
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présenté par :

Kahina LOUNIS

*Etude DFT des énergies de formation de lacunes
dans les matériaux de structure cc, hcp et fcc :
Application aux Fer, Zirconium et l'Argent.*

Devant le jury d'examen composé de :

A. Issolah	Professeur	U.M.M.T.O	Président
E. Megchiche	Maître de Conférences B	U.M.M.T.O	Rapporteur
H. Bouzar	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur

Je dédie cet humble travail réalisé grâce à dieu à :
La mémoire de ma mère Amara Tassadit que dieu l'accueille dans son
vaste paradis
Mes très chers parents, qui ont toujours cru en moi et n'ont jamais cessé
de me soutenir
Mes chers frères : Abbes, Ferhat, Sofiane
Mes chères sœurs : Hassiba, Taous, Fazia, Lynda et Sabrina
La mémoire de mes grands-parents maternelle que DIEU les accueille
dans son vaste paradis
Ma tante Malika
Tous mes amis(es) : Amal, Hayat, Souad, Zahia, Mebrouk

Remerciements

Les calculs et les discussions concernant ce travail de Master ont été réalisés dans le laboratoire LPCQ. A cet effet, je tiens à présenter mes remerciements et ma reconnaissance au Directeur, aux secrétaires et ingénieur de cet organisme.

*Il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude à mon promoteur **Megchiche El hocine** qui m'a aidé et soutenu tout au long de mon travail, et qui n'a jamais manqué de m'orienter et de me conseiller pour la concrétisation de ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères vont aux Professeurs **Issolah Arezki** et **Bouzar Hamid** qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury d'examen de ce travail.*

Je suis aussi reconnaissante à tous les enseignants de la Faculté des sciences. Département physique de l'université de Mouloud Mammeri, qui m'ont encouragés et guidés tout au long de mon cursus de formation.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à tous les membres de ma famille, pour leurs soutiens indéfectibles.

En fin, mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux et celles qui m'ont aidés de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Table des matières

Table des matières	III
Table des figures	IV
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	VII
1 Méthodologie et mise en œuvre	3
1.1 Bases de la théorie	3
1.1.1 Principe	3
1.1.2 Formulation de Kohn et Sham : La théorie de la fonctionnelle de la Densité	4
1.1.3 Approximations supplémentaires pour la résolution des équations de Kohn et Sham	6
1.1.3.1 Théorème de <i>Blöch</i>	6
1.1.3.2 Intégration de la zone de Brillouin et points K	7
1.1.3.3 Pseudopotentiels	7
1.2 Code de calcul : VASP	9
1.2.1 La mise en œuvre	9
1.2.2 Pseudopotentiels utilisés	9
1.2.3 Fichiers principaux utilisés par VASP	10
1.3 Conclusion	10
2 Application : étude de convergence et calcul de paramètre de maille d'équilibre	11
2.1 Résultats et discussions	11
2.1.1 Choix de l'énergie de coupure (cut-off)	11
2.1.2 Choix du nombre de points k	12
2.1.3 Optimisation du paramètre de maille	15

3 Etudes des monolacunes	19
3.1 Quelques rappels thermodynamiques concernant les défauts ponctuels	19
3.1.1 Définitions	19
3.1.2 Thermodynamiques des défauts ponctuels : monolacune	20
3.2 Modélisation de la monolacune : calcul en supercellule	22
3.2.1 Détails de calculs	22
3.3 Résultats	23
3.3.1 CC :Fer	23
3.3.2 HCP : Zirconium	24
3.3.3 CFC : Argent	26
3.4 Comparaison de nos résultats avec l'expérience : effets d'expansion thermique	29
3.4.1 Variation des énergies de formation en fonction de la dilatation du paramètre de maille	29
Conclusion générale et perspectives	31

Table des figures

2.1	Convergence de l'énergie totale d'une maille d'Ag en fonction du cut-off. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14.	12
2.2	Convergence de l'énergie totale d'une maille de Fe en fonction du cut-off. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14.	13
2.3	Convergence de l'énergie totale d'une maille de Zr en fonction du cut-off. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14.	13
2.4	Convergence de l'énergie totale de Ag en fonction du maillage de la PZB (calculs effectués avec le paramètre de maille optimisé (4.16 Å) et un cut-off de 400 eV).	14
2.5	Convergence de l'énergie totale de Fe en fonction du maillage de la PZB (calculs effectués avec le paramètre de maille optimisé (2.82 Å) et un cut-off de 400 eV).	14
2.6	Convergence de l'énergie totale de Zr en fonction du maillage de la PZB (calculs effectués avec le paramètre de maille optimisé (3.20 Å) et un cut-off de 400(eV)	15
2.7	Energie totale de Ag en fonction du paramètre de maille. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14.	16
2.8	Energie totale de Fe en fonction du paramètre maille. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14	17
2.9	Energie totale de Zr en fonction du paramètre de maille. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14	17
3.1	Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré. Monolacune (A), bilacune (B), autointerstitiel (C) et atome de substitution (D).	20

3.2	A gauche, le cas réel d'un défaut (monolacune) dont on veut calculer l'énergie de formation. On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul <i>ab initio</i> , la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (à droite), ce qui amène à créer des répliques du défaut.	22
3.3	Supercellule de 4, 8, 16 et 36 atomes utilisées lors du calcul de l'enthalpie de formation de monolacune dans Fer.	24
3.4	Contribution de la relaxation du réseau en eV en fonction de la taille de la supercellule.	25
3.5	Super-cellule de 16 et 36 atomes utilisées lors du calcul de l'enthalpie de formation de monolacune dans Zr.	26
3.6	Super-cellule de 4, 8, 16 et 32 atomes utilisées lors du calcul de l'enthalpie de formation de monolacune dans l'Argent	27
3.7	Variation de l'énergie de formation d'une monolacune dans Ag en fonction du paramètre de maille.	30
3.8	Variation du paramètre de maille de Ag en fonction de la température (K). Mesures issues de l'étude de Suh <i>et al.</i> [49]	30

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des pseudopotentiels PAW utilisé provenant de la bibliothèque de VASP	10
2.1	Variation de l'énergie totale (eV) de Zr en fonction des paramètres C et a en Å	16
3.1	Valeurs des enthalpies de formation en (eV) de la mono-lacune dans le Fer pour différentes supercellules utilisées. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.	25
3.2	Valeurs des enthalpies de formation en (eV) de la mono-lacune dans le Zirconium pour les supercellules à 16 et 36 atomes. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.	27
3.3	Valeurs des enthalpies de formation en (eV) de la monolacune dans l'Argent pour différentes supercellules utilisées. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.	28
3.4	Variation de l'énergie de formation de la monolacune dans Ag en fonction de paramètre de maille.	31

Introduction générale

De nombreuses propriétés physiques des solides cristallins sont conditionnées par la présence de défauts ponctuels : lacunes et interstitiels isolés ou en amas. Ces défauts sont responsables des phénomènes de diffusion atomique observés à la suite d'un recuit thermique ou d'une irradiation par des particules énergétiques. Il est cependant souvent difficile de comprendre en détail tous les phénomènes résultants de l'existence et de la mobilité de ces défauts car leurs propriétés caractéristiques ne sont pas toujours susceptibles d'une détermination expérimentale sans équivoque. Il est donc primordial de savoir calculer théoriquement les propriétés de ces défauts, soit simplement pour suppléer à l'absence de données expérimentales sur un point précis, soit plus largement pour ouvrir le champ à des interprétations alternatives des résultats expérimentaux.

Une étude théorique effectuée dans le cadre d'un travail de thèse, a été menée récemment sur le processus de formation de monolacune dans le nickel solide [1]. Cette étude a révélé pour la première fois, qu'une bonne reproduction des données expérimentales nécessitait la prise en compte des effets d'expansion thermique et que l'approximation qui tient compte de la forte variation de la densité électronique donnait de meilleurs résultats. Dans cette optique, l'extension de cette étude à d'autres métaux apporterait certainement plus d'éléments d'information sur le processus de formation des défauts dans ces systèmes.

Ci dessous nous présentons donc un ensemble de résultats déduits d'une étude effectuée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des énergies de formation des monolacunes effectués pour plusieurs métaux de structures : cubiques à faces centrées (Argent), hexagonaux (Zirconium) et cubiques centrés (Fer).

Dans le premier chapitre, les fondements de la méthode ainsi que les principales approximations nécessaires pour sa mise en œuvre seront présentés.

Le deuxième chapitre est consacré à la validation de la méthode employée. Des tests de

convergence par rapport aux paramètres influents dans les calculs seront abordés. Une fois que ces paramètres sont déterminés, nous allons calculer par la suite les paramètres de maille d'équilibre des différents systèmes étudiés.

Dans le troisième chapitre, nous déterminerons les énergies de formation d'une monolacune et ceci en utilisant la technique des supercellules pour chaque système. Afin de comparer nos résultats avec d'autres mesures expérimentales qui sont effectuées à haute température, nous exposerons dans la dernière partie de ce chapitre l'effet d'expansion thermique sur les énergies de formation dans l'argent.

Enfin, dans la conclusion générale nous résumerons les résultats obtenus dans ce travail et de proposer quelques perspectives en guise de continuité de cette étude.

Chapitre 1

Méthodologie et mise en œuvre

Les méthodes ab initio permettent de déterminer la structure électronique du système étudié et son énergie totale en tenant compte uniquement de la nature des atomes, sans rien présupposer sur la nature des liaisons chimiques du matériau ou sur son magnétisme. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) permet de traiter tous les éléments du tableau périodique et elle s'est rapidement imposée comme étant la méthode quantique la mieux adaptée à l'étude d'une large gamme de systèmes physiques. Le principe des calculs repose sur la résolution de l'équation Schrödinger pour l'ensemble des noyaux et des électrons. L'équation polyélectronique étant trop lourde, elle est ramenée à un système d'équations à un seul électron que l'on sait résoudre numériquement moyennant quelques approximations.

Dans ce chapitre sans trop approfondir dans l'exposition de la méthode, nous allons présenter brièvement le principe de la méthode ainsi que les approximations utilisées pour sa résolution numérique.

