



UNIVERSITÉ de CAEN/BASSE-NORMANDIE  
U.F.R: SCIENCES  
École doctorale: SIMEM

## THÈSE

présentée  
pour obtenir le grade de

# DOCTORAT de L'UNIVERSITÉ de CAEN

Spécialité: Milieux denses et matériaux  
(arrêté du 30 mars 1992)

par

**Antoine BÉRÉ**

---

## ÉTUDE DES DÉFAUTS ÉTENDUS DANS LE ZINC, LE CADMIUM ET LE TITANE PAR UNE MÉTHODE DE LIAISONS FORTES

---

Soutenue le 09 Mars 1999.

### Jury

Bernard LEGRAND, Ingénieur de Recherche, C.E.A, Saclay (Rapporteur)  
Anna SERRA, Professeur à l'Université de Barcelone (Rapporteur)  
Jacques TEILLET, Professeur à l'Université de Rouen  
Alain HAIRIE, Ingénieur de Recherche, LERMAT, UPRESA 6004, Caen  
Gérard NOUET, Directeur de Recherche, LERMAT, UPRESA 6004, Caen  
Éric PAUMIER, Professeur à l'Université de Caen

---

*A toute ma famille, tous mes amis  
et au Burkina Faso*

## *Remerciements*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Études et de Recherches sur les MATériaux (LERMAT) de l'ISMRA de Caen sous la direction de Monsieur le Professeur Éric PAUMIER. Je le remercie pour tous les conseils et l'aide qu'il m'a apportés pendant mon séjour au laboratoire et surtout pendant la rédaction de ce mémoire.*

*Monsieur Alain HAIRIE, Ingénieur de Recherche à l'Université de Caen, a su me faire profiter de sa grande expérience et de ses conseils. J'ai eu grand plaisir à découvrir grâce à lui les techniques de simulation. Il a été un interlocuteur disponible pour la progression de mon travail. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.*

*Monsieur Gérard NOUET, Directeur de Recherche au CNRS, m'a accueilli au laboratoire lorsqu'il en assurait la direction. Il a porté un intérêt constant tout au long de cette étude. Je le prie de trouver ici toute ma reconnaissance pour les discussions fructueuses et les encouragements.*

*Monsieur Bernard LEGRAND, Ingénieur de Recherche au CEA, a manifesté un vif intérêt pour les travaux que j'avais entrepris lorsque je lui en ai fait part. Malgré ses nombreuses occupations, il a bien voulu prendre de son temps pour discuter de ce travail et le juger. Je le remercie de son obligeance et lui sais gré de l'honneur qu'il me fait.*

*Je remercie Madame Anna SERRA, Professeur à l'Université de Barcelone et Monsieur Jacques TEILLET, Professeur à l'Université de Rouen, de l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Jun CHEN, Maître de Conférences à l'IUT d'Alençon et Pierre RUTERANA, Chargé de Recherche au CNRS, ont contribué à la réalisation de mon travail. Je tiens à les remercier pour leur aide amicale et les échanges que nous avons eus.*

*Mes sincères remerciements à Mesdames Nicole CHASLES, Marie-Noëlle METZNER et Nathalie RESSON pour la sympathie qu'elles m'ont témoignée.*

*Je ne saurais oublier mes collègues de laboratoire, je les remercie pour leur soutien et la sympathie dont ils ont fait preuve à mon égard.*

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I Potentiels interatomiques et simulation des défauts dans les métaux hexagonaux</b>	
<b>I.1 Introduction</b>	<b>13</b>
<b>I.2 Structure hexagonale compacte et défauts</b>	<b>13</b>
I.2.1 Structures compactes	13
I.2.2 Éléments descriptifs des défauts	15
I.2.2.1 Dislocations et systèmes de glissement	15
I.2.2.2 Fautes d'empilement basales	19
I.2.2.3 Les macles	19
I.2.2.4 Détermination du mode de maillage	21
<b>I.3 Métaux de transition et métaux simples</b>	<b>24</b>
I.3.1 Métaux de transition	24
I.3.2 Métaux simples	24
<b>I.4 Potentiels interatomiques</b>	<b>26</b>
I.4.1 Potentiel de paire	28
I.4.1.1 Potentiel du type Lennard-Jones (lj)	28
I.4.1.2 Potentiel na56	30
I.4.1.3 Potentiel be134	30
I.4.1.4 Potentiel ti12	30
I.4.1.5 Discussion	30
I.4.2 Potentiel à plusieurs corps	31
I.4.2.1 Potentiel "Embedded Atom Method" (EAM)	32
I.4.2.2 Potentiel de Finnis et Sinclair (FS)	33
I.4.2.3 Potentiel de Rosato, Guillopé et Legrand (RGL)	34
I.4.2.4 Méthode des liaisons fortes et méthode ab initio	35
<b>I.5 Simulation des défauts</b>	<b>36</b>
I.5.1 Simulation des cœurs de dislocation	36
I.5.2 Simulation des parois de macle	42
I.5.3 Simulation des dislocations de maillage	42
<b>I.6 Conclusion</b>	<b>43</b>
<b>Chapitre II Méthode semi-empirique des liaisons fortes</b>	
<b>II.1 Introduction</b>	<b>45</b>
<b>II.2 Principe de la méthode des liaisons fortes</b>	<b>46</b>
II.2.1 Terme d'énergie électronique	46
II.2.1.1 Matrice densité	46
II.2.1.2 Hamiltonien électronique	47
II.2.1.2.1 Approximation du champ moyen et approximation à un électron	47
II.2.1.2.2 Écriture des éléments de matrice de l'hamiltonien H	48
II.2.1.3 Calcul de la matrice densité	52
II.2.1.4 Calcul local de la matrice densité	54
II.2.1.5 Base minimale d'orbitales atomiques	55



**Chapitre IV      Structure et énergie des défauts étendus : faute**

**d'empilement basale, parois de macle ( $10\bar{1}2$ ) et ( $11\bar{2}2$ )**

<b>IV.1</b>	<b>Excès d'énergie et variation de volume .....</b>	<b>124</b>
IV.1.1	Excès d'énergie .....	124
IV.1.2	Variation de volume .....	124
<b>IV.2</b>	<b>Résultats antérieurs.....</b>	<b>124</b>
IV.2.1	Faute d'empilement basale .....	124
IV.2.2	Macles .....	125
<b>IV.3</b>	<b>Résultats .....</b>	<b>128</b>
IV.3.1	Fautes d'empilement basales $I_1$ et $I_2$ .....	128
IV.3.2	Macles ( $10\bar{1}2$ ) et ( $11\bar{2}2$ ) .....	132
IV.3.2.1	Macle ( $10\bar{1}2$ ) .....	132
IV.3.2.2	Macle ( $11\bar{2}2$ ) .....	137
<b>IV.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>142</b>
 <b>Conclusion générale</b>		<b>78</b>
 <b>Références bibliographiques</b>		<b>80</b>

---

## **Introduction Générale**

---

Les métaux hexagonaux qui regroupent des métaux simples, des métaux de transition et des éléments des terres rares présentent des différences de ductilité importantes. Ce phénomène a pu être expliqué en considérant le rapport des modules de compressibilité et de cisaillement, mais aussi la nature du cœur des dislocations. Cependant, l'analyse des modes de glissement montre que les métaux hexagonaux ne répondent que partiellement au critère des cinq systèmes de glissement indépendants. Il a donc fallu faire intervenir un autre mode de déformation, le maclage, pour rendre compte de la ductilité des métaux hexagonaux polycristallins. Le fait que le titane qui a une bonne ductilité puisse macler selon quatre systèmes de maclage alors que le zinc qui a une faible ductilité ne macler que selon un seul système est en parfait accord avec l'introduction du maclage comme mode de déformation plastique pour ces métaux.

Ces résultats ont suscité de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux qui ont traité ces deux aspects de la déformation plastique des métaux hexagonaux. Depuis une dizaine d'années, des progrès importants ont été réalisés tant en microscopie électronique haute résolution que dans le développement des techniques de calcul par ordinateur dans le domaine des défauts d'interface. Le LERMAT a ainsi développé une approche de la modélisation de la structure atomique des interfaces. La particularité des métaux hexagonaux d'avoir un rapport paramétrique  $c/a$  différent de la valeur idéale a nécessité l'adaptation du modèle des réseaux de coïncidence développé pour le système cubique. Ainsi, la notion de coïncidence approchée basée sur l'approximation du rapport  $c/a$  n'a pas permis d'expliquer toutes les observations expérimentales. Un pas décisif a pu cependant être franchi avec l'utilisation de la théorie topologique qui utilise la valeur réelle du rapport paramétrique. Il a été ainsi possible de déterminer la structure atomique des plans de maclage  $\{10\bar{1}2\}$  pour le zinc et  $\{10\bar{1}2\}$  et  $\{10\bar{1}1\}$  pour le titane, de montrer la diversité des dislocations d'interface,

notamment la nature des dislocations de maillage, de proposer un modèle de croissance basé sur l'interaction des dislocations de matrice avec les parois de macle et d'expliquer la relaxation des contraintes en tête de macle.

Ces résultats d'ordre cristallographique n'ont été obtenus qu'après confrontation avec les données d'ordre énergétique. Il s'est alors avéré que les différents potentiels utilisés ne permettaient pas de rendre compte de ces résultats expérimentaux. Il est vrai que les potentiels utilisés pour l'étude des défauts étendus étaient des potentiels empiriques (potentiels de paire ou à plusieurs corps) alors que des potentiels basés sur la méthode des liaisons fortes avaient été développés auparavant pour l'étude de la détermination du mode de glissement principal à partir de la dissociation de dislocations.

Alors que les potentiels sont généralement ajustés pour reproduire l'énergie de cohésion, nous avons choisi de retenir la valeur expérimentale du rapport  $c/a$  afin de mener une démarche parallèle à la théorie topologique qui ne nécessite aucune approximation de ce rapport.

Les métaux de structure hexagonale autres que les terres rares sont regroupés en deux familles. L'une d'elles contient les éléments présentant une couche d incomplète, comme le titane, le zirconium, le cobalt. Ils diffèrent essentiellement les uns des autres par le nombre d'électrons d. Ce sont les métaux de transition. L'autre famille est formée par les éléments dont les électrons de valence sont des électrons s avec une couche d vide (béryllium, magnésium) ou avec une couche d complète (zinc et cadmium). Leur structure électronique ressemble alors à celle des métaux autres que les métaux de transition, c'est à dire aux métaux simples ou s-p.

Le rôle du remplissage de la bande d sur les propriétés des métaux de transition a été étudié depuis de nombreuses années. Pour le zinc et le cadmium, il n'a pas toujours été pris en compte. Mais il est actuellement établi que les électrons d sont nécessaires au développement des potentiels d'interaction pour ces deux métaux.

Depuis quelques années, la méthode des liaisons fortes a permis de traiter les électrons d des métaux de transition. Une des motivations de notre travail concernant les métaux fortement anisotropes a été de continuer dans cette voie pour développer un potentiel semi-empirique, basé sur la méthode des liaisons fortes en faisant intervenir les hybridations s-d et p-d et non pas seulement s-p. Ce potentiel doit reproduire la valeur expérimentale du rapport  $c/a$  pour deux métaux simples: le zinc et le cadmium et un métal de transition : le titane.

Le plan de cette thèse se présente alors en quatre chapitres.

Le premier sera consacré à la revue bibliographique des potentiels interatomiques et des défauts dans les métaux hexagonaux.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons la méthode semi-empirique des liaisons fortes telle qu'elle a été adaptée pour ces métaux hexagonaux. Nous décrirons les techniques de calcul des constantes élastiques d'un matériau hexagonal et une attention particulière sera accordée au calcul des modules de compression hydrostatique et isotrope.

