REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université El-Hadj Lakhdar – BATNA – Faculté des sciences

Département de physique

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

Option :

PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES

ET SEMI-CONDUCTEURS

Par:

GUEZLANE MOURAD

Thème :

ETABLISSEMENT THEORIQUE DES COURBES DE SOLUTIONS METALLIQUES POUR LES SYSTEMES BINAIRES MgX (X=Ge, Si, Sn))

Soutenu le : 21 / 02 / 2011

Devant le jury :

E. Belbacha	Pr.	Président	U.

Pr.

MC.A

MC.A

- A. Belgacem Bouzida Pr.
- F. Bouharkat
- H. Baaziz
- Y. Djaballah

PrésidentU. BatnaRapporteurU. BatnaExaminateurU. BatnaExaminateurU. M'sila

Invité

U.Batna



REMERCIEMENT

Je remercie mon dieu **ALLAH** qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.

Je tiens en premier à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers le **Dr. A. Belgacem Bouzida** Professeur à l'université de Batna d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail.

Je remercie également **Mr.Djaballah Yacine** Dr. Chargé de Cours à l'université de Batna, pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je n'oublierai jamais l'aide très précieuse et très généreuse du Dr. Baaziz Hakim Maître de conférences à l'université de M'sila et Mme. Z. Baaziz Charifi Maître de conférences à l'université de M'sila.

Comme, j'exprime aussi ma gratitude à **Mr .E. Belbacha** Maître de conférences à l'université de Batna pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Mes vifs remerciements vont également au **Dr. F. Bouharkat** Maître de conférences à l'université de Batna d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de prés ou de loin.

DÉDICACE

mon Père et ma Mère, à qui je dois tout et qui m'ont soutenu jusqu'au bout.

mes Frères et mes Sœurs, à qui je souhaite beaucoup de réussite dans leurs vies.

tous mes neveux et nièces sans oublier mes beaux frères.



toute ma grande famille.



beaucoup de bonheur et de réussite.



Je dédie ce travail.

PLAN DU TRAVAIL

Introduction Générale

Première partie - Cadre théorique

Chapitre I

Les alliages, la thermodynamique et les diagrammes de phases

Chapitre II

Méthode CALPHAD de modélisation des diagrammes d'équilibre de phases binaires

Chapitre III

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Deuxième Partie - Résultats et Discussion

Chapitre I

Propriétés structurales et électroniques des composés Mg, Ge, Si, βSn(Tin)

et Mg2X (X=Ge, Si, Sn)

Chapitre II

Application a l'optimisation des diagrammes des phases binaires

du Mg-X (X=Ge, Si, Sn)

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

SOMMAIRE

SOMMAIRE

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

(A) Première Partie - Cadre théorique

Chapitre I : Les alliages, la thermodynamique et les diagrammes de phases

I.1. Introduction	5
I.2. les équations fondamentales de la thermodynamique	5
I.2.1 L'énergie interne	5
I.2.2 L'entropie	6
I.2.3 Fonction de Helmotz ou l'énergie libre F	6
I.2.4 Fonction de Gibbs ou l'enthalpie libre	6
I.2.5 l'enthalpie H	7
I.3. Les grandeurs molaire partielles	7
I.4. Relation de Gibbs-Duhem	8
I.5. Etude des équilibres entre phases	10
I.5.1 Définition	10
I.5.2. Les phases présentes dans les alliages métalliques	10
I.5.2.1.Phase Liquide	10
I.5.2.2.Solution solide	10
I.5.2.3. Phase intermédiaire et composé intermétallique	11
I.5.2.3.Phase intermédiaire et composé intermétallique	12
I.6. Condition d'équilibre	12
I.6.1. Introduction	12
I.6.2. Uniformité des potentiels chimiques	12
I.7. L'activité des éléments en solution:	13
I.7.1 L'activité	13
I.7.1.1.L'activité d'une solution régulière '' loi de Raoult''	13
I.7.1.2.L'activité d'un solution diluée '' loi Henry''	14

I.8. Représentation des grandeurs partielles des enthalpies libres d'un système	15
binaire	
I.9. Expression de l'enthalpie libre dans les différentes phases	16
I.9.1 Solution idéale	16
I.9.2.Solution régulière d'Hildebrand	16
I.9.3. Solution non régulière	17
I.10. Principe de détermination des équilibres entre phases	17
I.10.1. Diagramme à fuseau (solubilité illimitée)	17
I.10.2. Diagramme avec palier eutectique	19
I.10.3. Diagramme avec palier péritectique	20
I.10.4. Diagrammes présentant une phase intermédiaire	22
I.10.5. Diagrammes présentant un composé défini	22
I.10.6. Diagrammes présentant une démixtion à l'état liquide	23
I.11. Méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes de phases	24
I.11.1. L'analyse thermique simple (A.T.S)	25
I.11.1.1.L'appareillage de (A.T.S)	25
I.11.1.2. Exemples des courbes d'analyse thermique simple	26
I.11.2. L'analyse thermique différentielle (A.T.D)	27
I.11.3. Le dilatomètre	27
I.11.4. L'analyse radiocristallographie	28
I.11.5 L'analyse micrographique	28
I.11.5 L'examen à la microsonde	28

Chapitre II : Méthode CALPHAD de modélisation des diagramm d'équilibre de phases binaires	nes
II.1. Introduction	30
II.2. Principe de l'optimisation « méthode CALPHAD »	30
II.3.La modélisation thermodynamique par BATNABIN	31
II.3.1.Présentation	32
II.3.2.L'optimisation	32
II.4. Les formalismes thermodynamiques	33
II.4.1.Elément pur	33
II.4.2. Phase stæchiométrique	36
II.4.3. Les solutions (phases non stæchiométriques)	36
II.5. Les différentes équations traduisant les données lues sur un	
diagramme de phases expérimental	37
II.5.1. Une seul phase non stæchiométrique :(Fig. II.5 et Fig. II.6)	37
II.5.2. Deux phases non stæchiométriques :(Fig II.7)	37
II.6. Détermination des points d'équilibre	37
II.6.1. Sélection des points d'équilibres stables : (Fig. II.8)	37
II.6.2. Détermination des températures des paliers d'invariances	39

Chapitre III : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.1.Introduction	43
III.2.Équation de Schrödinger	43
III.3. L'approximation de Born- Oppenheimer	44
III.4. L'approximation de Hartree – Fock	45
III.5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	46
III.5.1.L'approche de Thomas-Fermi	46
III.5.2.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	47
III.5.3. Les équations de Kohn- Sham	48
III.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA)	49
III.5.4.a. La méthode Xα	49
III.5.4.b. L'approximation de Ceperley et Alder	50
III.5.4.C. L'approximation de Hedin et Lunqdvist	50

III.5.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	51
III.5.6. L'auto-cohérence dans les calculs	51
III.6.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	53
III.6.1.La méthode des ondes planes augmentées (APW)	54
III.6.2.la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	56
III.6.2.1.Les bases de (FP-LAPW)	56
III.6.3.Les rôles des énergies de linéarisation E_l	57
III.6.4.Constructions des fonctions radiales	57
III.6.4.1.Les fonctions radiales non relativistes	58
III.6.4.2.Les foncions radiales relativistes	59
III.6.5.Résolution de l'équation de Poisson	60
III.6.6.Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	62
III.6.6.1.Les fenêtres d'énergies multiples	62
III.6.6.2.Développement en orbital local	63
III.6.7.Traitement des effets de spin-orbite	63
III.7. Wien2k	64

(B) Deuxième Partie - Résultats et Discussion

Chapitre I : Propriétés structurales et électroniques des composés Mg, Ge,

Si, βSn(Tin) et Mg2X (X=Ge, Si, Sn)

I.1. Détails de calcul	68
I.2.Les Propriétés Structurales	72
I.3.Les Propriétés Electroniques	84
I.3.1.Structure de bandes d'énergie	84
I.3.2. La densité d'états (DOS)	92

Chapitre II : Application a l'optimisation des diagrammes des phases binaires du Mg-X (X=Ge, Si, Sn)

II.1 Modèle thermodynamique	104
II.1.1Elément purs	104
II.1.2 Composés définis	104
II.1.3 Phases non stæchiométriques	105
II.1.4 Méthode de calcul	105
II.2 Etude du système Mg-X (X= Ge, Si, Sn)	106
II.2.1 Le système Magnésium-Germanium (Mg-Ge)	106
II.2.1.1 Les informations introduites au programme	107
II.2.1.2.Résultats et discussion	109
II.2.2 Le système Magnésium-Tin (Mg-Sn)	110
II.2.2.1 Les informations introduites au programme	111
II.2.2.2 Résultats et discussion	113
II.2.3 Le système Magnésium-Silicium (Mg-Si)	114
II.2.3.1 Les informations introduites au programme	115
I.2.3.2 Résultats et discussion	116
II.3 Discussion	118
CONCLUSION GENERALE	119
BIBLIOGRAPHIE	122

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux.

Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Ainsi on peut utiliser cette énergie pour déterminer l'enthalpie de formation qui est un facteur principal à l'étude théorique des diagrammes d'équilibres de phase qui est basée sur des fonctions thermodynamiques des phases non stœchiométriques et particulièrement cette enthalpie de formation des phases stœchiométriques (composés définis). Sachant que l'enthalpie de formation d'un alliage est la différence d'énergie de cohésion entre l'alliage et les métaux purs composants.

L'analyse de l'énergie de cohésion dans les semi-conducteurs tel que le Mg_2Si dans ses différentes structures sous l'effet de la pression ou encore le Mg_2Ge et Mg_2Sn sous la structure Antifluorite est l'objet de ce mémoire. Cette analyse est effectuée à l'aide du code **Wien2k** [1] et comparée avec les données expérimentales.

L'objectif de notre travail est de calculer les enthalpies de formation des composés définis binaires des systèmes Mg-X (X=Ge, Si, Sn) et de les introduire dans le code **BATNABIN** [2] pour tester leur exactitude et restituer leurs diagrammes de phases à l'aide de quelques points pris des diagrammes des phases expérimentaux.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend deux parties composées au total de cinq chapitres.

Dans le premier et deuxième chapitre de la première partie, nous exposons une présentation générale de la thermodynamique des alliages, des différents types de liaisons entre atomes d'un cristal, de la formation des composés définis, et des différentes méthodes de modélisation des diagrammes d'équilibre de phases binaire, spécialement la méthode **CALPHAD** utilisée dans le code **BATNABIN** [2]. Dans le deuxième chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par le code **Wien2k** [1], l'approximation de la densité locale (LDA[3]), la densité du gradient généralisé (GGA[4]), et l'approximation d'Angel-Vosko (EV-GGA) [5], ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW).

Pour la deuxième partie, le premier chapitre présente les résultats principaux obtenus à l'aide du **Wien2k** [1] telles que les propriétés structurales (énergie minimale, pas de réseau), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique) des composés Mg_2X (X= Ge, Si, Sn), et dans des différentes structures pour le Mg_2Si . Le deuxième chapitre présente la restitution des diagrammes de phases de chaque composé étudié, en utilisant le code **BATNABIN** [2].

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

Première Partie (A)

Cadre théorique

Chapitre I

Les alliages, la thermodynamique et les diagrammes de phases

I.1. Introduction

La plus grande partie des métaux techniquement importants sont en fait constitués d'un mélange de types d'atomes qui peuvent se regrouper dans différentes structures cristallines coexistantes. Un tel mélange d'atomes est nommé un alliage, et les différentes structures cristallines ainsi que les arrangements non cristallins (le mélange liquide ou gazeux) sont nommés des phases.

I.2. les équations fondamentales de la thermodynamique:

L'existence d'un état d'équilibre dans un matériau impose une liaison implicite appelée équation fondamentale entre un certain nombre de variables judicieusement choisies caractéristiques de l'état du matériau [6]

I.2.1 L'énergie interne:

L'énergie interne U = U (*S*, *V*, n_1 , n_2 , ..., n_m) est l'information thermodynamique la plus complète que l'on puisse avoir d'un système; sa forme différentielle s'écrit:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j=i}} dn_i$$
(I.1)

Avec :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} \tag{1.2}$$

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} \tag{I.3}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j=i}} \tag{I.4}$$

Donc :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{m} \mu_i \, dn_i$$
 (I.5)

[5]

Où : S : l'entropie

V: le volume

n_i. le nombre de moles des divers constituants du matériau.

T: la température.

P: la pression.

 μ_i : potentiel chimique du constituant *i*.

I.2.2 L'entropie:

On défini l'entropie S comme une fonction des variables extensives U, V et n_i , du système S=S(U, V, ni) et sa forme différentielle s'écrit:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^{m} \frac{\mu_i}{T}dn_i$$
(I.6)

I.2.3 Fonction de Helmotz ou l'énergie libre F:

L'énergie libre ou l'énergie de Helmhotz F (U, S) est telle que:

$$F = U - TS \tag{I.7}$$

à partir de l'équation (I.1) on trouve la différentielle de F de la forme:

$$dF = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i - TdS - SdT$$

Donc :

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i \, dn_i \tag{I.8}$$

On trouve S, P et Ta partir de la fonction de Helmhotz par:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} \tag{I.9}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} \tag{I.10}$$

$$\mu_i = -\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_i} \tag{I.11}$$

I.2.4 Fonction de Gibbs ou l'enthalpie libre:

On défini la fonction G, que l'on appelle fonction de Gibbs ou enthalpie libre par la relation:

$$G = U + PV - TS \tag{I.12}$$

Et que sa différentielle s'écrit:

$$dG = dF + d(PV) \tag{I.13}$$

Donc :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \tag{I.14}$$

I.2.5 l'enthalpie H:

On défini la fonction d'état *H* à partir de l'énergie interne par la formule:

$$H = U + PV \tag{I.15}$$

Et sa différentielle s'écrit:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i \, dn_i \tag{I.16}$$

Dans les équations différentielles (1.8) et (1.14), terme -SdT présente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur, le terme -PdV présente l'énergie mécanique reçue par le système et le terme μ_i dn_i présente l'énergie chimique donnée au matériau par le milieu extérieur.

L'ensemble des résultats précédents est résumé dans le tableau I.1 :

Fonction d'état	Variables naturelles	Différentielle
Energie interne U	S, V, n_i	$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dn_i$
Enthalpie H H = U + PV	<i>S</i> , <i>P</i> , <i>n</i> _i	$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dn_i$
Energie libre F F = U - TS	T, V, n_i	$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dn_i$
Enthalpie libre G G = U + PV - TS	T, P, n_i	$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dn_i$

Tableau I.1 Les équations fondamentales de la thermodynamique

I.3. Les grandeurs molaire partielles:

Les grandeurs *G*, *H*, *S*, *U*, sont des fonctions homogènes et du premier degré par rapport aux variables indépendantes. En désignant par X^* ces grandeurs à température et pression constantes pour une phase donnée, la variable étant le nombre de moles, en vertu du théorème d'Euler [7]:

$$X^* = \sum_{i=1}^{N} n_i \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i\neq j}},\tag{I.17}$$

La grandeur partielle X relative au constituant i dans une phase polyconstituée est définie par la relation :

$$\overline{X}_{l} = \left(\frac{\partial X^{*}}{\partial n_{i}}\right)_{P,T,n_{i\neq j},}$$
(I. 18)

Donc :

$$X^* = \sum_{i=1} \overline{X}_i n_i \tag{I.19}$$

Il est beaucoup plus commode de rapporter cette grandeur à une mole.