1.1 Bases de la théorie

1.1.1 Principe

Comme souligné plus haut, les calculs DFT ont pour but de déterminer l'énergie totale d'un système composé de plusieurs électrons et plusieurs noyaux en interaction. En mécanique quantique ce système composé de M atomes et N électrons, l'énergie totale E_{totale} est décrite comme la somme des énergies cinétiques et potentielles selon :

$$E_{totale} = \sum_{K=1}^M E_{C-N}^K + \sum_{l=1}^N E_{C-E}^l + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{N-N}^{Kl} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^N E_{E-E}^{Kl} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^M E_{E-N}^{Kl} + V_{ext} \quad (1.1)$$

où les termes $\sum_{K=1}^M E_{C-N}^K$ et $\sum_{l=1}^N E_{C-E}^l$ désignent respectivement les énergies cinétiques des noyaux et celle des électrons. Les termes $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{N-N}^{Kl}$, $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^N E_{E-E}^{Kl}$, $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{E-N}^{Kl}$ font référence aux énergies d'interaction noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron. Enfin V_{ext} est un terme représentant l'interaction des particules avec un champ extérieur appliqué.

Plusieurs approximations sont introduites afin de rendre l'équation (1.1) solvable numériquement. Celles-ci consistent à proposer des approches en plusieurs étapes :

- La première approximation introduite pour la résolution numérique du problème repose sur le fait de la grande différence de masse entre noyaux et électrons ce qui permet de découpler le mouvement des noyaux avec celui des électrons (**Approximation de Born-Oppenheimer**) [2], c'est à dire que l'on suppose que le nuage électronique s'adapte instantanément à la position des noyaux. D'une autre manière (vis-à-vis des électrons), on peut considérer que les noyaux sont fixes. Il en résulte que les énergies cinétiques des noyaux $\sum_{K=1}^M E_{C-N}^K$ sont nulles et par conséquent l'énergie d'interaction noyau-noyau $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{N-N}^{Kl}$ qui est inversement proportionnelle à la distance entre noyaux devient constante. Si on considère par ailleurs qu'aucun champ extérieur n'est appliqué ($V_{ext}=0$), l'équation (1.1) devient :

$$E_{totale} = \sum_{l=1}^N E_{C-E}^l + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{E-E}^{Kl} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{E-N}^{Kl} \quad (1.2)$$

- L'autre approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace dans un potentiel **effectif** dû à tous les noyaux et à tous les autres électrons (**Approximation de Hartree-Fock**) [3, 4, 5]

L'équation (1.2) peut être de manière complètement équivalente en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. On dit alors que l'énergie est une **fonctionnelle de la densité**. Le système tel qu'il est décrit par l'équation (1.2) englobant toutes les interactions multiélectroniques (*n corps*) reste insolvable numériquement.

1.1.2 Formulation de Kohn et Sham : La théorie de la fonctionnelle de la Densité

Pour palier à la complexité de résolution du problème engendré par les interactions à n corps, Kohn et Sham [6] ont donc montré qu'une manière équivalente de traiter le problème était de considérer un système fictif dans lequel n électrons indépendants se déplacent dans le nuage électronique et des noyaux. Les solutions de ce nouveau

système sont donc calculées en résolvant n équations (**dites équations de Kohn et Sham**) ramenées cette fois-ci à un seul corps. Le minimum de l'énergie totale de ce système fictif correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

Dans ce système fictif sans interaction, la nouvelle énergie totale s'écrit :

$$E_{totale} = E_{cinétique} + (E_H + E_{E-N} + E_{xc}) = E_{cinétique} + V_{effectif} \quad (1.3)$$

où $E_{cinétique}$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons n'interagissant pas entre eux. Le potentiel de Hartree E_H représente l'énergie potentielle de répulsion coulombienne entre les électrons. Il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$E_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(\hat{r})}{|r - \hat{r}|} dr d\hat{r} \quad (1.4)$$

Le terme E_{E-N} est l'énergie potentielle des électrons dans le champ attractif des noyaux. Le terme le plus complexe de l'équation (1.3) est E_{xc} . Dans ce terme, on rassemble tout ce qui est inconnu et qui contient notamment les effets d'échanges et de corrélations électroniques, d'où l'appellation du **terme d'échange et corrélation**. Il est introduit réellement comme un terme correctif dans l'expression de l'énergie totale du système pour prendre en compte des interactions multiélectroniques du système réel (interagissant). C'est seulement avec ce terme qu'on peut considérer que le système fictif et réel sont équivalents. Il est souvent exprimé comme la somme des différences représentant les termes du système réel et le système fictif. Il est donné par l'expression suivante :

$$E_{xc} = \underbrace{E_{cinétique}^{reelle} - E_{cinétique}}_{\text{correction cinétique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^N E_{E-E}^{Kl} - E_H}_{\text{différence interactions}} \quad (1.5)$$

La première différence représente la correction à l'énergie cinétique et la deuxième n'est autre que la différence entre l'énergie des interactions multiélectroniques du système réel et celle du système non interactif (E_H). Le terme E_{xc} n'a pas d'expression explicite et demeure à ce jour inconnu. Plusieurs approches ont néanmoins été développées pour approcher au mieux E_{xc} dont deux sont principalement utilisées : l'approximation de la densité locale (**LDA** pour **Local Density Approximation** en anglais) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA** pour **Generalized Gradient Approximation** en anglais). La première découpe l'espace réel en volumes finis dans lequel la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est supposée constante. La seconde considère un gradient de la densité $\rho(\vec{r})$ autour des points de coordonnées repérées par le vecteur \vec{r} .

Une fois le terme E_{xc} est rapproché (fonctionnelle LDA ou GGA), la suite des calculs

se fait d'une manière auto-cohérente en résolvant l'équation de Kohn et Sham qui s'exprime de la manière suivante :

$$(V_{\text{effectif}} - \frac{\hbar}{2m_e}\Delta)\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i \quad (1.6)$$

Les orbitales Φ_i , solution de l'équation (1.6), permettent ensuite de calculer la densité $\rho(\vec{r})$ qui sera ensuite injectée dans le potentiel V_{effectif} pour recalculer l'équation (1.6). Les itérations se poursuivent jusqu'à obtenir une valeur convergente de $\rho(\vec{r})$. Si le calcul dont il est question inclus des relaxations atomiques, le processus est ensuite répété autant de fois que nécessaire en faisant varier les positions atomiques. Quand un minimum de l'énergie totale est atteint, on dit que la structure a été relaxée et on considère cette nouvelle structure est la plus proche de la réalité.

Sur le plan pratique (donc numérique), ce schéma de résolution auto-cohérent des équations de Kohn et Sham devient de plus en plus lourd au fur est à mesure que le nombre d'électrons à traiter est grand. Par conséquent, d'autres approximations ou artifices de calcul sont introduits pour alléger la procédure de calcul.

1.1.3 Approximations supplémentaires pour la résolution des équations de Kohn et Sham

1.1.3.1 Théorème de *Blöch*

Comme indiqué plus haut, un système physique avec un nombre presque infini d'électrons rend la tâche de simulation irréalisable. Le problème peut être néanmoins résolu en exploitant la symétrie ou la périodicité du système étudié et en appliquant le théorème de *Blöch* aux fonctions d'ondes monoélectroniques Φ_i . Ce théorème établit que, dans un système périodique, chaque fonction d'onde Φ_i peut être écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ par une fonction F_i de même périodicité que le potentiel périodique :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})F_i \quad (1.7)$$

Dans cette expression \vec{k} appartient à la première zone de Brillouin (PZB) du potentiel périodique. La fonction périodique F_i peut être décomposée par exemple sur une base d'ondes planes ou sur des fonctions localisées.

Sur une base d'onde plane avec lesquelles nous avons choisis de travailler dans cette étude, la fonction F_i peut être décomposer de la manière suivante :

$$F_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \quad (1.8)$$

où \vec{G} sont des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque. En tenant compte de l'expression (1.7), chaque fonction d'onde monoélectronique peut s'écrire comme une somme d'ondes planes :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (1.9)$$

En théorie, la taille de la base est infinie. En pratique, cette taille est fixée par la donnée d'une énergie de coupure E_c (**cut-off** en anglais). Pour un point \mathbf{K} de la PZB, seules les ondes plane de vecteur d'onde $\vec{K} + \vec{G}$ vérifiant l'inégalité suivante sont prises en compte :

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \prec \frac{m_e E_c}{\hbar^2} \quad (1.10)$$

Plus cette énergie est grande, plus la base utilisée pour le calcul est grande. Les ondes planes de grande énergie correspondent aux variations rapides des fonctions d'ondes. Il s'avère que les contributions des ondes planes de grande énergie deviennent négligeables quand G^2 devient grand (les $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ tendent vers 0). Ceci justifie l'introduction d'une énergie de coupure E_c . Il conviendra tout de même de vérifier la convergence en énergie de coupure en testant l'évolution de l'énergie totale du système avec l'augmentation de E_c (**tests de convergence**).

1.1.3.2 Intégration de la zone de Brillouin et points \mathbf{K}

Une fois que la fonctionnelle d'échange et corrélation et la taille de la base sont choisies, les solutions des équations de Kohn et Sham (équation (1.6)) s'obtiennent par la diagonalisation pour un vecteur donné \vec{k} de la PZB. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur toute PZB. Là encore, il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage au point \mathbf{k} de la PZB. Différentes méthodes ont été proposées ; la plus simple et la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack [7]. C'est celle qui sera utilisée dans la suite de ce travail. Elle est constituée d'un maillage régulier dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Nous utiliserons en plus un maillage uniforme $n \times n \times n$ qui amène à considérer n^3 points \mathbf{k} dont certains pourront être équivalents suivant la symétrie du système étudié.

1.1.3.3 Pseudopotentiels

Même avec la discrétisation de PZB et la troncature de la base de projection, les calculs numériques sur l'état fondamental électronique d'un système (dans la formulation de Kohn-Sham) rencontrent des problèmes techniques supplémentaires. En effet, la résolution des équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tout

les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Or dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de coeur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du coeur gelé [8]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leurs caractères explicites, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du coeur ;
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du coeur ;
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de coeur et de valence ;
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui ramènent des fonctions d'ondes de plus en plus proches de celle obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calculs tous-électrons).