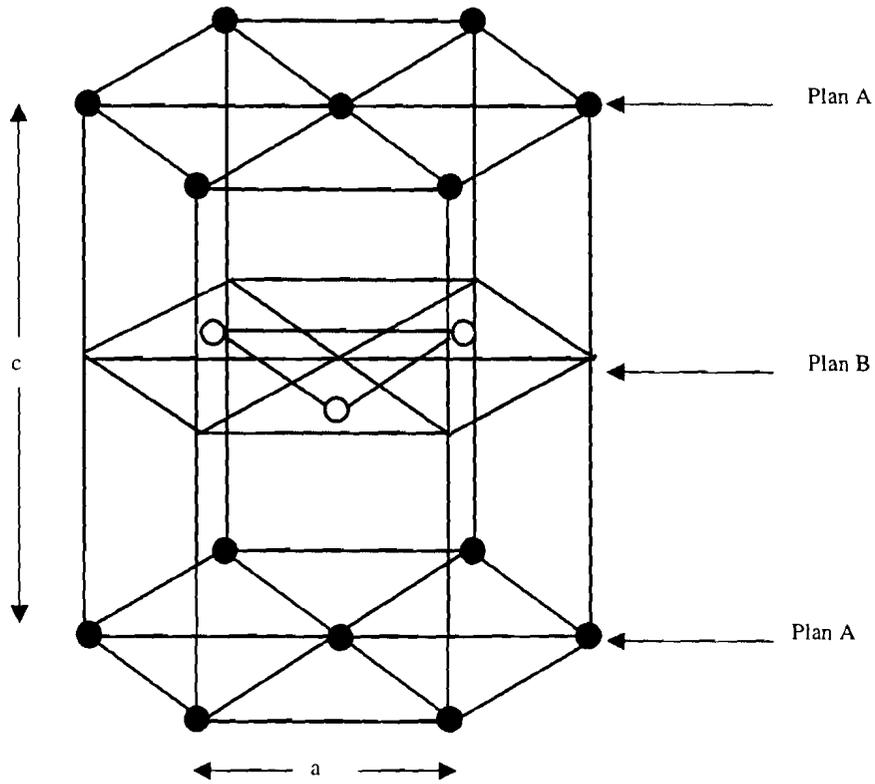
Le troisième chapitre décrit l'application de cette méthode au zinc, au cadmium et au titane. Nous déterminerons les paramètres du potentiel par rapport à certaines propriétés d'équilibre de chaque métal. Nous calculerons les constantes élastiques et effectuerons des tests de stabilité mécanique et structurale.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à la détermination de la structure et de l'énergie de quatre défauts plans : les fautes d'empilement basales  $I_1$  et  $I_2$  et les macles  $\{10\bar{1}2\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$  pour les trois métaux.

---

**Chapitre I:**  
**Potentiels interatomiques et simulation des défauts dans**  
**les métaux hexagonaux**

---



**Figure I. 1 :** Structure hexagonale compacte

## I.1 Introduction

Les métaux hexagonaux diffèrent sensiblement les uns des autres tant par leur structure électronique que par la valeur de leur rapport paramétrique  $c/a$ . Les métaux hexagonaux les plus étudiés ont leur rapport  $c/a$  proche de la valeur idéale de  $\sqrt{8/3}=1,633$  (Ti, Zr, Mg et Co).

Les études traitant de la simulation des défauts dans ces matériaux ont fait appel à des potentiels de paire du type Lennard-Jones [Serra et al. (1988); Serra et Bacon (1986); Bacon et Martin (1981a et b); Minonishi et al. (1981a et b, 1982a et b)], à plusieurs corps du type Finnis-Sinclair [Mikhin et al. (1997 et 1996); Serra et Bacon (1993); Igarashi et al. (1991)] ou du type Oh et Johnson [Morris et al. (1997), Farkas (1994)]. Des études plus complètes avec des potentiels qui prennent en compte la structure électronique ont été menées pour étudier les défauts des métaux à rapport  $c/a$  proche de la valeur idéale de 1,633. On peut citer, entre autres, les travaux de Girshick et al. (1998a et b) et de Legrand (1984b) avec des calculs de liaisons fortes, de Morris et al. (1997, 1995 et 1994) avec des calculs ab initio. Les pseudopotentiels ont été également utilisés pour étudier certains métaux divalents dits "métaux normaux ou simples" bien que les oscillations à longue portée entraînent des difficultés dans des systèmes contenant plusieurs centaines voire même, plusieurs milliers d'atomes [Legrand (1984b)]. L'examen des résultats obtenus avec les potentiels empiriques et semi-empiriques suggère la nécessité d'améliorer ces potentiels.

## I.2 Structure hexagonale compacte et défauts

### I.2.1 Structures compactes

Afin de décrire une structure cristallographique, un empilement compact de sphères dures peut être utilisé : sur une première couche notée A, et si la seconde couche est notée B, il reste deux possibilités A ou C, de placer la troisième couche. Si on réalise l'empilement ..ABAB..., on obtient la structure hexagonale compacte et si on réalise l'empilement ...ABCABC..., on obtient la structure cubique à faces centrées.

La structure hexagonale compacte est représentée sur la figure I.1 et peut être décrite comme un empilement de plans denses ..ABAB..[plans de base ou (0001)] où les atomes occupent le centre et les sommets d'un hexagone. Le rapport  $c/a$  ou rapport paramétrique caractérisant chaque métal hexagonal s'écarte de la valeur idéale de 1,633 : le cadmium possède le rapport  $c/a$  le plus élevé ( $c/a=1,856$ ) et le béryllium le plus faible ( $c/a=1,567$ ).

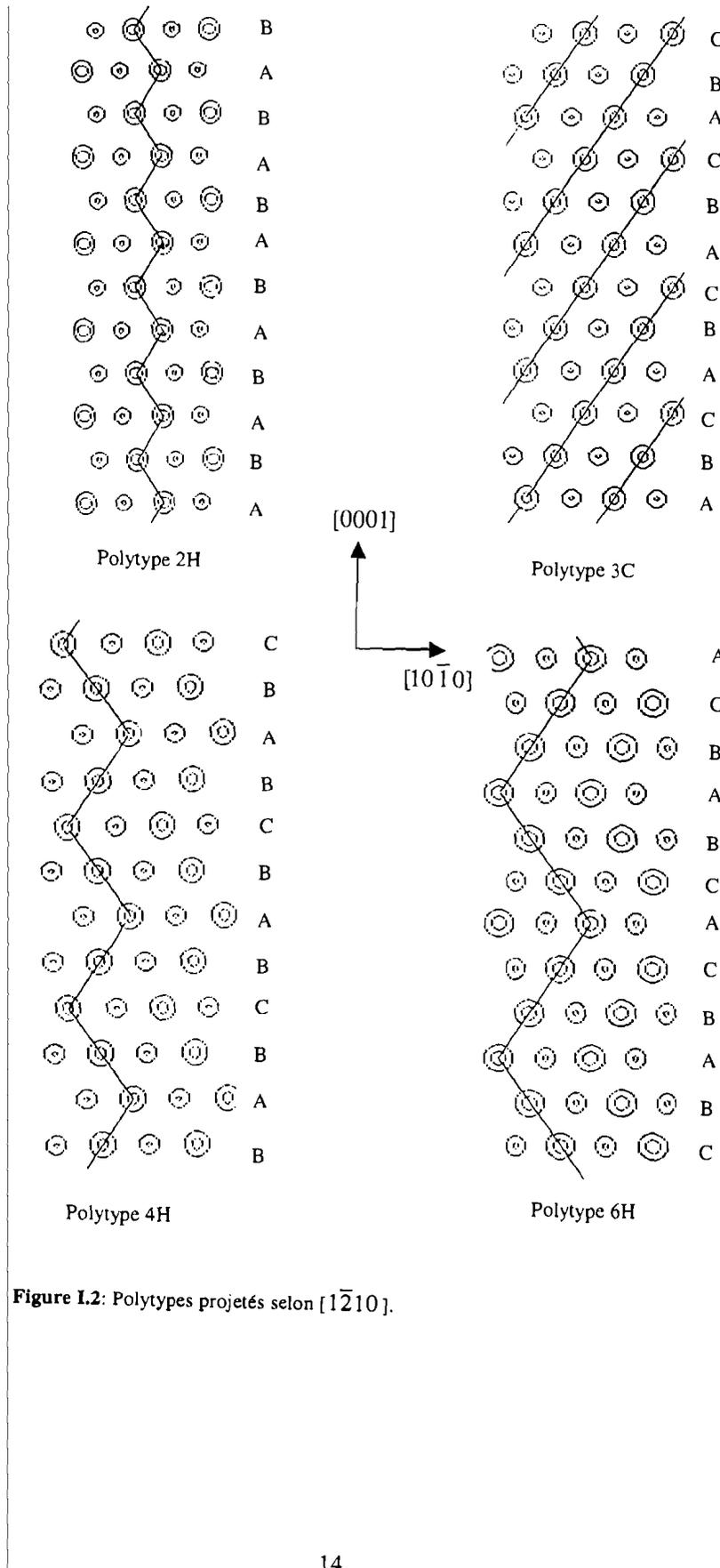


Figure I.2: Polytypes projetés selon  $[1\bar{2}10]$ .

La combinaison de ces empilements de base permet d'obtenir une grande variété de structures appelées polytypes. Ainsi, la structure hexagonale correspond au polytype 2H et la structure cubique à faces centrées au polytype 3C. Si les empilements ...ABCBABC..., et ...ABCACBABC... sont réalisés, les polytypes 4H et 6H sont obtenus. La lettre H traduit la symétrie hexagonale et la lettre C la symétrie cubique, et les chiffres 2, 3, 4 et 6, le nombre de couches d'atomes dans une période. La figure I.2 montre, à titre de comparaison, les structures cristallines de ces polytypes. Le tableau I.1 présente une description de ces structures à partir d'empilements de couches ou des séquences d'environnement. L'environnement est dit hexagonal pour la couche B dans la séquence ABA et cubique dans la séquence ABC.

Polytype	Empilement de	Séquence
2H	...AB....	...hh...
3C	...ABC....	...ccc....
4H	...ABCB....	...hchc....
6H	...ABCACB....	...hchcc....

**Tableau I.1** : Empilements de couches et séquences d'environnement. La lettre h désigne un environnement hexagonal et la lettre c, un environnement cubique.

Notons que les polytypes 4H et 6H n'ont pas été observés expérimentalement dans les métaux, mais l'ont été dans d'autres matériaux hexagonaux tel le carbure de silicium. Nous les considérons pour vérifier qu'ils sont métastables par rapport au polytype 2H (structure hexagonale compacte).

## I.2.2 Éléments descriptifs des défauts

Les métaux hexagonaux peuvent se déformer de plusieurs façons. Ils peuvent glisser suivant des plans de base, prismatiques ou pyramidaux ou encore se macler suivant différents modes [Partridge (1967)].

### I.2.2.1 Dislocations et systèmes de glissement

Les éléments descriptifs des dislocations observées dans les métaux hexagonaux sont rassemblés dans le tableau I.2 [Partridge (1967)]. L'étude des dislocations permet de comprendre les mécanismes de déformation. Dans ces métaux, les dislocations de vecteur de

Notation vectorielle	Vecteur	Caractère
a	$1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$	parfaite
c	[0001]	parfaite
a+c	$1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$	parfaite
p (Shockley)	$1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$	imparfaite
p+c/2	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$	imparfaite
c/2	$1/2[0001]$	imparfaite

**Tableau I.2 :** Dislocations de la structure hexagonale compacte

Indices	Plans		Directions
	Type		
0001	Basal		$\bar{1}210 - 2\bar{1}\bar{1}0 - \bar{1}\bar{1}20$
$10\bar{1}0$	Prismatique		$\bar{1}210$
$10\bar{1}1$	Pyramidal de 1 <sup>e</sup> espèce, $\pi_1$		$\bar{1}210 - 2\bar{1}13 - 10\bar{1}2$
$10\bar{1}2$	Pyramidal de 2 <sup>e</sup> espèce, $\pi_2$		$\bar{1}210 - \bar{1}011$
$11\bar{2}1$	Pyramidal de 2 <sup>e</sup> espèce, $\pi_2$		$11\bar{2}\bar{6}$
$11\bar{2}2$	Pyramidal de 2 <sup>e</sup> espèce, $\pi_2$		$11\bar{2}\bar{3}$

**Tableau I.3 :** Systèmes de glissement de la structure hexagonale compacte

Métal	c/a	Glissement principal	Glissement secondaire
Be	1,567	Basal	Prismatique, Pyramidal $\pi_2$
Y	1,571	Prismatique	Basal
Hf	1,581	Prismatique	Basal, Pyramidal $\pi_2$
Ti	1,587	Prismatique	Pyramidal $\pi_1$ , Basal
Zr	1,595	Prismatique	$\pi_1$ , Basal
Re	1,615	Basal	Prismatique
Co	1,623	Basal	Pyramidal $\pi_2$ , Prismatique
Mg	1,623	Basal	Pyramidal $\pi_2$ , Prismatique
Zn	1,856	Basal	$\pi_2$ , Prismatique
Cd	1,886	Basal	Pyramidaux $\pi_1$ et $\pi_2$ , Prismatique

**Tableau I.4 :** Systèmes de glissement des métaux

Burgers  $\bar{a}$  et  $\bar{a} + \bar{c}$  sont les plus étudiées.

Le système de glissement est défini par un plan et une direction de ce plan. Les études cristallographiques révèlent que la structure h.c. présente plusieurs systèmes de glissement dont les plans correspondent aux plans les plus denses (figure I.3). Chaque métal hexagonal glisse selon un système principal qui est basal ou prismatique et des systèmes secondaires basaux ou prismatiques ou encore pyramidaux (tableau I.3).