Soit:

$$X = X^* n \tag{I.20}$$

Avec :

$$x_i = n_i/n \tag{I.21}$$

La relation d'Euler s'écrit alors :

$$X = \sum_{i=1}^{n} x_i \,\overline{X_i} \tag{I.22}$$

En effet, d'après la relation (I.18) de la grandeur partielle :

$$\overline{X}_{i} = \left(\frac{\partial X^{*}}{\partial n_{i}}\right)_{T,P,n_{j}} = \left(\frac{\partial nX}{\partial n_{i}}\right)_{T,P,n_{j}}$$
(I.23)

Donc :

$$\bar{X} = X + \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j,} \tag{I.24}$$

Pour un système binaire (A, B), les grandeurs partielles relatives aux constituants A et B se traduisent par les relations :

$$\bar{X}_A = X + (1 - x_A) \frac{dX}{dX_A}$$
 (I.25)

Et

$$\bar{X}_B = X - x_A \frac{dX}{dX_A} \tag{I.26}$$

Si la grandeur intégrale X est représentée par une courbe comme celle qui est tracée sur la figure (I.1), les grandeurs partielles $\overline{X_A}$ et $\overline{X_B}$ correspondent aux points d'intersection sur les axes verticaux de la tangente à la courbe au point d'abscisse X_A [8].

I.4. Relation de Gibbs-Duhem:

Lorsque X dans la fonction (1.22) désigne l'enthalpie libre G on a :

$$G = \sum \mu_i n_i \tag{I.27}$$

Les dérivées partielles de G sont



Figure I.1 Grandeur intégrale X en fonction de la fraction molaire X_A , pour un système binaire *A*-*B* [8].

$$d\mathbf{G} = \sum \mu_i dn_i \tag{I.28}$$

Comme on a :

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i \, dn_i \tag{I.29}$$

Alors :

$$VdP - SdT = \sum n_i d\mu_i \tag{I.30}$$

Lorsque le système est en pression et température constantes on trouve :

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \tag{I.31}$$

C'est ce qu'on appelle l'équation de Gibbs- Duhem.

Où: n_{i} le nombre de mole du constituant i.

 μ_i : Potentiel chimique du constituant i.

Cette relation a une grande importance en pratique, en particulier pour les alliages binaires ; elle permet de calculer la fonction molaire partielle de l'un des deux éléments si l'on connaît celle de l'autre en fonction de la concentration.

I.5. Etude des équilibres entre phases:

I.5.1 Définition:

> Alliage:

- On appelle un alliage métallique une substance cristallisée composé de deux ou plusieurs éléments.
- Un alliage peut exister sous différents états: solide cristalline en agrégat de microcristaux appelés grains, souvent de variétés cristallins distensions, ou liquide ou gazeux.

> Phase:

Une Phase est une partie homogène entrant dans la constitution d'un système. Elle est constituée d'un ou plusieurs constituants.

I.5.2. Les phases présentes dans les alliages métalliques:

Les phases qui peuvent être présentées dans un alliage métallique sont les suivantes:

I.5.2.1.Phase Liquide :

La phase liquide occupe la partie supérieure des diagrammes d'équilibre de phases, vers les hautes températures "si la phase vapeur n'existe pas".

La plus part des matériaux sont solubles entre eux en toutes proportions mais il peut apparaître dans les alliages une démixtion liquide.

I.5.2.2.Solution solide:

Il est difficile de prévoir l'allure d'un diagramme quel que soit le mélange binaire. On peut cependant classer les solutions solides en deux catégories qui sont:

- * Solutions solides interstitielles.
- * Solutions solides par substitution.
- <u>Pour les solutions solides interstitielles</u> : les atomes du soluté *B* viennent s'installer dans les interstices et dans les cavités disponibles entre les atomes du solvant *A*. Ces solutions ne sont possibles que si le diamètre des individus *B* est très inférieur à celui des cavités disponibles dans le réseau cristallin du solvant *A* (Fig 1.2).



Figure I.2 Formation d'une solution solide interstitielle.

 <u>Pour les solutions solides substitutionnelles</u> : les solutions solides de substitution se forment lorsque les atomes d'élément B sont de taille sensiblement identique à celle des atomes du métal de base; dans ce cas, ils se substituent aux atomes du réseau du métal de base (Fig I.3).

				٠	•	٠	٠		٠			٠
-	-	-	+	٠	•		•	=	<u>.</u>		•	•
										-	-	
										-		
	A					В			A+	в		

Figure I.3 Formation d'une solution solide par substitution.

I.5.2.3. Phase intermédiaire et composé intermétallique :

Dans certains cas, deux corps purs peuvent donner une solution solide intermédiaire, autour d'une composition donnée correspondant à une formule chimique simple de type $A_x B_y$, où *x* et *y* sont des entiers, et une structure cristalline souvent complexe. Cette solution solide peut avoir une largeur très variable [9].

Lorsqu'elle est infiniment étroite, on dit qu'il s'agit d'un composé intermédiaire. Ce composé ne touche pas les axes verticaux des corps purs. Lorsqu'elle est large, cela signifie que le composé intermédiaire est capable de dissoudre chacun des deux corps purs ; on pourra parler de solution solide intermédiaire « riche en A », ou « riche en B ».

I.6. Condition d'équilibre:

I.6.1. Introduction:

"Position du problème; chois entre G et F":

Il faut poser la question de savoir avec quel potentiel thermodynamique on va travailler. Dans les systèmes où toutes les phases en présence sont des phases condensées (liquide ou solide), bien que l'on considère des équilibres à P et T imposées, ce qui devrait conduire nécessairement à utiliser les fonctions de Gibbs comme potentiels thermodynamiques certains ouvrages se réfèrent aux fonctions "Energie libre" (ou de Helmotz) F = U-TS. Ceci tient de fait que pour les phases condensées (solide et liquide) on peut confondre les deux fonctions F et G qui ne différent que par la quantité P. V qui reste toujours petite à pression constante et à peu près la même pour toutes les phases. De ce fait $F \approx G$ et les ouvrages spécialisés dans ce domaine se réfèrent souvent à la fonction F alors qu'on devrait en toute rigueur, travailler avec la fonction G [6]. Ici nous garderons Gcomme fonction potentielle.

I.6.2. Uniformité des potentiels chimiques:

Au sein d'un matériau quelconque en équilibre thermodynamique isobare isotherme, les échanges internes de matière ne peuvent pas provoquer de variation de la fonction globale G puisque cette grandeur se trouve à son minimum [10] :

$$dG_{T,P} = 0 \tag{I.32}$$

Et

$$d^2G > 0 \tag{I.33}$$

Si l'on considère deux volumes voisins qu'échangent par diffusion des quantités de moles dn_i , à température constante (dT=0) et pression constante (dP=0) on trouve en tenant compte de la relation :

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \tag{I.34}$$

pour un système binaire :

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0 \tag{I.35}$$

Mais:

$$dn_1 = dn_2 \tag{I.36}$$

Alors:

$$\mu_1 = \mu_2 \tag{I.37}$$

Où : μ_1 et μ_2 représentent les potentiels chimiques des deux éléments au sein des deux volumes voisins.

A.PREMIERE PARTIE

Alors on peut dire qu'un équilibre isobare, isotherme est donc également iso potentiel chimique "unicité de potentiel chimique de chaque constituant" dans tout le volume de matériau [11].

I.7. L'activité des éléments en solution:

I.7.1 L'activité:

Les éléments qui constituent une solution liquide ou solide ont une tension de vapeur qui à l'état pur est fonction de la température nous l'appellerons P_i^0 et lorsque un élément contient un autre élément en solution sa tension de vapeur n'est plus P_i^0 mais P_i et plus petit que P_i^0 .

Dans la plus part des cas on peut considérer la vapeur comme un gaz parfait, car les pressions mises en jeux sont très faibles. Dans ces conditions on définit l'activité de l'élément *i* comme [12]:

$$\alpha_i = \frac{P_i}{P_i^0} \tag{I.38}$$

I.7.1.1.L'activité d'une solution régulière " loi de Raoult":

La clé de cette expression de l'activité d'une espèce en solution a été apportée par le chimiste français François Raoult (1830-1901) [6,11], qui a mesuré les pressions de vapeur de mélanges binaires de liquides volatiles. Plus précisément, il a mesuré la pression de la vapeur de chaque composant en équilibre avec la solution.

Raoult a démontré que la pression de vapeur partielle d'une espèce *i* dans un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution et à sa pression de vapeur quand elle est pure:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$
(1.39)

Où P_i : la pression de vapeur partielle de *i* au-dessus de la pression de la solution

 x_i : la fraction molaire de l'espèce *i* en solution

 P_i^0 : la pression de vapeur de l'espèce pure.

Une solution hypothétique régulière qui, sur l'éventail des compositions allant de l'espèce *A* pure à l'espèce *B* pure, respecte la loi de Raoult, est appelée une solution idéale (Fig I.4).

I.7.1.2.L'activité d'une solution diluée " loi Henry" :

Toutefois, la loi de Raoult ne décrit pas bien la pression de vapeur du soluté car dans une solution diluée, le soluté est loin de se trouver dans sa forme pure. Dans une solution diluée, chaque molécule de soluté est entourée d'un solvant presque pur, de sorte que son environnement est tout à fait différent de celui du soluté pur et il est fort improbable que sa pression de vapeur puisse être rapportée à celle du soluté pur.

Le chimiste anglais William Henry (1775-1836) [6,11] a découvert qu'une relation linéaire différente existe entre la pression de vapeur d'un soluté volatil B et sa fraction molaire dans une solution:

$$P_i = \alpha x_i \tag{I.40}$$

Où α est une constante caractéristique du soluté. Alors l'activité s'écrit:

$$\alpha_i = \gamma_i x_i \tag{I.41}$$

Avec γ_i le coefficient de l'activité qui peut être supérieur ou inférieur à 1, et il exprime les déviations de l'activité d'un constituant i par rapport à l'idéalité.

Au niveau moléculaire, la loi de Henry dit que la vitesse à laquelle les molécules de soluté s'échappent est proportionnelle à leur concentration.



I.8. Représentation des grandeurs partielles des enthalpies libres d'un système binaire:

Si on considère deux constituants A et B, on a l'enthalpie libre de la solution (A-B).

$$g = x_a \mu_a + x_b \mu_b \tag{I.42}$$

Où :
$$\mu_a = \frac{\partial g}{\partial x_a}$$
 , $\mu_b = \frac{\partial g}{\partial x_b}$ (I.43)

Alors:

$$dg = x_a d\mu_a + \mu_a dx_a + x_b d\mu_b + \mu_b dx_b$$
 (I.44)

On appliquant la relation de Gibbs- Duhem à T et P constantes:

$$x_a d\mu_a + x_b d\mu_b = 0 \tag{I.45}$$

Donc la relation (1.44) devient:

$$dg = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b \tag{I.46}$$

Quand:

$$x_a + x_b = 1 \tag{I.47}$$

$$dx_a = -dx_b \tag{I.48}$$

Alors la relation (1.46) devient:

$$dg = (\mu_a - \mu_b)dx_a \tag{I.49}$$

A partir de la relation (1.42) on peut exprimer les différents μ_i par:

$$\mu_a = \frac{1}{x_a} (g - x_b \mu_b) \quad et \quad \mu_b = \frac{1}{x_b} (g - x_a \mu_a) \tag{I.50}$$

On trouve ainsi :

$$dg = \left[\mu_a - \frac{1}{x_b}(g - x_a\mu_a)\right] \Rightarrow dg = \left[\frac{\mu_a - g}{x_b}\right] dx_a \tag{I.51}$$

Alors les potentiels chimiques de la phase φ des constituants *A* et *B* peuvent être donnés par la relation:

$$\begin{cases} \mu_{a}^{\varphi} = g - x_{b} \frac{dg}{dx_{b}} \\ \mu_{b}^{\varphi} = g + x_{a} \frac{dg}{dx_{a}} \end{cases}$$
(I.52)

Comme on peut écrire:

$$\begin{cases} \mu_{a}^{\varphi} = g - x_{b} \frac{\partial g}{\partial x_{b}} \\ \mu_{b}^{\varphi} = g + (1 - x_{b}) \frac{\partial g}{\partial x_{b}} \end{cases}$$
(I.53)

1.9. Expression de l'enthalpie libre dans les différentes phases:

I.9.1 Solution idéale :

Si on considère qu'à l'intérieur d'une solution de plusieurs espèces il n'existe aucune interaction énergétique. Il est alors normal de considérer que l'énergie attachée à chaque constituant est égale à celle du corps pur pris dans le même état structural [13], soit :

$$\overline{h_{l}} = 0 \tag{I.54}$$

D'où pour une solution à deux constituants A et B :

$$h = (1 - x)\overline{h_a} + x\overline{h_b} = 0 \tag{I.55}$$

Avec : x est la fraction molaire du constituant B

Donc dans une solution solide ou liquide idéale, le constituant *i* se comporte comme s'il était à l'état pur. L'enthalpie libre s'écrit alors :

$$g^{id} = RT \left(x \log x + (1-x) \log(1-x) \right)$$
 (I.56)
Et

$$\mu_a = RT \log(1-x) \tag{I.57}$$

$$\mu_b = RT \, \log x \tag{I.58}$$

I.9.2. Solution régulière d'Hildebrand :

Pour ce type de solution, l'enthalpie de mélange n'est pas nulle [13], elle s'écrit sous la forme:

$$h = h^{ex} = Ax(1-x)$$
 (I.59)

Où : h^{ex} est l'enthalpie d'excès.

A est une constante qui ne dépend pas de la température. L'entropie de mélange est égale à l'entropie de mélange d'une solution idéale, on trouve ainsi :

$$g = Ax(1-x) - TS^{id} (I.60)$$

Avec :

Pour une solution de substitution

$$S^{id} = R \left(x \, \log x \, + \, (1 - x) \log(1 - x) \right) \tag{I.61}$$

 $\mu_a = Ax^2 + RT \, \log(1 - x) \tag{I.62}$

$$\mu_b = A(1-x)^2 + RT \, \log x \tag{I.63}$$

Pour une solution d'insertion :

$$S^{id} = RT \left(x \log\left(\frac{x}{1-2x}\right) - (1-x)\log\left(\frac{1-x}{1-2x}\right) \right)$$
 (I.64)

$$\mu_a = Ax^2 - RT \, \log(\frac{1-x}{1-2x}) \tag{I.65}$$

$$\mu_b = A(1-x)^2 - RT \, \log\left(\frac{x}{1-2x}\right) \tag{I.66}$$

I.9.3. Solution non régulière

L'enthalpie libre dans ce cas s'écrit :

$$g = f(x)A(x,T) - TS^{id}$$
(I.67)

Le terme f(x) A(x, T) représente l'enthalpie libre d'excès.

f(x) est une fonction de la fraction atomique du second constituant.