Dans la littérature, on trouve principalement trois grandes familles de pseudopotentiels : des pseudopotentiels à norme conservée [9, 10, 11], des pseudopotentiels à norme relâchée ou US (pour Ultras Soft) [12] et les pseudopotentiels projetés PAW (**P**rojector **A**ugmented **W**aves en anglais) [13, 14]. Les deux dernières familles de pseudopotentiels sont actuellement largement utilisées dans les calculs *ab initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage de ces pseudopotentiels (US et PAW) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits. Mais néanmoins par comparaison aux pseudopotentiels PAW, les pseudopotentiels US présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique. Pour contourner les problèmes qui peuvent surgir de ces inconvénients, nous avons adopté dans ce présent les pseudopotentiels de type PAW.

1.2 Code de calcul : VASP

1.2.1 La mise en œuvre

Pour l'ensemble de nos calculs nous avons utilisé le logiciel **VASP** (**V**ienna **A**b initio **S**imulation **P**ackage) développé à l'institut de physique théorique de Vienne par Kresse [14, 15, 16]. Dans ce code, les concepts de la DFT exposés précédemment ont été mis en œuvre pour résoudre les équations de Kohn et Sham à l'aide d'algorithmes puissants. La fonctionnelle densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir des calculs quantiques Monte Carlo dûs Ceperley et Adler [17]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrisée par Perdew et Zunger [18]. Les variations locales de la densité sont prises en compte en ce qui nous concerne par une fonctionnelle PW91 [19]. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt [12] et ceux de PAW [13, 14]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [7] est utilisée. Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [20, 21, 22], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS) [23]. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [24]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués [25].

1.2.2 Pseudopotentiels utilisés

Les pseudopotentiels utilisés au cours de ce travail sont ceux de la bibliothèque fournie avec VASP. Comme indiqué plus haut, ce sont des pseudopotentiels de type PAW. Les caractéristiques de ces pseudopotentiels en GGA pour les principaux éléments étudiés (Ag, Fe et Zr) sont rassemblés dans le tableau 1.1.

Elément	Ag	Fe	Zr
Type du pseudopotentiel	PAW		
Configuration électronique fondamentale	$[Kr]4d^95s^2$	$[Ar]3d^64s^2$	$[Kr]4d^25s^2$
Configuration électronique de référence	$4d^{10}5s^1$	$3d^54s^2$	$4d^35s^1$
Nombre d'électrons de valence considérés	11	7	4
Energie de coupure optimale pour son utilisation (eV)	249.842	267.907	154.655

TABLE 1.1 – Caractéristiques des pseudopotentiels PAW utilisé provenant de la bibliothèque de VASP

1.2.3 Fichiers principaux utilisés par VASP

On utilise principalement quatre fichiers lors des calculs avec VASP :

POSCAR : ce fichier contient des informations sur la géométrie de la cellule et la position des ions.

INCAR : c'est le fichier central des fichiers d'entrée, car c'est à partir de ce fichier qu'il est possible de déterminer la nature de ce qu'on fait et la méthode utilisée. En effet, il contient les paramètres précisant l'état électronique du système, la fonctionnelle utilisée (dans notre cas GGA)

POTCAR : ce fichier contient le pseudo potentiel de chaque atome utilisé dans le calcul. Il contient aussi les informations concernant chaque atome (exemple : l'énergie de référence et l'énergie coupure).

KPOINTS : dans ce fichier on trouve les points K choisis pour décrire le système étudié. Ce choix doit être adapté à la forme de la cellule.

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui nous concerne sa mise en oeuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP.

Dans le prochain chapitre, nous allons mettre en oeuvre cette méthode afin de déterminer le paramètre de maille d'équilibre des trois systèmes étudiés. Afin d'optimiser la dimension de la base et le nombre de points k (confère aux paragraphes 1.1.3.1 et 1.1.3.2), une étude de convergence vis-à-vis de ces paramètre sera aborder.

Chapitre 2

Application : étude de convergence et calcul de paramètre de maille d'équilibre

La mise au point de la méthodologie a soulevé un problème délicat : la gestion du rapport du temps de calcul avec la précision requise pour les résultats. Le temps de calcul dépend à la fois des paramètres de calculs choisis (nombre d'onde planes **cut-off**, le nombre de points **k**) et de la taille de la boîte du système atomique étudié. Le dilemme dans le choix de ces paramètres est que plus la grandeur de ces derniers est plus grande, plus les résultats sont précis mais aussi la mémoire et le temps de calcul investis pour atteindre la convergence sont grands. Ainsi, trouver de bons paramètres équivaut à trouver un bon compromis entre précision, temps de calculs et mémoire vive (**RAM**).

Dans ce chapitre nous exposerons les résultats obtenus concernant le paramètre de maille d'équilibre des trois systèmes étudiés. A cet effet, une étude systématique de convergence de l'énergie totale en fonction de la taille de la base et de nombre de points **k** dans la première zone de Brillouin a été menée pour les trois systèmes.

2.1 Résultats et discussions

2.1.1 Choix de l'énergie de coupure (cut-off)

Pour la détermination de l'énergie de coupure adéquate pour nos calculs, nous avons étudié l'évolution de l'énergie totale de nos systèmes en fonction de cette énergie. Comme nous l'avons pu constater, plus l'énergie de coupure est grande, plus le temps

de calculs nécessaires pour la convergence est grand et donc plus les calculs sont précis. Dans les figures Fig.2.1, Fig.2.2 et Fig.2.3, nous avons représentés respectivement l'évolution de l'énergie totale de Ag, Fe et de Zr en fonction de l'énergie de coupure **Cut-off**. Dans les deux systèmes cfc (Ag) et cc (Fe), nous notons une décroissance de L'énergie totale avec l'énergie de coupure : plus **cut-off** est grand, plus le nombre d'onde plane constituant la base est grand et donc le système est mieux décrit (plus stable) dans son état fondamental (une croissance de l'énergie totale en valeur absolue). Dans les deux premières figures sus-mentionnées, l'énergie totale décroît d'abord fortement quand **cut-off** augmente puis elle atteint un palier. Néanmoins, la valeur à partir de laquelle le palier est atteint dépend de l'énergie de coupure optimale avec laquelle est généré le pseudopotentiel utilisé. Comme on peut le remarquer sur les figures Fig.2.1, Fig.2.2, et Fig.2.3 ce palier est atteint pour Ag, Fe et Zr pour des énergies de coupures de 250 eV, 300 eV et 150 eV respectivement en conformité avec les énergies optimales d'utilisation des pseudopotentiels de ces systèmes comme décrit dans le tableau 1.1. Ceci nous a amené à choisir une valeur de 400 eV pour nos calculs.

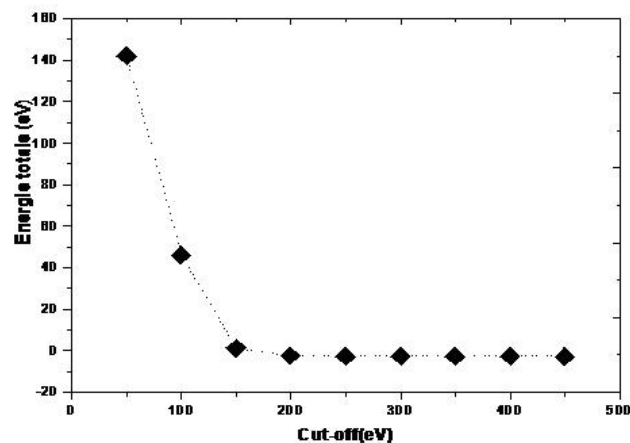


FIGURE 2.1 – Convergence de l'énergie totale d'une maille d'Ag en fonction du cut-off. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à $14 \times 14 \times 14$.

2.1.2 Choix du nombre de points k

Nous avons réalisé une étude de même type pour choisir le nombre de points k à introduire dans chaque système pour nos calculs. Pour garantir une précision maximale dans nos calculs, l'énergie de coupure est fixée à 400 eV pour le Ag et le Fer. Pour cette énergie nous avons fait varier le nombre de points k et nous avons regarder l'évolution de l'énergie totale. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures : Fig.2.4, Fig.2.5

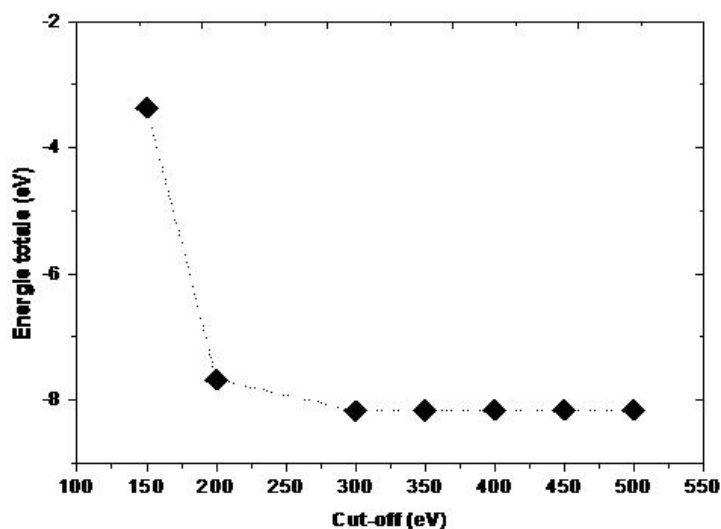


FIGURE 2.2 – Convergence de l'énergie totale d'une maille de Fe en fonction du cut-off. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14.

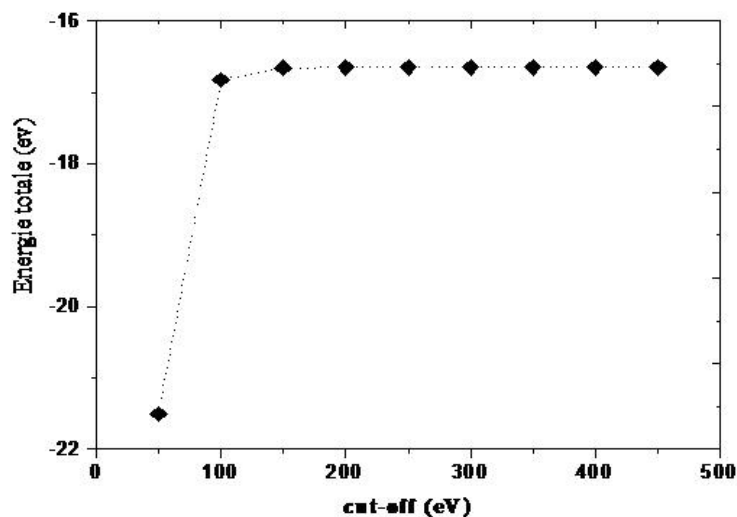


FIGURE 2.3 – Convergence de l'énergie totale d'une maille de Zr en fonction du cut-off . Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14.

