronique, il est utilisé dans l'élaboration de semi-conducteurs. Dans l'industrie nucléaire, il est employé dans les détecteurs de particules. Combiné à des matières plastiques, il constitue un écran pour les neutrons lents. Effectivement, le bore absorbe les neutrons, ce qui en fait un matériau modérateur (ralentisseur du flux de neutrons) placé dans le cœur de réacteurs nucléaires. D'énormes quantités d'oxydes de bore ont permis de lutter de manière assez efficace contre la fusion du cœur du réacteur de la centrale nucléaire de Tchernobyl. Le bore possède un point de fusion élevé et présente une grande rigidité (Module d'élasticité très élevé) en raison de ses fortes liaisons atomiques. Il présente, par ailleurs, une conductivité électrique faible (soit $1,0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) [3] comparée aux métaux, par exemple le fer ou le cuivre. Le tableau I.2 résume toutes les propriétés de l'élément de bore.

Tableau I. 2 Propriétés du Bore [3, 5]

Propriétés	Bore
Système cristallin	Rhomboèdre
Etat magnétique	Non magnétique
Densité (g.cm ⁻³)	2,34
Dureté	9.4
Conductivité électrique	1,0×10 ⁻⁴ S·m ⁻¹
Température de fusion (°C)	2075
Température d'ébullition (°C)	4000

I.2 Borures de métaux de transition

Les borures sont classés comme riches en bore ou riches en métaux. Les borures formés avec un rapport métal sur bore égal ou supérieur à quatre appartiennent à la classe des borures riches en métaux et les borures présentant un rapport métal sur bore inférieur à quatre sont appelés riches en bore.

I.2.1 Le borure de fer de type TM₂B

La structure cristalline (Fig. I.1) de semi-borure de type TM₂B (TM= Ti, Cr, Mn, Fe, Co,...etc.) est isomorphe à la structure Al₂Cu; groupe d'espace I4 / m c m. La cellule d'unité tétragonale contient quatre unités moléculaires. Les atomes se trouvent dans les positions spéciales suivantes [6] :

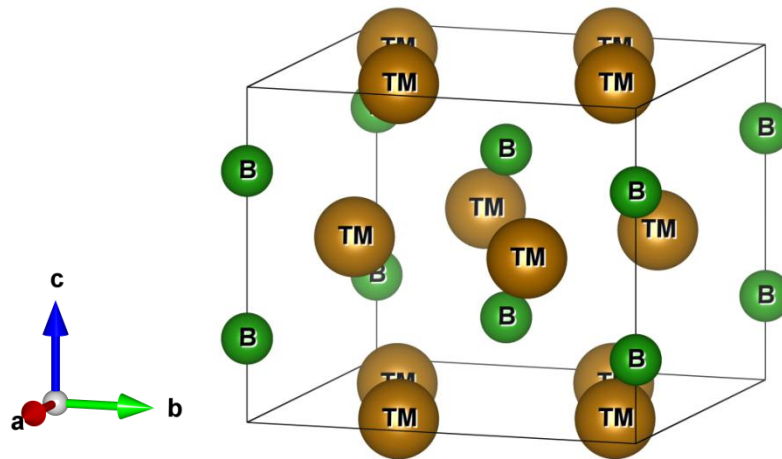


Figure I. 1 La structure cristalline des semi-borures TM₂B

B	0, 0, ¼	0, 0, ¾
TM	u, u+1/2, 0	-u, 1/2 - u, 0
	u+1/2, -u, 0	1/2 - u, u, 0

Les atomes de bore (petites boules vertes) forment un réseau quadratique (vue le long de l'axe c) qui se répète avec une périodicité à 0, 0, 1/2. Les atomes de transition métalliques (grosses boules marron) forment deux couches: l'une à 0, 0, 1/4 et l'autre à 0, 0, 3/4. Chaque atome de bore est donc entouré de huit atomes de métal de transition distants d'environ 2,14 Å et de deux atomes de bore distants d'environ 2,145 Å. Chaque atome de métal de transition a 11 voisins de métal de transition: trois à 2,4 Å, huit à 2,65 Å et quatre atomes de bore à 2,2 Å.

I.2.1 Diagramme d'équilibre Fer-bore

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide, dont la nature reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires. Cependant, la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase γ et en substitution dans la phase α . Toute fois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le tableau I.3 [7].

Tableau I. 3 La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [7]

Température (°C)	Bore en solution ppm (par masse)
710 Fe (α)	2
906 Fe (α)	82
906 Fe (γ)	21
1149 Fe (γ)	210

Pour mieux comprendre la formation des solutions solides du bore dans le fer, on doit se référer au diagramme d'équilibre binaire Fe-B qui est représenté dans la figure I.2.

.D'après ce diagramme d'équilibre le semi-borure de fer Fe_2B existent avec un pourcentage en masse de 8,83%.

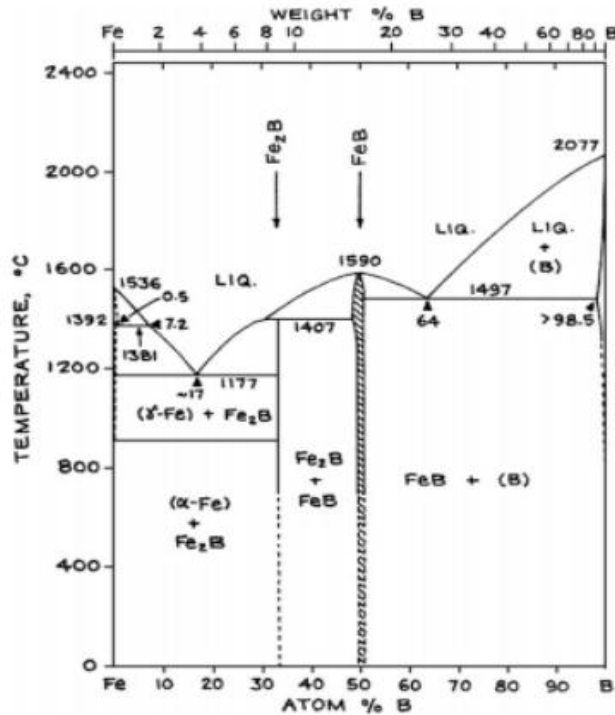


Figure I. 2 Diagramme d'équilibre binaire Fe-B

I.2.2 Caractéristiques de semi-borure Fe₂B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de borure de fer Fe₂B sont regroupées dans le tableau I.4 :

Tableau I. 4 Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [8-11]

Propriété	Fe ₂ B
Température de Fusion (°C)	1390
Température de Curie (°C)	742
Teneur en bore (% en masse)	8.83
Structure cristalline	Quadratique centrée
Paramètre du réseau (nm)	a=0.5078, c=0.4249
Densité (g/cm ³)	6.75
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /°C)	7,65-9,2 aux environs de 800°C
Microdureté (HV)	1800-2000
Module d'élasticité (GPa)	590
Résistivité électrique (μΩ. cm)	10
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30
Ténacité K _{IC} (MPa ^{1/2})	3.3

I.3 Solution solide

Il s'agit de mélanges intimes à l'échelle atomique qui peuvent se produire de deux façons [12]. Les atomes du métal ou métalloïde B peuvent entrer en solution dans le métal A, soit en se substituant aux atomes A (solution solide de substitution), soit en se plaçant dans les interstices du réseau cristallin de A (solution solide d'insertion) [13].

Parmi ces solution solides , le nickel qui est un autre matériau qui pourrait être allié au Fe dans Fe₂B. Il a été montré que l'alliage (Fe_xNi_{1-x})₂B [14] avait une structure tétragonale pour toutes les valeurs de x. Le nickel sert de complément aux alliages à base de cobalt en raison du coût relativement meilleur marché du nickel par rapport au cobalt.

I.3.1 Les solutions solides primaires

Sont des solutions solides formées à partir du solvant pur ou du soluté pur. Elles ont évidemment la structure cristallographique du métal pur dont elles dérivent. Si les deux métaux purs ont même structure cristallographique, la solution peut être continue.

I.3.2 Solutions solides d'insertion

Les atomes insérés doivent être évidemment très petits. Cette condition limite presque toujours les possibilités aux éléments H, B, C, N et O. Pratiquement, il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59% de celui de la matrice A. ($R_x / R_M < 0,59$). Ce type de solutions se rencontre dans les métaux de transition[15] (ou de terres rares ou d'actinides).

I.3.3 Solutions solides de substitution

Les atomes du métal composant B dissous se substituent à une partie des atomes du réseau cristallin solvant A. Les atomes B remplacent, d'une manière désordonnée, les atomes du solvant dans des nœuds quelconques du réseau.

Le nombre total des atomes par maille reste en principe égale à celui du solvant mais certains d'entre eux sont remplacés nombre pour nombre par des atomes étrangers, ce qui entraîne généralement aussi une variation de paramètre du réseau.

La solubilité des atomes en substitution peut être plus ou moins prévue par des lois empiriques connues sous le nom des règles semi-empiriques, (règles qui régissent la formation des solutions) sont : règle du rayon atomique, règle des structures électroniques, règle des valences et règle des structures.

Les travaux de recherche dans ce domaine ont précisé que les facteurs favorables à cette solubilité sont soumis à des règles semi-empiriques ; chaque facteur apparaissant comme une

condition nécessaire mais non suffisante : facteur de taille, facteur d'électronégativité, facteur de valence et (en dehors de ces trois conditions) pour que A et B soient complètement solubles, il faut évidemment qu'ils aient la même structure cristalline[15].

I.3.4 Solutions ordonnées et désordonnées

Les solutions peuvent être désordonnées ou ordonnées suivant qu'un site du réseau cristallin est occupé indifféremment par un type A ou B, ou au contraire préférentiellement par un atome de ces atomes [16].

Une solution solide est désordonnée si la probabilité de trouver un atome A en un site donné ne dépend pas de la nature des atomes occupant les sites voisins. Dans ce cas, les deux éléments en présence doivent être équivalents. Les solutions sont rarement idéalement désordonnées. Une solution solide est complètement ordonnée si chaque type d'atome correspond un type de site donné. Dans ce cas, les liaisons entre les atomes des deux éléments sont énergétiquement favorisées par rapport aux liaisons entre atomes de même type.

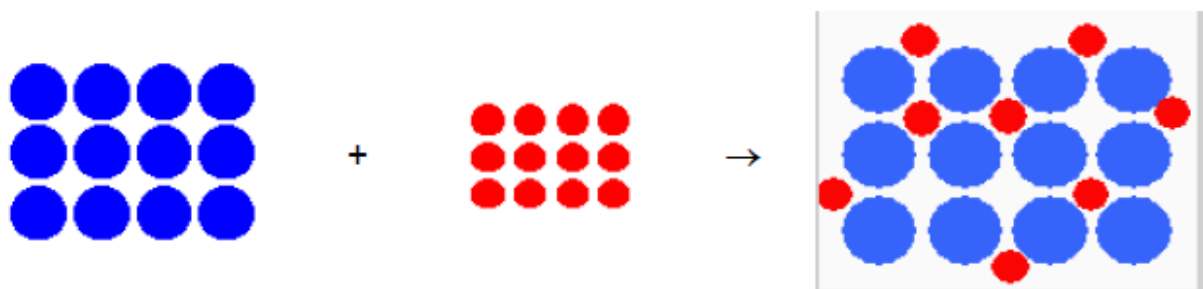


Figure I. 3 Formation d'une solution solide interstitielle.