Deux approches ont été introduites pour expliquer le glissement principal dans les métaux hexagonaux.

- La première approche utilise un critère géométrique pour expliquer le plan de glissement facile des métaux. Lorsque le rapport  $c/a$  diminue ( $c/a < 1,633$ ), le plan de base devient de moins en moins dense et le glissement prismatique devient favorable [Nabarro (1947), Peierls (1940)]. Du fait de son caractère généraliste, ce modèle n'explique pas le comportement du béryllium, du rhénium, du cobalt et du magnésium où le plan basal est le plan de glissement principal (tableau I.4) alors qu'ils ont un rapport  $c/a$  inférieur à la valeur idéale de 1,633.

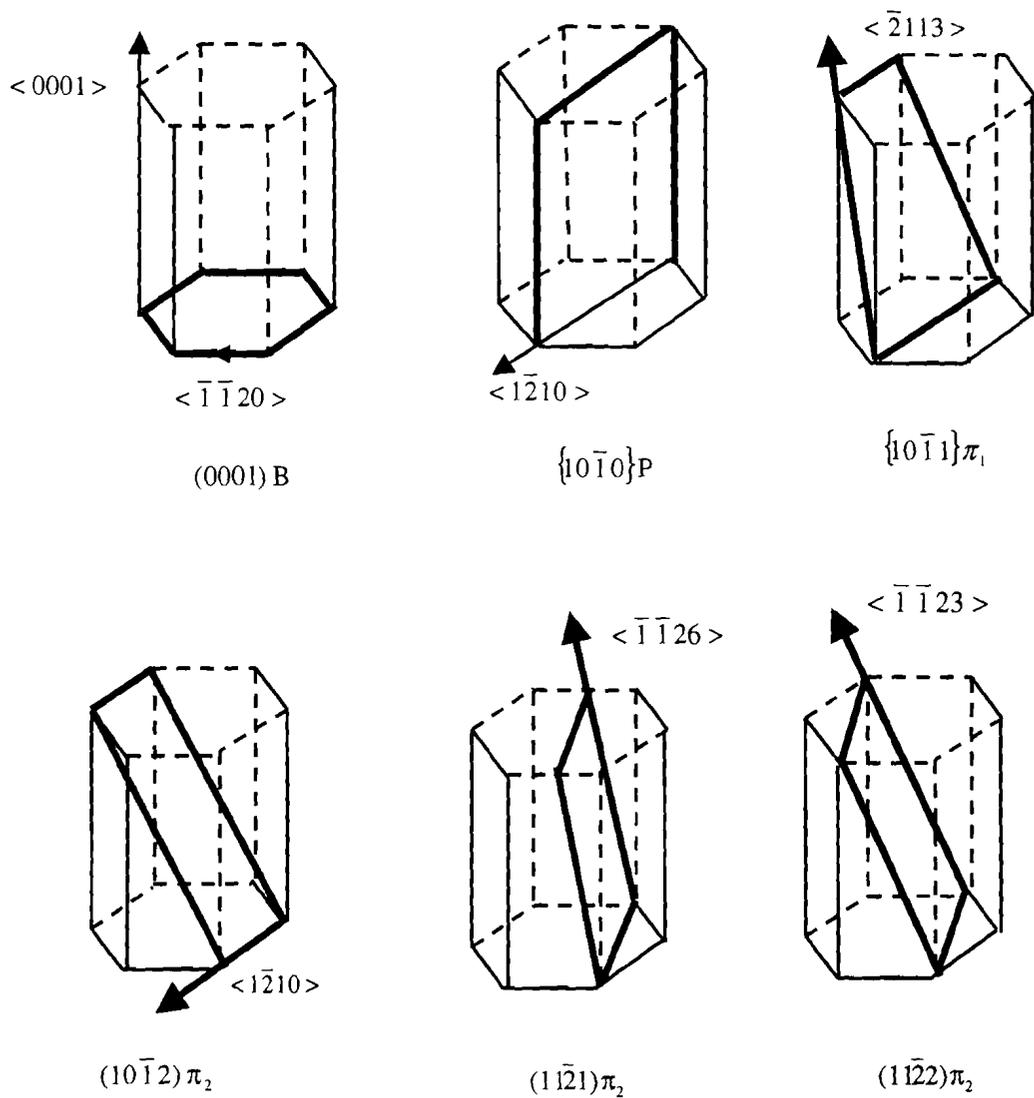
- La deuxième approche utilise la dissociation des dislocations.

La dissociation de la dislocation vis  $\bar{a}$  appartenant au plan basal et au plan prismatique a été décrite par différents modèles :

⇒ Elle se dissocie dans le plan basal en deux partielles de Shockley suivant le schéma  $1/3[11\bar{2}0] \rightarrow 1/3[10\bar{1}0] + 1/3[01\bar{1}0]$ . Cette faute basale a été observée en microscopie électronique dans le magnésium et dans le zinc [Harris et Masters (1966)].

⇒ Elle se dissocie dans le plan prismatique et plusieurs schémas théoriques de dissociation ont été proposés. Nous pouvons citer, entre autres, les schémas de Naka et Lasalmonie (1984), d'Aldinger et Jönsson (1977), de Régnier et Dupouy (1970) et de Tyson (1967); les observations en microscopie n'ont pas permis de trancher entre ces divers schémas.

Concernant la dislocation de vecteur de Burgers  $\bar{a} + \bar{c}$ , très peu de schémas de dissociation ont été proposés. A partir d'un modèle de sphères dures, Rosenbaum (1964) [voir Hirth et Lothe (1982) pp. 362-365] a proposé une dissociation basée sur le concept de dislocation zonale. Ces dislocations ont été observées dans le béryllium, le titane, le zirconium, le cobalt, le magnésium, le zinc et le cadmium [Minonishi et al. (1981a)].

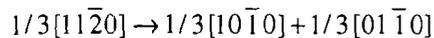


**Figure I.3 :** Directions et plans de glissement de la structure hexagonale compacte.  
 B  $\Leftrightarrow$  Basal; P  $\Leftrightarrow$  Prismatique  
 $\pi_1 \Leftrightarrow$  Pyramidal de 1<sup>ère</sup> espèce et  $\pi_2 \Leftrightarrow$  Pyramidal de 2<sup>ème</sup> espèce

### I.2.2.2 Fautes d'empilement basales

Trois fautes d'empilement dans le plan de base sont dénombrées dans la structure hexagonale compacte (Hirth et Lothe, 1982). Deux fautes intrinsèques,  $I_1$  et  $I_2$ , et une faute extrinsèque E.

La faute d'empilement intrinsèque  $I_2$ , la plus fréquemment rencontrée correspond à la séquence d'empilement ABABABCACACA. Elle résulte de la dissociation d'une dislocation parfaite en deux dislocations partielles de Shockley selon le schéma :



La faute d'empilement extrinsèque E résulte de l'insertion d'une couche C dans l'empilement hexagonal AB. On obtient alors la séquence ABABACBABABA.

Enfin, la faute d'empilement intrinsèque  $I_1$ , est obtenue soit à partir de la suppression d'un plan par condensation de lacunes, soit à partir de la faute d'empilement extrinsèque E par glissement d'une partielle  $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Cette faute correspond à la séquence ABABABCACACA.

### I.2.2.3 Les macles

Une macle est décrite comme une interface séparant deux parties d'un même cristal déduites l'une de l'autre par une opération miroir ou une rotation de  $180^\circ$ . Les macles peuvent être également décrites par un cisaillement [Bilby et Crocker (1965)]. Les éléments descriptifs du maclage sont montrés sur la figure I.4. Le plan  $K_1$  et la direction  $\eta_1$  représentent respectivement le plan de macle et la direction de cisaillement. Le plan  $K_2$  contenant la direction  $\eta_2$  est un plan non déformé, subissant, lors du cisaillement, une rotation qui transforme  $\eta_2$  en  $\eta'_2$ . Le plan S, perpendiculaire à la fois aux plans  $K_1$  et  $K_2$ , définit le plan de cisaillement. Le plan  $K_1$  et la direction  $\eta_2$  (ou le plan  $K_2$  et la direction  $\eta_1$ ) décrivent complètement un système de maclage du point de vue cristallographique. Nous reportons dans le tableau I.5, les paramètres cristallographiques des quatre principaux modes de maclage des métaux hexagonaux.

Dans les métaux hexagonaux, dont la maille primitive contient deux atomes, la reconstruction de la structure h.c. dans la partie maclée s'accompagne d'un réarrangement ou « shuffle » atomique (figure I.5).

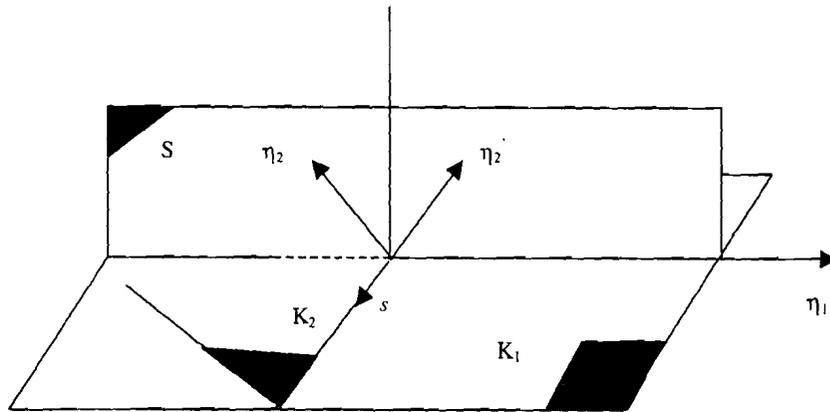


Figure I.4 : Eléments descriptifs d'une maclé

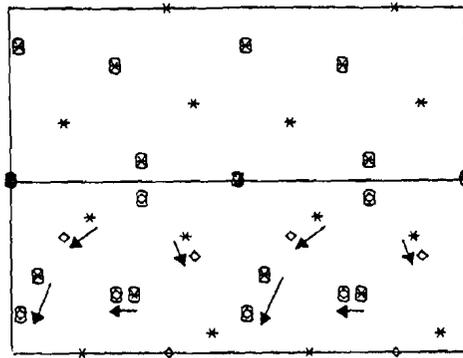


Figure I.5 : Réarrangement des atomes pour restaurer la structure h.c. dans la paroi de maclé  $(10\bar{1}2)$ . Les symboles correspondent aux différentes cotes des atomes et les flèches au vecteur de déplacement nécessaire à la restauration de la structure h.c. dans la partie maclée [Hagège (1985)].

$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$	$s$	$N_t$	$\frac{N_s}{N_t}$	$g$
$\{10\bar{1}2\}$	$[\bar{1}011]$	$\{10\bar{1}\bar{2}\}$	$[10\bar{1}1]$	$[1\bar{2}10]$	8	$\frac{3}{4}$	$\frac{(c/a)^2 - 3}{3(c/a)}$
$\{10\bar{1}1\}$	$[\bar{1}012]$	$\{\bar{1}013\}$	$[30\bar{3}2]$	$[1\bar{2}10]$	32	$\frac{7}{8}$	$\frac{4(c/a)^2 - 9}{4(c/a)\sqrt{3}}$
$\{11\bar{2}2\}$	$[\bar{1}\bar{1}23]$	$\{11\bar{2}4\}$	$[\bar{2}24\bar{3}]$	$[1\bar{1}00]$	12	$\frac{2}{3}$	$\frac{2(c/a)^2 - 2}{3(c/a)}$
$\{11\bar{2}1\}$	$[11\bar{2}\bar{6}]$	$\{0001\}$	$[11\bar{2}0]$	$[1\bar{1}00]$	8	$\frac{1}{2}$	$a/c$

Tableau I.5 : Eléments cristallographiques des quatre principaux modes de maclage des métaux hexagonaux.  $N_t$  représente le nombre total d'atomes par maille primitive de la maclé,  $N_s$  le nombre d'atomes qui se réarrangent et  $g$  l'amplitude de cisaillement.