I.10. Principe de détermination des équilibres entre phases :

Nous considérons dans le paragraphe suivant des exemples de diagrammes de solidification d'un système constitué d'une phase liquide et une ou plusieurs phases solides à partir de leurs courbes d'enthalpies libres.

I.10.1. Diagramme à fuseau (solubilité illimitée):

A partir des courbes d'enthalpie libre G qui sont reportées sur la figure (I.5) Nous pouvons désigner les états d'équilibres du système dans chaque domaine de température:

T > T_f des deux constituants A et B, la courbe d'enthalpie libre du liquide est toujours en dessous de celle de la phase solide c-à-d la phase liquide qu'est la plus stable dans tout le domaine de concentration, le mélange donc est toujours à l'état liquide.



Figure I.5 Courbes d'enthalpies libres des systèmes à miscibilité totale

- T = T_{Af} : on observe un point d'intersection entre les deux courbes d'enthalpies libres du liquide et solide pour x = 0, il y à équilibre entre deux phases A liquide et A solide, et pour $x \neq 0$ le système est encore liquide.
- $T \in [T_{Af}, T_{Bf}]$: on observe un domaine biphasé entre $[x_1, x_2]$ tel que :
 - $x < x_1$: l'alliage est solide
 - $x_1 < x < x_2$: il y a équilibre de deux phases liquide solide.
 - $x > x_2$: l'alliage est liquide.
- T = T_{Bf} : la courbe d'enthalpie libre du liquide G_L au dessus d'enthalpie libre du solide G_s sauf pour le constituant *B* pur $x_B = 1$, on observe encore un équilibre entre les deux phases liquide et solide.
- T < T_B : la courbe d'enthalpie libre du solide G_s est totalement au dessous d'enthalpie libre du liquide G_L , le mélange donc est toujours à l'état solide.

A partir des ces courbes on peut tracer le diagramme d'équilibre des systèmes à fuseau (Figl.6).



Figure I.6 : Diagramme de phases à miscibilité totale

I.10.2. Diagramme avec palier eutectique:

Plusieurs alliages binaires présentent des diagrammes simples à une seule transformation eutectique. Dans ce type de système l'alliage peut se présenter sous forme de trois phases : liquide, solide α ou solide β .

A partir des courbes d'enthalpie libre qui sont reportées sur la figure (I.7).

Nous pouvons désigner les états d'équilibre du système dans chaque domaine de température:

- T > T_{Af} : on observe que les deux courbes d'enthalpie libre des phases solides primaires α et β sont au dessus de l'enthalpie libre de la phase liquide G_x de mélange est donc le mélange à l'état liquide.
- $T \in [T_{Af}, T_{Bf}]$: on observe qu'en fonction de concentration de *B*:
 - $x_B < x_1$: L'alliage est sous forme de solution solide α .
 - $x_1 < x_B < x_2$: Il y a équilibre entre deux phases *L* et .
 - $x_B > x_2$: L'alliage est liquide.



Figure I.7 Courbes d'enthalpies libres des systèmes à palier eutectique

- **T**_E < T < T_{Bf} : on observe dans les parties extrêmes du diagramme une solution solide α pour les alliages riche en A. une solution solide β pour les alliages riche en B et dans la partie centrale du diagramme il existe un domaine de concentration ou la phase liquide est encore stable, alors on trouve les trois domaines monophasés α , β et liquide séparées par deux domaines biphasés (α + liquide) et (liquide + β).
- **T** = T_E : température eutectique inférieur aux températures de la fusion des deux constituants on observe une tangente commune aux trois courbes d'enthalpies libres. À cette température les trois phases liquide, α et β sont stables simultanément.
- T < T_E : on observe deux domaines monophasés α et β dans les parties extrêmes du diagramme séparées par un domaine biphasé ($\alpha + \beta$) dans sa partie centrale. A partir de ces courbes d'enthalpies libres on trace le diagramme d'équilibre des systèmes avec palier eutectique (Fig I.8).



Figure I.8 Diagramme eutectique

I.10.3. Diagramme avec palier péritectique:

Dans le cas du diagramme péritectique la position relative des courbes d'enthalpies libres est inversée par rapport au cas d'un diagramme eutectique.

Les courbes d'enthalpie libre caractéristique de ce type de diagramme sont schématisées sur la figure (I.9).



Figure I.9 courbes d'enthalpies libres des systèmes à palier péritectique.

De la même manière que dans le cas du diagramme d'équilibre avec palier eutectique et à partir des ces courbes d'enthalpie libre on peut tracer le diagramme d'équilibre des systèmes à palier péritectique qui est schématisé sur la figure (I.10).



Figure I.10 : diagramme péritectique

I.10.4. Diagrammes présentant une phase intermédiaire :

Si le système possède une seule phase intermédiaire, le diagramme d'équilibre obtenu à partir des courbes d'enthalpie libre comprend deux paliers:

- Soit deux paliers eutectiques ou deux péritectique.
- Soit un palier eutectique et un palier péritectique.

On a choisie le cas de deux paliers eutectiques (Fig I.11) et δ la phase intermédiaire. Les courbes d'enthalpie libre des différentes phases en divers domaines de température sont représentées sur la même figure.



Figure I. 11 Courbes d'enthalpies libres et diagrammes présentant une phase intermédiaire

I.10.5. Diagrammes présentant un composé défini :

On distingue deux cas:

- Le diagramme de phase présentant un composé défini à fusion congruente.
- Le diagramme de phase présentant un composé défini à fusion non congruente.

À partir des courbes d'enthalpie libre (Fig. I.12 et I.13) on peut tracer le diagramme d'équilibre des diagrammes présentant un composé défini (Fig. I.14).



Figure I.12 : Courbes d'enthalpies libres d'un diagramme présentant un composé défini à fusion non congruente.



Figure I.13 : Courbes d'enthalpies libres d'un diagramme présentant un composé défini à fusion congruente.



a- fusion congruente b- fusion non congruente

I.10.6. Diagrammes présentant une démixtion à l'état liquide :

Une solution peut être instable dans un domaine défini de composition et température et se séparer en un mélange de deux phases, de même nature mais de composition différente (phénomène de démixtion). Ce phénomène est à l'origine de deux autres formes d'équilibre triphasé. Il s'agit des équilibres dit "monotectique" lorsque la phase instable est liquide et "monotectoïde" lorsque la phase instable est solide. Et nous avons choisi le premier cas c'est à dire le cas de démixtion liquide -liquide leur diagramme d'équilibre et les courbes d'enthalpie libre sont présentées sur la figure I.15.



Figure I.15 Diagrammes présentant une démixtion à l'état liquide

I.11. Méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes de phases:

D'après ce qui précède, on pourrait croire que les diagrammes d'équilibre sont déterminés à partir de la connaissance des courbes d'énergie libre. Les courbes d'énergie libre sont très difficiles à établir théoriquement ou expérimentalement. Les techniques utilisées pour la détermination des diagrammes d'équilibre sont de plusieurs types. Les méthodes d'analyse thermique, ont pour but de mettre en évidence les transformations de phases d'un diagramme de phases lorsqu'on fait varier leur température lors du chauffage ou
refroidissement. La modification de la température correspond à un dégagement ou absorption de chaleur qui se traduit sur les courbes par une anomalie [7].

I.11.1. L'analyse thermique simple (A.T.S).

Historiquement, l'analyse thermique a été la première méthode utilisée pour déterminer des équilibres entre phases ; c'est en 1829, en Suède, qu'ont ainsi été étudié, pour la première fois, des équilibres entre phases, dans les alliages Pb-Sn, par Rudberg [14].

L'analyse thermique simple a pour but de tracer la courbe donnant au refroidissement ou échauffement la variation de la température d'un échantillon "corps pur ou un alliage" préalablement chauffé en fonction de temps T = f(T).

Autrement dit, quand l'échantillon est le siège d'une transformation (solidification, fusion, ou dépôt de cristaux) il y'a soit: dégagement ou une absorption de chaleur.

I.11.1.1.L'appareillage de (A.T.S) :

L'appareillage utilisé dans la méthode d'analyse thermique simple est représenté sur la figure (I.16) [15].

- Un creuset contenant un échantillon est placé dans un four électronique.
- Un thermoélectrique est relié à un enregistreur qui permet de tracer la courbe donnant T = f(t).



Figure : I.16 Dispositif d'analyse thermique simple [15]

I.11.1.2. Exemples des courbes d'analyse thermique simple:

On donne à titre d'exemple l'allure des courbes de refroidissement d'alliages à différentes concentrations dans le cas d'un fuseau et un simple eutectique (Fig I.17 et Fig I.18).





I.11.2. L'analyse thermique différentielle (A.T.D):

La figure (I.19) montre le dispositif classique utilisé pendant le chauffage et le refroidissement d'un échantillon dont on compare la température avec celle d'un étalon n'ayant pas de point de transformation dans le domaine de température exploré [14]. Un exemple de courbe d'analyse thermique différentielle, avec transformations exothermique et endothermique est représenté sur la figure (I. 20).





I.11.3. Le dilatomètre :

Le dilatomètre et les mesures de résistivité peuvent souvent rendre les mêmes services que l'analyse thermique dont elles permettent de compléter ou de confirmer les résultats. Cette méthode consiste à enregistrer les variations de longueur d'un échantillon en métal en fonction de la température ou du temps, détectant ainsi les changements de phase, y compris les précipitations ou dissolutions de particules [16] (Fig I.21).



I.11.4. L'analyse radiocristallographie :

L'analyse radiocristallographie, qui permet la détermination, avec une grande précision, les limites de solubilité à l'état solide, est souvent mise en œuvre, à condition que les alliages soient très homogènes. Elle s'applique généralement à des alliages trempés depuis une certaine température, dans le but de figer, hors d'équilibre, les phases existantes à cette température, mais tous les alliages ne se prêtent pas à ce type d'expérimentation. Il arrive également que les contraintes introduites par la trempe modifient suffisamment le paramètre cristallin pour rendre les mesures imprécises. Il existe aujourd'hui des chambres de diffraction X chauffantes [16].

I.11.5 L'analyse micrographique

L'analyse micrographique au microscope est moins précise, mais elle peut etre utilisée soit à la température ambiante, soit dans quelques cas, à une température plus haute.

I.11.5 L'examen à la microsonde

L'examen à la microsonde complète utilement les examens précédents qui renseignent sur la structure, la répartition et le pourcentage des différentes phases, en fournissant directement la composition de ces phases et en particulier les limites de solubilité du diagramme [16]

Chapitre II

Méthode CALPHAD de modélisation des diagrammes d'équilibre de phases binaires

II.1/ Introduction

La détermination expérimentale des diagrammes de phases est une tâche longue et coûteuse. Ceci devient bien plus prononcé à mesure que le nombre de composants augmente. Le calcul des diagrammes de phases réduit l'effort exigé pour déterminer les conditions d'équilibre dans un système de plusieurs composants. Un diagramme de phases préliminaire peut être obtenu à partir de l'extrapolation des fonctions thermodynamiques des sous-ensembles constitutifs. Ce diagramme préliminaire peut être employé pour identifier des régimes de compositions et de températures où l'information maximum peut être obtenue avec l'effort expérimental minimum. Cette information peut alors être employée pour raffiner les fonctions thermodynamiques originales [17]. L'information numérique de diagramme de phases est nécessaire également dans d'autres efforts de modélisations. Quoique les diagrammes de phase représentent l'équilibre thermodynamique, il est bien établi que les équilibres de phases puissent être appliqués localement (équilibre local) pour décrire les interfaces entre les phases. Dans ces cas, seulement on assume que les concentrations à cette interface obéissent aux conditions de l'équilibre thermodynamique.

II.2/ Principe de l'optimisation « méthode CALPHAD » :

Les grandeurs fondamentalement importantes pour le calcul d'un diagramme de phase sont les enthalpies libres (ou énergie de Gibbs G) des constituants, des solutions solides ou liquides et les enthalpies de formation des composés en fonction de la température et de la composition. L'équilibre thermodynamique est alors simplement calculé par minimisation de l'enthalpie libre totale du système. Dans le cas où le système n'a jamais été calculé, il faut donc construire soi-même la base de données thermodynamiques contenant les enthalpies libres de toutes les phases en fonction de la température et de la composition. Les coefficients entrant dans la description de l'enthalpie libre des phases sont optimisés à partir des informations expérimentales disponibles dans la littérature. Il s'agit de l'étape la plus difficile. Puisque la méthode «CALPHAD» est basée sur les informations expérimentales, la qualité d'une base de données thermodynamique dépend fortement de la richesse de ces données (Fig II.1). Par exemple, il est extrêmement important d'avoir des données thermodynamiques telles que des activités, des potentiels chimiques [18, 19]. En effet, une optimisation uniquement basée sur les limites d'un diagramme de phase peut s'avérer être complètement fausse quant à la prédiction des propriétés thermodynamiques d'un système. Dans le cas où les informations expérimentales sur un système sont insuffisantes, il est judicieux lorsque c'est possible d'effectuer des expériences complémentaires.

Le calcul des systèmes multiconstitués avec plus de constituants peut être obtenu à partir d'une description des systèmes avec moins de constituants en utilisant des méthodes d'extrapolation [20]. La stratégie utilisée dans l'évaluation des systèmes multiconstitués est

représentée sur la figure II.2. Cette stratégie est suivie jusqu' à chacun des 2, 3... n des systèmes constitutifs d'un système de n composants ont été évalués. Cependant, l'expérience a prouvé que, dans la plupart des cas, aucune correction ou corrections très mineures sont nécessaires pour la prévision raisonnable des systèmes quaternaires ou plus élevés.



Figure II.1/ Principe de la méthode « CALPHAD ».

II.3/La modélisation thermodynamique par BATNABIN :

Le recours à la modélisation trouve son utilité dans la nécessité de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes du fait de leur nombre élevé de constituants. Dans notre cas, la description des systèmes binaires à base de Magnésium, s'est effectuée grâce à l'optimisation de l'enthalpie libre des différentes phases existantes dans le système à l'aide du logiciel *BATNABIN* [2].



Figure II.2/ Stratégie utilisée par la méthode CALPHAD pour les systèmes multiconstitués.