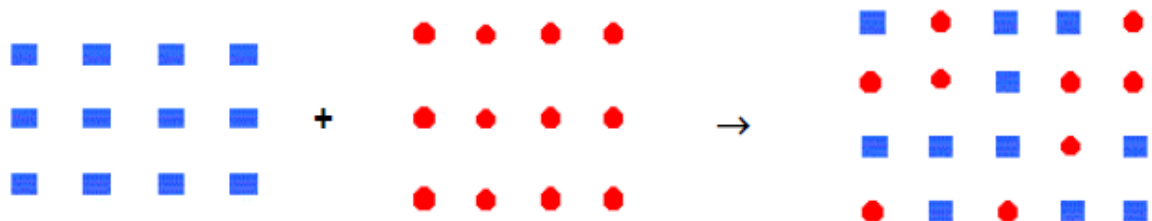


Figure I. 4 Formation d'une solution solide substitution

I. 4 Méthodes de calcul des solutions solides

I. 4.1 Approximation du cristal virtuel VCA

Dans l'approximation du cristal virtuel (Virtual-Crystal Approximation VCA), on considère que les alliages construits par plusieurs types d'atomes A et B par exemple est aléatoirement distribuée sur les sites d'un réseau cristallin. Le potentiel représentatif de l'alliage par site est considéré comme la superposition des potentiels atomiques de chaque type A et B en proportion de leurs concentrations. En termes mathématiques [17] :

$$V_{VCA} = xV_A + (1 - x)V_B \quad (\text{I. 1})$$

Où x est la concentration atomique de l'atome de type A et V_A , V_B est le potentiel atomique de l'atome A, B respectivement. Ainsi on construit un Hamiltonien effectif où le potentiel est remplacé par V_{eff} . Les valeurs propres (énergies) et les vecteurs propres de ce Hamiltonien représentent donc l'alliage complètement désordonné.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + xV_{AB} + (1 - x)V_{AC} \quad (\text{I.2})$$

Malgré sa simplicité apparente le VCA décrit qualitativement les propriétés physiques des alliages avec une précision acceptable [18].

I. 4.2 La Supercellule

Généralement pour la modélisation des solides infinis on considère souvent des structures ordonnées et on impose la condition aux limites périodique (théorème de Bloch) autrement dit la formule chimique des solides est contenue dans un volume élémentaire. Dans le cas des alliages ordonnés, la maille élémentaire de l'alliage est la somme des mailles élémentaires de chacune de ses constituants. Dans le cas particulier de nos alliages ($\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{B}$) et concentrations ($x = 0, 25, 50, 75$ et 100%), le réseau de la maille conventionnelle est tétragonale centrée, le groupe d'espace est $I 4/m c m$ (N°140) et la maille primitive contient six atomes pour $x = 0$ et 100% tandis que pour $x = 25, 50$ et 75 , le groupe d'espace est $4/m$ (N°87) et la maille primitive contient vingt-quatre atomes.

References

- [1] A.K. McMahan and R.C. Albers, *Physical Review Letters*, 49 (1982) 1198.
- [2] H.D. Leiris, *Métaux et Alliages*, Editions Masson et Cie ed., 1971.
- [3] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, Taylor & Francis, 2003.
- [4] N.M. Renevier, J. Hampshire, V.C. Fox, J. Witts, T. Allen and D.G. Teer, *Surface and Coatings Technology*, 142-144 (2001) 67.
- [5] (consulté le 1 mai 2010).
- [6] P. Mohn, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21 (1988) 2841.
- [7] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 25 (2004) 297.
- [8] A.K. Sinha, *Boronizing, Heat treatment- ASM International Handbook*, 1991.
- [9] E. Meléndez, I. Campos, E. Rocha and M.A. Barrón, *Materials Science and Engineering: A*, 234-236 (1997) 900.
- [10] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. García, O. Bautista and G. Kelemenis, *Materials Science and Engineering: A*, 352 (2003) 261.
- [11] P.A. Dearnley and T. Bell, *Surface Engineering*, 1 (1985) 203.
- [12] P. Papon and J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann, 1990.
- [13] J.P. Mercier, G. Zambelli and W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1999.
- [14] A. Iga, *Japanese Journal of applied physics*, 9 (1970) 414.
- [15] I. Moussaoui, (2010).
- [16] Y. Adda, Dupouy, J. M., Philbert, J., Quéré Y, *Alliage-défauts cristallins Tom III*, Laboratoire d'optique électronique du C.N.R.S, Toulouse, 1977.
- [17] L.a.V. Bellaiche, David, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 7877.
- [18] P.a.K. Souvatzis, M. I. and Simak, S. and Ahuja, R. and Eriksson, O. and Mohn, P., *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 01220.

Chapitre II
Théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT)

II.1 Introduction

Les interactions électromagnétiques gouvernent la plupart des propriétés observables du solide. Les autres forces sont soit de courte portée ou très faibles pour influencer les propriétés physiques des solides.

Les méthodes de calculs ab- initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique et son énergie d'ionisation.

Le sujet dans ce chapitre on va suivre l'historique du développement de ces approximations en bref jusqu'à l'aboutissement de la DFT.

II.2 Équation de Schrödinger

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

$$H\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_N) \quad (\text{II. 1})$$

Avec H l'opérateur Hamiltonien, ψ la fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (\mathbf{r}_i le vecteur position de l'électron i et \mathbf{R}_N celui du noyau (ion) N) et E son énergie totale.

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles pour ce fait plusieurs approximations ont été développés [1]

Généralement, l'opérateur Hamiltonien H s'écrit :

$$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{NN} \quad (\text{II. 2})$$

Ici : T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

U_{ee} : est l'énergie d'interaction entre électrons.

U_{Ne} : est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

U_{NN} : est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.

II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born-Oppenheimer* (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité

qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO» [2, 3] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux $M_n \gg m_e$ ($M_p = 1836 m_e$). Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [1].

Le nouvel hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_e + V_{Ne} \quad (\text{II. 3})$$

II.2.2 L'approximation de Hartree

Hartree [5] simplifie le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants, où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme d'Hamiltoniens (H_i) décrivant un seul électron.

$$H_e = \sum_i H_i \quad (\text{II. 4})$$

Avec : H_e : L'Hamiltonien total.

H_i : L'Hamiltonien d'un électron se déplace dans un champ moyen.

Donc :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II. 5})$$

Dans cette approximation l'électron est dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux, les effets d'échange-corrélation sont négligés et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

II.2.3 L'approximation de Hartree-Fock

Dans l'approximation de Fock [6] on simplifie le problème de Hartree. La fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater. Dans ce cas les fonctions mono-électroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger (le principe d'exclusion de

Pauli est pris en compte). Une combinaison convenable des fonctions d'ondes d'électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \dots & \psi_1(r_n) \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \cdot & \dots & \dots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \dots & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 6})$$

Où

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

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Toutes les approches précédentes sont basées sur la fonction d'onde électronique ce qui rend les calculs très lourd comme un axe de la résolution d'équation de Schrödinger. En 1964, Kohn et Hohenberg [7] ont fournis une autre méthode qui s'appuie sur la densité électronique comme une variable fondamentale, ils ont réactivent l'idée de Thomas et Fermi [8] qui l'ont proposés à la fin des années 20. Ce concept est appelé la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Premier théorème : Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental n_0 . Dans cette théorie, l'énergie de l'état fondamental une fonctionnelle de la densité électronique:

$$E = E[n] \quad (\text{II. 7})$$

Le deuxième théorème : L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle (la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale) [7].

$$E[n_0(t)] \leq E[n(t)] \quad (\text{II. 8})$$

II.3.2 Approche de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham [9] proposèrent de ramener la détermination de la fonctionnelle d'énergie à un système d'équation auto cohérentes à un électron, ramenant le problème de N électrons en interaction à la résolution de N équation à un électron. Kohn et

Sham ont proposé d'écrire l'énergie comme une fonctionnelle de la densité de la façon suivante :

$$[E_{DFT} \rho] = T_s [\rho] + E_{ne} [\rho] + J [\rho] + E_{xc} [\rho] \quad (\text{II. 9})$$

Où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction (dont l'expression analytique est connue), $E_{ne}[\rho]$ est l'énergie d'interaction entre les noyaux et la densité électronique, $J[\rho]$ est l'intégrale de Coulomb et $E_{xc}[\rho]$ est appelé la fonctionnelle d'échange –corrélacion. C'est une fonctionnelle universelle (car elle ne dépend pas de la position des noyaux), qui représente les effets négligés dans les autres termes de l'équation (9). Elle est donnée par :

$$E_{xc} [\rho] = (T [\rho] - T_s [\rho]) + (E_{ee} [\rho] - J [\rho]) \quad (\text{II. 10})$$

Où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique exacte du système et $E_{ee}[\rho]$ est l'énergie d'interaction électronique exacte.

II.4 Différents types de fonctionnelles

Nous arrivons donc à l'objectif premier de la DFT : trouver une expression de la fonctionnelle d'échange –corrélacion. Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées sont réparties en trois types.

I.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En supposant que l'énergie d'échange-corrélacion par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\epsilon_{xc}(\rho)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélacion par électron dans le gaz homogène de même densité, $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélacion du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II. 11})$$

II.4.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Cependant, on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant l'approximation du gradient généralisé, GGA pour 'Generalized Gradient Approximation' [10]. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. La GGA

tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en considération par la LDA, en remplaçant la fonction $\epsilon_{xc}(\rho)$, par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|) dr \quad (\text{II. 12})$$

La GGA donne de bons résultats et permet: d'améliorer notamment les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux et d'accroître de façon significative la précision des calculs. De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, parmi les plus connues, on peut citer les fonctionnelles Perdew-Burk-Ernzerhof "PBE" [11].

II.5 Méthodes de calculs

II.5.1 Méthodes des pseudo-potentiels

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel [12] le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons.

L'approche du pseudo-potentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc. [12].

II.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [13], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [14, 15] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [16]). Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle.

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 13})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW », nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.6 Paramètres de calculs

II.6.1 L'énergie de coupure E_{cut}

Les ondes planes sont les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène. C'est le choix naturel de la base dans le cas des métaux simples [17]. Les ondes planes sont orthonormées et indépendantes de l'énergie, alors l'équation de Schrödinger se transforme en un simple problème de matrice à valeurs propres et puisque les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques, alors on peut appliquer le théorème d'Hellman Feynman directement pour calculer les forces qui s'exercent sur les atomes. D'autre part, la convergence est simple, puisque l'augmentation du nombre d'ondes augmente la précision.

Le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronquer par une énergie de coupure dite cut-off energy E_{cut} tel que:

$$\frac{1}{2} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II. 14})$$

Pour déterminer ce paramètre de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence.

II.6.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer dans la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement le temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode

d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [18] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Ceci est pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

II.7 Le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [19] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité et le concept des ondes planes et des pseudo potentiels pour la résolution de l'équation de Schrödinger. CASTEP est un code qui permet de calculer et de minimiser l'énergie totale d'un système périodique autant que les forces et contraintes exercées sur ses atomes. Il permet également de calculer les géométries d'équilibre, les structures de bandes d'énergie des électrons et les spectres optiques. CASTEP permet également d'effectuer des simulations de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel initialement développé par le professeur M. C. Payne, vers la fin des années 80 et début des années 90 a été réécrit en Fortran Fortran 90 au sien du "Group of the Cavendish Laboratory" de l'université de Cambridge. Il est actuellement commercialisé par Dassault systèmes Biovia avec une interface graphique sous Windows et une version parallèle.

II.8 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script :

NV : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il 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.