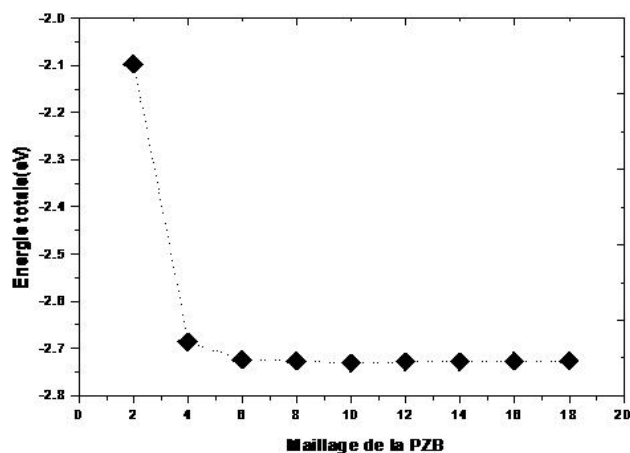


FIGURE 2.4 – Convergence de l'énergie totale de Ag en fonction du maillage de la PZB (calculs effectués avec le paramètre de maille optimisé (4.16 Å) et un cut-off de 400 eV).

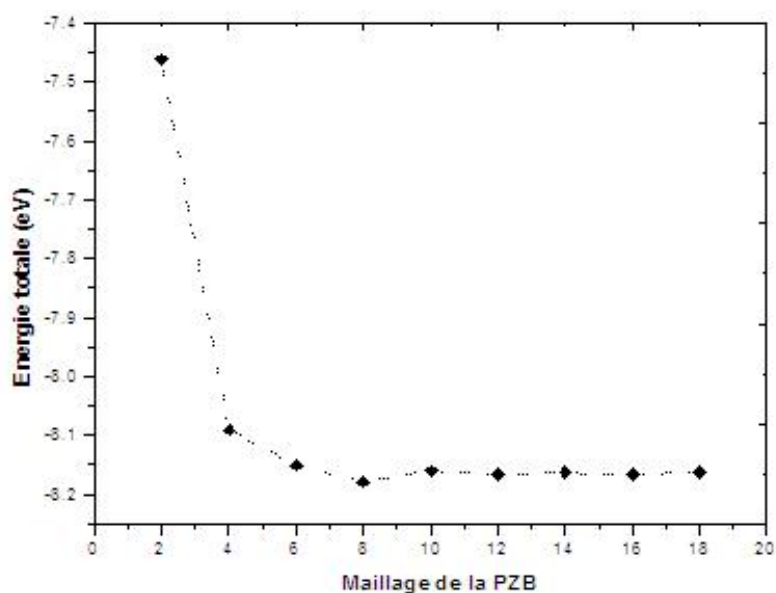


FIGURE 2.5 – Convergence de l'énergie totale de Fer en fonction du maillage de la PZB (calculs effectués avec le paramètre de maille optimisé (2.82 Å) et un cut-off de 400 eV).

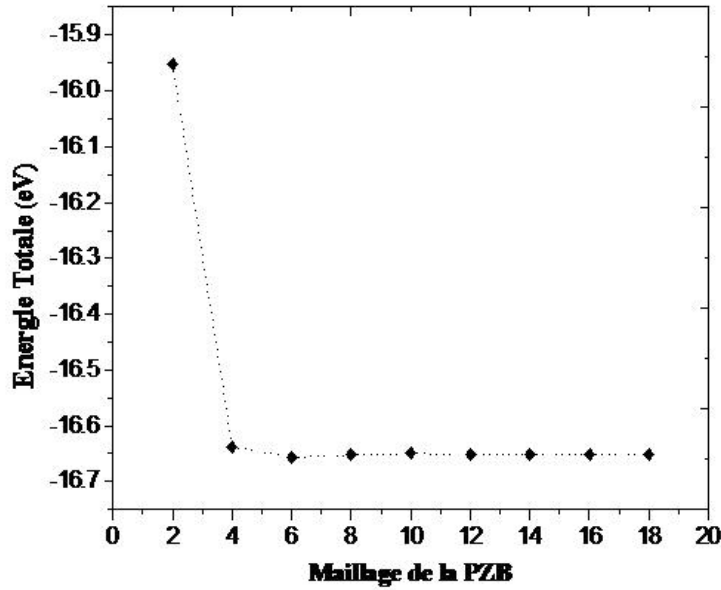


FIGURE 2.6 – Convergence de l'énergie totale de Zr en fonction du maillage de la PZB (calculs effectués avec le paramètre de maille optimisé (3.20 Å) et un cut-off de 400(eV)

et Fig.2.6 pour les trois systèmes étudiés. Nous avons constaté que faire varier la grille de 8x8x8 à 16x16x16 fait varier l'énergie de moins 10^{-2} meV, ce qu'on peut considérer numériquement convergé. C'est ainsi que nous avons retenus pour les trois systèmes un maillage de la première zone de Brillouin consistant en une grille de 14x14x14.

2.1.3 Optimisation du paramètre de maille

Après avoir optimisé le maillage en points k et l'énergie de coupure, nous avons déterminé le paramètre de maille d'équilibre a_0 pour les trois systèmes étudiés au niveau GGA PW91 [19] et ceci par un calcul d'énergie pour différentes valeurs du paramètre de maille a. Les valeurs d'énergies totales associées à la variation du paramètre de maille a pour Ag et Fe sont reportées sur les figures Fig.2.7 et Fig.2.8, respectivement. Dans le cas du Zirconium, l'optimisation du rapport c/a est réalisée en faisant varier le paramètre a pour une valeur fixe du paramètre c. Cette étude est menée pour un ensemble de jeux du paramètre c (voir Tableau 2.1). Les résultats obtenus pour quelques valeurs de c sont reportés dans la figure Fig.2.9.

Les paramètres de maille calculés pour les deux systèmes Fer et Ag sont respectivement 2.82 Å et 4.16 Å. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs expérimentales [26] de 2.87 Å et 4.09 Å, obtenues pour Fe et Ag, respectivement.

Pour le zirconium, les paramètres de mailles optimisés Zr sont $a=3.22 \text{ \AA}$ et $c=5.20 \text{ \AA}$, ce qui nous donne un rapport $c/a=1.614$ légèrement plus faible que la valeur idéale ($\sqrt{8/3}= 1.633$). Par rapport à la valeur expérimentale du rapport c/a (1.595) [26], l'accord est excellent, les erreurs étant de l'ordre de 1.2 %. Comparativement à d'autres travaux théoriques effectués dans le cadre DFT-GGA, nous pouvons remarquer un bon accord de nos résultats avec l'étude effectuée par Domain [27] avec un pseudopotentiel de type USPP et avec celle réalisée par Xin *et al.* [28] avec un pseudopotentiel de type PAW. Les rapports c/a trouvés dans ces deux études sont respectivement 1.602 et 1.598.

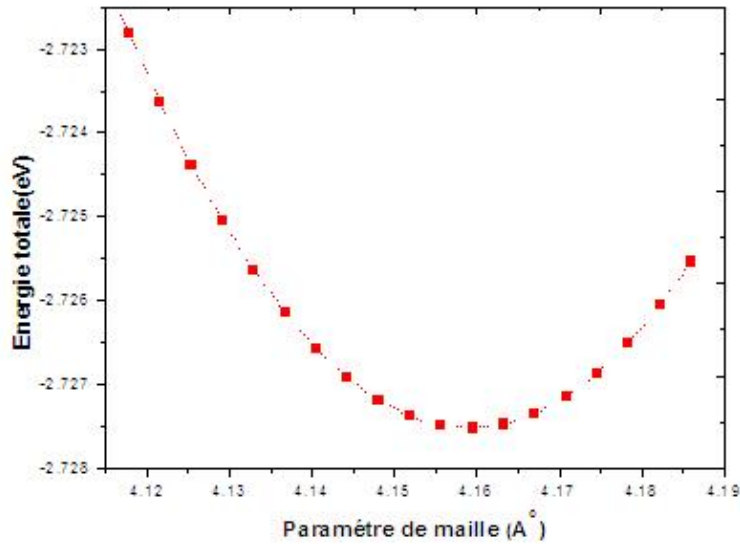


FIGURE 2.7 – Energie totale de Ag en fonction du paramètre de maille. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14.

C/a	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
4.8	-15.025303	-15.684679	-16.139468	-16.412347	-16.530932	-16.521755
4.9	-15.236111	-15.824817	-16.245284	-16.489896	-16.584819	-16.55595
5.0	-15.376568	-15.949078	-16.334520	-16.550738	-	-16.572877
5.1	-15.527576	-15.350999	-16.408722	-16.596309	-16.643323	-16.574207
5.2	-15.662547	-16.154608	-16.4692	-16.628008	-16.651022	-13.449545
5.3	-15.781799	-16.237036	-16.237036	-16.647388	-16.646458	-16.536881

TABLE 2.1 – Variation de l'énergie totale (eV) de Zr en fonction des paramètres C et a en Å

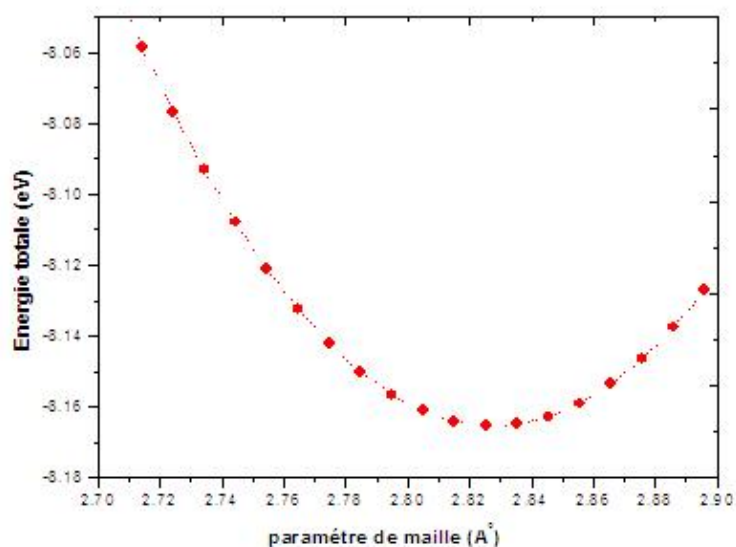


FIGURE 2.8 – Energie totale de Fer en fonction du paramètre maille. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14