#### I.2.2.4 Détermination du mode de maclage

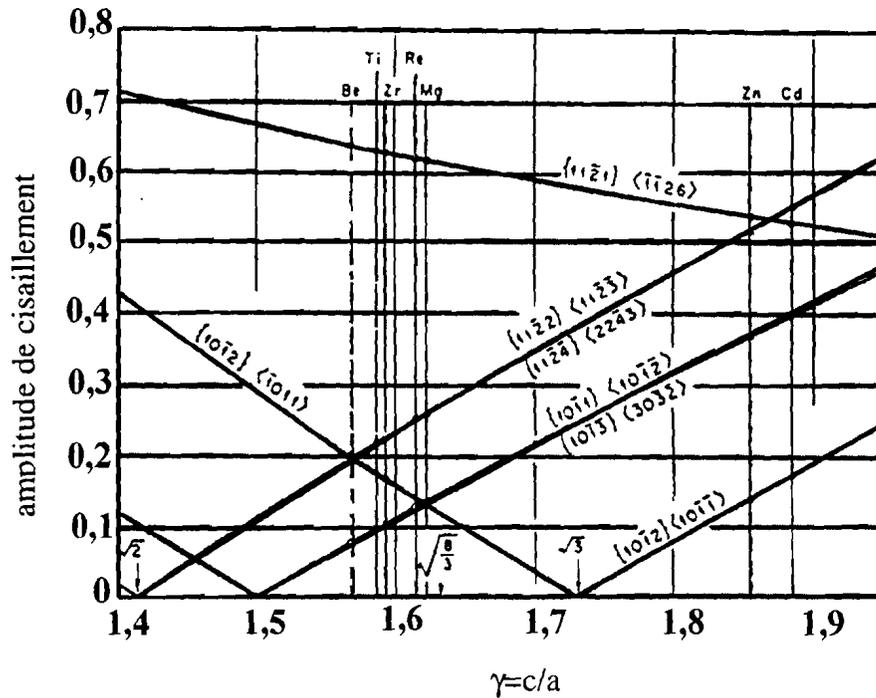
Plusieurs critères géométriques ont été proposés afin de guider le choix du mode de maclage [Crocker (1962)]:

- un module de cisaillement faible,
- des mécanismes de relaxation simple,
- une amplitude de relaxation simple,
- un réarrangement parallèle à la direction de cisaillement plutôt que perpendiculaire

En plus de ces critères, il faut tenir compte des mécanismes de nucléation et de croissance de la macle. La nucléation de la macle peut être expliquée en considérant qu'une déformation homogène d'un matériau crée des défauts ponctuels ou des zones en contrainte. De cet embryon de défaut peut naître un mouvement d'atomes que Chyung et Wei (1967) associe à une dislocation glissile. Quant à la croissance de la macle, elle peut être expliquée en considérant le glissement d'une dislocation de maclage dans la paroi de macle. Le module du vecteur de Burgers de la dislocation de maclage est faible ; par exemple, pour la macle  $\{10\bar{1}2\}$  du zinc, il est égal à  $0,069[\bar{1}011]$ . Les dislocations de maclage ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales [Braisaz (1996), Lay et Nouet (1994), Antonopoulos et al. (1988)] et théoriques [Braisaz et al. (1997), Pond (1989)].

La figure I.6 représente la variation de l'amplitude de cisaillement  $g$  (tableau I.5) en fonction du rapport  $c/a$  dans le domaine des rapports  $c/a$  des métaux [Yoo (1981)]. Pour une valeur positive de  $g$ , le maclage provoque une contraction de l'axe  $c$  et inversement [Partridge (1967)]. Les macles  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$  sont des macles de compression tandis que la macle  $\{11\bar{2}1\}$  est une macle de tension. La macle  $\{10\bar{1}2\}$  a un comportement singulier pour le rapport  $c/a = \sqrt{3}$  pour lequel le cisaillement est nul. Elle est donc une macle de compression pour le zinc et le cadmium et une macle de tension pour les autres métaux h.c..

Pour la plupart des métaux ayant le plan basal comme plan expérimental de glissement, (Be, Mg, Zn et Cd), le maclage est couramment observé dans le plan  $\{10\bar{1}2\}$  (tableau I.6). En revanche, pour les métaux qui glissent dans le plan prismatique, le maclage est fréquemment observé dans au moins deux de ces plans  $\{10\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$ , en accord avec les différences de ductilité observées pour ces métaux (tableau I.6).



**Figure I.6 :** Amplitude de cisaillement en fonction du rapport  $c/a$  pour les quatre modes de maclage dans les métaux hexagonaux. Les courbes décroissantes correspondent à des amplitudes négatives et les courbes croissantes à des amplitudes positives [Yoo (1981)].

Métal	$c/a$	Plan de maclage	Cisaillement
Be	1,567	$(10\bar{1}2)$	0,199
Ti	1,587	$(10\bar{1}1)$	0,097
		$(10\bar{1}2)$	0,176
		$(11\bar{2}2)$	0,278
Zr	1,595	$(10\bar{1}2)$	0,169
		$(11\bar{2}1)$	0,630
		$(11\bar{2}2)$	0,225
Re	1,615	$(10\bar{1}2)$	0,140
		$(11\bar{2}1)$	0,621
Co	1,623	$(10\bar{1}2)$	0,130
		$(11\bar{2}1)$	0,614
Mg	1,623	$(10\bar{1}2)$	0,130
		$(10\bar{1}1)$	0,137
Zn	1,856	$(10\bar{1}2)$	0,140
Cd	1,886	$(10\bar{1}2)$	0,171

**Tableau I.6:** Les modes de maclage fréquemment observés pour les principaux métaux h.c. [Yoo et Lee (1991)].



### **I.3 Métaux de transition et métaux simples**

Le tableau I.7 montre les éléments hexagonaux : les métaux divalents (métaux simples ou normaux: Be, Mg, Zn, Cd), trivalents (Tl), les métaux de transition avec divers remplissages de la bande d (Y, Ti, Zr, Tc, Re, Ru, Os, Co) et les terres rares (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

#### **I.3.1 Métaux de transition**

Dans les métaux de transition, il a été montré que les électrons de la bande d suffisent pour décrire leurs propriétés physiques (énergie de cohésion, volume atomique et module de compression) [Ducastelle (1991), Friedel (1969)] et mécaniques (glissement prismatique) [Legrand (1984a et b)].

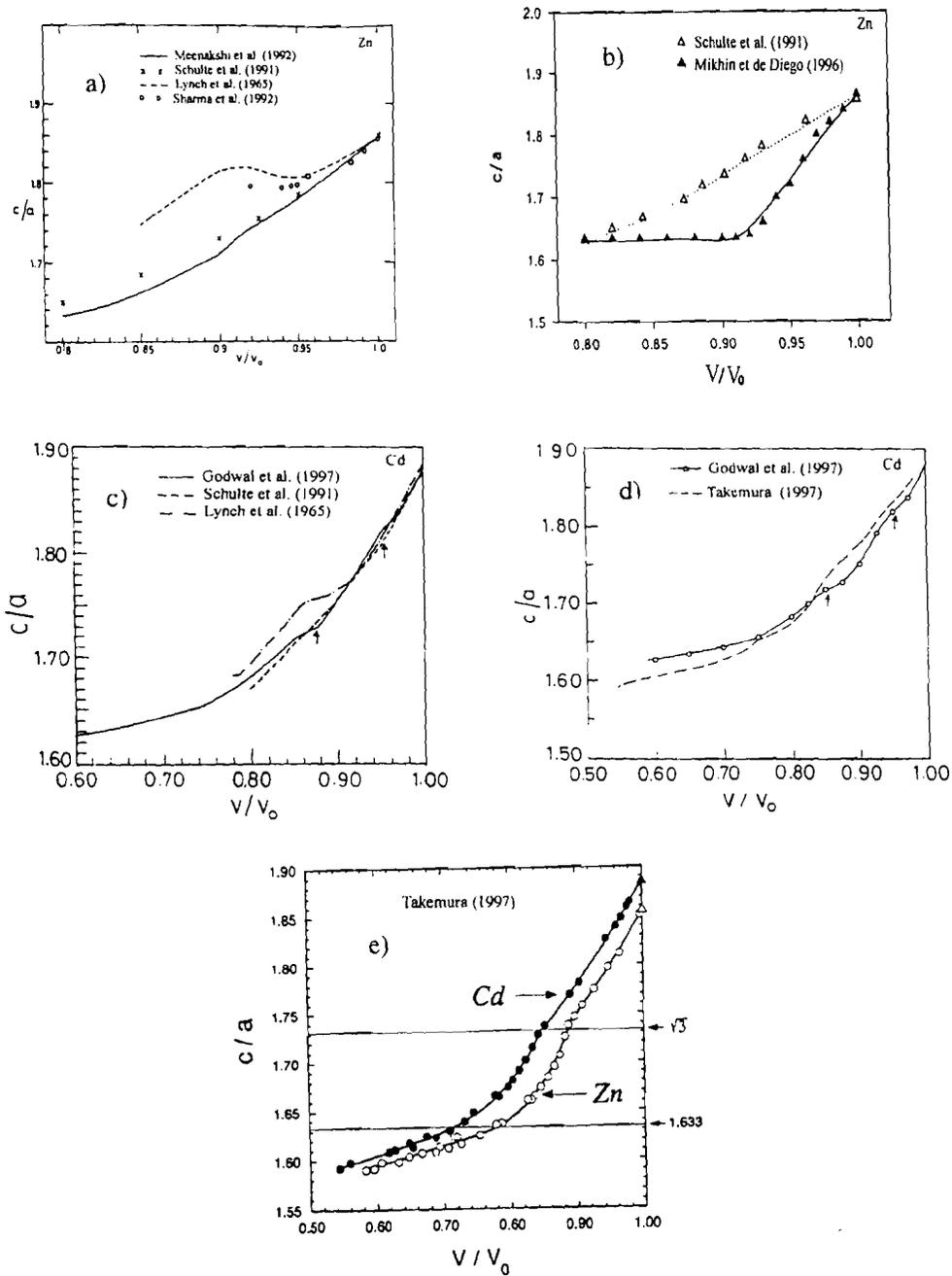
Les résultats expérimentaux des énergies de cohésion, des volumes atomiques, des modules de compression et des modules de cisaillement de ces métaux le long d'une série de transition montrent que leur variation en fonction du remplissage de la bande d a une allure parabolique [Gschneidner (1964)].

Initialement introduite par Friedel (1969), la méthode des liaisons fortes limitée à la bande d a permis de reproduire ces tendances [Nastar et Willaime (1995), Ducastelle (1970)]. La méthode des liaisons fortes est également à l'origine d'une famille de potentiels semi-empiriques dits aussi potentiels à plusieurs corps. Ils décrivent correctement l'énergie de cohésion et les constantes élastiques de ces métaux [Igarashi et al. (1991)].

#### **I.3.2 Métaux simples**

Dans les métaux simples, l'énergie de cohésion est décrite de façon satisfaisante par des interactions de paire ou par des potentiels déduits de la théorie des pseudopotentiels [Legrand (1984b)]. La longue portée de ces potentiels rend difficile leur application à des systèmes de plusieurs centaines d'atomes.

En se référant à l'article de Daniuk et al. (1989), des différences d'opinion existent concernant la position des états supérieurs de la bande d du zinc et du cadmium. Pour les uns, comme les états supérieurs de la bande d se situent sous le minimum de la bande de conduction, ces deux métaux devraient être traités dans le cadre des pseudopotentiels. Cependant, certains auteurs soulignent la nécessité de la prise en compte des électrons d dans le développement de tout potentiel pour ces métaux [Upadhyaya et Dagens (1982), Moriarty



**Figure I.7:** Variation du rapport  $c/a$  en fonction du volume réduit  $V/V_0$ .

- Résultats de calculs énergétiques [Meenakshi et al. (1992), Godwal et al. (1997), Mikhin et de Diego (1996)]
- Résultats de données expérimentales [Takemura (1997), Sharma et al. (1992), Schulte et al. (1991), Lynch et al. (1965)]

(1977)]. En même temps, d'autres travaux [Singh et Papaconstantopoulos (1990)] ont montré que les états supérieurs de la bande  $d$  se situent au-dessus ou sont très proches du minimum de la bande de conduction et ont suggéré que ces mêmes métaux divalents, zinc et cadmium, soient traités comme des métaux de transition.

De même, du fait des rapports  $c/a$  éloignés de la valeur idéale, les propriétés du zinc et du cadmium à l'état solide sont fortement anisotropes. Des travaux expérimentaux [Takemura (1997), Sharma et al. (1992), Lynch et Drickamer (1965)] et théoriques [Godwal et al. (1997), Mikhin et de Diego (1996), Meenakshi et al. (1992)] ont révélé des variations de pente de la courbe du rapport  $c/a$  de ces métaux sous pression (figure I.7). Selon un travail expérimental [Schulte et al. (1991)], le rapport  $c/a$  du zinc décroît de façon monotone quand la pression augmente et ne présente aucune rupture de pente contrairement aux résultats précédents (figure I.7b). Il apparaît donc évident que pour élucider ces variations, il est nécessaire de procéder à des calculs énergétiques pour comprendre en détail les effets des anomalies responsables puisque leurs propriétés ne sont pas toujours accessibles expérimentalement.