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

References

- [1] *J.M. Thijssen, Computational Physics, Cambridge University press 1999*
- [2] *R.G. Parr and R.G.P.W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, USA, 1989.*
- [3] *W. Kohn, Reviews of Modern Physics, 71 (1999) 1253.*
- [4] *F. Jensen, (2007).*
- [5] *D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24 (1928) 89.*
- [6] *V.F.a.D.R. Hartree, Z. Phys., 61 (1930) 126.*
- [7] *P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review, 136 (1964) B864.*
- [8] *L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. , 23 (1928) 542.*
- [9] *W. Kohn and L.J. Sham, Physical Review, 140 (1965) A1133.*
- [10] *J.P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Physical Review B, 54 (1996) 16533.*
- [11] *J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 77 (1996) 3865.*
- [12] *A.Bechiri, effets du desordre et du substrat sur la structure electronique dans les alliages semi conducteurs III-V, Vol. Thèse Doctorat d'état Université Mentouri-Constantine, 2006.*
- [13] *K. Endo, K. Yamamoto and K. Deguchi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 54 (1993) 15.*
- [14] *A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch and M.L. Cohen, Physical Review B, 39 (1989) 1760.*
- [15] *R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang and M.L. Cohen, Physical Review B, 34 (1986) 1071.*
- [16] *R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen and P.K. Lam, Physical Review B, 36 (1987) 6058.*
- [17] *N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Cengage Learning, 2011.*
- [18] *H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Physical Review B, 13 (1976) 5188.*
- [19] *M.D. Segall, J.D.L. Philip, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C. Payne, Journal of Physics: Condensed Matter, 14 (2002) 2717.*

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, je présente avec discussions les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et d'anisotropie de la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1] Implémenter dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA-PBE sous les deux l'approches, la première approche dite VCA (Approximation du cristal virtuel) [2, 3]. L'utilisation du VCA en physique de la matière condensée s'est principalement concentrée sur l'étude des solutions solides semi-conducteurs et des alliages ferromagnétiques, qui a été utilisé avec succès dans ces domaines pour étudier la dépendance des propriétés structurelles et électroniques à la composition [4, 5]. La deuxième approche est celle du supercellule (SC), où l'alliage $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ est représenté par une supercellule de 24 atomes dont la taille correspond à $(2*1*1)$ celle de la maille conventionnelle, mais nous avons lancé les calculs avec 12 atomes tout en utilisant maille primitive, qui nous permet de gagner un temps considérable de calcul. Plus les deux approches citées ci-dessus, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k, où on a utilisé l'approche supercellule (SC), où l'alliage $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ est représenté par une supercellule de 24 atomes dont la taille correspond à $(2*2*2)$ celle de la maille primitive.

Remarque

Avant de lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que: l'énergie de coupure E_{cut} « Cut-off » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul, après cette démarche on fait le choix des grandeurs de convergence telles que l'énergie, la force, ... etc. Selon chaque code de calcul.

III.2 Propriétés structurales et électroniques

III.2.1 Propriétés structurales

La première étape importante dans nos calculs est la détermination des propriétés structurales de la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux méthodes (PP-PW) dans le cadre VCA et SC et la deuxième méthode est la FP-LAPW. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques et anisotropiques). Pour déterminer les propriétés structurales tel que

les paramètres de réseau ($a=b$) et (c), le module de compression (B) et le moment magnétique (m) pour les concentrations $x=0$, $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$ et $x=1$. La figure (III.1) présente les structures primitives et conventionnelles de Fe_2B et les figures (III.2 et 3) illustrent les différentes concentrations des solutions solides $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans l'approche SC et FP-LAPW, respectivement.

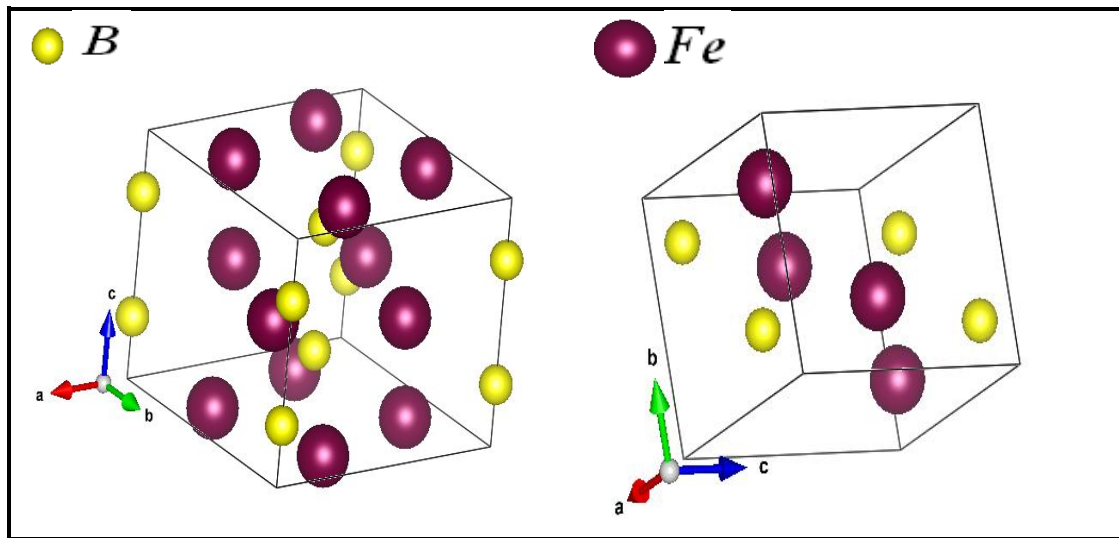


Figure III. 1 Maille conventionnel (à gauche) et primitive (à droite) de Fe_2B

Nous avons gardé le même groupe d'espace $I 4/m c m$ et le même système (tétragonale) et nous avons modélisé la solution solide de manière virtuel dans la maille primitive nous changeons le pourcentage selon chaque composition ($x=0$, $x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$ et $x=1$) telle que chaque atome contient des pourcentages de cobalt et fer.

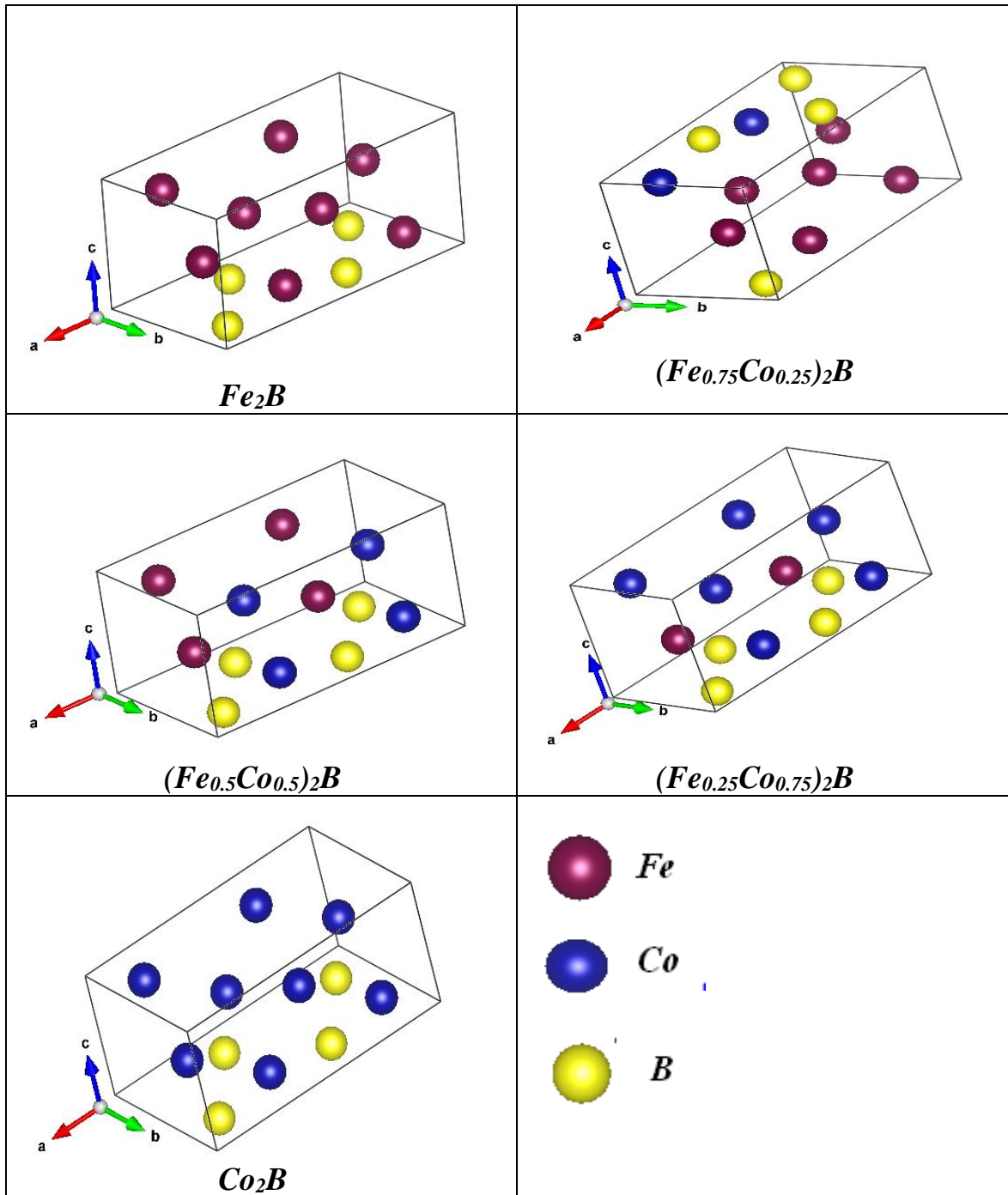


Figure III. 2 Les différents concentrations du solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ sous l'approche SC

Nous avons modélisé la solution solide dans certaines compositions sélectionnées ($x=0$, $x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$ et $x=1$) avec des structures décrites en terme des supercellules $(2*1*1)$ répétées d'une façon périodique avec huit atomes de Fer, on a cassé la symétrie dans la maille élémentaire pour faciliter le calcul.

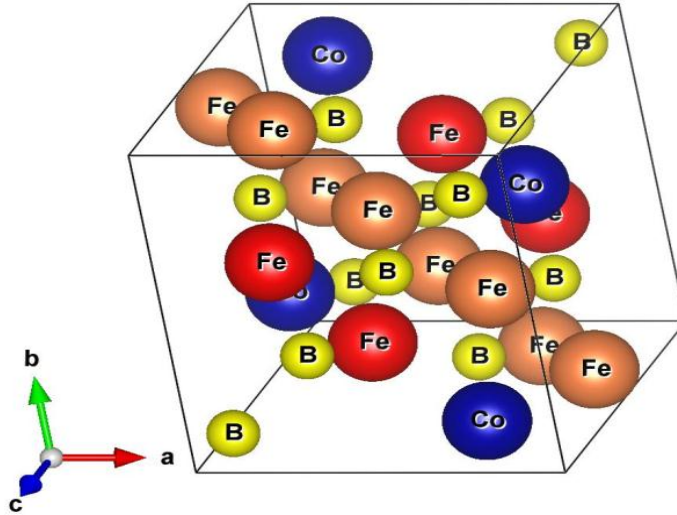


Figure III. 3 Exemple d'une solution solide $(Fe_{0.75}Co_{0.25})_2B$ réalisé par Wien2k.

Le tableau **III.1** présente les paramètres de maille à l'équilibre (a) et (c) et le moment magnétique des solutions solides ternaires $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ dans le cadre VCA et SC (PP-PW et FP-LAPW).