II.3.1.Présentation :

BATNABIN est un logiciel de simulation thermodynamique polyvalent qui peut manipuler de nombreux modèles et formalismes thermodynamiques dont celui de Redlich-Kister, utilisé dans la modélisation de l'enthalpie libre d'excès des solutions solides et liquides. Le logiciel *BATNABIN*, dans le cadre de systèmes d'alliages est utilisé pour calculer :

- Les diagrammes de phases.
- les fonctions thermodynamiques comme l'enthalpie, la capacité calorifique et les activités.

Les calculs opérés par ce logiciel, pour la construction des diagrammes de phases, reposent sur la minimisation des énergies libres de Gibbs. Ces calculs nécessitent toutefois l'utilisation de bases de données regroupant les descriptions thermodynamiques des phases en équilibres dans le système sélectionné. Actuellement il existe différents types de bases de données suivant la nature des phases modélisées, tel que les données *S.G.T.E* (Scientific Group Thermo data Europ) qui contient des valeurs thermodynamiques des éléments purs.

II.3.2.L'optimisation :

L'optimisation d'un système multiphasé a pour objectif de déterminer les variables ajustables des formalismes mathématiques utilisés dans la description de l'enthalpie libre des phases afin d'être la plus fidèle aux résultats expérimentaux. L'optimisation est effectuée en plusieurs étapes :

> L'introduction des informations expérimentales relatives au système, celles-ci seront

traduites en équations linéaires par rapport aux coefficients ajustables. Pour obtenir des résultats plus précis on multiplie chaque équation par un facteur poids qui dépend de notre certitude de la mesure expérimentale lui correspondant. Ce système surdéterminé est résolu selon la méthode des moindres carrés.

- Les coefficients obtenus permettent le calcul des différentes fonctions thermodynamiques (enthalpie, entropie et enthalpie libre) des phases existantes dans le système, ainsi que la restitution du diagramme de phases.
- Si on constate une incohérence entre les données expérimentales et les résultats de calcul, le calcul est refait en modifiant les ordres de développement ou/et le poids des données expérimentales, ce qui permet d'aboutir à une meilleure harmonisation entre les grandeurs mesurées et celles calculées (Fig. n.3).

II.4.Les formalismes thermodynamiques :

Le logiciel *BATNABIN* utilise différents formalismes thermodynamique, suivant la structure de la phase à modéliser.

II.4.1.Elément pur :

Pour comparer entre les grandeurs molaires de plusieurs phases, il est nécessaire de les référent à une origine commune. C'est ce que l'on appelle l'état de référence ; l'état de référence d'un élément *i*, correspond à son état standard de référence. Ce dernier est défini pour la structure de la phase stable (liquide, Cubique à Faces Centrées, Hexagonale Compacte, ... etc), sous une pression de 10^5 Pa et à température de 298.15 K. À un élément dans son état de référence standard (*SER*) est associée une enthalpie °*HSER* qui représente l'enthalpie de formation du constituant *i* à 298.15 K à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence. Aucun calcul thermochimique ne peut être effectué sans avoir défini au préalable les états de référence de chaque constituant.



Figure II.3/ Structure du logiciel BATNABIN.

Pour un équilibre donné, l'état de référence de l'élément i est considéré à la température T de l'équilibre. Une enthalpie libre *GHSERi* est donc ajoutée afin de corriger l'enthalpie libre molaire d'élément i de cette différence de température.

$$GHSERi = {}^{\circ}G_{i}^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_{i}^{\varphi}(298,15)$$
(II.1)

Avec

$$^{\circ}G_{i}^{\varphi} = a + bT + cT \ln(T) + \sum d_{n}T^{n}$$
(II.2)

Où *a*, *b*, *c*, et *d* $_n$ sont les coefficients, et *n* est un nombre entier. Pour représenter les éléments purs, le *n* sont en général 2, 3, -1, et 7 ou -9.

Cette description permet, de représenter des phases solide et liquide au voisinage du point de fusion, dans leur état stable.

34

Comme exemple On donne les enthalpies libres de référence du Calcium dans le tableau **II.1**, et la figure II.4. Ces données proviennent de la base de données de Dinsdal [21].

Phase	$T_{min}(k)$	$T_{max}(k)$	$^{\circ}G - H_{SER}$
FCC-A1	298,15	1115	-4955.062+72.794266T-16.3138 T Ln(T)-11.10455 ^E -3T ² - 133574T ⁻¹
	1115	3000	-107304.428+799.982066T-114.2922467 T Ln(T)+23.733814 ^E -3T ² -1.2438 ^E .6T ³ +60578 T ⁻¹
BCC-A2	298,15	716	-7020.852+142.970155 T -28.2541 T Ln (T)+7.2326 ^E -3T ² - 4.500217E-6 T ³ +60578 T ⁻¹
	716	1115	1640.475+1.999694 T -6.276 T Ln 5T) -16.1921E-3 T ² - 523000 T ⁻¹
	1115	3000	-142331.096 + 1023.549046 T-143.8726979 T Ln(T) +32543127E-3 T ² +3.338303 ^E .6T ³ -230193 T ⁻¹
Liquide	298,15	500	5844.846+ 62.4838 T -16.3138 T Ln(T) - 11.10455E-3 T ² - 133574 T ⁻¹
	500	1115	7838.856+18.2979 T-8.9874787 T Ln (T) -22.66537E-3 T ² +3.338303 E .6 T ³ -230193 T ⁻¹
	1115	3000	-2654.938 +188.9223 T -35 T Ln (T)
НСР-АЗ	298,15	1115	-4455.062+73.494266 T -16.3138 T Ln (T) – 11.10455E -3 T ² - 133574 T ⁻¹
	1115	3000	-106804.428+800682066 T-114.2922467 T Ln (T) +23.733814E-3T ² -1.2438E -6T ³ +18245540 T ⁻¹

Tableau II.1/ Exemple des tableaux SGTE du Calcium [2]	1].
--	-----



Figure II.4/Enthalpie libre de Calcium pur par référence à FCCA1.

II.4.2/ Phase stæchiométrique :

La phase stœchiométrique dans un système binaire (A-B), peut être un composé défini, le constituant pur A ou B.

L'énergie libre molaire de formation d'un alliage binaire (i_m, j_p) s'exprime sous la forme :

$${}^{\circ}G_{m}^{i,j}(T) = G_{m}^{i,j}(T) - mH_{i}^{SER} - pH_{j}^{SER}$$
(II.3)

Alors :

$$^{\circ}G_{m}^{i,j}(T) = mGHSERi + pGHSERj + \Delta G_{f}^{i,j}$$
(II.4)

Où le terme $\Delta G_f^{i,j}$ représente l'énergie libre molaire de formation du composé intermétallique qui peut s'exprime sous la forme.

$$\Delta G_f^{i,j} = \Delta H_f^{i,j} - T \Delta S_f^{i,j} \tag{II.5}$$

Avec, les termes enthalpique $\Delta H_f^{i,j} et$ entropique $\Delta S_f^{i,j}$ peuvent être considérés comme indépendants de la température.

II.4.3 Les solutions (phases non stæchiométriques) :

L'enthalpie libre pour les différents types de solution φ , s'écrit sous la forme de 3 termes :

$$G^{\varphi} = G^{\varphi, ref} + G^{\varphi, id} + G^{\varphi, ex} \tag{11.6}$$

Les premiers termes, $G^{\varphi,ref}$ et G^{φ,id_1} , sont parfaitement définis suivant le type de solution (solution liquide, solution solide substitutionnel ou interstitiel). Le terme d'excès $G^{\varphi,ex}$ peut se décrire suivant différents modèles qui impliquent un formalisme thermodynamique ainsi qu'une détermination des coefficients ajustables appropriés.

Dans notre optimisation, la description du terme d'excès est faite à partir d'un développement polynomial de Redlich-Kister [22] pour une solution binaire (i, j) de la forme:

$$G^{\varphi,ex} = x_i x_j \sum_{n} L^{\varphi}_{i,j} (x_i - x_j)^2$$
(11.7)

 $L_{i,j}^{\varphi}$, étant un paramètre d'interaction binaire entre les éléments *i* et *j* dans la phase φ , et en général une fonction linéaire de la température.

II.5/ Les différentes équations traduisant les données lues sur un diagramme de phases expérimental :

On donne dans ce paragraphe les différents cas d'équilibre entre les phases coexistantes dans un diagramme de phases. Si on considère α et β deux phases coexistantes dans un diagramme d'un système binaire, les différents cas d'équilibre qu'on peu rencontrer sont les suivants :

II.5.1/ Une seule phase non stæchiométrique :(Fig. II.5 et Fig. II.6)

Si la α n'est pas stœchiométrique et la phase β est stœchiométrique. L'équilibre entre ces deux phases est d'écrit par une seule équation :

$$\frac{g^{\alpha}(x^{\alpha},T) - g^{\beta}(x^{\beta},T)}{x^{\alpha} - x^{\beta}} = \frac{\partial g^{\alpha}(x^{\alpha},T)}{\partial x^{\alpha}}$$
(11.8)

II.5.2/ Deux phases non stæchiométriques :(Fig II.7)

L'équilibre entre les deux phases α et β non stœchiométriques est traduit par :

$$\begin{cases} \frac{g^{\alpha}(x,T) - g^{\beta}(y,T)}{x - y} = \frac{\partial g^{\alpha}(x,T)}{\partial x^{\alpha}} \\ \frac{g^{\alpha}(x,T) - g^{\beta}(y,T)}{x - y} = \frac{\partial g^{\beta}(y,T)}{\partial y^{\beta}} \end{cases}$$
(II.9)

II.6/ Détermination des points d'équilibre:

Après la détermination des coefficients ajustables des phases en présence dans un système on peut calculer l'enthalpie libre de chaque phase et ainsi déterminer les points d'équilibre x_i de ce diagramme. Ces équilibres qu'est son d'écrit par une ou deux équations suivant la nature des phases α et β .

II.6.1/ Sélection des points d'équilibres stables : (Fig. II.8)

Après la détermination de tous les points d'équilibre stable et métastable, il faut sélectionner les points d'équilibre stable qui traduisent les points du diagramme. Cela se fait par comparaison successive des pentes de deux segments joignant les points de tangence. Les points d'équilibre stable se sont les points ayant la plus faible valeur d'enthalpie libre. Autrement dit les points de segment qui a la plus faible valeur de la pente.



Figure : II.5/ Equilibre entre une phase non stœchiométrique et un composé défini



Figure II.6/ Equilibre entre une phase non stœchiométrique et une phase stœchiométrique



Figure II.7/ Equilibre entre deux phases non stœchiométriques.

38



Figure II.8/ Sélection des points d'équilibre stables.

- (a). Courbes d'enthalpie libre des différentes phases.
- (b). Les tangentes des différentes courbes.
- (c). Sélection des équilibres stables.
- (d). Diagramme de phases correspondantes.

II.6.2. Détermination des températures des paliers d'invariances :

Les paliers d'invariances sont des équilibres triphasés. Graphiquement on peut les déterminer en traçant la tangente des courbes d'enthalpie libre des trois phases à une température bien précise. Analytiquement le calcul des points du palier et sa température se fait en écrivant les équations d'équilibre entre ces phases.

Après cela il faut calculer la pente de la tangente des trois phases pour la comparer avec les autres pentes des tangentes des équilibres biphasés pour savoir si cet équilibre est stable ou non.

Quatre cas peuvent être trouvés dans un système binaire selon le type de chacune des trois phases en équilibre :

- Trois phases stœchiométriques (Fig. II.9).
- > Une phase non stœchiométrique et deux phases stœchiométriques (Fig. II.10).
- > Deux phases non stechiométriques et une phase stechiométrique (Fig. II.11).
- > Trois phases non stæchiométriques (Fig. II.12).



Figure II.9 : Equilibre entre trois phases stœchiométriques (Deux composés définis et le constituant pur A).



Figure II. 10 : Equilibre entre deux phases stœchiométriques et une phase non stœchiométrique.



Figure II.11 : Equilibre entre une phase stœchiométrique et deux phases non stœchiométriques.



Figure II. 12 : Equilibre entre trois phases non stæchiométriques.

Chapitre III

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.1.Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour décrire un matériau, Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entres les électrons et les ions qui le constituent.

Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

III.2.Équation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par :

$$H\Psi = E\Psi$$
(III. 1)

Où E: est l'énergie totale du système et $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ est la fonction d'onde, et H est l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i}^n \sum_{k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k}^N \frac{1}{M_k} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k}^N \sum_{l}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}}$$
(III.2)

Où *m* : est La masse de l'électron.

 r_{ij} : est la distance entre l'électron *i*, et l'électron *j*.

3)

 M_k : est la masse du noyau.

 R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l.

 Z_k , Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l.

D'une façon condensée. H s'écrit.

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN}$$
(III.

Où T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

 T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

Vee : est l'énergie d'interaction électron-électron.

 V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

 V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite. Les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le Bohr : $a_0 = 0.5292 \text{ A}^\circ \cdot m_e = 1$, e = 1, $\hbar = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$

L'équation de Schrödinger (III.1) contient 3(Z+1)N variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1 cm^3 d'un solide cristallin prés de 5.10^{22} atomes, en posant Z=14, le nombre des variables sera égale $2.10^{24} \approx 10^{24}$ [20]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

III.3. L'approximation de Born- Oppenheimer

L'approche de Born- Oppenheimer [21] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que V_{NN} est constante. Ce qui permet de mettre :

$$H^{e} \cong T_{e} + V_{ee} + V_{eN}$$
(III. 4)

Alors

$$H^{e} \cong -\frac{1}{2} \sum_{i}^{n} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i}^{n} \sum_{k}^{N} \frac{Z_{k}}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{i}^{n} \sum_{i \neq j}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$$
(III.5)

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (III.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

III.4. L'approximation de Hartree - Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_{i} H_{i}$$
(III. 6)

Avec

$$H_{i} = -\frac{\hbar^{2}}{2}\Delta_{i} + u_{i}(\vec{r}_{i}) + \mu_{i}(\vec{r}_{i})$$
(III.7)

Tel que

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0\right|}$$
 (III.8)

Le potentielle que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux k.

$$\mu_{i}(\vec{r}_{i}) = \frac{1}{2} \sum_{j} \frac{1}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}\right|}$$
(III.9)

C'est potentiel de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{H}(\vec{r}) + V_{N}(\vec{r})$$
 (III. 10)

 V_H : Le potentiel de Hartree.

 V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r})\psi_i = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$
(III. 11)

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

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N)$$
(III. 12)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \dots + \mathbf{E}_N \tag{III. 13}$$

L'équation (III-12) est bien une solution de l'équation (III-11) mais ne respecte pas le

45

principe de Pauli. L'approximation de «Hartree-Fock » [22,23] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger, et La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_a, ..., \vec{r}_b, ..., \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_b, ..., \vec{r}_a, ..., \vec{r}_N)$$
(III. 14)

 ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}, \vec{r}_{3}, \dots, \vec{r}_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1}(\vec{r}_{1}) \dots \dots \psi_{1}(\vec{r}_{N}) \\ \vdots \\ \psi_{N}(\vec{r}_{1}) \dots \dots \psi_{N}(\vec{r}_{N}) \end{vmatrix}$$
(III. 15)

III.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [24] et de Fermi [25]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [26].