#### **I.4 Potentiels interatomiques**

Historiquement, les potentiels de paire du type Lennard-Jones (lj) ont été les premiers à être appliqués aux études de simulation numérique, mais ils ne peuvent pas reproduire certaines des caractéristiques des métaux hexagonaux, en particulier leur rapport  $c/a$ . Il en est de même pour les trois autres potentiels de paire (na56, be134 et ti12) dérivés des pseudopotentiels.

Les deux approches fondées sur un potentiel à plusieurs corps et la méthode des liaisons fortes tiennent compte des interactions à plus de deux corps et sont dites semi-empiriques parce que les paramètres sont ajustés par rapport aux propriétés physiques de ces métaux. L'intérêt de ces deux approches est de faire intervenir la structure électronique dans les simulations des défauts. Par ailleurs, elles permettent de reproduire correctement la valeur expérimentale du rapport  $c/a$ , les constantes élastiques, les énergies de cohésion et de formation de la lacune et les courbes de dispersion des phonons.

L'évolution dans le développement des potentiels d'interaction a conduit à l'utilisation des méthodes *ab initio*. Elles sont capables de traiter avec une grande précision toute configuration atomique, mais restent très difficiles à appliquer dans les systèmes comportant plusieurs centaines d'atomes.

	a	c/a	$E_f$	$\gamma(I_1)$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
unité			( $\epsilon$ )	( $\epsilon/a^2$ )	( $\epsilon/\Omega$ )				
lj50	0,98050d	1,626	7,8	0,165	110	46	30	130	30
lj56	0,97840d	1,631	7,9	0,043	113	47	30	130	30
na56	0,3367 nm	1,620	7,0	0,110	104	56	30	136	30
be134	0,2170 nm	1,616	0,5	0,346	112	41	37	137	37
ti12	0,3076 nm	1,633	6,8	0	118	45	32	130	32

**Tableau I.8 :** Propriétés physiques de la structure h.c. obtenues avec les potentiels de paire [Bacon et Liang (1986)].

	a	c/a	$T_f$	$E_c$	$E_f$	$\gamma(I_1)$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
unité	nm		K	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )	( $\epsilon/a^2$ )	( $\epsilon/\Omega$ )				
Be	0,2286	1,568	1550	25		> 2,15	113	10	4	130	63
Y	0,3647	1,572	1782	29			111	39	25	107	36
Hf	0,3195	1,581	2495	30			123	48	42	132	39
Ti	0,2951	1,587	1941	29		>0,98	116	57	45	126	33
Zr	0,3231	1,593	2125	35			123	53	51	137	29
Sc	0,3309	1,594	1812	25			103	44	29	106	27
Tl	0,3457	1,598	576	38			158	135	108	216	32
Mg	0,3209	1,623	928	19	7,3	1,01	115	47	39	121	33
Co	0,2507	1,623	1495	34		0,05	171	89	55	201	44
Zn	0,2665	1,856	693	22	8,9	2,23	285	60	88	109	73
Cd	0,2979	1,886	594	23	8,0	1,89	340	105	108	149	64

**Tableau I.9:** Données citées par Bacon et Martin (1981a) de quelques propriétés physiques des métaux hexagonaux sélectionnés.

a: paramètre du réseau;  $T_f$ : température de fusion;  $E_c$ : énergie de cohésion;  $E_f$ : énergie de formation de la lacune;  $\gamma(I_1)$ : énergie de la faute d'empilement basale;  $C_{ij}$ : constantes élastiques;  $\Omega$ : volume atomique;  $\epsilon$ : profondeur du potentiel de Lennard-Jones [ $\epsilon$  (eV) =  $kT_f$ , k, constante de Boltzmann].

## I.4.1 Potentiel de paire

### I.4.1.1 Potentiel du type Lennard-Jones (lj)

Le potentiel de Lennard-Jones  $V(r_{ij})$  décrit l'énergie d'interaction entre deux atomes  $i$  et  $j$  séparés de la distance  $r_{ij}$ :

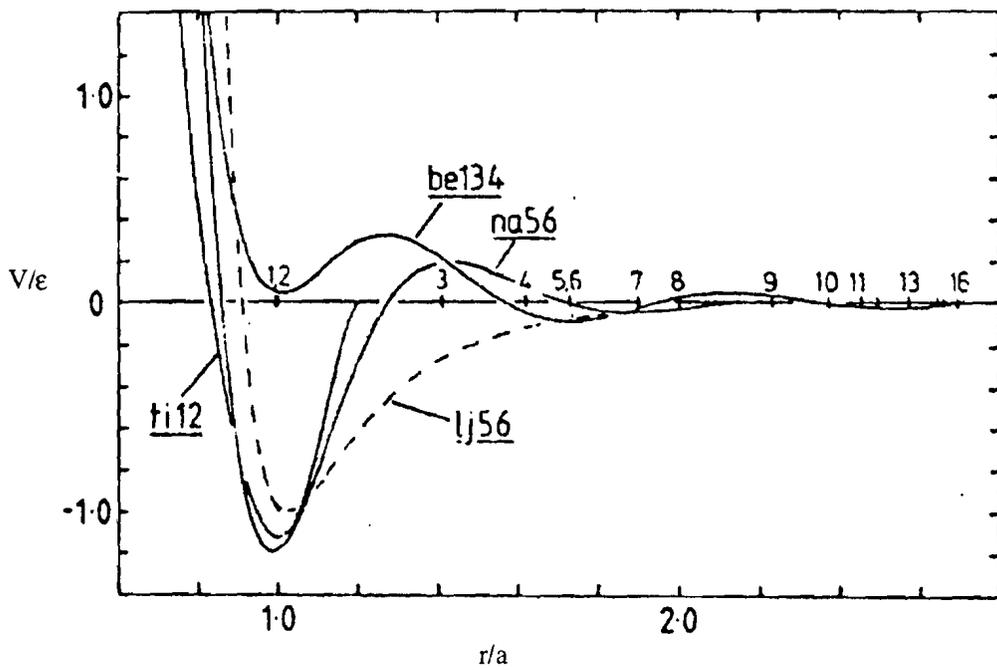
$$V(r_{ij}) = \epsilon \left[ \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (I.1)$$

$d$  est la valeur de  $r_{ij}$  correspondant au minimum d'énergie et  $\epsilon$  la profondeur du potentiel.

Afin de réduire le temps de calcul lié à la portée du potentiel, un rayon de coupure est défini pour délimiter autour d'un atome  $i$ , une zone de l'espace dans laquelle les atomes  $j$  interviennent en nombre fini dans le calcul de l'énergie d'interaction. La variation du rayon de coupure s'accompagne de la modification du rapport  $c/a$ .

Minonishi et al. (1981a) ont signalé la nécessité de choisir un rayon de coupure qui permette de tenir compte au minimum des interactions entre un atome et ses cinquièmes voisins pour assurer la stabilité relative de la structure hexagonale compacte vis-à-vis des structures cubique centrée (c.c.) et cubique à faces centrées (c.f.c.). A titre de comparaison, Bacon et Martin (1981a) ont choisi deux rayons de coupure, l'un intermédiaire entre les distances d'un atome à ses septièmes et huitièmes voisins, et l'autre, entre les distances d'un atome à ses huitièmes et neuvièmes voisins. Ces choix correspondent respectivement à l'introduction de 50 (lj50) et de 56 (lj56) atomes dans le calcul de l'énergie de chaque atome. Les résultats liés à ces choix, à savoir paramètre  $a$  du réseau, valeur du rapport  $c/a$ , constantes élastiques, énergie de formation de la lacune relaxée et énergie de la faute d'empilement basale sont regroupés dans le tableau I.8.

Ces résultats peuvent être améliorés si l'on considère que le potentiel d'interaction  $V(r_{ij})$  est la somme de deux potentiels  $V_1(r_{ij})$  et  $V_2(r_{ij})$  de forme analytique identique à celle donnée par l'équation (I.1). Ce potentiel contient deux paramètres  $d_1$  et  $d_2$  qui peuvent être reliés à la directionnalité des liaisons entre un atome et ses premiers voisins. Ces deux paramètres  $d_1$  et  $d_2$  peuvent être ajustés par rapport aux paramètres  $a$  et  $c/a$ .



**Figure I.8:** Variation des potentiels de paire en fonction de la distance réduite ( $r/a$ ),  $a$  paramètre du réseau donné par le potentiel. Les nombres  $n$  de 1 à 16 indiquent les positions approximatives des nièmes voisins [Bacon et Liang (1986)].

#### I.4.1.2 Potentiel na56

C'est un potentiel oscillant à longue portée qui a été développé à l'origine pour étudier les propriétés d'équilibre et la structure du cœur de la dislocation vis de vecteur de Burgers  $\bar{a}$  des structures cubique centrée et hexagonale compacte du sodium [Basinski et al. (1970)]. Ce potentiel dérive d'un calcul d'ondes planes orthogonalisées. Pour éviter le délicat problème des oscillations à longue portée dans les simulations, Bacon et Liang (1986) ont introduit un rayon de coupure pour limiter les interactions atomiques. Il a été fixé entre les distances des huitièmes et neuvièmes voisins. Ce choix correspond à l'introduction de 56 atomes (na56). Les résultats donnés par ce potentiel sont résumés dans le tableau I.8.

#### I.4.1.3 Potentiel be134

Ce potentiel utilise une fonction oscillante dérivée du pseudopotentiel du béryllium [Duesbery et Taylor (1979)]. Il a été tronqué entre les distances qui séparent un atome de ses seizièmes et dix-septièmes voisins pour obtenir des valeurs positives pour les énergies de faute d'empilement basale et de formation de la lacune (tableau I.8). Ce choix correspond à l'introduction de 134 atomes (be134).

#### I.4.1.4 Potentiel ti12

Il a été utilisé par Johnson et Beeler (1981) dans leur étude du titane. C'est un potentiel non oscillant de courte portée avec un rayon de coupure compris entre les premiers et seconds voisins. Cela correspond à la prise en compte de douze voisins (ti12) pour le calcul de l'énergie de chaque atome. Ce potentiel donne une énergie nulle pour la faute d'empilement basale et n'est donc pas adapté pour étudier la dissociation de la dislocation dans ce plan. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.8.

#### I.4.1.5 Discussion

Nous reportons sur la figure I.8 les variations des quatre potentiels lj56, na56, be134 et ti12 en fonction de la distance réduite  $r/a$ . Elles présentent toutes un minimum d'énergie au voisinage de la distance des premiers voisins et des minima secondaires à l'exception des potentiels ti12 et lj56. A la différence du potentiel na56 qui a l'allure habituelle des potentiels d'interaction, le potentiel be134 comme d'autres potentiels déduits des pseudopotentiels [Legrand (1984a)] présente certaines anomalies. Ainsi pour le potentiel be134, le minimum secondaire aux cinquièmes et sixièmes voisins est plus profond que celui qui apparaît aux premiers voisins (figure I.8).

Ces potentiels donnent une approche globale des propriétés des métaux hexagonaux. En comparant les propriétés physiques calculées avec ces potentiels (tableau I.8) aux données expérimentales (tableau I.9), nous constatons un accord satisfaisant à l'exception du rapport  $c/a$  et de l'énergie de la faute d'empilement basale. Par exemple, ils décrivent correctement les constantes élastiques, l'énergie de formation de la lacune et le paramètre  $a$  du réseau pour les métaux ayant une valeur  $c/a$  proche de la valeur idéale. Ils constituent une bonne approximation et sont très largement utilisés à cause de leur simplicité analytique.

Ces potentiels de paire ont été ensuite utilisés dans les simulations des structures de cœur de dislocation, des parois de macles avec ou sans dislocations. Comme nous le constaterons par la suite, les énergies des structures relaxées dépendent fortement du potentiel. Les étalements des cœurs de dislocation ne permettent pas d'expliquer les modes de glissement principal des métaux hexagonaux [Liang et Bacon (1986a et b), Legrand (1985), Bacon et Martin (1981a et b)] compte tenu du fait que ces potentiels conduisent toujours à une valeur inférieure à l'unité pour le rapport des énergies des fautes basale et prismatique [Legrand (1984b)].

#### **I.4.2 Potentiel à plusieurs corps**

Trois potentiels à plusieurs corps sont couramment utilisés pour les simulations des métaux: le potentiel "Embedded-Atom-Method" (EAM), le potentiel de "Finnis-Sinclair" (FS) et le potentiel de "Rosato-Guillopé-Legrand" (RGL) proposés respectivement par Daw et Baskes (1983), Finnis et Sinclair (1984) et Rosato, Guillopé et Legrand (1989). Ces potentiels ont été appliqués avec succès aux métaux cubiques, mais leur application aux métaux hexagonaux n'a pas toujours donné des résultats satisfaisants. Récemment, des améliorations ont été apportées pour les métaux hexagonaux dont le rapport  $c/a$  est proche de la valeur idéale [Igarashi et al. (1991)].