La lecture du tableau nous permet de poser les constatations suivantes :

Nos valeurs des paramètres de maille calculés par la VCA, SC sont en accord avec les résultats expérimentaux.

le moment magnétique de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ calculé avec la méthode VCA est n'est pas en accord avec celui obtenu par la méthode SC.

Lorsque la concentration du cobalt (x) augmente, le moment magnétique calculé par la SC est diminué mais malheureusement la VCA ne prononcer pas un moment magnétique.

Les valeurs des moments magnétiques calculés par la SC et FP-LAPW est envisageable avec les résultats expérimentales.

Tableau III. 1 Valeurs des paramètres de maille a et c et le moment magnétique (mm) du solution solides $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ dans les approches VCA, SC (Castep et Wien2k)

Concentrations(x)	VCA	SC(PP-PW)	SC(FP-LAPW)	Expérimentale
X=0	$a = 5.012 \text{ \AA}$ $c = 4.209 \text{ \AA}$ $mm = 0 \mu_B$	$a = 4.123 \text{ \AA}$ $c = 4.119 \text{ \AA}$ $mm = 7.331 \mu_B$	$a = 5.058 \text{ \AA}$ $c = 4.219 \text{ \AA}$ $mm = 7.37 \mu_B$	$a = 5.110^{exp} \text{ \AA}$ $c = 4.240^{exp} \text{ \AA}$ $mm = 1.62^{exp2} \mu_B$
X=0.25	$a = 4.929 \text{ \AA}$ $c = 4.190 \text{ \AA}$ $mm = 0 \mu_B$	$a = 4.115 \text{ \AA}$ $c = 4.127 \text{ \AA}$ $mm = 6.547 \mu_B$	$mm = 6.72 \mu_B$	/
X=0.5	$a = 4.959 \text{ \AA}$ $c = 4.173 \text{ \AA}$ $mm = 0 \mu_B$	$a = 4.112 \text{ \AA}$ $c = 4.124 \text{ \AA}$ $mm = 6.219 \mu_B$	$mm = 6.072 \mu_B$	/
X=0.75	$a = 4.985 \text{ \AA}$ $c = 4.159 \text{ \AA}$ $mm = 0 \mu_B$	$a = 4.118 \text{ \AA}$ $c = 4.151 \text{ \AA}$ $mm = 5.711 \mu_B$	$mm = 5.1 \mu_B$	/
X=1	$a = 4.981 \text{ \AA}$ $c = 4.289 \text{ \AA}$ $mm = 0 \mu_B$	$a = 4.121 \text{ \AA}$ $c = 4.125 \text{ \AA}$ $mm = 4.333 \mu_B$	$a = 4.961 \text{ \AA}$ $c = 4.247 \text{ \AA}$ $mm = 4.19 \mu_B$	$a = 5.015^{exp} \text{ \AA}$ $c = 4.22^{exp} \text{ \AA}$ $mm = 1.18^{exp2} \mu_B$

^{exp}Réf.[6]

Les figures (III.4 et 5) présentent la dépendance des paramètres de maille a et c vis à vis les concentrations par méthode VCA et du moment magnétique (mm) de solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ respectivement calculés par les méthodes FP-LAPW et PP-PW.

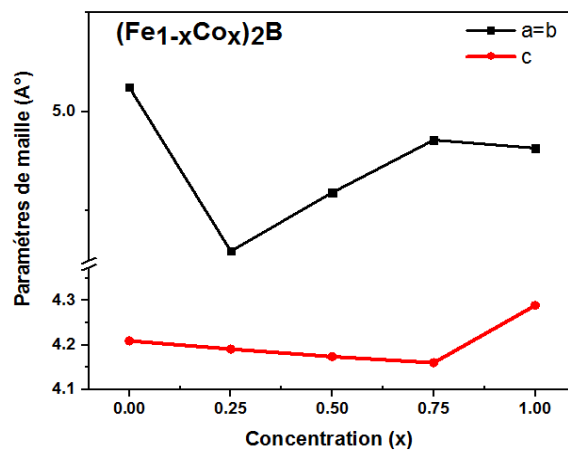


Figure III. 4 Dépendance des paramètres de maille (a) et (c) de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ vis à vis concentrations dans l'approche VCA

Dans la variation des paramètres de maille en fonction de la concentration on remarque que le graphe n'est pas linéaire dans tous les concentrations mais il est linéaire dans les concentrations ($x=0.25, 0.5, 0.75$) dans l'approche VCA.

Le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de mesurer l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être une distribution de courant, ou bien un matériau représentant un moment magnétique spontané.

nous intégrons chaque densité d'état séparément pour produire un nombre d'électrons par unité de volume différent dans les bandes de montée et de descente, respectivement

L'équation qui permet de décrire le moment magnétique est :

$$n \uparrow = \frac{N \uparrow}{V} = \int_0^{\varepsilon^F} g \uparrow (\varepsilon) d\varepsilon \quad (III.1)$$

$$n \downarrow = \frac{N \downarrow}{V} = \int_0^{\varepsilon^F} g \downarrow (\varepsilon) d\varepsilon \quad (III.2)$$

$$m = (n \uparrow - n \downarrow) \mu_B \quad (III.3)$$

$g(\varepsilon)$: La densité d'états (par unité de volume)

$g(\varepsilon)d\varepsilon$: :Le nombre d'états électroniques (par unité de volume)

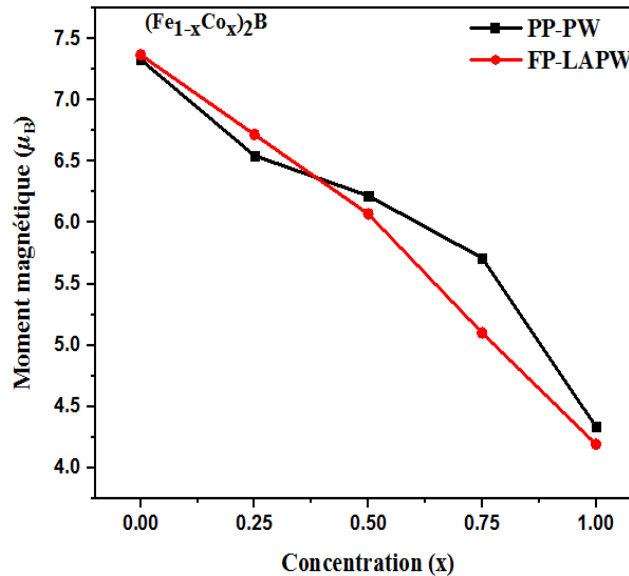


Figure III. 5 Dépendance du moment magnétique (mm) de solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ vis à vis la concentration dans les approches SC(FP-LAPW et PP-PW)

D'après la figure (III.5) nous remarquons une décroissance linéaire du moment magnétique en fonction de la concentration dans les deux méthodes FP-LAPW et PP-PW. On remarque également que la variation du moment magnétique est inversement proportionnelle à la variation de la concentration. On déduit que le moment magnétique s'amortit plus dans le domaine des faibles concentrations des atomes de cobalt.

III.2.2 Densité d'états et la structure des bandes

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau et préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur), ainsi que l'état des orbitales du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états. Ainsi que permet de savoir des propriétés à l'échelle macroscopique.

III.2.2.1 Bande d'énergie

Les bandes d'énergie ont été calculées suivant le parcours des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin présentée dans la Figure III.6.

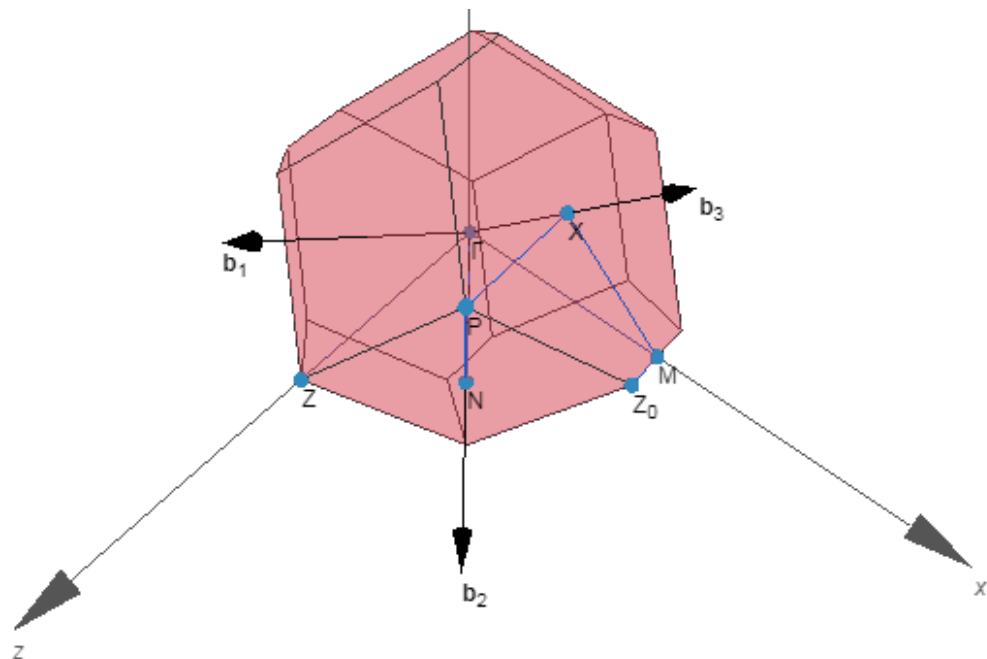


Figure III. 6 Zone de Brillouin(ZB) dans le réseau réciproque du système tétragonale

Les figures (III.7 et 8) ci-dessous présentent à titre d'exemple les structures des bandes de la solution solide $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{B}$ calculé par l'approximation VCA et SC (PP-PW).

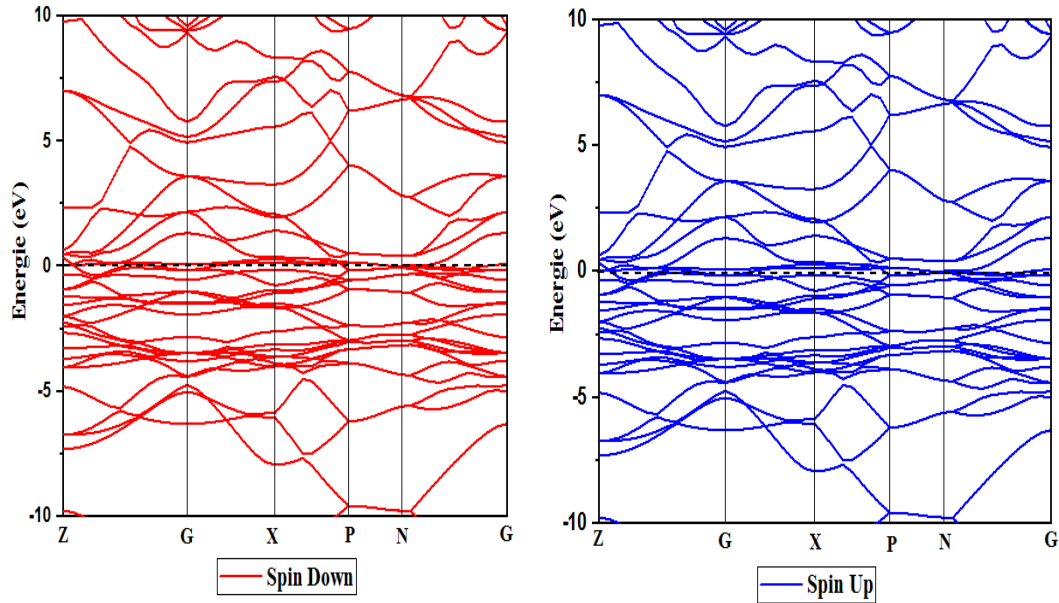


Figure III. 7 Structures de bandes de la solution solide $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2B$ calculé par l'approche VCA