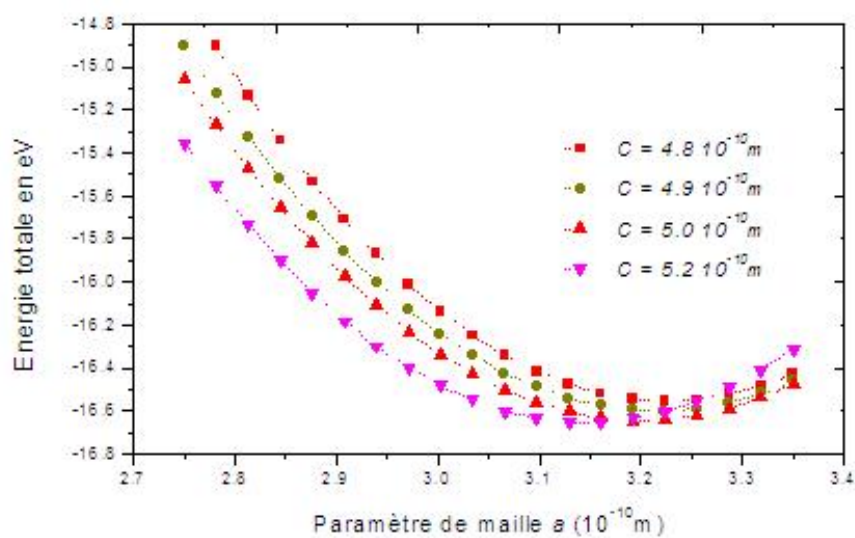


FIGURE 2.9 – Energie totale de Zr en fonction du paramètre de maille. Le nombre des points k dans les trois directions cristallographiques est fixé à 14x14x14

Chapitre 3

Etudes des monolacunes

Dans le chapitre précédent, nous avons présentés nos résultats obtenus dans l'approximation GGA concernant les paramètres de maille d'équilibre des différents systèmes étudiés. A l'issus de cette étude, nous avons constaté que nos calculs présentaient un bon accord comparativement aux résultats théoriques et expérimentaux rencontrés dans la littérature. Nous avons donc décidés d'adopter la même démarche de calculs pour déterminer les énergies de formation des monolacunes dans les trois systèmes cc (Fe), hcp (Zr) et cfc (Ag).

3.1 Quelques rappels thermodynamiques concernant les défauts ponctuels

L'objet de ce paragraphe est de montrer comment, à partir des quantités thermodynamiques accessibles par des calculs *ab initio*, on peut remonter aux concentrations d'équilibre des défauts et aux coefficients de diffusion. Nous commencerons par un résumé des connaissances actuelles sur les défauts ponctuels, il ne rappelle que quelques notions simples de thermodynamique relatives à ses défauts.

3.1.1 Définitions

Dans un cristal parfait les atomes sont disposés de façon périodique ; dans un cristal réel cette périodicité est parfois détruite par des imperfections. Les défauts ponctuels sont caractérisés par des perturbations s'étendant sur quelques distances atomiques. Dans un métal pur les défauts ponctuels les plus simples sont la monolacune résultante d'une absence d'un atome sur un site normalement occupé (Fig.3.1-A), la bilacune formée de deux monolacunes proches voisines (Fig.3.1-B) et l'autointerstitiel (Fig.3.1-C)

qui est un atome supplémentaire inséré dans le cristal.

Dans les métaux impurs, aux défauts précédents, il faut ajouter l'atome de soluté en position de substitutionnelle (Fig.3.1-D) ou interstitielle. D'autre part, ils existent d'autres défauts ponctuels résultants de l'association des précédents et parmi lesquels nous citerons : le di-interstitiel, le complexe lacune-impureté de substitution ou d'insertion.

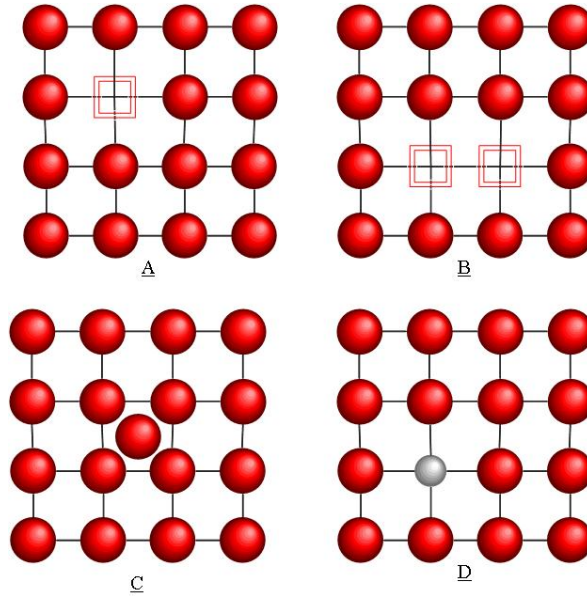


FIGURE 3.1 – Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré. Monolacune (A), bilacune (B), autointerstitiel (C) et atome de substitution (D).

3.1.2 Thermodynamiques des défauts ponctuels : monolacune

l'introduction d'une monolacune dans un solide contenant N sites atomiques, nécessite un certain travail positif H_{1v}^f qu'on définit comme l'enthalpie de formation de la monolacune. A pression atmosphérique, celle-ci est confondue avec l'énergie de formation de la monolacune H_{1v}^f . Le changement dans l'enthalpie libre de Gibbs G_{1v}^f qui est donné par l'équation :

$$G_{1v}^f = H_{1v}^f - TS_{1v} \quad (3.1)$$

où l'indice f caractérise la formation de la monolacune, l'indice $1v$ identifie la nature du défaut ; ici il est lié à la formation d'une monolacune (monovacancy). Le terme S_{1v} désigne la variation d'entropie du cristal lors de la formation de la monolacune. Cette entropie peut se décomposer en deux termes, l'un est dit entropie de configuration S_{1v}^c liée à la multiplicité des façons de disposer les monolacunes dans le réseau, l'autre est

dit entropie de formation S_{1v}^f liée au changement des modes de vibration du réseau dû à la présence de la monolacune ; enfin T désigne la température en Kelvin.

Dans le modèle simple d'Einstein [29], l'entropie de formation est donnée par :

$$S_{1v}^f = 3ZK \lg\left(\frac{\mu}{\dot{\mu}}\right) \quad (3.2)$$

où Z représente le nombre de plus proches voisins entourants la monolacune avec des fréquences de vibration μ et $\dot{\mu}$ avant et après introduction de la monolacune respectivement. K est la constante de Boltzmann.

Pour évaluer l'entropie de configuration, il s'agit de trouver le nombre total W_c de façons possibles de répartir n monolacunes dans un cristal à N sites, il est donné par :

$$W_c = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.3)$$

L'entropie de configuration du système est alors donnée par :

$$S_{1v}^c = K \ln W_c = K \ln\left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right) = -K\left(N \ln \frac{N}{N+1} + n \ln \frac{n}{N+1}\right) \quad (3.4)$$

La variation totale de l'enthalpie libre de Gibbs du système suite à la création de n monolacunes peut maintenant s'exprimer de la manière suivante :

$$nG_{1v}^f = nH_{1v}^f - T(nS_{1v}^f + S_{1v}^c) = n(H_{1v}^f - T(S_{1v}^f)) + KT\left(N \ln \frac{N}{N+1} + n \ln \frac{n}{N+1}\right) \quad (3.5)$$

Pour trouver le nombre n de monolacunes à l'équilibre, il suffit de minimiser l'enthalpie libre de Gibbs par rapport à n , soit $\frac{\partial nG_{1v}^f}{\partial n} = 0$. La différentiation de l'équation (3.5) nous donne :

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{S_{1v}^f}{K}\right) \exp\left(\frac{-H_{1v}^f}{KT}\right) \quad (3.6)$$

Si nous introduisons la concentration en monolacunes $C_{1v} = \frac{n}{N+n} \cong \frac{n}{N}$, nous pouvons écrire à partir de l'équation (3.6) :

$$C_{1v} = \exp\left(\frac{S_{1v}^f}{K}\right) \exp\left(\frac{-H_{1v}^f}{KT}\right) \quad (3.7)$$

Comme nous pouvons le remarquer à partir de l'équation (3.7), la concentration à l'équilibre des monolacunes est déterminée principalement par trois grandeurs physiques : un terme entropique (S_{1v}^f), un terme énergétique (H_{1v}^f) et enfin la température T. Si maintenant on néglige la contribution entropique dans l'équation (3.7) : ce qui revient à supposer qu'il n'y est pas de changement notable dans les modes de vibration avant et après introduction de la monolacune dans le réseau (dans l'équation (3.2) $S_{1v}^f = 3ZK \lg\left(\frac{\mu}{\dot{\mu}}\right) = 0$), la concentration à l'équilibre des monolacunes est approximée par l'expression suivante :

$$C_{1v} = \exp\left(\frac{-H_{1v}^f}{KT}\right) \quad (3.8)$$

On connaissant H_{1v}^f qui est une grandeur accessible par un calcul ab initio (voir après), on peut dresser un profil des concentrations sur une large plage des températures à l'inverse des mesures expérimentales qui sont généralement toutes faites au voisinage de la température de fusion.