Malgré des fondements théoriques différents, ces trois potentiels ont des formes voisines. L'expression de l'énergie  $E$  d'un solide est composée de deux termes : un terme de paire  $G_i$  et un terme à plusieurs corps  $F(\rho_i)$ ,

$$E = \sum_i \{G_i - F(\rho_i)\} \quad (I.2)$$

$$G_i = \frac{1}{2} \sum_{j(i \neq j)} \varphi(r_{ij}) \quad (I.3)$$

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)} \psi(r_{ij}) \quad (I.4)$$

$\rho_i$  est la densité de charge locale,  $\varphi$  et  $\psi$  sont des potentiels d'interaction de paire entre les atomes  $i$  et  $j$  séparés de la distance  $r_{ij}$ . Le choix des expressions analytiques des fonctions  $\varphi$  et  $\psi$  relève de l'empirisme et est principalement déterminé par les capacités des machines de calcul ou encore par le nombre de paramètres propre à chaque potentiel. Les expressions analytiques de  $\varphi$  et  $\psi$  sont de forme exponentielle [Willaime et Massobrio (1991), Johnson (1988)], ou sont des sommes non oscillantes de plusieurs arcs de forme polynomiale [Igarashi et al. (1991)] ou encore des fonctions oscillantes à longue portée [Mikhin et de Diego (1996)]. Les différents paramètres de ces potentiels sont ajustés sur les propriétés du métal, plus précisément le paramètre  $a$  du réseau, le rapport  $c/a$ , l'énergie de cohésion, l'énergie de formation de la lacune, les constantes élastiques et les courbes de dispersion des phonons.

#### I.4.2.1 Potentiel "Embedded Atom Method" (EAM)

Le potentiel EAM est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité. On suppose que chaque atome est noyé dans un gaz d'électrons créé par les atomes voisins. Le terme de paire  $\varphi$  traduit la répulsion entre les noyaux. Le terme  $F(\rho_i)$  représente l'énergie associée à l'insertion d'un ion  $i$  dans une région de densité de charge  $\rho_i$ . Cette charge est supposée être une combinaison linéaire des densités de charge  $\psi(r_{ij})$  des atomes voisins. La fonction  $\psi(r_{ij})$  dans l'équation (I.4) n'est donc que la densité électronique mise en jeu dans la liaison entre les atomes  $i$  et  $j$ . L'équation (I.2) devient alors

$$E = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(r_{ij}) - F\left(\sum_{j \neq i} \rho_{ij}(r_{ij})\right) \right\} \quad (I.5)$$

Pour utiliser ce potentiel, des expressions analytiques sont définies pour les fonctions  $F(\rho_i)$  dans (I.2) et  $\rho_{ij}$  dans (I.5) [Goldstein et Jönsson (1995)] ou des tables de densité de charge interatomique  $\rho_{ij}$  sont établies à partir des calculs ab initio. Dans ce cas, la densité de charge locale  $\rho_i$  de l'atome  $i$  et les fonctions  $F(\rho_i)$  sont calculées numériquement en utilisant ces tables [Morris et al. (1995)].

Ce potentiel a été appliqué avec succès dans les simulations des propriétés d'équilibre des métaux hexagonaux possédant un rapport  $c/a$  proche de la valeur idéale de 1,633 [Goldstein et Jönsson (1995), Morris et al. (1994) pour le zirconium, Farkas (1994) pour le cobalt et le titane]. Ramprasad et Hoagland (1993) ont obtenu des paramètres de ce potentiel pour le zinc, mais Mikhin et de Diego (1996) ont signalé que ce paramétrage utilisait une condition d'équilibre non appropriée.

#### I.4.2.2 Potentiel de Finnis et Sinclair (FS)

Contrairement au potentiel EAM qui utilise la théorie de la fonctionnelle de densité pour définir le terme  $F(\rho_i)$  dans (I.2), le potentiel FS utilise l'approximation des liaisons fortes. Ce terme  $F(\rho_i)$  est alors assimilé à l'énergie électronique donnée par le modèle des liaisons fortes et le terme  $G_i$  aux interactions répulsives ion-ion et au double comptage des interactions électron-électron.

Dans leur article sur les métaux cubiques, Finnis et Sinclair (1984) ont choisi pour la fonction  $F(\rho)$  une forme en  $\sqrt{\rho}$  déduite des résultats de l'approximation du moment d'ordre deux de la théorie des liaisons fortes. Ce choix implique que la fonction  $\psi$  dans (I.4) doit être interprétée comme une somme des carrés des intégrales de recouvrement. Les fonctions  $\psi$  et  $\varphi$  sont de forme polynomiale.

Igarashi et al. (1991) ont appliqué ce potentiel à huit métaux hexagonaux (Be, Hf, Ti, Ru, Zr, Co, Mg et Zn), incluant un métal à rapport  $c/a$  élevé (Zn). Ils ont choisi la fonction  $F(\rho)$  comme étant égale à  $\sqrt{\rho(1+A\rho)}$  où  $A$  est une constante (de l'ordre du centième). Les fonctions  $\varphi$  et  $\psi$  ont des formes analytiques identiques et sont des sommes non oscillantes de plusieurs arcs de forme polynomiale. Les potentiels décrivent avec succès la stabilité mécanique et structurale et les constantes élastiques des huit métaux. Concernant le zinc, le potentiel développé sous-estime l'énergie de la faute d'empilement basale ( $0,4 \text{ mJ/m}^2$ ) et l'application au calcul de l'énergie de la macule ( $11\bar{2}2$ ) a été surprenante puisqu'elle conduit à une énergie négative [Béré et al. (1998)]. Ce potentiel n'a pas pu être paramétré pour le cadmium ( $c/a=1,886$ ).

Du fait des résultats satisfaisants donnés par l'approche du potentiel d'Igarashi, en particulier la reproduction du rapport  $c/a$  élevé du zinc, Mikhin et de Diego (1996) ont utilisé de nouvelles expressions analytiques pour les fonctions  $\varphi$ ,  $\psi$  et  $F$  pour obtenir des résultats

meilleurs pour la faute d'empilement basale. Ils ont conservé la forme en  $\sqrt{\rho}$  de la fonction  $F(\rho)$  proposée par Finnis et Sinclair (1984) et choisi une fonction dérivant de la théorie du pseudopotentiel pour  $\phi$ . Le potentiel décrit correctement les stabilités structurale et mécanique, l'énergie de cohésion, l'énergie de formation de la lacune et les constantes élastiques du zinc. Il donne une énergie de faute d'empilement basale ( $10 \text{ mJ/m}^2$ ) plus élevée que pour le potentiel d'Igarashi ( $0,4 \text{ mJ/m}^2$ ), mais encore faible par rapport à la valeur de  $35 \text{ mJ/m}^2$  calculée par Legrand (1984b) à l'aide d'un pseudopotentiel [Animalu et Heine (1965)] ou la valeur de  $300 \text{ mJ/m}^2$  mesurée par Harris et Masters (1966).

#### I.4.2.3 Potentiel de Rosato, Guillopé et Legrand (RGL)

Ce potentiel utilise la même approche que le potentiel de Finnis et Sinclair. Il est basé sur l'approximation du moment d'ordre deux du modèle des liaisons fortes. Le terme  $F(\rho)$  dans (I.2) est également assimilé à l'énergie électronique et a aussi une forme en  $\sqrt{\rho}$ . Les fonctions  $\phi$  et  $\psi$  sont de forme exponentielle. La seule différence essentielle entre ces deux potentiels se situe dans le nombre de paramètres ajustables et au niveau de la portée des intégrales de recouvrement. D'une manière générale, le potentiel de Rosato, Guillopé et Legrand ne contient au plus que quatre paramètres à ajuster.

Initialement proposé pour les simulations des propriétés thermodynamiques et structurales des métaux de transition c.f.c. [Rosato et al. (1989)], ce potentiel a ensuite été appliqué avec succès dans les simulations des mêmes propriétés des structures c.c. et h.c. du zirconium [Willaime et Massobrio (1991)] et de plusieurs métaux de transition incluant ceux à rapport c/a élevé et leurs alliages [Cleri et Rosato (1993)]. Ces derniers auteurs notent qu'il faut choisir des rayons de coupure entre les distances d'un atome à ses septièmes et huitièmes voisins pour assurer la stabilité de la structure h.c. vis à vis des structures c.c. et c.f.c..

Le potentiel EAM et celui de Finnis et Sinclair ont été aussi appliqués dans les simulations des structures des cœurs de dislocation [Morris et al. (1997), Vitek et Igarashi (1991)], des surfaces [Ackland (1992), Ackland et al. (1995)] et dans les parois de macles avec ou sans dislocation pour quatre métaux à rapport c/a proche de la valeur idéale (Mg, Ti, Zr et Co) [Morris et al. (1995 et 1994), Farkas (1994), Serra et Bacon (1993), Bacon et Serra (1992)]. De façon générale, les structures déterminées varient peu d'un potentiel à un autre, mais les énergies associés à ces défauts dépendent fortement du potentiel d'interaction.

#### I.4.2.4 Méthode des liaisons fortes et méthode ab initio

Les méthodes des liaisons fortes et les méthodes ab initio tiennent directement compte de la structure électronique. Les potentiels basés sur la méthode des liaisons fortes ont été utilisés pour décrire de façon systématique l'énergie de cohésion, les constantes élastiques [Ducastelle (1970), Friedel (1969)] ainsi que la stabilité relative des structures compactes h.c. et c.f.c. et de la faute d'empilement basale [Legrand (1984b), Papon et al. (1979)] en fonction du nombre d'électrons présents dans la bande d des métaux de transition. Les auteurs ont supposé que la distance entre un atome et ses premiers ou seconds voisins reste la même quelle que soit la structure (h.c., c.f.c. et faute d'empilement) et que seules les variations de l'énergie électronique sont à prendre en compte dans le calcul de l'énergie totale.

Dans le souci de rendre fidèlement compte de la réalité physique, les travaux utilisant la méthode des liaisons fortes ont évolué au niveau des expressions des termes de l'énergie totale et des techniques de calcul de l'énergie électronique. Plusieurs formes ont été proposées pour décrire les interactions répulsives et les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques [Mercer (1996), Mercer et Chou (1993), Goodwin et al. (1989)]. Les méthodes  $O(N)$  basées sur le calcul direct de la matrice densité ont remplacé les méthodes traditionnelles  $O(N^3)$  de diagonalisation de l'hamiltonien électronique. Les études révèlent que le temps de calcul est une fonction linéaire du nombre d'atomes  $N$  du système dans les méthodes  $O(N)$ , tandis qu'il est une fonction cubique de  $N$  dans les méthodes traditionnelles de diagonalisation [Chen et al. (1998), Horsfield et al. (1996), Ordejon et al. (1993)].

L'introduction du terme répulsif a permis de reproduire les caractéristiques physiques d'équilibre des métaux hexagonaux, comme le rapport  $c/a$ , les constantes élastiques, l'énergie de cohésion et l'énergie de formation de la lacune [Girshick et al. (1998a), Mehl et Papaconstantopoulos (1996), Nastar et Willaime (1995)]. Elle a également permis la simulation des défauts étendus dans ces métaux [Girshick et al. (1998b), Legrand (1985)].

Les méthodes ab initio fondées principalement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [Car et Parrinello (1985), Kohn et Sham (1965), Hohenberg et Kohn (1964)] résolvent l'équation de Schrödinger sans information empirique. Elles traitent correctement les termes d'échange et de corrélation et décrivent toute configuration atomique avec une grande précision. Les méthodes ab initio nécessitent un temps de calcul très important, et par conséquent très peu d'études de relaxation de défauts étendus ont été effectuées de cette manière.

Pour réduire le temps de calcul, les travaux qui emploient les méthodes ab initio pour simuler des défauts avec plusieurs centaines d'atomes utilisent des structures relaxées à partir des potentiels de paire ou à plusieurs corps. Morris et al. (1994) ont calculé l'énergie des parois de macle ( $10\bar{1}1$ ) et ( $11\bar{2}2$ ) relaxées avec le potentiel EAM paramétré pour le zirconium. Ils ont montré que les énergies de ces macles dépendaient du potentiel et que le rapport de leurs énergies  $\Gamma=(10\bar{1}1)/(11\bar{2}2)$  était deux fois plus petit avec les méthodes ab initio que celui obtenu au moyen du potentiel EAM. Ce rapport  $\Gamma$  de 0,22 obtenu avec les calculs ab initio ou de 0,58 avec le potentiel EAM reste faible par rapport à la valeur de 0,91 prédite par la théorie de la nucléation homogène [Yoo et Lee (1991)]. La valeur du rapport  $\Gamma$  obtenue avec les calculs ab initio a été confirmée par celle obtenue pour le titane ( $\Gamma=0,26$ ) [Morris et al. (1995)]. Cependant, les valeurs de ce rapport ont été améliorées avec les potentiels de Finnis et Sinclair pour le zirconium ( $\Gamma=0,92$ ), pour le titane ( $\Gamma=0,88$ ) et pour le magnésium ( $\Gamma=0,98$ ) [Morris et al. (1995)]. Ces différents résultats montrent les limites du critère énergétique dans le choix des potentiels.