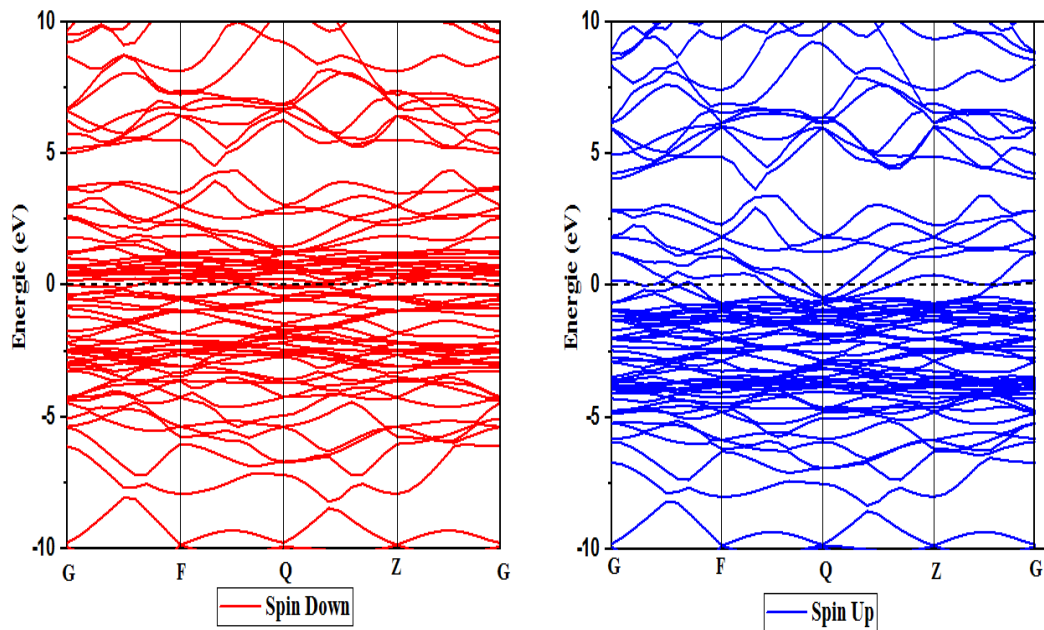


Figure III. 8 Structures de bandes de la solution solide $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2B$ calculé par l'approche SC (PP-PW)

Les figures ci-dessus montrent que les bandes de valences et les bandes de conduction se chevauchent au niveau de Fermi dans l'approche SC et VCA, ou on conclue que le caractère de notre solution solide est métallique. La structure de bande calculé par la

méthode VCA on remarque bien qu'il y a une dégénérescence dans le parcours entre P et N qui fait que des états quantiques se retrouvent au même niveau d'énergie. Cette dégénérescence n'est pas claire dans le calcul par la méthode SC.

III.2. 2.2 Densité des états

Les figures (III.9 et 10) présentent les densité d'états de la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ pour les concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) par les méthodes SC (PP-PW et FP-LAPW), respectivement.

Dans les figures des structures de bandes et les densités des états, j'ai présenté uniquement l'intervalle énergétique -10 eV jusqu'au l'énergie de Fermi, de plus l'intervalle énergétique de la bande de conduction de 0 eV jusqu'au 10 eV.

- L'examen de la densité d'états totale confirme le caractère métallique de nos composés dans les deux approches.

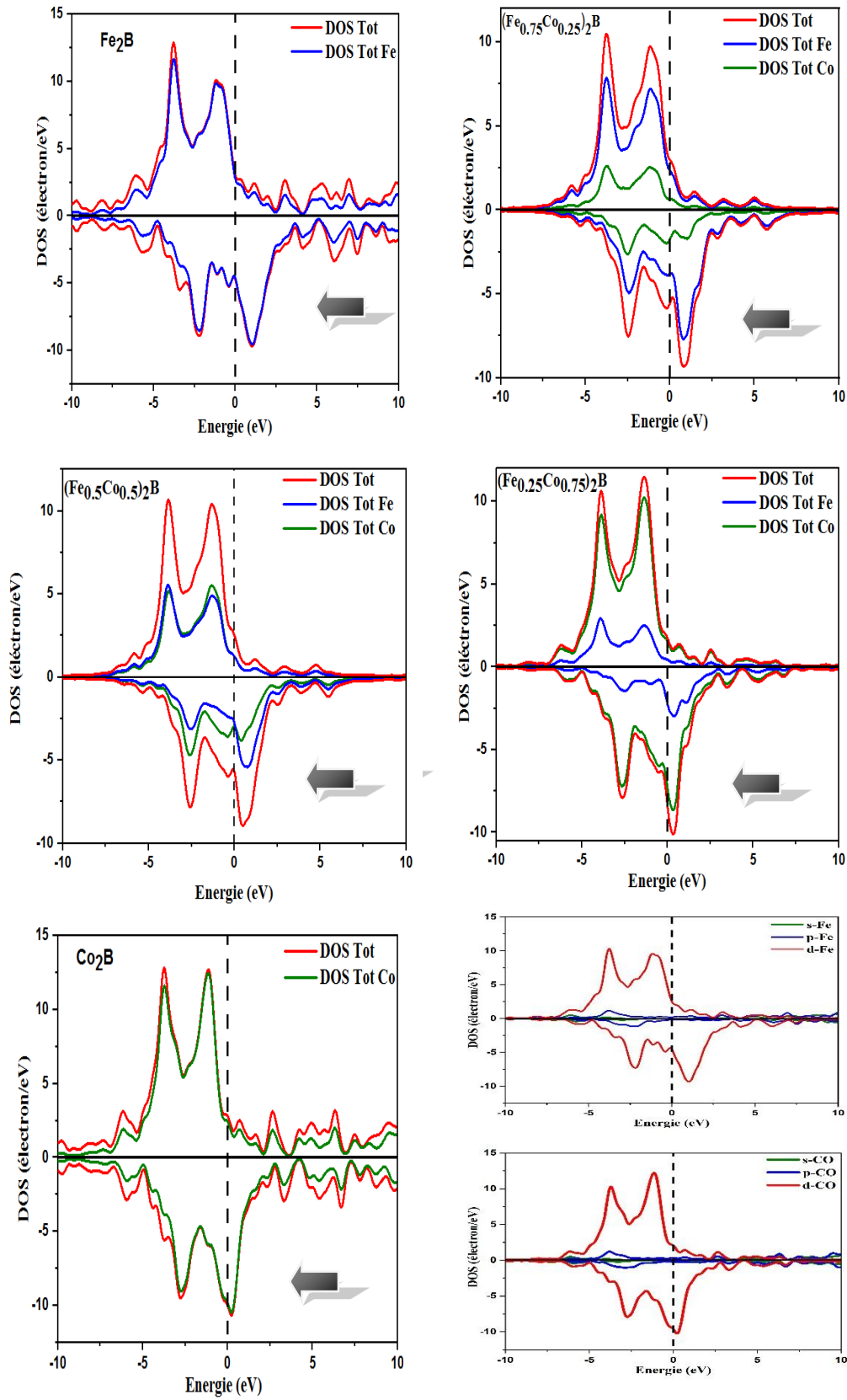


Figure III. 9 Les densités d'états de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ calculé par SC(PP-PW).

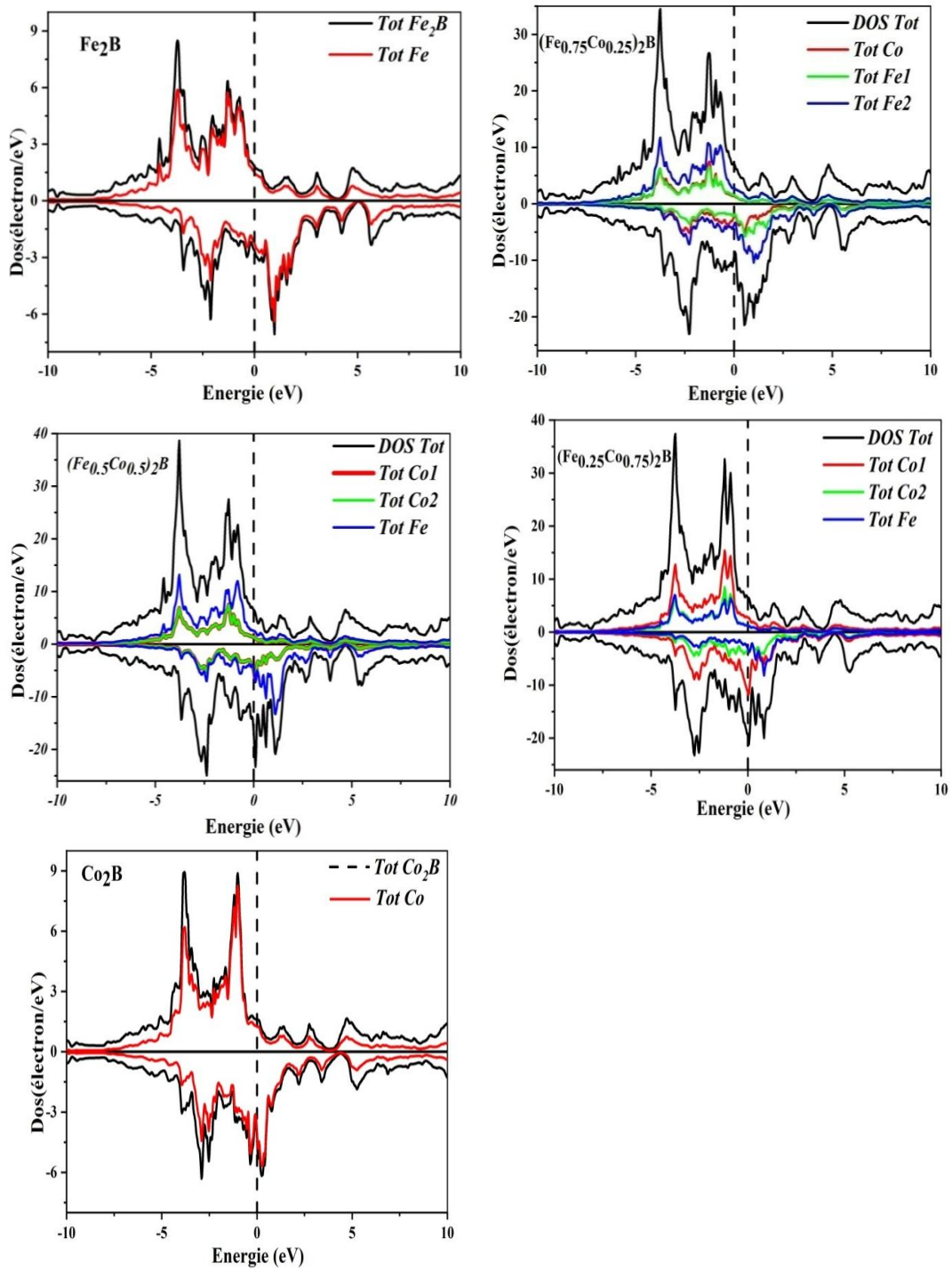


Figure III. 9 Les densités d'états de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ calculé par SC(FP-LAPW).