III.5.1.L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ crée par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue de:

- 1. L'énergie cinétique des électrons.
- 2. Leur interaction coulombienne.
- 3. Leur interaction avec noyaux.

4. L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$E = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\hbar^2\rho^{\frac{3}{5}}/10m$$
 (III.16)

III.5.2.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [26] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

<u> Théorème 01 :</u>

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

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , comme suit :

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) dr \qquad (III. 17)$$

$$F[\rho] = \langle \phi | U + T | \phi \rangle$$
 (III. 18)

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + G[\rho]$$
(III. 19)

 $G[\rho]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelle que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

<u> Théorème 02 :</u>

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = Min E(\rho)$$
(III. 20)

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

III.5.3. Les équations de Kohn-Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-coherente. L'équation est donnée par [27] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \bigg] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$
(III. 21)

 $\psi_i(\vec{r'})$: la fonction d'onde de l'électron *i*.

 $V_{ion}(\vec{r})$: le potentiel ionique.

 $V_H(\vec{r})$: le terme de HARTREE donné par :

$$V_{H}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_{1})\rho(\vec{r}_{2})}{|\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} \vec{dr_{1}} \vec{dr_{2}}$$
(III. 22)

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$$
(III. 23)

Donc les équations de KOHN -SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r'}) = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$
(III. 24)

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) \vec{dr}_j + v_{xc}(\vec{r})$$
(III.25)

48

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante

$$\psi_i(\vec{k},\vec{r}) = \sum_j C_{ij}\phi_j(\vec{k},\vec{r})$$
(III.26)

Avec $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Les fonctions de base.

 C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne *H* et de chevauchement *S* sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \phi \varepsilon_i S)C_i = 0 \tag{III.27}$$

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

III.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})\vec{dr}$$
(III. 28)

Où: $\varepsilon_{xc}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

III.5.4.a. La méthode $X\alpha$

Cette approximation dite la méthode $X\alpha$ a été formulé par Slater [28] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)(\vec{r})\vec{dr} \int \rho^{\frac{3}{4}}(r)\vec{dr}$$
(III. 29)

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [29] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [30].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction

proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [30]), est donnée par :

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r})\right]^{\frac{1}{3}}$$
(III. 30)

III.5.4.b. L'approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation l'énergie d'échange $\varepsilon_X(r)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\mathcal{C}_X \rho(\vec{r})^{1/3} \tag{III.31}$$

Avec :

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$
(III. 32)

Ce qui donne [31] :

$$V_X = -\frac{C_X}{3} \rho^{-2/3}$$
(III. 33)

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [32] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \tag{III.34}$$

 r_s : est le paramètre de séparation interélectronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = (0.03)ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s ln(r_s) - 0.084 r_s$$
(III - 34)

Et pour $r_s \ge 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{\left(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334\right)^2}$$
(III. 35)

III.5.4.C. L'approximation de Hedin et Lunqdvist

L'approximation de H-L [33] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_X = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s}$$
(III. 36)

Ou r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3}(r_{S}\alpha_{B})^{3} = \frac{1}{\rho}$$
 (III. 37)

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

$$V_X(r_S) = \varepsilon_X(r_S) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s)$$
(III. 38)

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

$$\varepsilon_{C}(r_{S}) = -\frac{Ce^{2}}{2} \left[(1+X^{3})\log(1+1/X) + \frac{X}{2} - X^{2} - \frac{1}{3} \right]$$
(III. 39)

$$A = 21, C = 0.045 \quad et \ X = \frac{r_{S}}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_{C}(r_{S}) = \varepsilon_{C}(r_{S}) - \frac{r_{s}}{3} \frac{d\varepsilon_{C}(r_{s})}{dr_{S}} = -\frac{Ce^{2}}{2} \log(1 + 1/X)$$
(III. 40)

III.5.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\right] d^3\vec{r}$$
(III. 41)

 $\nabla \rho(\vec{r})$: exprimé le gradient de la densité électronique.

Les travaux de Perdew et ces collaborateurs [34] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montrée que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique. Expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation du GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux de la LDA.

III.5.6. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la FIG.III.1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, on calcul la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premiere étape, et on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \tag{III.42}$$

i: représente la i^{eme} itération.

 α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.



FIG.III.1 : Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs de la DFT

III.6.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW)

En 1937, Slater [35] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [36], Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans FIG.III.2 et FIG.III.3. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon $r_s [U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)]$, et assumé constant à l'extérieur $[U(r) = U_0]$. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U₀ soit nulle $[U_0 = 0]$. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & pour \ r \le r_0 \\ 0 & pour \ r > r_0 \end{cases}$$
(III. 43)

Avec : $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).



FIG.III.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

III.6.1.La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est devisé en deux types de régions (voir FIG.III.3): région de cœur et région interstitielle ; La région prés du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\emptyset(\vec{r}) = \begin{cases}
\frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{G} C_{G} e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > r_{0} \\
\sum_{lm} A_{lm} U_{l}(r) Y_{lm}(r) & r < r_{0}
\end{cases}$$
(III. 44)

 Ω : Volume de la maille unitaire.

*Y*_{*lm*}: Les harmoniques sphériques.

 C_G : Coefficients de développement.

 $U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [31] :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r U_l(r) = 0$$
(III.45)

Où E_l : paramètre d'énergie.

V(r): Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



FIG.III.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [35]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_i}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2}$$
(III. 46)

 U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\emptyset(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [31], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G)$$
(III. 47)

 j_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indicée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (III.44) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont étés apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [36], ainsi que celui de Koelling et Abrman [37]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\emptyset(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

III.6.2.la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

III.6.2.1.Les bases de la FP-LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r)$$
(III. 48)

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\emptyset(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{G} C_{C} e^{i(G+K)r} & r > r_{0} \\ \sum_{lm} \left(A_{lm} U_{l}(r) + B_{lm} \dot{U}_{lm}(r) \right) Y_{lm}(r) & r > r_{0} \end{cases} \tag{III.49}$$

Où

 A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

 B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [31] comme suit :

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas le l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique au deux parties.

III.6.3.Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Ylm(r)$ et U&l (r)Ylm (r) sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même *l*.

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

III.6.4.Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfirent aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes,

57

 G_{max} .

Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de $2\pi R_{\alpha}$ ou $l_{max}/\pi R_{\alpha}$.noeud/ a_0 en unités atomique. D'un autre coté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max} / \pi. noeud)a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_{\alpha}G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergentes pour $R_{\alpha}G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} \approx 8$.

III.6.4.1.Les 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 une énergie fixe E_l .

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r U_l(r) = 0$$
(III. 50)

Où V(r) : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie U_l d'après [31] est :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r)$$
(III. 51)

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de \dot{U}_l d'après [31] est donné :

$$\int_{0}^{R_{\alpha}} r^{2} U_{1}^{2}(r) dr = 1$$
(III. 52)

Avec le choix de la norme $||U'_l||$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|U'_{l}\| \cdot |E_{i} - E| \le 1 \tag{III.53}$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedeker [38].

III.6.4.2.Les foncions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [39] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [40], Wood et Boring [41] Tekeda [42], Macdonald et al. [43]). Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix}$$
(III. 55)

k ; le nombre quantique relativiste.

 χ_{kv} : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnés radiales ont été supprimés. Koelling et Harmon [27] utilisent une nouvelle fonction :

$$\emptyset_k = \frac{1}{2MC} \mathbf{g'}_k \tag{III.56}$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2C^2}(E - V)$$
(III. 57)

 g'_k : Est la dérivée radiale de g_k .

m : est la masse.

C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle lm [31] s'écrit comme suit :

$$\emptyset_{k} = \begin{bmatrix} g_{l}Y_{lm}\chi_{s} \\ \frac{i}{2MC}\sigma_{r}(-g' + \frac{1}{r}g_{1}\sigma)Y_{lm}\chi_{s} \end{bmatrix}$$
(III. 58)

Où χ_s : est le spinor non relativiste.

Définissant $P_l r g_l$ et $Q_l = r C \emptyset_l$, l'équation séculaire relativiste devient

$$\dot{P}_l = 2MQ + \frac{1}{2}P_l \tag{III.59}$$

$$\dot{Q}_{l} = -\frac{1}{2}Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^{2}} + (V - E_{l}\right]P_{l}$$
(III. 60)

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par

exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \to 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1 \right] \right)$$
(III.61)

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{\dot{V}}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$ (au membre droit de l'équation (III.15)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{P'}_{l} = 2(\dot{M}Q_{l} + M\dot{Q}_{l}) + \frac{1}{2}\dot{P}_{l}$$
(III. 62)

et

$$\dot{Q}_{l} = -\frac{1}{r}\dot{Q}_{l}\left[\frac{l(l+1)}{2Mr^{2}} + (V - E_{l})\right]\dot{P}_{l} - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^{2}r^{2}} + 1\right]\dot{P}_{l}$$
(III. 63)

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et \emptyset_l .

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (III.51) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

III.6.5.Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échangecorrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$$\nabla^2 \mathcal{V}_{c}(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \tag{III.64}$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamenn [44] et Weinert [45] ont proposé une méthode de résolution dite " pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- la densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.
La densité de charge est décrite par une série de Fourrier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{G} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}}$$
(III. 65)

Le développement de la fonction de Bessel Je permet de calculer les ondes planes

$$\int_{0}^{R} r^{l+2} J_{l}(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_{l}(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0\\ \frac{R^{3}}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases}$$
(III. 66)

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_{\alpha}} \sum_{lm} i^{l} J_{l} (\left|\vec{G}\right| |\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|) Y_{lm}^{*} (\vec{G}) Y_{lm} (\vec{r} - \vec{r}_{\alpha})$$
(III. 67)

Où r : est la coordonnée radiale.

 r_{α} : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient :

$$(V)_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \tag{III.68}$$

En intégrant l'équation (III.26), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{V} V_{V}^{PW}(r) K_{v}(r)$$
(III. 69)

 $O\dot{u}$: V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$V_{PW}(r) = \sum_{m} C_{lm} Y_{lm}(r)$$
(III.70)

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

$$V_{V}(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R}\right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{\frac{1}{r^{l+1}} \int_{0}^{x} dr' r'^{l+2} \rho_{v}(r') + r^{l} \int_{x}^{R} dr' r'^{l-1} \rho_{v}(r') - \frac{r^{l}}{R^{2l+1}} \int_{0}^{R_{x}} dr' r'^{l+2} \rho_{v}(r')\right\}$$
(III.71)

Où, $\rho_v(r)$: sont les parties radiales de la densité de charge.

III.6.6.Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.6.6.1.Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [30]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la FIG.III.4.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



FIG.III.4 : les fenêtres d'énergies multiples

III.6.6.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[46], Perta [47], smrka [48], Shaughnessy [49] et Singh [50] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\emptyset_{lm} = \left[A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})\right]Y_{lm}(r)$$
(III. 72)

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm}.

III.6.7. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit :

$$\langle \varphi_{G}^{\sigma} | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{lml'm'} \left[A_{lm}^{*}(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] + \\ B_{lm}^{*}(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ A_{lm}^{*}(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ B_{lm}^{*}(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle$$
 (III.73)

Avec

$$\langle U_{lm}^{\sigma}|H^{SO}|U_{l'm'}^{\sigma'}\rangle = 4\pi\sigma_{ll'}\left(\chi_{\sigma}^{+}Y_{ml}^{*}\sigma.LY_{l'm'}\chi_{\sigma'}\int drP_{l}P_{l'}\left(\frac{1}{2Mc}\right)^{2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right) \quad (\text{III.74})$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

III.7. Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les 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 cœur 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.

KGEN : 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 auto-cohérent 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 à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la FIG.III.5.



FIG.III.5: la structure du programme Wien2k

Deuxième Partie (B)

Résultats et Discussion

Chapitre I

Propriétés structurales et électroniques des composés :

Mg, Ge, Si, βSn(Tin)

et Mg_2X (X=Ge, Si, Sn)

Dans ce chapitre nous allons utiliser la méthode de calcul ab initio pour explorer les propriétés de ces composés. La disponibilité de données expérimentales pour ces derniers permettant alors de juger la précision du calcul de cette méthode à savoir la FP-LAPW ab initio.

I.1- Détails de calcul

Les composés Mg_2X se cristallisent –dans les conditions normales- dans la structure Antifluorite (**Fig.I.1**) qui se constitue de deux structures cubiques, un cubique face centrée et un cubique simple qui se trouve au centre du premier décalé d'un quart de la diagonale. C'est la structure type CaF_2 , sauf que les positions des anions et cations sont inversées, c'est à dire les cations (Mg^+) occupent les sites F^- et les anions (X^-) occupent les sites du Ca^+ .



Fig.I.1 : la structure cristalline Antifluorite

Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient douze atomes occupant les positions suivantes :

Les X (Si, Ge, Sn) : (0 0 0) ; (0 1/2 1/2) ; (1/2 0 1/2) ; (1/2 1/2 0) Les Mg : (1/4 1/4 1/4) ; (3/4 1/4 1/4) ; (1/4 3/4 1/4) ; (3/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) ; (3/4 1/4 3/4) ; (1/4 3/4 3/4) ; (3/4 3/4 3/4)

L'unité de longueur étant le paramètre de maille *a*.

Le composé Mg_2Si se cristallise en deux autres structures qui sont l'hexagonale du type Ni_2In (P63/mmc) et l'orthorhombique Anticotunnite du type PbCl₂ (Pnma), sous l'effet de la pression. La représentation schématique de ces structures est illustrée dans la **Fig.I.2**



Fig.I.2 : a-la structure cristalline Hexagonale (type Ni₂In)
b- la structure cristalline Orthorhombique Anticotunnite (type PbCl₂)

Dans cette partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2K [1].

Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [51,52].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les deux approximations usuelles, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) paramètrisée par Perdew et Wang [53], et l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramètrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [34].

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmonies sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans les trois phases Antifluorite Anticotunnite et celle du type Ni₂In pour le Mg₂Si, en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange et corrélation.

Les paramètres utilisés sont donnés dans Tab.I.1et Tab.I.2.

La configuration électronique de chaque élément est : Ge : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ Sn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin à été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [54,55]. Notons que dans ce cadre nous avons utilisé 47 points spéciaux.