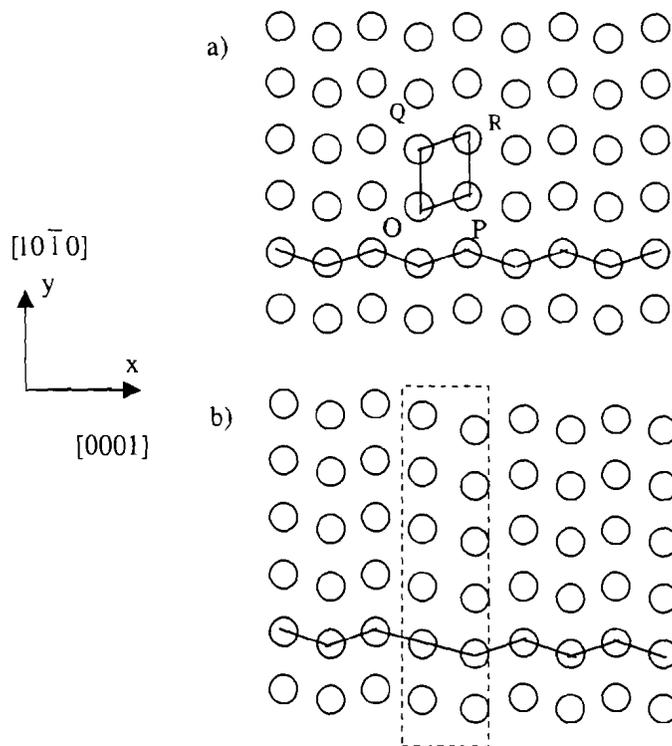
## **I.5 Simulation des défauts**

La modélisation géométrique des défauts dans les métaux hexagonaux fournit les structures atomiques de départ des simulations numériques qui permettent de déterminer les positions exactes des atomes proches du défaut. Les potentiels ont d'abord été appliqués à la détermination des configurations stables des cœurs de dislocation et à leurs schémas de dissociation. Ensuite, ils ont été appliqués à l'établissement des structures atomiques des parois de macle et des dislocations de maclage.

### **I.5.1 Simulation des cœurs de dislocation**

Les déformations plastiques des matériaux sont associées à la mobilité des dislocations, donc à leur structure de cœur. Ainsi, par exemple, dans le titane, la possibilité pour la dislocation vis de vecteur de Burgers  $\bar{a}$  de se dissocier dans le plan de base ou dans le plan prismatique a conduit à des calculs énergétiques pour déterminer le plan de glissement facile. Deux approches ont ainsi été développées pour comprendre ce mode de dissociation.

La première approche est basée sur le calcul du rapport des énergies des fautes d'empilement basale et prismatique. La détermination des surfaces d'énergie (les surfaces  $\gamma$ ) permet d'en déduire le plan de glissement principal [Girshick et al. (1998b), Vitek (1992 et



**Figure I.9 :** Représentation schématique des défauts d'empilement permettant d'établir les surfaces d'énergie. Projection  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  de la structure hexagonale compacte. OPRQ représente la cellule primitive de la structure h.c.

- a) Empilement ABAB de la structure h.c..  
 b) Défaut d'empilement créé avec un vecteur de déplacement  
 $\vec{t} = x\vec{OP} + y\vec{OQ}$ ,  $x, y$  sont des réels.

1968)]. Deux moitiés I et II d'un cristal sont déplacées d'une certaine quantité, l'une par rapport à l'autre parallèlement au plan de coupure (figure I.9). Le vecteur de déplacement  $\vec{t}$  correspondant est égal à

$$\vec{t} = x \vec{OP} + y \vec{OQ} \quad (0 \leq x, y \leq 1) \quad (I.6)$$

L'énergie de la faute plane est minimisée en relaxant la structure dans la direction perpendiculaire à la direction de déplacement pour chaque couple de valeurs (x, y). Les surfaces d'énergie sont alors obtenues en répétant la procédure pour plusieurs valeurs du vecteur de déplacement. Nous reportons à titre indicatif sur la figure I.10 les surfaces d'énergie obtenues par Girshick et al. (1998b) pour le titane avec une méthode des liaisons fortes et un potentiel de Finnis et Sinclair. La plupart des travaux qui utilisent cette procédure obtiennent des courbes similaires. Les surfaces d'énergie montrent l'existence d'états métastables, ce qui laisse alors prévoir plusieurs dissociations [Bacon et Liang (1986), Legrand (1984b)].

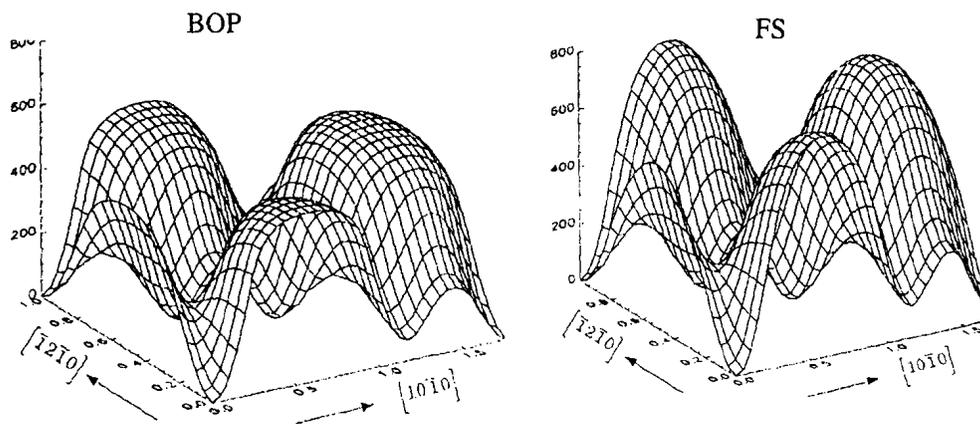
La deuxième approche est fondée sur le calcul direct des énergies des cœurs de la dislocation dissociée dans les plans de base ou prismatique. Dans un premier temps, on vérifie que le plan de dissociation de la configuration stable correspond effectivement au plan de glissement principal, puis on lui associe si possible un schéma de dissociation [Girshick et al. (1998b)].

Deux résultats ressortent des études de la dislocation vis de vecteur de Burgers  $\vec{a}$ :

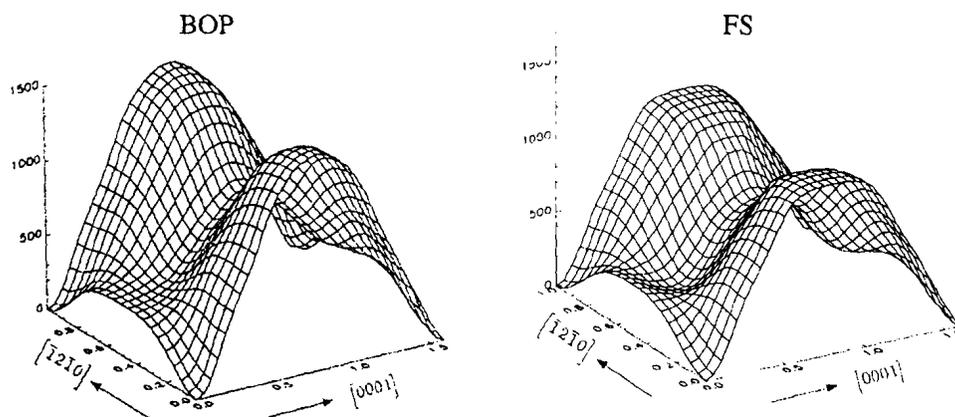
- Les simulations qui utilisent les potentiels de paire ou les potentiels à plusieurs corps ne permettent pas, en général, d'établir une relation entre le rapport des énergies des fautes d'empilement basale et prismatique et le plan de dissociation expérimental de la dislocation. Par exemple, pour une dislocation qui se dissocie expérimentalement dans le plan prismatique, ces calculs énergétiques conduisent à une dissociation dans le plan basal [Liang et Bacon (1986a et b), Bacon et Martin (1981a et b)]. Cette anomalie avait été expliquée par Legrand (1984b) qui a montré que les potentiels de paire conduisent obligatoirement à un glissement basal : En effet, le rapport

$$R = \frac{\gamma_{\text{basale}}}{\gamma_{\text{prismatique}}} \times \frac{C_{44}}{C_{66}} \quad (I.7)$$

est inférieur à l'unité,  $\gamma_{\text{basale}}$  et  $\gamma_{\text{prismatique}}$  étant les énergies des fautes d'empilement basale et prismatique,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  des constantes élastiques.



Faute d'empilement basale



Faute d'empilement prismatique

**Figure I.10:** Surfaces d'énergie des fautes d'empilement basale et prismatique du titane obtenues avec la méthode des liaisons fortes (Bond Order Potential: BOP) et un potentiel à plusieurs corps du type Finnis-Sinclair (FS) [Girshick et al. (1998b)]

Des calculs effectués avec des potentiels à plusieurs corps conduisent également à une dissociation dans le plan basal [Girshick et al. (1998b), Vitek et Igarashi (1991)]. De plus, la configuration stable et le schéma de dissociation associé dépendent aussi du potentiel dans la majorité des études [Vitek et Igarashi (1991)].

- Legrand (1984b) a été le premier à obtenir une corrélation entre le rapport des énergies des fautes d'empilement basale et prismatique et le plan de glissement principal des métaux hexagonaux. Il a utilisé des pseudopotentiels pour les métaux simples et une méthode de liaisons fortes pour les métaux de transition. Contrairement aux résultats obtenus avec les potentiels de paire ou à plusieurs corps, ses calculs énergétiques sur la dislocation vis du titane montrent que la structure stable dissociée dans le plan prismatique (plan de glissement principal) est énergiquement favorable.

Plus récemment, Girshick et al. (1998b) ont effectué une étude comparative des configurations stables des dislocations vis du titane avec un potentiel de Finnis et Sinclair et une méthode des liaisons fortes (Bond Order Potential). Les structures des fautes d'empilement basale et prismatique présentent des états métastables pour les deux potentiels (figure I.10). Les deux approches donnent des résultats similaires pour les configurations stables des cœurs de dislocation dissociée soit dans le plan basal, soit dans le plan prismatique. Avec le potentiel de Finnis et Sinclair, l'énergie de la faute d'empilement basale est inférieure à celle de la faute prismatique bien que la dissociation se produise expérimentalement dans le plan prismatique. Par contre, les calculs effectués avec la méthode des liaisons fortes donnent un accord entre l'énergie de la faute d'empilement prismatique et le plan de glissement principal expérimental. Cette étude comparative met clairement en évidence l'importance de la prise en compte de la structure électronique dans la compréhension des modes de glissement principal des métaux [Legrand (1985)].

Des résultats similaires ont été déduits pour la dislocation coin de vecteur de Burgers  $\vec{a}$ : d'une manière générale, les simulations avec les potentiels de paire montrent qu'elle se dissocie dans le plan basal et dans le plan prismatique. Le cœur de la dislocation stable dépend du potentiel [Bacon et Martin (1981a et b), Liang et Bacon (1986a et b)]. Les dissociations ainsi obtenues ne correspondent pas aux dissociations géométriques proposées (§I.2.2.1).

Concernant la dislocation de vecteur de Burgers  $\bar{a} + \bar{c}$ , les simulations conduisent aux mêmes conclusions: les surfaces d'énergie de la faute d'empilement  $\{11\bar{2}2\}$  révèlent l'existence d'états métastables et par conséquent la possibilité de divers schémas de dissociation de la dislocation [Bacon et Liang (1986), Morris et al. (1997)].

- Les simulations avec les potentiels de paire ont montré que la configuration associée au cœur de la dislocation coin peut exister sous deux états stables I [Liang et Bacon (1986a), Minonishi et al. (1981a)] et II [Minonishi et al. (1982a)]. La configuration stable de type I est composée de deux unités structurales de nature distincte: la première peut être décrite comme une paroi de macle  $\{11\bar{2}1\}$  et la seconde comme une paroi de macle  $\{11\bar{2}2\}$ . La configuration stable de type II est composée de deux dislocations partielles  $1/2\langle\bar{a} + \bar{c}\rangle$  dissociées dans les plans  $\{11\bar{2}2\}$  et  $\{11\bar{2}1\}$ .