- Le fer et le cobalt sont des matériaux ferromagnétiques, alors que le bore est un élément non magnétique, les deux pics qui apparaissent dans les figures de la densité d'état sont dues à l'hybridation des états 3p, 4s et 3d de chaque atome (Fe, Co), les premiers pics sont dû aux hybridations des états 3p et 3d des atomes de fer et cobalts, tandis que les deuxièmes pics sont dû aux hybridations des états 4s et 3d de Fe et Co avec forte prépondérance des états 3d
- La densité d'état totale du composé (selon la concentration prise) suit la densité d'état des éléments métaux (Fe, Co) qui le constitue suivant leurs pourcentages dans le matériau.
- L'aspect ferromagnétique de chaque concentration est dû à l'aspect ferromagnétique des éléments Fe et Co.
- L'examen de structure de bande et la densité d'état montrent bien que l'état 3d des éléments Fe et Co présentent une fortes interaction dans la structure et qui participent aux liaisons Fe-Co-B vu le fort recouvrement de ces états dans l'intervalle-7,5eV jusqu'au l'énergie de Fermi.

III.3 Propriétés élastiques et anisotropiques

III.3.1 Propriétés élastiques

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} , nous permet de déduire les modules élastiques (rigidité, Young et cisaillements) ainsi que le coefficient de poisson. Les constantes élastiques sont déterminées selon la loi de Hook [7], après optimisation de la structure géométrie.

Le tenseur d'élasticité de la structure tétragonale comporte six composantes de constante d'élasticité: C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} .

Le calcul des constantes élastiques de l'alliage $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ par la méthode VCA pour différentes concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.0) sont rapportées dans le tableau **III. 2**.

D'après tableau (**III.2**) les constantes élastiques C_{11} et C_{33} déterminent la résistance à la compression linaires dans les directions ($\mathbf{a}=\mathbf{b}$) et \mathbf{c} , respectivement. Les valeurs des constantes élastiques qui reflète la compression (C_{11} et C_{33}) sont supérieures aux valeurs des constantes élastiques qui reflète la torsion (C_{12} et C_{13}) et le cisaillement (C_{44} et C_{66}).

La constante C_{33} est inférieure à C_{11} , ce qui explique que la direction (\mathbf{c}) est plus compressible que les directions \mathbf{a} et \mathbf{b} . La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan $\{100\}$ suivant la direction $[010]$ et C_{66} représente la

résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan {010} suivant la direction [100]

Tableau III. 2 Constantes élastiques de l'alliage $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ calculées par les méthodes VCA

C_{ij} Structure	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Fe_2B	501.3 413 ^b	227.7 154 ^b	249.3 132 ^b	401.0 389 ^b	135.6 148 ^b	144.0 157 ^b
$(Fe_{0.75}Co_{0.25})_2B$	489.3	245.7	236.5	390.8	152.1	88.0
$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2B$	482.5	265.3	253.2	400.2	158.8	123.7
$(Fe_{0.25}Co_{0.75})_2B$	480.9	269.5	258.3	379.8	133.9	154.2
Co_2B	496.5 417.7 ^a	284.1 207.2 ^a	266.8 183.1 ^a	386.2 310.3 ^a	127.0 103.9 ^a	158.8 109.5 ^a

^aRéf. [8]

^bRéf [9]

Les grandes valeurs de C_{11} et C_{33} expliquent une grande résistivité de ce matériau à l'attraction (compression) axial et on peut remarquer que les valeurs de C_{44} et C_{66} sont relativement faibles par rapport à celle de C_{11} et C_{33} . Ces valeurs basses signifient que notre solution solide représente une faible résistance au cisaillement.

❖ **Les conditions de stabilité mécanique de Born :**

D'après Born et Al[10] Les conditions de stabilité mécanique du système tétragonale sont :

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0,$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$$

Les critères de stabilité mécaniques de $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ sont vérifiés pour toutes les concentrations (x) ce qui nous permet de conclure que l'alliage ternaire est mécaniquement stable.

La Figure (III.11) montre la variation des constantes élastiques en fonction de la concentration(x) pour la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ en utilisant la méthodes VCA.

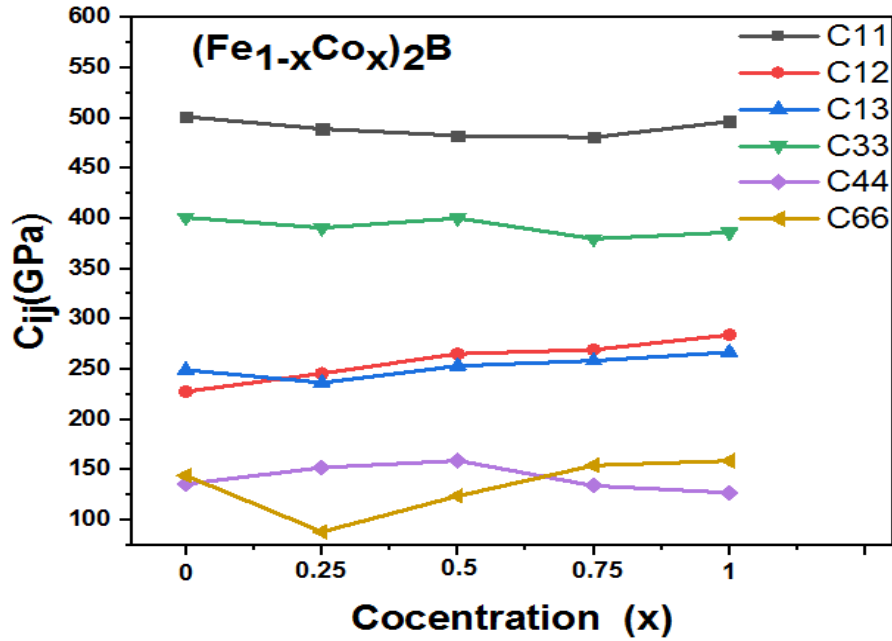


Figure III. 10 Dépendance des constantes élastiques avec concentration de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ dans les approches VCA.

III.3.2 Les module d'élasticités

La rigidité d'un matériau est décrite par des constantes appelées modules d'élasticité polycristallin tels que le module de compression B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν .

Généralement, Les constantes élastiques C_{ij} , qui peuvent être déterminés à partir des calculs *ab-initio* sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux et le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des polycristallin à partir des calculs *ab-initio*.

Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des approximations de Voigt [11], approximations de Reuss [12] qui sont les limites supérieure et inférieure, des modules élastiques (B , G) des matériaux polycristallin statistiquement isotropes.

Pour la symétrie tétragonale on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité (compression) données par les relations:

$$\begin{cases} G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33} - 2S_{12} - S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66})} \\ G_\nu = \frac{(2C_{11} + C_{33}) - (2C_{13} + C_{12})}{15} + \frac{(2C_{44} + C_{66})}{5} \end{cases} \quad (III-4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} B_v = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \\ B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} \end{array} \right. \quad (III-5)$$

Le module de rigidité (compression) est :

$$G = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (III-6)$$

$$B = \frac{B_v + B_R}{2} \quad (III-7)$$

Le module de Young, le coefficient de Poisson et le module de cisaillement sont calculés comme :

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (III-8)$$

$$\nu = \frac{3B/2 - G}{3B + G} \quad (III-9)$$

Tableau III. 3 Modules élastiques de l'alliage $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ calculé par la méthode VCA

Module	B_v (GPa)	B_R (GPa)	B (GPa)	G_v (GPa)	G_R (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν
Fe_2B	314.80	290.69	302.74	128.20	142.66	135.43	353.56	0.3
	222.7 ^a	221.8 ^a	222.3 ^a	144.4 ^a	143.6 ^a	144 ^a	355 ^a	0.23 ^a
	245.11 ^c	244.07 ^c	244.6 ^c	160.82 ^c	160.21 ^c	160.5 ^c	395.2 ^c	0.23 ^c
$(Fe_{0.75}Co_{0.25})_2B$	307.85	312.93	318.02	121.84	133.92	127.88	338.29	0.32
$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2B$	319.5	308.64	314.07	127.85	137.56	132.70	348.95	0.31
$(Fe_{0.25}Co_{0.75})_2B$	317.94	322.58	320.26	121.47	131.57	126.52	335.39	0.32
Co_2B	327.56	303.03	315.29	119.98	129.98	124.98	331.18	0.32
	259.26 ^c	255.67 ^c	247.2 ^b 257.46 ^c	110.22 ^c	108.76 ^c	89.7 ^b 109.49 ^c	287.69 ^c	0,31 ^c

^aRéf.[13]

^bRéf.[8]

^cRéf. [14]

Figure (III.12) illustre la variation du module de compression en fonction des concentrations.

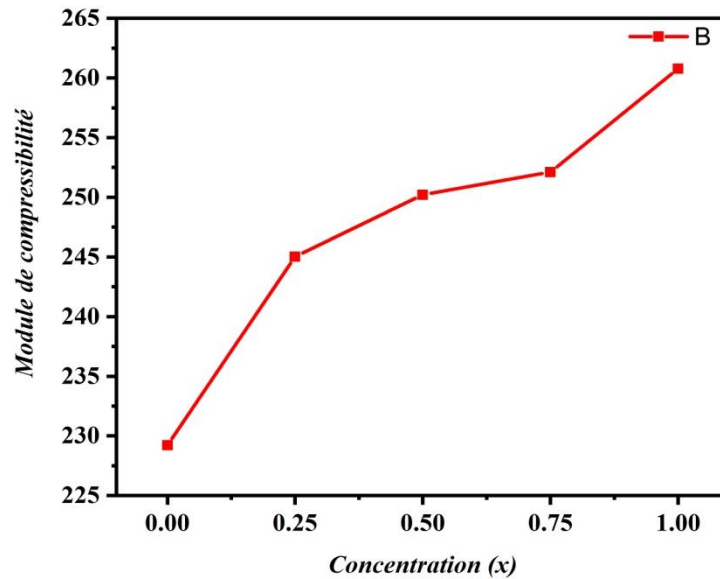


Figure III. 11 Dépendance du module de compression de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ en fonction du concentration calculé par FP-LAPW.

D'après la figure ci-dessus on remarque que le module de compression augmente avec l'ajout des atomes de cobalt.

III.3.2 Propriétés Anisotropiques

L'anisotropie élastique consiste à étudier la dépendance directionnelle des différents modules d'élasticité tel que le module de Young et le module de compression, qui sont aussi les deux paramètres les plus utilisés pour la description du comportement élastique des matériaux poly-cristallins. Sur une surface 3D, le module du vecteur position d'un point représente la valeur de la grandeur mesurée dans la direction de ce vecteur. Dans cette approche illustrative, un matériau isotrope est présenté par une forme sphérique, et l'écart par rapport à la forme sphérique indique le degré d'anisotropie [15]

Les figures (III.13 et 14) montrent le comportement du module de Young E en fonction de la direction de la sollicitation du matériau en 3D pour les différentes concentrations et également les projections en 2D sur les plans (100) et (001), cette représentation est l'intersections de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz).

Les figures(III.15 et 16) montrent le comportement du module de compression en fonction de la direction de la sollicitation du matériau en 3D pour les différentes

concentrations et aussi les projections en 2D sur les plans (100) et (001), cette reproduction est l'intersection de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz).