	Groupe d'espace	Approximation	R _{mt} *K _{max}	K-points	R _{mt}
Ma	P63/mmc	GGA	9	900	2.5
		LDA	LDA 9	900	2.5
Ca	Fd-3m	GGA	9	900	2.2
		LDA 9	900	2.2	
Si	Fd-3m	GGA	9	900	2
	1 4 5 11	LDA	9	900	2
Sn	I41/amd	GGA	9	900	2.4
-beta-	i i i unici	LDA	9	900	2.4

Tab.I.1: les valeurs de R_{mt} * K_{max} , K points, et R_{mt} de Mg, Si, Ge et Sn.

B.DEUXIEME PARTIE

	Groupe d'espace	Approxi- mation	R _{mt} *K _{max}	K-points	R _{mt} (Mg)	R _{mt} X (Ge, Sn, Si)
Mg ₂ Ge	F 2	GGA	9	900	2.1	2.4
	T III-JIII	LDA	9	900	2.1	2.4
Mg-Sn	Fm_3m	GGA	9	900	2.3	2.5
ivig25ii	F111-3111	LDA	9	900	2.3	2.5
	Fm-3m	GGA	9	900	2.1	2.2
		LDA	9	900	2.1	2.2
	P63/mmc	GGA	9	900	2.2	2.3
Mg₂Si		LDA	9	900	2.2	2.3
	Pnma	GGA	9	900	2.1	2.2
	1 mma	LDA	9	900	2.1	2.2

Tab.I.2: les valeurs de R_{mt} * K_{max} , K-points, R_{mt} de Mg_2X (X=Ge, Si et Sn).

 K_{max} : la valeur maximale du vecteur d'onde dans le développement en ondes planes.

 \mathbf{R}_{mt} : le plus petit rayon des sphères muffin-tin.

I.2-Les Propriétés Structurales

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau *a* prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [56] donnée par :

$$E(V) = E0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0 / V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$
(I-1)

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{(tot)}(a)$.

Le module de compression B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{I-2}$$

Dans les **Fig.I.(3-9)** ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les éléments Ge, Mg, Si et Sn, les binaires Mg₂X (X= Ge, Si et Sn) dans leurs structure Antifluorite, ainsi que pour les deux autres structures, Hexagonale (Type Ni₂In) et Orthorhombique (type PbCl₂) du Mg₂Si.



Fig.I.3 *La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le* **Ge** *dans les deux approximations :* **GGA** et **LDA**.



Fig.I.4 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le **Mg** dans les deux approximations : **GGA** et **LDA**.





Fig.I.5 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le Si dans les deux approximations : GGA et LDA.



Fig.I.6 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le Sn dans les deux approximations : GGA et LDA.



Fig.I.7 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le binaire Mg₂Ge dans les deux approximations : GGA et LDA.



Volume (A°)³



Fig.I.8 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le binaire Mg₂Si sous ces trois structures dans les deux approximations : GGA et LDA.





Fig.I.9 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le binaire Mg₂Sn dans les deux approximations : GGA et LDA.

B.DEUXIEME PARTIE

Tab.I.3:

Paramètre du réseau a_0 (Å) et c_0 (Å), module de compression B_0 (GPa), sa dérivée B', et l'énergie totale minimale E_{min} (Ry) des éléments Mg, Ge, Si, β Sn.

	Nos R	ésultats	Théorie	Expérience	
	GGA	LDA	[57]	[58,73]	
Ge					
$a_0(A^\circ)$	5.769	5.624	5.724	5.658	
B (GPa)	58.7903	70.1774			
В′	4.9305	4.8174			
$E_{min}(Ry)$	-8396.3860	-8384.7503			
Mg					
$a_0(A^\circ)$	3.198	3.136	3.193	3.213	
$c_0(A^\circ)$	5.180	5.080	5.179	5.213	
B (GPa)	36.4977	38.7939			
В′	3.688	4.0213			
$E_{min}(Ry)$	-801.3397	-798.0838			
Si					
$a_0(A^\circ)$	5.473	5.404	5.47	5.43	
B (GPa)	88.3412	94.3283			
B	4.3020	4.3752			
$E_{min}(Ry)$	-1160.1441	-1156.1628			
βSn (Tin)					
$a_0(A^\circ)$	5.930	5.774	5.93	5.83	
$c_0(A^\circ)$	3.235	3.149	3.23	3.18	
B (GPa)	50.6972	59.5269			
В′	3.7749	4.4571			
$E_{min}(Ry)$	-24716.5435	-24695.2910			

	Nos R	ésultats		Expérience	
	GGA	LDA	Ineorie		
Mg ₂ Ge					
$a_0(A^\circ)$	6.420	6.279	6.12 ^a , 6.286 ^e , 6.31 ^f	6.393 ^g	
B (GPa)	49.7156	55.0996	57.6 ^a , 55.9 ^e , 55.1 ^f	44.0-54.7 ⁱ	
B	4.1955	4.1730	4.051 ^e		
$E_{min}(Ry)$	-4999.5929	-4990.5283			
Mg ₂ Si-cub					
$a_0(A^\circ)$	6.369	6.262	6.09 ^a , 6.26 ^e , 6.29 ^f	6.338 ^g , 6.35 ^h	
B (GPa)	54.1633	56.5578	59.2 ^a , 58.3 ^e , 56.2 ^f	46.3-55.0 ⁱ	
B	3.5255	3.9938	4.023 ^e		
$E_{min}(Ry)$	-1381.4461	-1376.2027			
Mg ₂ Si-hex					
$a_0(A^\circ)$	4.651	4.567	4.162 ^j	4.166 ^b	
$c_0(A^\circ)$	6.046	5.937	5.25 ^j	5.287 ^b	
c_0/a_0	1.3	1.3	1.261 ^j	1.269 ^b	
B (GPa)	55.6236	59.4477	56.07 ^j	163.83 ^b	
B	3.7992	4.1851	3.99 ^j	4.0 ^b	
$E_{min}(Ry)$	-1381.4115	-1376.1718			
Mg ₂ Si-ortho					
$a_0(A^\circ)$	6.985	6.862	6.595 ^j	6.035 ^b	
$b_0(A^\circ)$	4.191	4.117	3.995 ^j	4.591 ^b	
$c_0(A^\circ)$	8.102	7.960	7.734 ^j	6.784 ^b	
B (GPa)	57.3325	60.5048	56.48 ^j	102.65 ^b	
B	3.6197	4.1262	3.88 ^j	4 ^b	
$E_{min}(Ry)$	1381.4335	-1376.1921			
Mg ₂ Sn					
$a_0(A^\circ)$	6.818	6.656	6.825 ^c	6.759 ^d	
B (GPa)	40.3594	45.7723			
B'	4.1668	4.9733			
$E_{min}(Ry)$	-13159.6575	-13145.7826			

Tab.I.4: Paramètre du réseau a_0 (Å) et c_0 (Å), module de compression B_0 (GPa), sa dérivée B', et l'énergie totale minimale E_{min} (Ry) du Mg₂X (X= Ge, Si, Sn)

^a PWPP Ref. [60]. ^b Ref. [66]. ^c Ref. [57]. ^d Ref. [58,73]. ^e FP-LAPW Ref. [61]. ^f PWPP Ref. [62]. ^g Ref. [63]. ^h Ref. [64]. ⁱ Ref. [60]. ⁱ Ref. [65]. Pour le Mg₂Si sous ses trois phases, on peut ajouter quelques résultats.

Bien qu'il existe quelques petites différences entre les résultats calculés et les données expérimentales et théoriques, on a eu une séquence de transition correcte dans nos résultats. La relation Pression-Volume pour les différentes phases du Mg₂Si calculée par la GGA est montrée dans **Fig.I.10**. Les résultats du calcul montrent que les deux phases de transitions se produisent à 8.78 et 22.9 GPa respectivement.

La chaine de transition est : de la Cubique-Antifluorite vers l'Orthorhombique-Anticotunnite vers l'Hexagonale-type Ni₂In. Y'a un effondrement du volume dans les deux transitions de 8.93% et 4.69%. Ces résultats sont en acceptable accord avec les résultats expérimentaux.

Tab.I.5: les pressions et les changements de volume des phases de transition duMg2Si comparés avec les données théoriques et expérimentales.

Nos Résultats					Th áo ri o [72]		Eurónian ao [74]	
	GGA		LDA				Experience [74]	
	P (GPa)	ΔV (%)	P (GPa)	ΔV (%)	P (GPa)	ΔV (%)	P (GPa)	ΔV (%)
Cub →Ortho	8.78	8.93	8.16	9.19	8.38	7.53	7.5-10.4	~12
Ortho → Hex	22.9	4.69	22	4.84	28.84	3.66	21.3-37.8	~3.0



Fig.I.10 : La relation Pression-Volume pour les différentes phases du Mg₂Si calculée par la GGA.

Puisque l'influence de la pression dans les phases condensées est ignoré et l'énergie est calculée a 0°k sans aucune contribution de l'entropie, l'énergie de formation est prise comme enthalpie de formation.

L'enthalpie de formation des composés peut être alors définie comme la différence entre l'énergie totale du composé et les énergies de ses éléments constitutifs dans leurs phases stables.

A partir des résultats précédents on peut déduire l'enthalpie de formation des composés Mg₂Ge, Mg₂Si et Mg₂Sn avec l'équation suivante :

 $\Delta H^{s} = \Delta E = E (Mg_{2}X) - [2xE(Mg) + E(X)]$

 ΔH^{s} : l'enthalpie de formation à partir du Mg solide et X solide.

E(Mg), E(X) : l'énergie interne par atome.

E(Mg₂X) : l'énergie interne par molécule.

Les résultats obtenus sont classés dans le Tab.I.6

Tab.I.6: L'enthalpie de f	ormation obtenue pa	ar les deux approxima	ations GGA et LDA

	Entl	atome)			
	Nos Ré	esultats	Théorique	Expérimentale	
Composé	GGA	LDA	[37]		
Mg ₂ Ge	-26.310	-30.309	-22.76	-35.04 ^a , -34.33 ^b	
Mg ₂ Si	-15.012	-16.389	-17.70	-14.3°, -22.2 ^d	
Mg ₂ Sn	-20.126	-23.295	-20.82	-23.9 ^e , -22.2 ^f	

^a Ref. [67]. ^b Ref. [68]. ^c Ref. [69]. ^d Ref. [70]. ^e Ref. [71]. ^f Ref. [72].

I.3-Les Propriétés Electroniques

I.3.1.Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Nos résultats obtenus dans l'approximation *LDA*, et *GGA* pour le Mg, Ge, Si, β Sn, Mg₂Ge, Mg₂Sn, et le Mg₂Si ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, c'est pour cela que seulement les courbes obtenues en utilisant la GGA sont montrées dans les figures ci-dessous.



Fig.I.11 Structure des bandes du Mg, obtenue par l'approximation GGA



Fig.I.12 Structure des bandes du Ge, obtenue par l'approximation GGA



Fig.I.13 Structure des bandes du Si, obtenue par l'approximation GGA



Fig.I.14 Structure des bandes du βSn , obtenue par l'approximation GGA



Fig.I.15 Structure des bandes du Mg₂Ge, obtenue par l'approximation GGA

Energy (eV)



Fig.I.16 Structure des bandes du Mg₂Si (Cub), obtenue par l'approximation GGA



Fig.I.17 Structure des bandes du Mg₂Si (Hex), obtenue par l'approximation GGA



Fig.I.18 Structure des bandes du Mg₂Si (Ortho), obtenue par l'approximation GGA



Fig.I.19 Structure des bandes du Mg_2Sn , obtenue par l'approximation GGA.

Les deux approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échangecorrélation. Pour éviter ce déficit ; Engel et Vosko construisent une nouvelle forme de la fonctionnelle de densité.

Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation, et fournit un meilleur gap d'énergie et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x tel que le volume d'équilibre et le module de rigidité sont en désaccord avec l'expérience. Cette approximation est dite l'approximation d'Engel-Vosko-GGA (EV-GGA)

Afin de surmonter ce fameux handicap (gap d'énergie sous-estimé) on a utilisé l'approximation (EV-GGA) pour le calcul de la structure de bandes des composés Mg₂Ge, Mg₂Si, et Mg₂Sn dans la phase Antifluorite.

Nos résultats sont représentés dans les figures (I.20-22) si dessous. On remarque une amélioration des valeurs des gaps par rapport à celles calculées par la LDA et la GGA.



Fig.I.20 Structure des bandes du Mg₂Ge, obtenue par l'approximation EV-GGA.



Fig.I.21 Structure des bandes du Mg₂Si, obtenue par l'approximation EV-GGA.



Fig.I.22 Structure des bandes du Mg₂Sn, obtenue par l'approximation EV-GGA.

Nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne se trouvent pas au même point **k**, mais précisément au point X pour le minimum et le point Γ pour le maximum de la première zone de Brillouin, donc le Mg₂Ge, Mg₂Si et le Mg₂Sn sous leurs structures Antifluorite sont tous des semi-conducteurs à gaps indirects.

Pour les deux autres structures du Mg₂Si on constate qu'ils se transforment en métal avec la disparition du gap.

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont données dans le **Tab.I.7**

Tab.I.7 : Le GAP d'énergie des composés Mg ₂ X calculés par les approximations
LDA, GGA et EV-GGA

	Nos ca	Autres calculs (ev)		
	LDA	GGA	EV-GGA	[92]
Mg ₂ Ge	0.097	0.168	0.701	0.7
Mg ₂ Si	0.116	0.2218	0.676	0.6
Mg ₂ Sn	-0.113	-0.201	-0.113	0.2

I.3.2. La densité d'états (DOS)

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles du Mg_2X (X= Ge, Si, Sn) dans la phase Antifluorite, plus les deux autres phases du Mg_2Si , l'Anticotunnite (Ortho) et celle du Type Ni₂In (Hex). Les figures (Fig.I.23-Fig.I.32) illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues par la GGA, LDA et l'EV-GGA de ces composés.

Pour la phase Antifluorite la bande de valence est découpée en deux sousbandes. La plus basse est principalement dominée par le X-s avec une nonnégligeable contribution des bandes du Mg-3s et Mg-3p. La partie entre ~ -9 et -7 ev pour le Mg₂Si et Mg₂Sn, et entre ~ -10 et -8 pour le Mg₂Ge sous l'énergie de fermi E_f est dominée par la contribution du Ge-4s, Si-3s et le Sn-5s avec une toute petite contribution collée des états Mg-3s et Mg-3p. La contribution des états X-p (Ge-4p, Si-3p et Sn-5p) est très petite. Apres un gap de ~ 2ev pour le Mg₂Si et Mg₂Sn, et ~ 3ev pour le Mg₂Ge la structure entre -5 et 0ev est associée au X-p interagissant avec les états 3s et 3p du Mg premier et deuxième proche voisin. La contribution du Mg₂X est principalement dominée par les états Mg-3s, 3p et X-3p. Ces figures montrent que les électrons de valences sont principalement autour du X(Ge, Si, Sn) bien qu'il existe une petite indication d'une faible covalence entre le Mg et le X(Ge, Si, Sn).