3.2 Modélisation de la monolacune : calcul en supercellule

3.2.1 Détails de calculs

Pour pouvoir simuler une monolacune dans un cristal, le défaut est introduit dans un système comprenant plusieurs mailles élémentaires, appelé supercellule. Cette supercellule étant reproduite de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Cette périodicité induit des interactions de la monolacune avec ses répliques qui n'existe pas dans le système réel. Pour limiter ce type d'interaction, il est nécessaire d'utiliser des supercellules assez grandes de façon à ce que la distance entre la monolacune et sa réplique soit grande et donc la portée de ces interactions fictives soient négligeables comme illustré sur la figure Fig.3.2. Les différentes supercellules utilisées lors de nos calculs sont représentées sur les figures Fig.3.6 (Ag), Fig.3.3 (Fe) et Fig.3.5 (Zr) pour les systèmes cfc (Ag), cc (Fe) et hcp (Zr) respectivement. L'énergie de formation de la

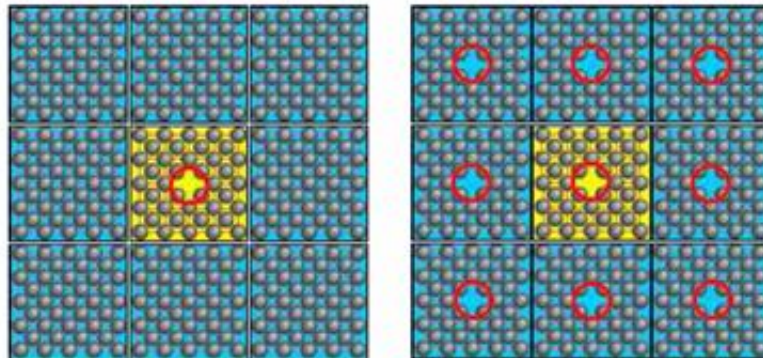


FIGURE 3.2 – A gauche, le cas réel d'un défaut (monolacune) dont on veut calculer l'énergie de formation. On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul ab initio, la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (à droite), ce qui amène à créer des répliques du défaut.

monolacune, H_{1v}^f , à été calculée comme la différence d'énergie entre le cristal parfait contenant N sites atomiques et un cristal avec défaut (monolacune) contenant le même

nombre d'atomes. Elle s'obtient à partir des énergies des supercellules avec (H_{N-1}^{tot}) et sans monolacune (H_N^{tot}) en corrigeant la différence de nombres d'atomes entre ces supercellules :

$$H_{1v}^f = H_{N-1}^{tot} - \frac{N-1}{N} H_N^{tot} \quad (3.9)$$

Les énergies de formation des monolacunes dans les trois systèmes étudiés ont été calculées selon la procédure décrite dans le paragraphe 1.2.1. Les pseudopotentiels sont ceux décrit dans le tableau 1.1. Tous les calculs sont menés dans l'approximation GGA avec la fonctionnelle de Perdew et Wang [19].

Vu les ressources de calculs dont nous disposons, nous nous sommes limités aux supercellules de tailles de 32 sites pour Ag et 36 sites pour Zr et Fe. Par ailleurs, pour le Fe et Ag, nous avons mené des calculs avec des maillages 8x8x8 pour les supercellules à 8 et 16 sites. Les calculs avec des supercellules à 32 et 36 sites sont menés avec un maillage de 4x4x4. Pour Zr, nous avons utilisé un maillage de 4x4x4 pour la supercellule à 16 sites et un maillage de 2x2x2 pour la supercellule à 36 sites.

3.3 Résultats

3.3.1 CC :Fer

Dans le tableau 3.1 nous donnons les résultats obtenus pour l'énergie de formation d'une monolacune dans le Fer avec des supercellules de 08, 16 et 36 sites, comme schématisé dans la figure Fig.3.3. Nous pouvons tout de suite remarquer que les énergies calculées sont convergées pour la supercellule de 36 sites atomiques. En effet en passant d'une supercellule de 16 sites à celle de 36 sites, l'énergie de formation avec relaxation du système ne varie que de 0.04 eV. D'autre part, comme nous pouvons le remarquer à partir de la figure Fig.3.4, nous constatons que la contribution de la relaxation du système est plus importante au fur est à mesure qu'en augmente la taille de la supercellule. Ceci peut être expliqué par le fait que, de plus en plus en augmente la taille de la cellule de simulation plus la portée des relaxations électroniques et atomiques est grande.

Avec la plus grande supercellule (36 sites), nous trouvons une énergie de formation de 2.16 eV en bon accord avec les deux études effectuées dans le cadre DFT-GGA. La première c'est celle réalisée par Tateyama *et al.* [30] avec l'approximation de pseudopotentiels de type US et la deuxième est celle de Olsson *et al.* [31] effectuée dans le cadre DFT-GGA avec des pseudopotentiels de type PAW. Ces deux études aboutissent à des énergies de formation de 2.04 et 2.25 eV respectivement. Par rapport à l'expérience,

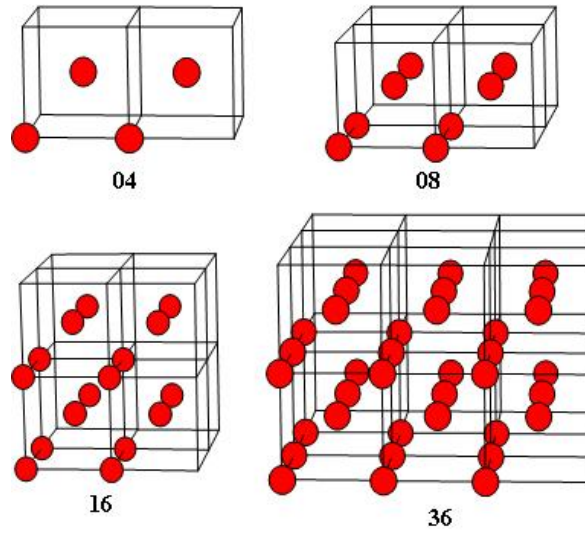


FIGURE 3.3 – Supercellule de 4, 8, 16 et 36 atomes utilisées lors du calcul de l’enthalpie de formation de monolacune dans Fer.

la comparaison de nos résultats est assez délicate étant donnée la grande différence dans les mesures. En effet, selon la technique expérimentale employée, les prévisions sur l’énergie de formation varient fortement (de 1.53 à 2.0 eV) [33, 44, 34]. Cependant, nous pouvons noter un bon accord de nos résultats avec la mesure de Schepper *et al.* (2.0 eV) [34] obtenue à basse température.

3.3.2 HCP : Zirconium

Pour le Zirconium, nous avons menés des calculs avec deux supercellules de 16 et 36 sites comme indiqué dans la figure Fig.3.5. Les résultats trouvés avec et sans relaxation du système sont reportés dans le tableau 3.2. Comme nous pouvons le remarquer à partir du tableau 3.2, il y a une différence significative entre les résultats obtenus avec les deux supercellules de 16 et 36 sites. L’énergie de formation obtenue après relaxation du système, passe de 2.06 eV avec la supercellule de 16 sites à 1.53 eV avec la supercellule à 36 sites. Cet écart ne peut provenir que de la faible densité de maillage de points k utilisée dans les deux supercellules, à savoir, des maillages de points k de 4x4x4 et 2x2x2 pour les supercellules à 16 et 36 sites respectivement. Par conséquent, pour raffiner ces résultats, il est indispensable d’une part, de prendre des maillages plus denses et d’autre part d’utiliser une supercellule de plus grande taille. Par conséquent, nous avons repris la même étude avec la supercellule à 36 sites mais cette fois ci avec un maillage plus dense (4x4x4). les énergies de formation obtenues avant et après relaxation sont respectivement 1.84 eV et 1.76 eV, ce qui nous donne une faible contribution

Nos résultats		
Supercellule	Calculs sans relaxation (NR)	Calculs avec relaxation(R)
08	2.13	2.05
16	2.23	2.12
36	2.31	2.16
Autres travaux		
Théoriques	2.04 [30], 2.25 [31], 1.95 [32]	
Expérimentaux	1.53±0.1[33], 1.81 ± 0.1[44], 2.0[34]	

TABLE 3.1 – Valeurs des enthalpies de formation en (eV) de la mono-lacune dans le Fer pour différentes supercellules utilisées. D’autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.

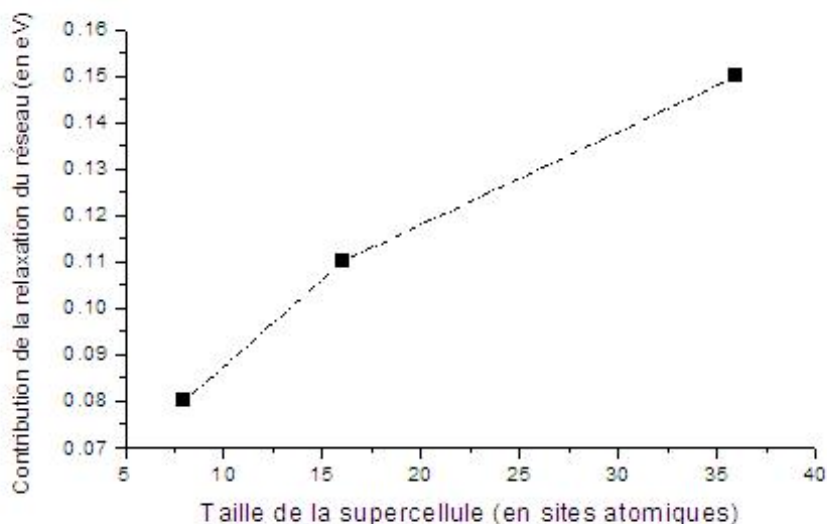


FIGURE 3.4 – Contribution de la relaxation du réseau en eV en fonction de la taille de la supercellule.

de la relaxation, de l'ordre de 0.08 eV. Celle-ci est équivalente à celle trouvée par Domain (0.07) [27] dans son travail de thèse. Maintenant, si nous comparons la valeur de l'énergie de formation obtenue avec la supercellule à 36 sites (1.76 eV), nous trouvons un bon accord avec les calculs all-électrons de Dritler *et al.* (1.77 eV) [35] et les calculs empiriques de Pasianot *et al.* (1.74 eV) [36]. Par rapport aux études effectuées dans le cadre DFT-GGA dans l'approximation des pseudopotentiels, nos résultats s'écartent des valeurs trouvées par Domain (1.90 eV) [27] et celle de Xin *et al.* (1.94 eV) [28]. Néanmoins, nous devons noter que le pseudopotentiel de zirconium utilisés par ces auteurs traite les électrons de l'orbitale $4p$ comme des électrons de valence, alors que celui utilisé dans le cadre de ce mémoire est restreint uniquement aux seuls électrons des orbitales $4d$ et $5s$ (04 électrons de valence). Par souci de comparaison, nous avons voulu inclure les électrons $4p$ comme électrons de valence via un pseudopotentiel de type PAW, mais celui-ci n'est pas disponible dans la bibliothèque fournie avec la version VASP 4.6 utilisé dans le cadre de ce travail.