Pour les structures tétraédriques, la dépendance directionnelle du module d'Young (E) et du module d'élasticité (B) peut s'écrire en [16, 17] :

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33} l_3^4 + (2S_{12} + S_{66}) l_1^2 l_2^2 \quad (\text{III- 10})$$

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) - (2S_{13} + S_{33}) l_3^2 \quad (\text{III- 11})$$

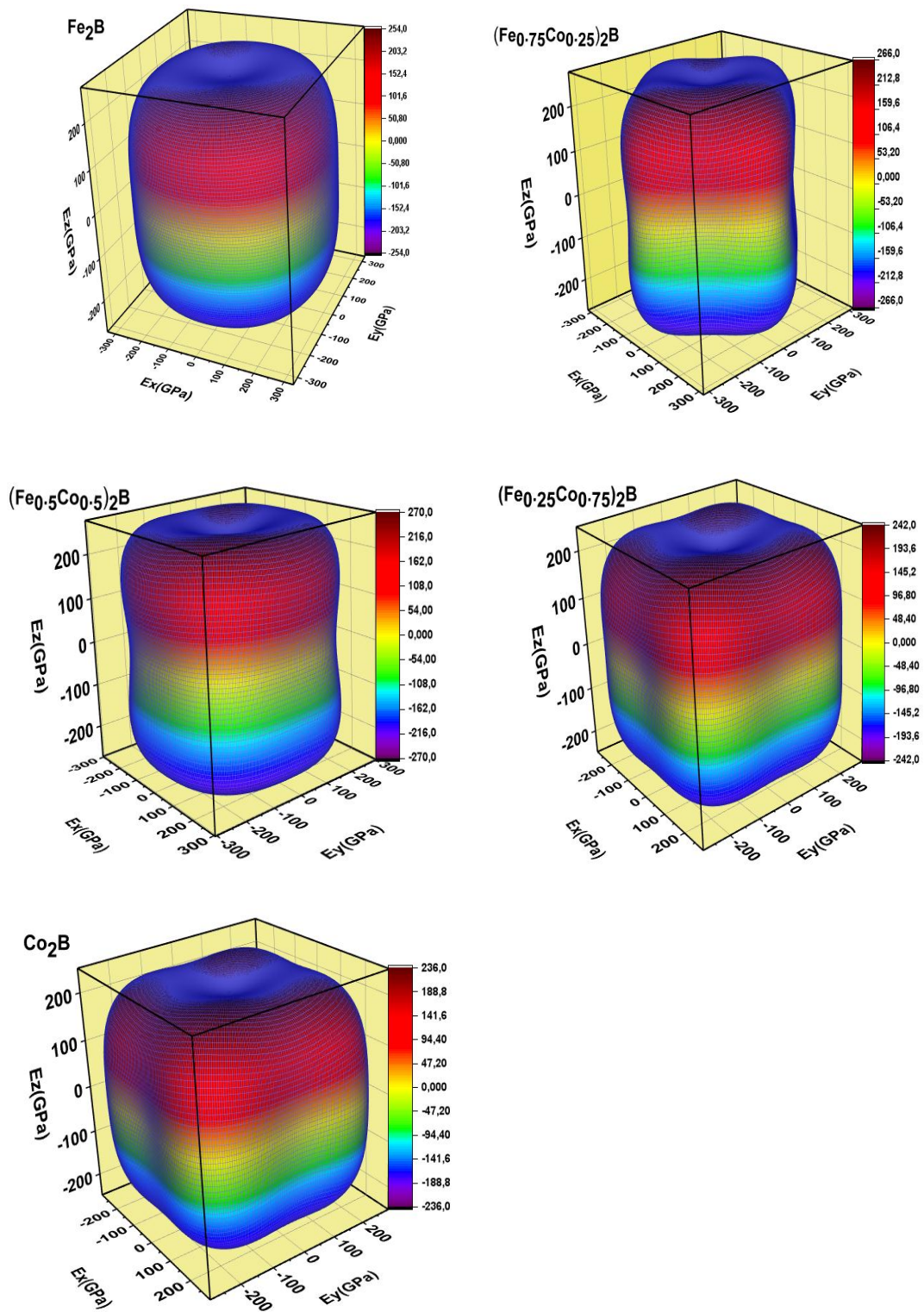


Figure III. 12 Module de Young en 3D de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$.

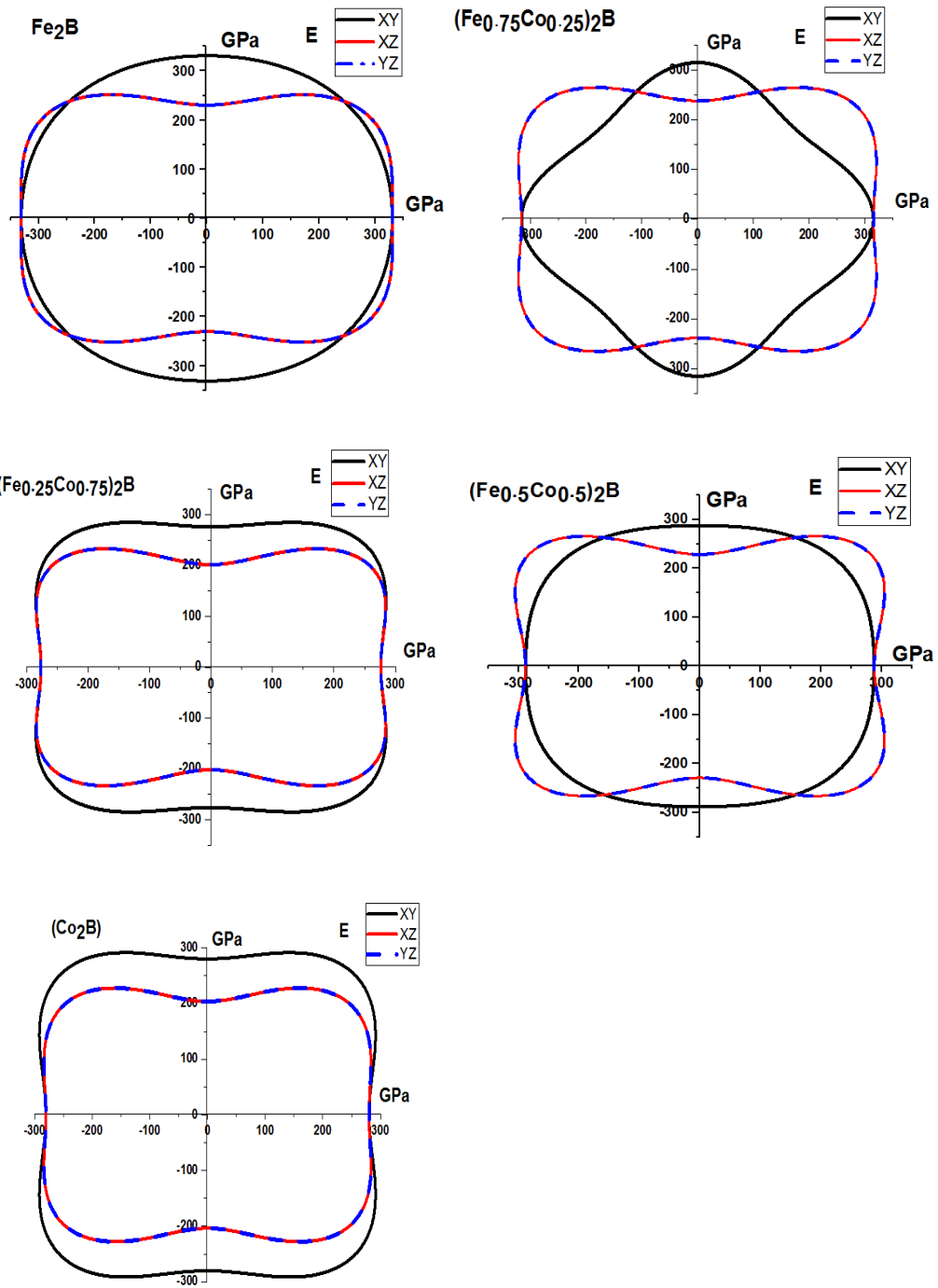


Figure III. 13 Module de Young en 2D de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$

Alors que les figures **(III.13 et 14)** montrent que notre solution solide possède bien un degré d'anisotropie pour le module de Young pour tous les concentrations, plans (XY), (YZ), (XZ) sauf la concentration ($x=0$) nous remarquons que le plan (XY) est le seul qui contient un comportement isotrope la plan XY est la plus résistante à la contrainte uni axiale dans tout les concentrations car E affiche un maximum dans cette direction.

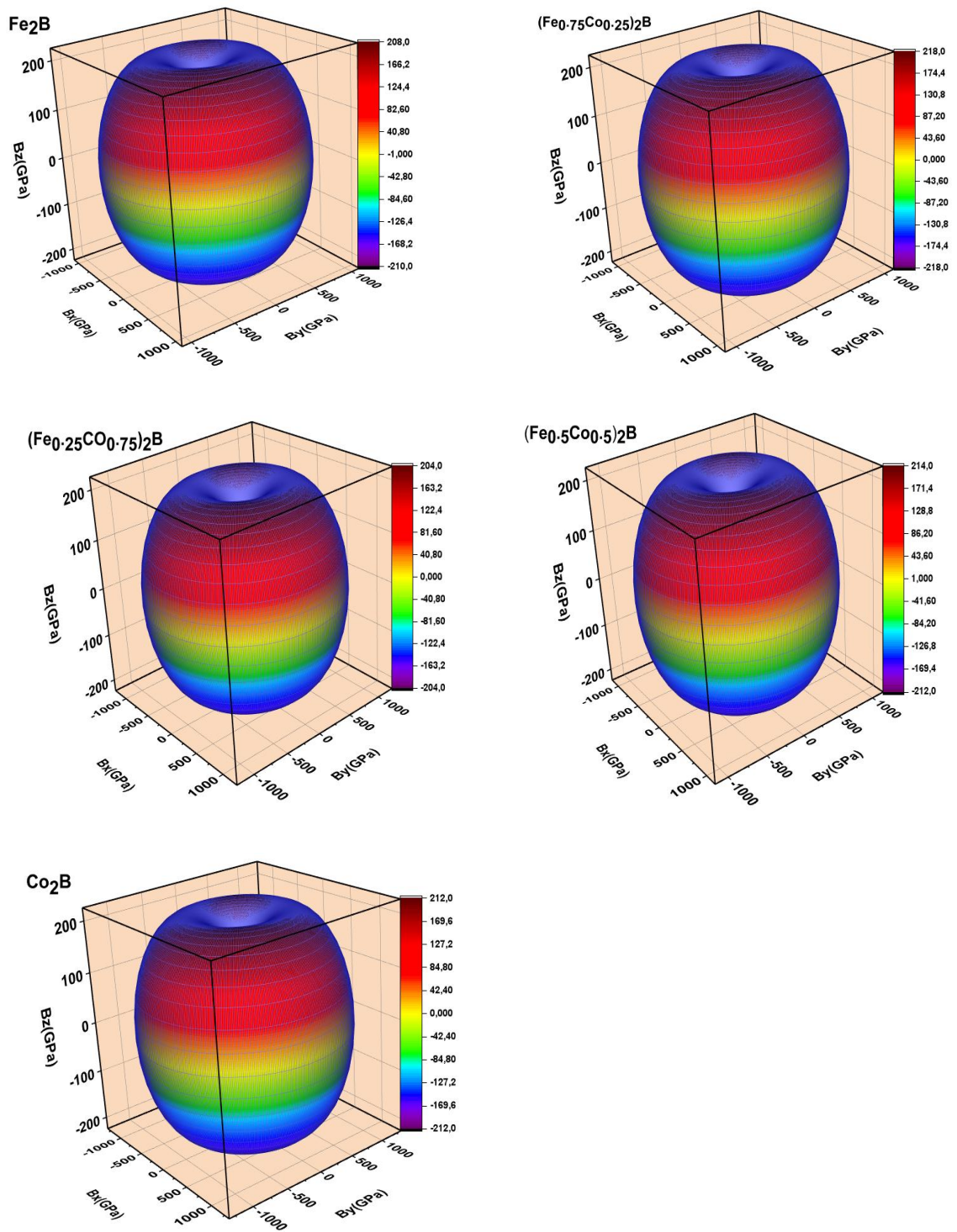


Figure III. 14 Module de compression en 3D de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$