Avec l'augmentation de la pression, dans quelque cas la bande de valence à haute énergie et la bande de conduction se chevauchent l'une à l'autre et le gap des semi-conducteurs disparait. C'est ainsi le cas du Mg₂Si dans la phase Anticotunnite (Ortho) et celle du type Ni₂In (Hex). Avec cette pression la bande de valence devient plus large et la bande de conduction s'introduit vers le bas dans la bande de valence. Par conséquent, la valeur du DOS à E_f qui est le zéro dans notre cas augmente. La principale contribution au DOS près du E_f vient des états Mg-2p et Si-3p come pour la phase Anticotunnite. en passant plus loin avec la pression, les bandes deviennent plus larges et la valeur du DOS à E_f tend vers la décroissance. Des analyses [73] ont indiqué que la métallisation du Mg₂Si est due à la présence des bandes Mg-Si. La diminution de la longueur de la bande Mg-Si sous l'effet de la pression provient de la distorsion des bandes d'énergies dans le processus de contenir les états métalliques.



Antifluorite obtenue par la GGA et la LDA.



Fig.I.24 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Si dans la phase Antifluorite obtenue par la GGA et la LDA.*



Fig.I.25 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Si dans la phase du type Ni*₂*In (Hex) obtenue par la GGA et la LDA.*



Fig.I.26 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Si dans la phase Anticotunnite (Ortho) obtenue par la GGA et la LDA.*


Fig.I.27 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Sn dans la phase Antifluorite obtenue par la GGA et la LDA.*



Fig.I.28 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Ge dans la phase Antifluorite obtenue par la EV-GGA.*

Densité d'états (Etats/ev)



Fig.I.29 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Si dans la phase Cubique Antifluorite obtenue par la EV-GGA.*

99

L

d'états (Etats/ev)

Densité



Fig.I.30 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Si dans la phase Hexgonale type Ni*₂*In obtenue par la EV-GGA.*



Fig.I.31 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Si dans la phase Orthorhombique Anticotunnite obtenue par la EV-GGA.*



Fig.I.32 : *la densité d'états totale et partielle du Mg*₂*Sn dans la phase Antifluorite obtenue par la EV-GGA.*

Chapitre II

Application à l'optimisation des diagrammes des phases binaires du Mg-X (X=Ge, Si, Sn)

Dans ce chapitre les systèmes Mg-X (X= Ge, Si et Sn) seront étudiés. L'optimisation de ces systèmes est renforcée par les résultats théoriques de l'enthalpie de formation obtenus dans le premier chapitre de cette deuxième partie.

Afin d'appliquer ces résultats trouvés dans le calcul des diagrammes de phases on a choisi le code **BATNABIN** [2].

II.1 Modèle thermodynamique

II.1.1Elément purs

L'enthalpie libre d'un élément i, ${}^{\circ}G_{i}^{\phi}$ référée à l'enthalpie de son état stable ϕ à 298.15K, ${}^{\circ}H_{i}^{\phi}(298.15\text{K})$ est symbolisée en GHSER_i, cette quantité est donnée en fonction de la température par l'équation :

$$GHSER_{i} = {}^{\circ}G_{i}^{\emptyset}(T) - {}^{\circ}H_{i}^{\emptyset}(298.15K)$$

= a + bT + cTLnT + dT² + eT³ + fT⁻¹ + gT⁷ + hT⁻⁹ (II-1)

Les coefficients de cette expression ont été tirés de la base de données Dinsdale. La même forme est également employée pour représenter le même élément dans une structure ϕ différente de la structure de l'élément stable.

L'expression° $G_i^{\emptyset}(T)$ – ° $H_i^{\emptyset}(298.15K)$ est équivalente à ° $G_i^{\emptyset}(T)$ – ° G_i^{\emptyset} + GHSER Le terme ° $G_i^{\emptyset}(T)$ – ° G_i^{\emptyset} s'appelle souvent la stabilité du réseau de l'élément i.

II.1.2 Composés définis

L'enthalpie libre d'un composé défini A_xB_x est donnée par la relation :

$$\mathbf{G}^{\mathbf{f}} = \Delta \mathbf{G}^{\mathbf{f}} + \mathbf{x}^{\circ} \mathbf{G}_{\mathbf{B}} + (1 - \mathbf{x})^{\circ} \mathbf{G}_{\mathbf{A}}$$
 II-2

Ou ΔG^{f} est l'enthalpie libre de formation du composé.

$$\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{f}} = \mathbf{A} + \mathbf{B}\mathbf{T} + \mathbf{C}\mathbf{T}\mathbf{L}\mathbf{n}\mathbf{T}$$
 II-3

A, B, et C sont des coefficients à déterminer.

II.1.3 Phases non stæchiométriques

L'enthalpie libre de mélange d'une phase non stœchiométrique ϕ par référence à son état stable à 298.15K s'écrit :

$$G_m^{\varphi} = (1-x) \cdot G_A^{\varphi}(T) + x \cdot G_B^{\varphi} + G_{id}^{\varphi}(x,T) + G_{exe}^{\varphi}(x,T)$$
 II-4

X est la fraction molaire du constituant B, ${}^{\bullet}G_{A}^{\varphi}(T)$ et ${}^{\bullet}G_{B}^{\varphi}$ les enthalpies libres des états de référence des éléments purs A et B respectivement.

$$G_{id}^{\varphi}(x,T) = RT[xLn(x) + (1-x)Ln(1-x)]$$
 II-5

L'enthalpie libre idéale.

$$G_{exe}^{\varphi}(x,T) = x(1-x)\sum_{i}(a_{i}+b_{i}T)(1-2x)^{i}$$
 II-6

L'enthalpie libre d'excès selon le modèle de Redlich-kister.

Avec a_i et b_i les coefficients ajustables du développement à calculer.

II.1.4 Méthode de calcul

La détermination des coefficients a_i et b_i et les enthalpies libres de formation des composés définis repose sur l'harmonisation d'un ensemble d'informations expérimentales distinctes concernant les équilibres entre phases d'un système binaire.

La condition qui régit l'équilibre entre deux phases est basée sur l'égalité des potentiels chimiques de chaque élément dans les deux phases (condition d'équilibre de Gibbs).

Cette condition se traduit en deux équations dans le cas de deux phases non stœchiométriques (équation II-7)

$$\begin{cases} \frac{G_{\alpha}(x_{\alpha},T) - G_{\beta}(x_{\beta},T)}{x_{\alpha} - x_{\beta}} = \frac{\partial G_{\alpha}(x_{\alpha},T)}{\partial x_{\alpha}} \\ \frac{\partial G_{\alpha}(x_{\alpha},T)}{\partial x_{\alpha}} = \frac{\partial G_{\beta}(x_{\beta},T)}{\partial x_{\beta}} \end{cases}$$
II-7
$$\frac{G_{\alpha}(x_{\alpha},T) - G_{c}(T)}{x_{\alpha} - x_{c}} = \frac{\partial G_{\alpha}(x_{\alpha},T)}{\partial x_{\alpha}}$$
II-8

II.2 Etude du système Mg-X (X= Ge, Si, Sn)

II.2.1 Le système Magnésium-Germanium (Mg-Ge)

Le premier essai d'établir les phases d'équilibre de ce système a été réalisé par Raynor [75] et Klemn et al [76] (analyse thermique, métallographie). Ce diagramme de phase obtenu a été confirmé par Geffken et al [77] et Rao et al . [78] De ces données expérimentales Nayeb-Hashemi et al [79] ont construit un diagramme de phase évalué, qui a été utilisé comme une base pour la **Fig.II.1**



Fig.II.1 : Diagramme de phase expérimentale du système Ge-Mg



Fig.II.2 Ge-Mg.

La courbe expérimentale de L'enthalpie de formation du liquide à 1388 °K

II.2.1.1 Les informations introduites au programme

Dans le diagramme **Fig.II.1** il existe un composé défini Mg_2Ge qui fond à 1390K, et qui a la structure Antifluorite étudiée au premier chapitre de la deuxième partie. Les points extraits de ce diagramme et de la courbe **Fig.II.2** utilisés dans l'optimisation figurent dans les tableaux **Tab.II.(1-2**). On a aussi utilisé comme donnée l'enthalpie de formation de ce composé défini que nous avons déjà calculé par la LDA.

Tab.II.1 Données relatives au diagramme expérimental du Mg-Ge

T (K)	Phase	X _{1(Mg)}	Phase	X _{2(Mg)}	W
1350	Liq	0.58	Mg ₂ Ge	0.66	1
1350	Mg ₂ Ge	0.66	Liq	0.77	1
1300	Liq	0.545	Mg ₂ Ge	0.66	1
1300	Liq	0.80	Mg ₂ Ge	0.66	1

B.DEUXIEME PARTIE Résultat et discussion – Chapitre II

1200	Liq	0.03	Ge	0	1
1200	Liq	0.48	Mg ₂ Ge	0.66	1
1200	Liq	0.87	Mg ₂ Ge	0.66	1
1100	Liq	0.225	Ge	0	1
1100	Mg ₂ Ge	0.66	Liq	0.42	1
1100	Liq	0.925	Mg ₂ Ge	0.66	1
1000	Ge	0	Liq	0.33	1
1000	Liq	0.37	Mg ₂ Ge	0.66	1
1000	Liq	0.96	Mg ₂ Ge	0.66	1
969	Liq	0.357	Mg ₂ Ge	0.66	1
908	Liq	0.988	Mg ₂ Ge	0.66	1

Tab.II.2. Données relative à la courbe expérimentale de l'enthalpie du Mg-Ge à 1388°K

Pourcentage Mg	∆H (j /mole-atom)
0.0987	-5247.81
0.201	-10379
0.300	-15626.8
0.398	-20524.8
0.497	-24956.3
0.599	-28338.2
0.698	-27405.2
0.797	-21457.7
0.898	-11428.6
0.999	00112915

108



II.2.1.2.Résultats et discussion

Fig.II.3 : Diagramme de phase théorique du système Mg-Ge



Fig.II.4 Ge-Mg. La courbe Théorique de L'enthalpie de formation du liquide

à 1388 °K

Phase	Paramètre
Liquide	$G_{exe} = x(1-x)[(-100652+38.572T)+((81382-62.023T)(1-2x)^{1}) +((-17595+28.703T((1-2x)^{2})+((-66733+42.369T((1-2x)^{3}) +((50033-50.190T)(1-2x)^{4})+((7697-9.672T)(1-2x)^{5})]$
Mg ₂ Ge	G = -34200 - 9.141T

Tab.II.3. Paramètres thermodynamique du système Mg-Ge

I.2.2. Le système Magnésium-Tin (Mg-Sn)

L'équilibre des phases de ce système a été étudié plusieurs fois, Grube [80], Kurnakov [81], Hume-Rothery [82], Steiner et al [83], et d'autres. Le model thermodynamique du système a été donné par Egan [84], Ekert et al [85], Pavlov et al [86], and nayeb-Hashemi et al [87]. En prenant tous ces résultats qui existent dans la littérature, Nayeb-Hashemi et al [87] on construit un diagramme de phase évalué, qui a été la base du traçage de ce diagramme **Fig.II.5**.



Fig.II.5 : Diagramme de phase expérimentale du système Mg-Sn



Fig.II.6 Mg-Sn.

La courbe expérimentale de L'enthalpie de formation du liquide à 1073 °K

II.2.2.1 Les informations introduites au programme

Dans ce diagramme (**Fig.II.5**) il existe un composé défini Mg_2Sn qui fond à 1043.6K, et qui a la structure Antifluorite étudiée au premier chapitre de la deuxième partie. Les points extraits de ce diagramme et de la courbe **Fig.II.6** utilisés dans l'optimisation figurent dans les tableaux **Tab.II.(4-5**). On a utilisé aussi comme donnée l'enthalpie de formation de ce composé défini que nous avons déjà calculé par la LDA.

T (K)	Phase	X _{1(Sn)}	Phase	X _{2(Sn)}	W
1040	Liq	0.3	Mg ₂ Sn	0.333	1
1040	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.34	1
950	Liq	0.19	Mg ₂ Ge	0.333	1
950	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.455	1
900	Mg	0.01	Liq	0.03	1
900	Liq	0.15	Mg ₂ Sn	0.333	1
900	Mg_2Sn	0.333	Liq	0.515	1
850	Sn	0.03	Liq	0.09	1
850	Liq	0.115	Mg ₂ Sn	0.333	1
850	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.56	1

Tab.II.4 Données relatives au diagramme expérimental Mg-Sn

B.DEUXIEME PARTIE Résultat et discussion – Chapitre II

800	Mg	0.025	Mg ₂ Sn	0.333	1
800	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.609	1
700	Mg	0.015	M ₂ Sn	0.333	1
700	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.7	1
600	Mg	0.005	Mg ₂ Sn	0.333	1
600	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.79	1
500	Mg	0	Mg ₂ Sn	0.333	1
500	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.885	1
500	Liq	0.97	Sn	1	1
476	Mg ₂ Sn	0.333	Liq	0.904	1
476	Liq	0.904	Sn	1	1
400	Mg	0	Mg ₂ Sn	0.333	1

Tab.II.5. Données relative à la courbe expérimentale de l'enthalpie du Mg-Sn à 1073°K

Pourcentage Mg	∆H (j /mole-atom)
0.1	-5020
0.2	-10000
0.3	-14100
0.401	-14800
0.501	-13100
0.6	-10700
0.7	-7930
0.8	-5280
0.899	-2560



II.2.2.2 Résultats et discussion

Fig.II.7 : Diagramme de phase théorique du système Mg-Sn







Phase	Paramètre
Liquide	$G_{exe} = x(1-x)[(-53991+38.226T)+ ((-28638+31.517T)(1-2x))+((12292-11.044T)(1-2x)^2)]$
Mg ₂ Sn	G = -23065 - 11.829T

Tab.II.6. Paramètres thermodynamique du système Mg-Sn

II.2.3 Le système Magnésium-Silicium (Mg-Si)

La première détermination expérimentale du diagramme de phase Mg-Si a été effectuée par Vogel [88]. Plus tard, des travaux expérimentaux pour éclaircir ces phases d'équilibre ont été établis par Gefficen [89], Raynor [75], et Schümann et al [90]. Dörner et al [91], ont optimisé le diagramme par la méthode des moindres carrés. En utilisant toutes ces données présentes dans la litérature, Nayeb-Hashemi et al [87] on construit un diagramme de phases évalué, qui est la base de cette **Fig.II.9**.



Fig.II.9 : Diagramme de phase expérimental du système Mg-Si



Fig.II.10 Mg-Si.