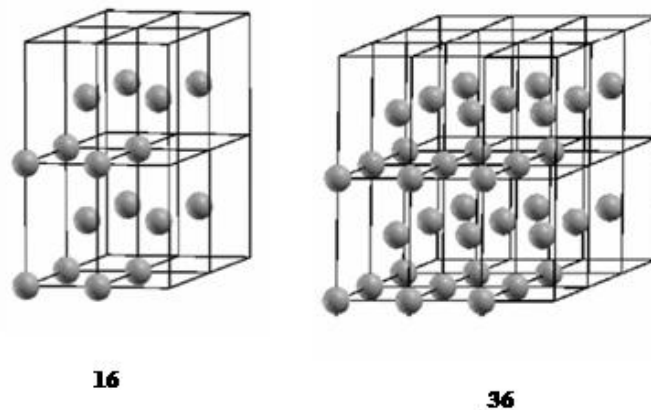


FIGURE 3.5 – Super-cellule de 16 et 36 atomes utilisées lors du calcul de l'enthalpie de formation de monolacune dans Zr.

3.3.3 CFC : Argent

Dans le tableau 3.3, nous donnons l'énergie de formation de la monolacune dans l'argent pour différentes tailles de la supercellule. Les calculs sans relaxation (NR) sont effectués avec le paramètre de maille optimisé 4.16 Å. Les calculs relaxés sont obtenus en utilisant la méthode des gradients conjugués [23]. En passant de la supercellule à 08 sites à celle 32 sites, l'énergie de formation varie seulement de 10^{-2} eV, ce qui indique que la portée des interactions monolacunes avec ses répliques sont faibles. D'autre part,

Nos résultats		
Supercellule	Calculs sans relaxation (NR)	Calculs avec relaxation(R)
16	2.44	2.06
36(2x2x2)	1.62	1.53
36(4x4x4)	1.84	1.76
Autres travaux		
Théoriques	1.97 (NR) 1.90 (R) [27], 1.77 [35], 1.74 [36]	
Expérimentaux	> 1.5 [37]	

TABLE 3.2 – Valeurs des enthalpies de formation en (eV) de la mono-lacune dans le Zirconium pour les supercellules à 16 et 36 atomes. D’autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.

nous constatons une augmentation de l’énergie de formation avec la taille de la supercellule, ce qui nous renseigne que l’interaction monolacune-monolacune est attractive en conformité avec les résultats ab initio de Crocombette *et al.* [43] qui prédisent une énergie de liaison monolacune-monolacune de l’ordre de 0.05 eV.

L’effet de la relaxation est faible, l’énergie de formation non relaxée obtenue avec la

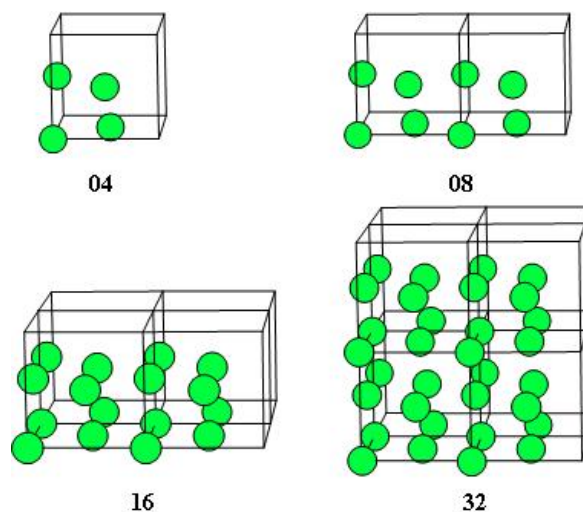


FIGURE 3.6 – Super-cellule de 4, 8, 16 et 32 atomes utilisées lors du calcul de l’enthalpie de formation de monolacune dans l’Argent

supercellule à 32 sites est de 0.85 eV, à comparer avec 0.81 eV valeur obtenue après relaxation du réseau. Avec la plus grande supercellule utilisée, nous obtenons ainsi après relaxation une énergie de formation de 0.81 eV en excellent accord avec les résultats GGA de Crocombette *et al.* [43], qui à notre connaissance le seul calcul DFT-GGA trouvé dans la littérature. Par contre, notre résultat présente un écart important (0.4

eV) avec les calculs DFT-LSDA de Korhonen *et al.* [42]. Ce désaccord peut être expliqué par la contribution de deux choses : i) la négligence des effets de relaxation du système et ii) surtout par le type de la fonctionnelle utilisée par cette équipe (LSDA). La comparaison avec les calculs empiriques n'est pas aisée étant donnée la grande disparité dans les résultats 0.78-1.19 eV (voir tableau 3.3) [38, 39, 40, 41] et par-dessus tout par la nature trop approximative de ce type de calculs. Vis-à-vis de l'expérience, nos résultats sont sous-estimés de l'ordre 0.3 eV. Mais néanmoins, nous devons signaler que nos calculs DFT effectués à 0K ne sont pas directement comparable aux mesures expérimentales obtenues dans des conditions de hautes températures (1057 K) [44, 45]. Par conséquent, il est primordial de tenir compte des effets d'expansion thermique. C'est ce que nous allons discuter dans suivante.

Nos résultats		
Supercellule	Calculs sans relaxation (NR)	Calculs avec relaxation(R)
08	0.8287	0.8019
16	0.8271	0.8077
32	0.8495	0.8127
Autres travaux		
Théoriques	1.02 [38] ^A , 1.14[39] ^A , 0.78[40] ^A , 1.19[41] ^A , 1.24[42] ^B , 0.82[43] ^C	
Expérimentaux	1.11±0.06[44, 45] ^D	

- ^A Calculs empiriques.
- ^B Calculs DFT-LSDA.
- ^C Calculs DFT-GGA.
- ^D Mesures expérimentales : Annihilation des positrons.

TABLE 3.3 – Valeurs des enthalpies de formation en (eV) de la monolacune dans l'Argent pour différentes supercellules utilisées. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.

3.4 Comparaison de nos résultats avec l'expérience : effets d'expansion thermique

Tous les résultats obtenus pour l'argent ont été menés avec un paramètre de maille optimisé à 0K. D'un autre coté, les mesures expérimentales concernant l'énergie de formation des monolacunes dans Ag sont réalisées dans des conditions de hautes températures proche de la température de fusion. Par conséquent, il est utile de prendre en compte la dilatation du réseau (**expansion thermique**) induite par l'élévation de la température. Cette étude a été déjà menée avec succès concernant le nickel [46, 47] et la diffusion d'oxygène dans le nickel solide [48]. Dans ce qui suit, nous allons voir l'effet de l'expansion thermique sur les énergie de formation dans Ag.

3.4.1 Variation des énergies de formation en fonction de la dilatation du paramètre de maille

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure Fig.3.7 et reportés dans le tableau 3.4. Nous pouvons tout de suite remarquer que l'enthalpie de formation augmente avec la dilatation du réseau. Ceci est conforme au fait que la dilatation induit un changement dans les modes de vibration atomiques. Ces derniers induisent à leur tour une augmentation de l'entropie de formation de la monolacune et donc l'enthalpie de formation comme en peut le constater à partir de cette l'expression thermodynamique suivante :

$$\left(\frac{\partial H_{1v}^f}{\partial T}\right) = T\left(\frac{\partial S_{1v}^f}{\partial T}\right) \quad (3.10)$$

Par ailleurs, nous pouvons aussi remarquer que les contributions de la relaxation du système s'amenuisent au fur et à mesure qu'on dilate le réseau et elles s'annulent pour un paramètre de maille de 4.26 Å.

Maintenant pour déterminer le paramètre de maille associé aux conditions de température expérimentale (1057 K) (confère au paragraphe 3.3.3), nous avons utilisés les résultats expérimentaux de suh *et al.* [49], qui sont reproduit sur le figure Fig.3.8. Leurs mesures aboutissent à une équation analytique traduisant la variation du paramètre de maille en fonction de la température, elle est de la forme suivante :

$$a = 4.06698 + 6.0234110^{-5}T + 2.031610^{-8}T^2 \quad (3.11)$$

A partir de cette équation, nous pouvons avoir le paramètre de maille pour chaque température désirée. Pour la température T=1057 K, nous obtenons un paramètre de maille de 4.153 Å, ce qui nous donne une dilatation relative $\frac{a_t - a_0}{a_0}$ du paramètre de

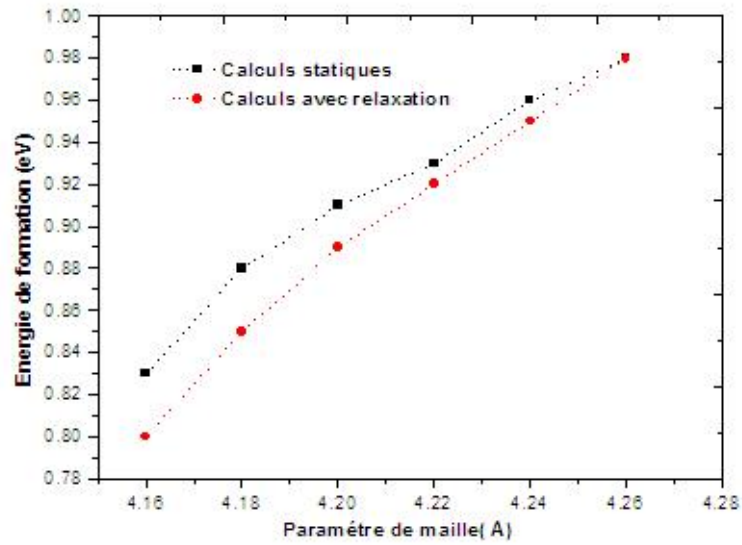


FIGURE 3.7 – Variation de l'énergie de formation d'une monolacune dans Ag en fonction du paramètre de maille.