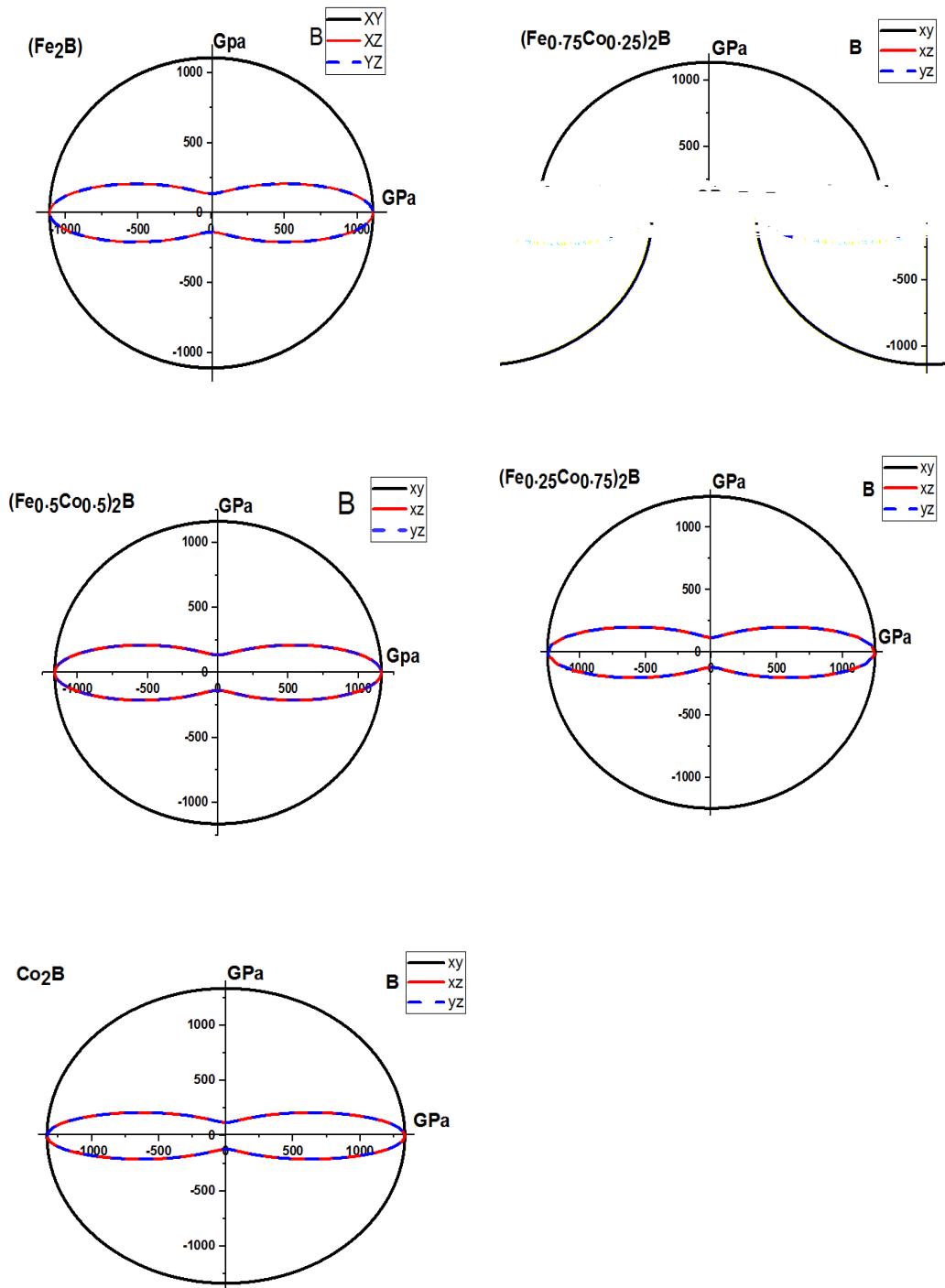


Figure III. 15 Module de compression en 2D de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$

A partir les figure (**III.15 et 16**), on peut dire que le module de compressibilité est anisotrope pour tout les concentrations. Le degré d'anisotropie est plus élevé et de même valeur particulièrement dans les plans (XZ), (YZ) .Le plan (XY) est le seul qui contient un comportement isotrope.

References

- [1] Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002. 14(11): p. 2717.
- [2] Ramer, N.J. and A.M. Rappe, *Virtual-crystal approximation that works: locating a compositional phase boundary in Pb (Zr $1-x$ Ti x) O₃. Physical Review B*, 2000. 62(2): p. R743.
- [3] Xiang, H., et al., *Electron-phonon coupling in a boron-doped diamond superconductor. Physical Review B*, 2004. 70(21): p. 212504.
- [4] De Gironcoli, S., P. Giannozzi, and S. Baroni, *Structure and thermodynamics of Si x Ge $1-x$ alloys from ab initio Monte Carlo simulations. Physical review letters*, 1991. 66(16): p. 2116.
- [5] Slavenburg, P., *TiFe $1-x$ Co x alloys and the influence of antistructural atoms. Physical Review B*, 1997. 55(24): p. 16110.
- [6] Havinga, E., H. Damsma, and P. Hokkeling, *Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl₂ (C16)-type structure I. Preparation and X-ray results. Journal of the Less Common Metals*, 1972. 27(2): p. 169-186.
- [7] Royer, D. and V. Kmetik, *Mesure optique de constantes piézoélectriques à l'aide d'une sonde interférométrique hétérodyne. Le Journal de Physique IV*, 1992. 2(C1): p. C1-785-C1-788.
- [8] Xiao, B., et al., *The elasticity, bond hardness and thermodynamic properties of X₂B (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W) investigated by DFT theory. Physica B: Condensed Matter*, 2010. 405(5): p. 1274-1278.
- [9] Bialon, A., et al., *Possible routes for synthesis of new boron-rich Fe-B and Fe (1-x) Cr (x) B₄ compounds. arXiv preprint arXiv:1104.2136*, 2011.
- [10] BELBACHA, E., et al., *CONTRIBUTION DE LA MÉTHODE DES SOUS-RÉSEAUX À L'AMÉLIORATION DU CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASES.*
- [11] Voigt, W., *Lehrbuch der kristallphysik. Vol. 962. 1928: Teubner Leipzig.*
- [12] Reuss, A., *Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929. 9(1): p. 49-58.
- [13] Li, L.H., et al., *First-principle calculations of structural, elastic and thermodynamic properties of Fe-B compounds. Intermetallics*, 2014. 46: p. 211-221.

- [14] Gueddouh, A., B. Bentria, and I. Lefkaier, *First-principle investigations of structure, elastic and bond hardness of $FexB$ ($x= 1, 2, 3$) under pressure. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. 406: p. 192-199.*
- [15] Benmakhlouf, A., et al., *Structural, elastic, electronic and optical properties of $KAlQ_2$ ($Q= Se, Te$): A DFT study. Solid State Sciences, 2015. 48: p. 72-81.*
- [16] Gao, F., et al., *Hardness of covalent crystals. Physical review letters, 2003. 91(1): p. 015502.*
- [17] Ozisik, H., K. Colakoglu, and E. Deligoz, *First-principles study of structural and mechanical properties of AgB_2 and AuB_2 compounds under pressure. Computational Materials Science, 2012. 51(1): p. 83-90.*

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire est le résultat d'un travail de recherche effectué au Laboratoire Physique des Matériaux (LPM), Université Amar T'élidai Laghouat.

Dans ce mémoire on a étudié la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ qui se cristallise dans le groupe d'espace tétragonale ($I4/m\bar{c}$, N°140). Cette étude est menée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de densité de spin généralisée, moyennant les codes de calculs Castep et Wien2K.

Motivé par le curieux de savoir concernant les solutions solides (Alliages), nous avons réalisé une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétique, élastiques et anisotropiques du $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$.

L'analyse de la densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) montre bien que le moment magnétique totale de la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ est significativement modifiée sous l'effet d'addition des atomes de Cobalt (Fe). Les valeurs des constantes élastiques (C_{ij}), obéit aux conditions de la stabilité mécanique. Leurs Résistance à la compression et au cisaillement sont quantifié. Les différentes concentrations de la solution solide présentent un degré d'anisotropie au niveau du module de Young (E) et le module de compression(B).

En outre, en traitant les matériaux poly cristallins comme agrégats des monocristaux avec des orientations aléatoires, les modules d'élasticité tels que le module de compression, Young cisaillement, et le coefficient de Poisson sont calculés à partir des constantes élastiques et leurs anisotropies mécaniques sont discutées. La représentation des surfaces tridimensionnelles (3D) et 2D des modules de compression et Young démontrent le degré d'anisotropie.

Résumé

Dans ce mémoire on a étudié la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ qui se cristallise dans le groupe d'espace tétragonal (I4 / mcm, N°140). Cette étude est menu par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de densité de spin gradient généralisée (GGA). En utilisant les codes de calculs Castep et Wien2K, on a étudié l'effet de l'addition des atomes de Cobalt (Fer) sur les propriétés structural, magnétique, électronique et élastique de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ par les deux approches VCA (PP-PW) et SC (PP-PW et FP-LAPW). Les paramètres de maille, les moments magnétiques et les modules élastiques ont été comparé avec d'autres travaux. Enfin, nous avons constatés que l'addition des atomes de Cobalt (Fer) a un impact significatif sur le moment magnétique, la densité d'état et le module élastique pour la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$.

Mots clef: DFT, Castep, Wien2k, $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$, VCA, Super-cellule.

Abstract

In this thesis, the solid solution $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ which crystallizes in the tetragonal structure with the space group (I4 / mcm, No. 140) was studied. This study was carried out in the frame work of density functional theory (DFT) in the generalized spin gradient density approximation (GGA). Using the Castep and Wien2K calculation codes, we have studied the effects of the addition of the Cobalt (Iron) atoms on the structural, magnetic, electronic and elastic properties of the solid solution $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ by both VCA (PP-PW) and SC (PP-PW and FP-LAPW) approaches. The calculated cell parameters, magnetic moments and elastic moduli have been compared with other works. Finally, we found that the addition of cobalt (iron) atoms has a significant impact on the magnetic moment, density of state and elastic modulus for the solid solution $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$.

Mots clef: DFT, Castep, Wien2k, $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$, VCA, Super-cell.

ملخص

في هذه المذكرة تمت دراسة المحلول الصلب $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ والذي يتبلور في نظام بلوري رباعي، مجموعة تناظر (I4 / mcm ، رقم 140). هذه الدراسة أجريت في إطار النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) في تقريب التدرج المعم (GGA). باستخدام برنامجي الحساب Castep و Wien2K درسنا تأثير إضافة ذرات الكوبالت (الحديد) على الخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونية وكذلك المرونية للمحلول الصلب $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ باستخدام (VCA (PP-PW) و SC (PP-PW, FP-LAPW). تمت مقارنة محاور الشبكة البلورية والعزوم المغناطيسية وثوابت المرونة مع أعمال أخرى. أخيراً، وجدنا أن إضافة ذرات الكوبالت (الحديد) له تأثير كبير على العزم المغناطيسي، وكثافة الحالة ومعامل المرونة للمحلول الصلب $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$.

الكلمات المفتاحية: DFT, Castep, Wien2k, $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$, VCA, Super-cell.