La courbe expérimentale de L'enthalpie de formation du liquide à 1350 °K

II.2.3.1 Les informations introduites au programme

Dans ce diagramme (**Fig.II.9**) il existe un composé défini Mg_2Si qui fond à 1358K, et qui a la structure Antifluorite étudiée au premier chapitre de la deuxième partie. Les points extraits de ce diagramme et de la courbe **Fig.II.10** utilisés dans l'optimisation figurent dans les tableaux **Tab.II.(7-8)**. On a utilisé aussi comme donnée l'enthalpie de formation de ce composé défini que nous avons déjà calculé par la LDA.

T (K)	Phase	X _{1(Si)}	Phase	X _{2(Si)}	W
1600	Liq	0.88	Si	1	1
1500	Liq	0.75	Si	1	1
1300	Liq	0.59	Si	1	1
1300	Liq	0.21	Mg ₂ Si	0.33	1
1300	Liq	0.45	Mg ₂ Si	0.33	1
1218	Liq	0.53	Si	1	1
1218	Liq	0.53	Mg ₂ Si	0.33	1
910	Liq	0.01	Mg ₂ Si	0.333	1
910	Liq	0.01	Mg	0	1

Tab.II.7 Données relatives au diagramme expérimental Mg-Si

Pourcentage Si	∆H (j /mole-atom)
0.0985	-6250
0.199	-11500
0.302	-15300
0.399	-16800
0.501	-15800
0.601	-13400
0.7	-10400
0.8	-6880
0.898	-3470
0.0985	-6250

Tab.II.8. Données relative à la courbe expérimentale de l'enthalpie du Mg-Si à 1350°K

I.2.3.2 Résultats et discussion



Fig.II.11 : Diagramme de phase théorique du système Mg-Si



La courbe Théorique de L'enthalpie de formation du liquide à 1350 °K

Phase	Paramètre
Liquide	$G_{exe} = x(1-x)[(-63630+16.793T)+ ((-34169+24.091T)(1-2x))+((17391-0.493T)(1-2x)^{2})+ ((25371-9.757T)(1-2x)^{3})+((-3301-3.452T)(1-2x)^{4})]$
Mg ₂ Si	G=-15935-0.562T

Tab.II.9. Paramètres thermodynamique du système Mg-Si

II.3 Discussion

Dans ce dernier chapitre on a essayé de restituer les diagrammes de phase des trois systèmes avec leurs courbes d'enthalpie de formation du liquide, en utilisant quelques données depuis les diagrammes de phase et les courbes de leurs enthalpies obtenues expérimentalement, et les enthalpies de formation calculées dans le premier chapitre de cette deuxième partie à l'aide du code Wien2K, à partir de la différence entre l'énergie des composés et celle de leurs éléments purs. Cette enthalpie calculée est un peu au-dessous des résultats trouvés dans la littérature, et c'est d'après nous a cause de la température à laquelle on l'a calculée. Les résultats des énergies calculées par le Wien2k sont tous à 0°k, et les résultats expérimentaux sont presque tous à 298°k.

Pour le système Mg-Ge on a utilisé l'ordre de développement cinq pour avoir les courbes du diagramme et de l'enthalpie acceptables par rapport aux expérimentales.

Pour le système Mg-Sn on a utilisé l'ordre de développement deux, le diagramme est en bon accord avec celui des expériences mais la courbe de l'enthalpie calculée a une légère différence dans sa limite inférieure.

Dans le système Mg-Si on a utilisé moins de points expérimentaux avec le résultat obtenue par le wien2k pour l'établissement du diagramme, avec l'ordre de développement quatre on a pu avoir les deux courbes en bon accord.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales telles que la stabilité de la phase, la constante de réseau, ainsi que l'énergie totale d'équilibre ; les propriétés électroniques telles que la structure des bandes et la densité d'états ; les propriétés thermodynamiques telle que l'enthalpie de formation et la restitution des diagrammes des phases, pour les systèmes Mg-Ge Mg-Sn et Mg-Si, avec l'étude de l'effet de la pression sur le composé Mg₂Si.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et enfin celle de Engel-Vosko la EV-GGA.

Les composés définis Mg_2Ge , $Mg_2Sn Mg_2Si$ trouvés dans ces systèmes se cristallisent dans la structure Antifluorite, ainsi que la structure Anticotunite et hexagonale du type Ni₂In pour le Mg_2Si .

Nous avons trouvé de nouveaux résultats comme les paramètres de réseau a, b, et c pour les différentes structures. Ces résultats sont pour la GGA un peu supérieurs par rapport à la LDA qui reste la plus proche aux résultats expérimentaux. Ainsi que pour l'enthalpie de formation qui est sous-estimée par la GGA et un peu plus proche des résultats expérimentaux par la LDA.

Des travaux récents basés sur la DFT avec les ondes planes ont essayé d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés structurales et électroniques du Mg₂Si. Nos résultats indiquent que les deux transitions sont du premier ordre avec une discontinuité du changement de volume.

Nos calculs de la structure électronique des composés Mg_2Ge et Mg_2Sn indiquent la présence d'un gap indirect X- Γ sous leur structure Antifluorite.

On a aussi analysé les propriétés électroniques du Mg₂Si sous ses trois phases, pour la première phase (Antifluorite) comme pour les deux autres composés nos résultats sont sous-estimés par rapport aux données expérimentales. Ceci est une limitation bien connue de la (DFT) surtout pour les deux premières approximations GGA et LDA mais l'utilisation de l'approximation EV-GGA donne des résultats proches de ceux de l'expérience, avec aussi un gap indirect X-Γ. L'augmentation de la pression fait apparaître les deux autres phases et nous donne un Mg₂Si métallique avec une légère différence entre nos résultats structuraux et le peu de données déjà publiées.

Les origines des bandes de valences et des conductions des binaires Mg₂Si, Mg₂Ge et Mg₂Sn ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états par les approximations LDA, GGA et EVGGA.

Enfin l'étude de ces systèmes a permis de restituer les diagrammes de phases correspondants qui présentent un accord remarquable avec ceux de la littérature ainsi que les équations de l'enthalpie de formation libre des trois liquidus et des composés définis.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented
 plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] Y.Djaballah, these de Doctorat, université de Batna, (2005).
- [3] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [4] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [5] E.Engel, S.H.Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [6] S. Fabréga, « Thermodynamique macroscopique » ; Technique de l'ingenieur, A.223, (1978)
- [7] J. Manenc, « Thermodynamique structurale des alliages » Presse universitaire de France, (1972).I. Ansara, « Thermodynamique chimique Application aux équilibre complexes », Technique de
- [8] l'ingénieur, A.226, (1978)
- [9] B. Pieraggi, « Diagramme d'équilibre » Inp. Ensia. Cet, (2005)
- [10] P. Haasen, « Physical metallurgy », Cambridge university press, (1978).
- [11] J. Hertz, « Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière », Edition U.Nancy, (1995).
- [12] J.Burk, « La cinétique des changements de phases dans les métaux » Masson et Cie, (1968).
- J.Hertz, « Application de la themodynamique à la détermination des diagrammes de phases »
- [13] Ecole d'été du C.N.R.S Aussois, (France). 1990
- [14] A. P. Rollet et R. Bouaziz, « L'analyse thermique », Gauthier-Villars, (1972)
- [15] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. « Métallurgie Générale », Masson et Cie, (1969)
- [16] J. Pokorny et A. Pokorny, « Métallographie », Technique de l'ingénieur, M. 90, (1994)
- [17] R. U. Katner, JOM, 49, 14-19, (1997).
- [18] M. Cooper and K. Robinson. Acta Cryst. 20,614, (1966).
- [19] J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc, 51, 66-80, (1929).
- N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic.Ed.Holt, Renehart and
- [20] Winston Philadelphia, (1976).
- [21] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [22] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [23] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [24] L.H.Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [25] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).

BIBLIOGRAPHIE

- [27] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [28] J. C. Slater, Phys. Rev., 81, 385(1951).
- [29] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5,2466 (1972).
- [30] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural,
- [31] lasticand Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [32] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [33] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [34] J.P. predew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [35] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [36] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [37] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [38] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [**39**] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [40] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [41] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [42] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [43] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675, (1980).
- [44] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [45] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [46] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [47] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [48] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [49] G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [50] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [51] K. Schwarz and P. Blaha in *Lecture Notes in Chemistry* 67, 139 (1996).
- [52] S. H. Wei, H. Krakaner, and M. Weinert, *Phys. Rev.* B32, 7792 (1985).
- [53] Perdew, J. P. and Wang Y., *Phys. Rev.*, B45, 13244 (1992).
- [54] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev.* B 16, 1748 (1977).
- [55] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev*, B 13, 5188 (1976).
- [56] F. D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [57] Hui Zhang, Shunli Shang Intermetallics Vol 17, November 2009, Pages 878-885
- [58] P.P. Villars, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, American

Society for Metals (1985).

- [59] <u>https://crystdb.nims.go.jp/cgi-bin/lpf/W06-P01.pl</u> (2002).
- [60] J.L. Corkill and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 48 (1993), p. 17138.
- [61] O. Benhelal, A. Chahed, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhafs and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 242 (2005), p. 2022
- [62] J.-I. Tani, H. Kido, Lattice dynamics of Mg₂Si and Mg₂Ge compounds from first-principles calculations, Comp. Mater. Sci., in press.
- [63] E. Anastassakis and J.P. Hawranek, *Phys. Rev. B* 5 (1972), p. 4003.
- [64] J. Zhang, Z. Fan, Y.Q. Wang and B.L. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A* 281 (2000), p. 104.
- [65] Fei Yu, Jiu-Xun Sun Solid State Communications Volume 150, April 2010, Pages 620-624
- [66] J. Hao, B. Zou, P.W. Zhu, C.X. Gao, Y.W. Li, D. Liu, K. Wang, W.W. Lei, Q.L. Cui and G.T. Zou, *Solid State Commun.* 149 (2009), p. 689.
- [67] Eremenko, V.N, Lukashenko, G.M : Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 1 (1965) 1296
- [68] Ferro, R., Capelli, R., Borsese, A., Delfino, S., : J. Less-Common Met. 37 (1974) 307
- [69] Grjotheim, K., Herstand, O., Petrucci, S., Scarbo, R., Toguri, J. : Rev. Roum. Chim.7 (1962) 217
 [70] Rao, Y.K., Belton, G.R : « Chemical Metallurgy –A Tribute to Carl Wagner » N.A. Gokeen (ed.), Met. Soc. AIME (1981) 75.
- [71] Grube, G. Vosskühler, H. : Z. Elektrochem. 40 (1934) 566
- [72] Nayak, A.K., Oelsen, W. : Trans. Indian Inst. Met. (1971) 66
- [73] F.Yu, et al., Solid State Communications (2010), doi : 10.1016/j.ssc 2009.12.031
- [74] J. Hao, B. Zou, P.W. Zhu, C.X. Gao, Y.W. Li, D. Liu, K. Wang, W.W. Lei, Q.L. Cui, G.T. Zou, Solid State Commun. 149 (2009) 689.
- [75] Raynor, G.V.: J. Inst. Met. 66 (1940) 403
- [76] Klemm, W., Westlinning, H.: Z. Anorg. Allg. Chem. 245 (1941) 365
- [77] Geffken, R., Miller, E.: Trans. AIME 242 (1968) 2323
- [78] Rao, Y.K., Belton, G.R.: Metall. Trans. 2 (1971) 2215
- [79] Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B., Olesinski, R.W., Abbaschian, G.J.: Bull. Alloy Phase Diagrams 5 (1984) 359
- [80] Grube, G., Vosskühler, H.: Z. Elektrochem. 40 (1934) 566
- [81] Kurnakov, N.S., Stepanow, N.J.: Z. Anorg. Allg. Chem. 46 (1905) 177
- [82] Hume-Rothery, W.: J. Inst. Met. 35 (1926) 336 et Hume-Rothery, W.: J. Inst. Met. 38 (1927) 127

- [83] Steiner, A., Miller, E., Komarek, K.L.: Trans. Metall. Soc. AIME 230 (1964) 1361
- [84] Egan, J.J.: J. Nucl. Mater. 51 (1974) 30
- [85] Eckert, C.A., Smith, J.S., Irwin, R.B., Cox, K.R.: AIChE J. 28 (1982) 325
- [86] Pavlova, L.M., Poyarkov, K.B.: Zh. Fiz. Khim. 56 (1982) 295
- [87] Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B.: Bull. Alloy Phase Diagrams 5 (1984) 466
- [88] Vogel, R.: Z. Anorg. Allg. Chem. 61 (1909) 46
- [89] Gefficen, R., Miller, E.: Trans. Metall. Soc. AIME 242 (1968) 2323
- [90] Schürmann, E., Fischer, A.: Giessereiforschung 29 (1977) 111
- [91] Dörner, P., Krieg, H., Lukas, H.L., Müller, R., Petzow, G.: CALPHAD 5 (1981) 41
- [92] F. Meloni, E. Mooser and A. Baldereschi, Physica B+C Volumes 117-118, Part 1, March 1983, Pages 72-74

Résumé

Le présent travail concerne l'étude des systèmes à base de magnésium (Mg-X (X= Ge, Si, Sn)) par deux méthodes théoriques.

- 1- Les méthodes ab initio pour les propriétés structurales et électroniques des composés définis Mg₂X (X=Ge, Si, Sn) sous leurs différentes structures, par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On a utilisé pour cela l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation, bien que pour les propriétés électroniques (structure de bande (les GAP)) on a ajouté l'approximation EV-GGA. Tout cela est effectué avec le code WIEN2K.
- 2- La méthode CALPHAD de modélisation des diagrammes d'équilibre de phases binaires pour restituer les diagrammes des phases des systèmes Mg-X (X=Ge, Si, Sn) avec le code BATNABIN en utilisant les résultats calculés dans la première partie.

ملخص

هذا العمل يتمثل في دراسة الأنظمة الثنائية ذات الأساس المغنيزي Mg-X(X= Ge, Si,) و ذلك بواسطة طريقتين نظريتين.

- 1- بواسطة طريقة ab initio لدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية للمركبات المعرفة ab initio (X=Ge, Si, Sn) في مختلف اشكال بنياتهم, بواسطة طريقة الأمواج (Mg₂X (X=Ge, Si, Sn) المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي ترتكز على نظرية كثافة الدالية (DFT). وقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط, فضلا عن اضافة تقريب EV-GGA للخواص الالكترونية. كل هذا طبقناه باستعمال WIEN2K.
- 2- طريقة CALPHAD لنمذجة مخطط توازن الأطوار الثنائي لاعادة تشكيل المخططات الخاصة بالأنظمة Mg-X (X= Ge, Sn, Si) بواسطة BATNABIN و بالاستعانة بالنتائج المحصل عليها في الجزء الأول.

Mots clés : *Calcul Ab-initio, DFT, WIEN2K, Diagrammes de phases binaires, Grandeurs thermodynamique, CALPHAD, Enthalpie libre d'excès, BATNABIN.*