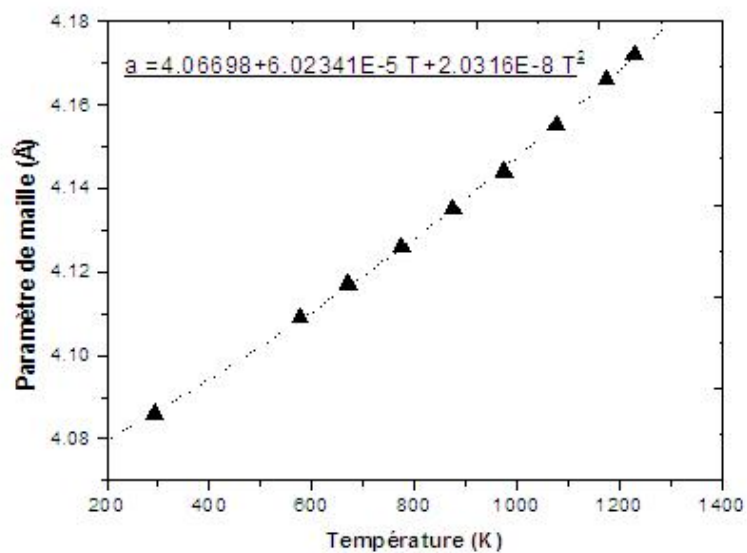


FIGURE 3.8 – Variation du paramètre de maille de Ag en fonction de la température (K). Mesures issues de l'étude de Suh *et al.* [49]

maille de l'ordre 1.664%. En tenant compte de cette dilatation dans nos calculs ab initio (voir figure 3.7), nous aboutissons à une énergie de formation de la monolacune de 0.94 eV en meilleur accord avec la valeur expérimentale de $1.11 \pm 0.06 eV$ [44, 45].

a (Å)		4.16	4.18	4.20	4.22	4.24	4.26
H_{1v}^f	<i>Calculs statiques</i>	0.83	0.88	0.91	0.93	0.96	0.98
	<i>Calculs avec relaxation</i>	0.81	0.85	0.89	0.92	0.95	0.98

TABLE 3.4 – Variation de l'énergie de formation de la monolacune dans Ag en fonction de paramètre de maille.

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire de Master porte essentiellement sur l'étude des défauts ponctuels (monolacune) dans trois systèmes cristallins cc (Fe), cfc (Ag) et hcp (Zr). Les calculs sont réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation des pseudopotentiels et celle du gradient généralisé.

Dans le premier chapitre, nous avons exposés d'une manière sommaire les fondements et les principales approximations qui sont nécessaire à la mise en œuvre de cette théorie. Le logiciel de calcul utilisé est le code VASP dans lequel la méthodologie de travail est implémentée.

Comme test de la méthode employée, nous avons menés dans le deuxième chapitre des calculs de convergence pour déterminer les paramètres pertinents dans la description des propriétés en volume des systèmes en particulier les paramètres de maille d'équilibre des systèmes étudiés. Les paramètres de maille ainsi obtenus montraient un accord satisfaisant vis-à-vis de l'expérience et des travaux théoriques rencontrés dans la littérature. Dans le troisième chapitre qui est l'objet principal de ce travail, nous avons dans un premier temps rappelés quelques notions thermodynamiques concernant le processus de formation d'une monolacune dans un solide. Par la suite, nous avons exposés les résultats obtenus concernant les énergies de formation d'une monolacune dans les trois systèmes étudiés. Les énergies de formation de la monolacune obtenues pour le Fer sont tout à fait comparables aux mesures expérimentales réalisées à basses températures et aux travaux théoriques effectués dans le cadre DFT-GGA.

Pour le zirconium, les résultats obtenus avec la plus grande supercellule utilisée dans nos calculs pour l'énergie de formation de la monolacune (1.76 eV) s'accordaient avec les prévisions expérimentales qui la situent au dessus de 1.5 eV [37] et avec d'autres travaux théoriques [35, 36]. Comparativement à d'autres travaux théoriques effectués dans le cadre de la DFT-GGA avec l'approximation des pseudopotentiels [27, 28], l'accord de nos résultats est moins bon. Par conséquent, une étude plus approfondie sera nécessaire pour raffiner nos résultats. Celle-ci devra tenir compte de la dimension de maille de simulation, du maillage de la zone de Brillouin (points k) et d'un pseudopo-

tentiel à larges électrons de valence.

Concernant l'argent, les résultats obtenus s'accordaient parfaitement avec les calculs DFT-GGA de Crocombette [43] et s'en écartent légèrement des mesures expérimentales effectuées à hautes températures où les effets d'expansion du réseau deviennent perceptibles. Ceci nous a amenés à prendre en compte ces derniers dans nos calculs *ab initio* à travers une étude décrivant la variation des énergies de formation en fonction de la dilatation du paramètre de maille, qui à notre connaissance, est réalisée pour la première fois pour Ag. Notre étude a montré une grande corrélation des énergies de formation avec la dilatation du réseau. Pour un paramètre de maille correspondant aux conditions de températures expérimentales, nos calculs aboutissaient à une énergie de formation de meilleur accord avec l'expérience.

Comme perspectives de ce modeste travail, nous pouvons espérer une continuation des calculs afin de raffiner et de compléter les résultats déjà trouvés dans cette étude :

- Utilisation d'un pseudopotentiel à semi-cœur pour le Zirconium ;
 - Utilisation de supercellules de grande dimension : 128, 108 et 96 sites atomiques pour les systèmes cc, hcp et cfc respectivement ;
 - Etude de processus de migration de la monolacune dans les trois systèmes étudiés ;
 - Etude de processus de formation de multilacunes (tri, quadri et ocatalacune).
-

Bibliographie

- [1] Megchiche E.H. *Etude théorique de la migration de lacunes et de l'oxygène interstitiel dans le nickel solide soumis à un processus d'oxydation*. Thèse, Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, 2007.
 - [2] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
 - [3] D.R. Hartree., *Proc. Camb. Philo. Soc.*, 24, 89 (1928).
 - [4] V.A. Fock, *Z. Phys.*, 61, pp 126-148, (1930).
 - [5] V.A. Fock, *Z. Phys.*, 62, pp 795-805, (1930).
 - [6] P. Hohenberg, W. Khon, *Phys. Rev.*, 136, pp B864-B870, (1964).
 - [7] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, *Phys. Rev.*, B 13, 5188 (1976).
 - [8] U. Von Barth, C.D. Gellat, *Phys. Rev.*, B 21, 2222(1980).
 - [9] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 43 1494 (1979).
 - [10] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, *Phys. Rev.*, B 26, 4199(1982).
 - [11] N. Troullier, et J.L. Martins, *Phys. Rev.*, B 43, 8861 (1991).
 - [12] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, B, 41, 7892 (1990).
 - [13] P. Blochl, . *Phys. Rev.*, B50, 17953 (1994).
 - [14] G. Kresse, et D. Joubert, *Phys. Rev.*, B59, 1758 (1999).
 - [15] G. Kresse, J. Hafner, *Condens. Matter*, 6, 8245 (1994).
 - [16] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computat. Mat. Sci.*, 6, 15 (1996).
 - [17] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, pp 566-569, (1980).
 - [18] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 45, 5048 (1981).
-

-
- [19] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., B 45, 2471 (1992).
- [20] E. Davidson J. Comp. Phys. 17, 87 (1975).
- [21] E. Davidson Comp. Phys. Commun 53, 49 (1989).
- [22] C. Murray, S. Racine, et E. Davidson J. Comp. Phys. 103, 382 (1993).
- [23] D. Wood, Chem. Phys. Lett. 73, 393 (1980).
- [24] R. P. Feynman. Phys.Rev. 56, 340 (1939).
- [25] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling, Numerical Recipes (Cambridge University Press, New York, 1986).
- [26] C. Kittel, physique de l'état solide (tableau périodique p.23) 7e édition.
- [27] Domain C. *Simulation atomiques Ab initio des effets de l'hydrogène et de l'iode dans le Zirconium*. Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 2002.
- [28] X.K. Xin, W.S. Lai, B.X. Liu, Journal of Nuclear Materials 393,197(2009).
- [29] N. L. Peterson, J. Nucl. Mater. 69 70 3 (1978).
- [30] Y. Tateyama, and T. Ohno, Phys. Rev. B67, 174105 (2003).
- [31] P. Olsson, C. Domain, and J. Wallenius, Phys. Rev. B75, 014110 (2007).
- [32] P. Soderlind, L.H. Yang, J.A. Moriaty, and J.M. Wills, Phys. Rev. B61, 2579 (2000).
- [33] H.-E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, and J. Diehl, Scripta metall. 11, 803 (1977).
- [34] L. De Schepper, D. Segeers, L. Dorikens-Vanpraet, M. dorikens, G. Knuyt, L.M. Stals, and P. Moser, phys. Rev. B27, 5257 (1986).
- [35] B. Drittler, M. Welnert, R. Zeller and P.H. Dederichs. Solid State Communications, Vol.79, No. 1, 31-35, (1991).
- [36] R.C. Pasianot, A.M. Monti, J. Nucl Mat. 264, 198 (1999).
- [37] G.M. Hood, J. Nucl Mat. 139, 179 (1986).
- [38] G.J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, M.W. Finnis, Phil. Mag. A 56, 735-756 (1987).
-

-
- [39] B.F. Kostromin, Plishkin, Yu.M., Podchinyonov, I.E., Trakhtenberg, I.Sh., (1983).
Fiz. Metallov Metalloved. 55, 450-454.
- [40] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand, Phil. Mag. A 59, 321 (1989).
- [41] A. Ghorai, Phys. Status Solidi B 167, 551-560 (1991).
- [42] T. Korhonen, M.J Puska, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B54, 15016 (1996).
- [43] J.-P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga et T. Petit, Phys. Rev., B 64, 104107 (2001).
- [44] H.-E. Schaefer, Phys. stat. sol. (a) 102,47 (1987)
- [45] R.W. Siegel, in "Positron Annihilation", Pro., 6th Int. Conf. on Positron Annihilation (P.G. Coleman, S.C. Sharma, L.M. Diana, Eds, p. 351 North Holland 1982).
- [46] E.H. Megchiche, S. Pérusin , J C. Barthelat et C. Mijoule, Phys. Rev. B 74, 064111 (2006).
- [47] E.H. Megchiche, C. Mijoule and M. Amarouche, Journal of Physics : Condensed Matter. 22, 485502 (2010).
- [48] E.H. Megchiche, M. Amarouche and C. Mijoule, Journal of Physics : Condensed Matter. 19, 296201 (2007).
- [49] In-Kook. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, Journal of Materials Science, 23 (1988).
-