Récemment, Morris et al. (1997) ont simulé les configurations de la faute d'empilement du plan  $\{11\bar{2}2\}$  pour prévoir le schéma de dissociation de la dislocation coin de vecteur de Burgers  $\langle\bar{a} + \bar{c}\rangle$ . Leur étude a montré l'existence d'une faute d'empilement stable associée à un glissement de vecteur faute  $1/6\langle11\bar{2}\bar{3}\rangle = 1/2\langle\bar{c} + \bar{a}\rangle$ . Cela est en parfait accord avec les résultats précédents de Liang et Bacon (1986a) et Minonishi et al. (1981a).

- En ce qui concerne le cœur de la dislocation vis, les études révèlent que plusieurs structures sont également possibles et que la configuration associée est similaire à l'état stable II de la dislocation coin [Liang et Bacon (1986a), Minonishi et al (1981b et 1982b)]. Elle est formée de deux dislocations partielles  $1/2\langle\bar{a} + \bar{c}\rangle$  dissociées dans les plans  $\{11\bar{2}2\}$  et  $\{10\bar{1}1\}$ .

Les calculs effectués jusqu'à présent n'ont pas conduit à la dissociation proposée par Rosenbaum (1964).

D'une manière générale, les résultats obtenus sur les dislocations montrent que les calculs énergétiques des fautes d'empilement basales, prismatique et pyramidale ne suffisent pas pour expliquer les modes de dissociation des dislocations. Une étude détaillée des composantes coin et vis de ces dislocations est nécessaire pour confirmer les résultats des calculs énergétiques. De plus, il paraît impossible d'associer sans équivoque la dissociation obtenue aux schémas de dissociation géométrique proposés initialement. Seule la méthode des liaisons fortes a permis d'établir sans ambiguïté une relation entre le plan de glissement principal et le plan de dissociation.

### I.5.2 Simulation des parois de macle

La plupart des travaux menés jusqu'à présent sur les quatre principales parois de macle  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$  et  $\{10\bar{1}2\}$  des métaux hexagonaux à rapport  $c/a$  proche de la valeur idéale (Ti, Zr, Mg et Co) ont abouti aux mêmes conclusions concernant la géométrie du plan de macle quel que soit le potentiel d'interaction. Les configurations géométriques des structures stables sont similaires et présentent une interface plane et symétrique. Par contre, les énergies et les variations de volume associées à ces structures dépendent fortement du potentiel [Morris et al. (1995 et 1994), Farkas (1994), Serra et Bacon (1993), Bacon et Serra (1992), Serra et al. (1991a et b, 1988)].

Avec un potentiel du type Lennard-Jones, Hagège et al. (1990) ont obtenu deux configurations stables de la macle  $(10\bar{1}2)$  du magnésium d'énergies très voisines : la première à interface plane et la seconde à interface légèrement facettée. De même, Serra et Bacon (1993) ont obtenu une configuration à interface légèrement facettée avec un potentiel de Finnis et Sinclair pour la macle  $(10\bar{1}2)$  du zirconium, tandis que Morris et al. (1994) ont obtenu une configuration à interface symétrique pour cette même macle avec un potentiel EAM. Notons qu'une telle interface facettée a été observée localement en microscopie électronique à haute résolution dans le zinc [Braisaz et al. (1997)] et dans le zirconium [Komninou et al. (1999)].

Très récemment, Braisaz et al. (1995) ont relaxé la macle  $(10\bar{1}2)$  du zinc avec un potentiel à plusieurs corps du type Finnis et Sinclair (Igarashi et al. 1991). Les calculs ont porté sur cinq modèles proposés par Lay et Nouet (1994). La relaxation conduit à une structure unique, plane et symétrique, quel que soit le modèle de départ.

### I.5.3 Simulation des dislocations de maillage

Les simulations de la structure du cœur de ces dislocations de maillage ont révélé plusieurs structures atomiques.

Dans le cadre des études des parois de macle  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$  et  $\{10\bar{1}2\}$ , Serra et al. (1991a et 1988) ont utilisé les quatre potentiels de paire (lj, na56, be134 et ti12) pour étudier la structure du cœur des dislocation de maillage. Ils ont montré que la structure du cœur et en particulier l'étendue de la zone déformée dépend du potentiel utilisé et peut être extrêmement importante. Ces variations du cœur de la structure affectent les propriétés de ces dislocations notamment leur mobilité. Les dislocations de maillage associées aux parois de

macle  $\{10\bar{1}2\}$  et  $\{11\bar{2}1\}$  sont très glissiles, tandis que celles associées aux parois de macle  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$  ne le sont pas. Ces résultats ont été confirmés avec un potentiel de Finnis et Sinclair paramétré pour le magnésium [Serra et Bacon (1991b)], le titane [Bacon et Serra (1992)] et le zirconium [Serra et Bacon (1993)].

## I.6 Conclusion

Les simulations des défauts dans les métaux hexagonaux les plus étudiés ont concerné les métaux possédant un rapport  $c/a$  proche de la valeur idéale (Ti, Zr, Mg et Co). Les principaux résultats de simulation des défauts révèlent les limites des potentiels de paire [Girshick et al. (1998b)]. De plus, il a été montré que les électrons de la bande  $d$  des métaux de transition jouent un rôle déterminant dans le choix du plan de glissement facile [Legrand (1984b)] et dans la détermination des structures de faible énergie des défauts étendus dans ces métaux [Legrand (1985), Girshick et al. (1998b)]. Seuls les potentiels à plusieurs corps (EAM, Finnis et Sinclair, et Rosato, Guillopé et Legrand) rendent compte des propriétés d'équilibre des métaux à rapport  $c/a$  élevé. Cependant les potentiels du type FS de Mikhin et de Diego (1996) et d'Igarashi et al. (1991) sous-estiment l'énergie de la faute d'empilement basale et le potentiel d'Igarashi donne une énergie négative pour la macle  $\{11\bar{2}2\}$  [Béré et al. (1998)]. Les échecs dans la détermination des paramètres pour les métaux à forte anisotropie (zinc et cadmium) incitent à une introduction directe de la structure électronique dans le développement des potentiels d'interaction.

---

**Chapitre II:**  
**Méthode semi-empirique des liaisons fortes**

---

## II.1 Introduction

Les joints de grains et autres interfaces (faute d'empilement, macles,...) ont un effet important sur les propriétés des matériaux. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été développées pour analyser la nature des interfaces dans les matériaux cubiques. La description de la structure atomique de l'interface est basée sur les concepts de réseau de coïncidence [Grimmer et al. (1974), Bollmann (1970)] ou d'unités structurales-dislocations [Rouvière (1989), Thibault et al. (1988)]. Leur application aux matériaux non cubiques n'a pas donné de résultats satisfaisants. Cependant, des théories plus complètes [Pond (1989)] ont permis de mieux décrire la structure atomique des interfaces dans les matériaux hexagonaux. Mais ces approches cristallographiques ne donnent pas les positions précises des atomes à l'interface et à son voisinage.

Les calculs énergétiques et atomistiques sont des moyens puissants d'étude des défauts et ont été appliqués essentiellement aux métaux [Ackland et al. (1995), Daw et al. (1993), Ackland (1992), Igarashi et al. (1991), Rosato et al. (1989), Bacon et Liang (1986), Bacon et Martin (1981a)] et aux semi-conducteurs cubiques [Tersoff (1986), Stillinger et al. (1985), Keating (1966)].

Concernant les métaux hexagonaux, les potentiels de paire et à plusieurs corps ont représenté une amélioration sensible dans le domaine des calculs à l'échelle atomique, mais ils sont limités aux métaux tels que le magnésium, le titane ou le zirconium dont les rapports  $c/a$  sont proches de la valeur idéale de 1,633. Pour les métaux comme le zinc ( $c/a=1,856$ ) et le cadmium ( $c/a=1,886$ ) qui présentent un rapport  $c/a$  supérieur à la valeur idéale, de nouveaux modèles sont nécessaires pour l'étude de leurs défauts.

Les résultats encourageants obtenus par la méthode semi-empirique des liaisons fortes [Girshick et al. (1998b), Legrand (1985)] pour expliquer les modes de glissement dans les métaux hexagonaux nous ont conduits à développer un potentiel pour les métaux à rapport  $c/a$  élevé. Ce potentiel prend en compte leur structure électronique de façon détaillée. La méthode semi-empirique des liaisons fortes où les paramètres sont ajustés par rapport aux résultats des calculs *ab initio* ou aux données expérimentales permet le traitement des défauts contenant plusieurs centaines d'atomes avec un temps de calcul acceptable.

## II.2 Principe de la méthode des liaisons fortes

Dans une forme simple de la méthode des liaisons fortes, à savoir une approche semi-empirique et une base minimale d'orbitales atomiques, l'énergie totale d'un système de N atomes est la somme de deux termes: un terme d'énergie électronique attractive qui traite les interactions électrons-électrons et électrons-ions et un terme d'énergie répulsive qui traite les interactions ions-ions et le double comptage des interactions électrons-électrons.

### II.2.1 Terme d'énergie électronique

Pour un système d'électrons en interaction entre eux et avec des ions, d'hamiltonien H, l'énergie  $E_{\text{elect}}$  des électrons ou électronique, les forces d'interaction F entre les électrons que nous désignerons par forces électroniques et la charge Q sont fonction de la matrice densité  $\rho$  :

$$\text{L'énergie électronique est la trace de } \rho H : E_{\text{elect}} = \text{tr}(\rho H) \quad (\text{II.1})$$

Les forces électroniques sont données par le théorème de Hellmann-Feynman :

$$\vec{F} = -\vec{\text{grad}} E_{\text{elect}} = -\text{tr}(\rho \vec{\text{grad}} H) \quad (\text{II.2})$$

$$\text{La charge est la trace de } \rho : Q = \text{tr}(\rho) \quad (\text{II.3})$$

#### II.2.1.1 Matrice densité

Les opérateurs matrice densité  $\rho$  et hamiltonien électronique H associés respectivement aux observables  $n(E)$  et E sont reliés par la fonction de Fermi

$$\rho = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{H - \mu}{k_B T}\right)} \quad (\text{II.4})$$

$n(E)$  est le nombre d'occupation des électrons d'énergie E, T la température,  $\mu$  le niveau de Fermi et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Différentes méthodes ont été envisagées pour évaluer le niveau de Fermi.

Dans une première méthode, il est ajusté de façon auto-cohérent en imposant la neutralité électrique par orbitale ou par atome ou encore du système. Dans les deux premiers cas, on interdit les transferts de charge entre les orbitales ou entre les atomes tandis que dans l'ajustement par rapport à la neutralité du système on permet ces transferts. Le nombre total

d'électrons par orbitale ou par atome ou encore du système est calculé à  $\mu$  donné et  $\mu$  est diminué s'il y a un déficit et augmenté dans le cas contraire.

La deuxième méthode consiste à dire que le niveau de Fermi est le même dans tout le solide. Il est donc imposé par les conditions de l'état d'équilibre.

Pour la présente étude, le niveau de Fermi  $\mu$  est ajusté de façon itérative pour assurer la neutralité électrique par atome.

Le calcul de la matrice densité implique des opérations matricielle, exponentiation et inversion.

## II.2.1.2 Hamiltonien électronique

### I.2.1.2.1 Approximation du champ moyen et approximation à un électron

Le solide contient deux sortes d'électrons et des ions:

- *les électrons de valence qui contribuent à la liaison chimique*
- *les électrons de cœur qui sont étroitement liés dans les couches fermées des ions et qui influent à peine sur les propriétés du solide.*

Nous considérons habituellement les électrons de valence et les ions du réseau comme des constituants indépendants du solide (approximation adiabatique ou de Born-Oppenheimer).

L'hamiltonien est donc la somme des hamiltoniens  $H_{el}$  de tous les électrons de valence (que nous désignerons simplement par la suite électrons),  $H_{ion}$  de tous les ions,  $H_{el-ion}$  associé aux interactions entre les électrons et les ions et  $H_{ext}$  associé aux interactions avec des champs extérieurs :

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} + H_{ext} \quad (II.5)$$

Notons que le terme d'énergie associé aux interactions avec des champs extérieurs sera négligé dans nos calculs puisque nous n'introduisons pas de champs extérieurs.

L'hamiltonien des électrons est donné par la somme des énergies cinétiques des électrons et de leurs interactions coulombiennes :

$$H_{el} = H_{ocin} + H_{el-el} = \sum_k \frac{P_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|R_k - R_{k'}|} \quad (II.6)$$

La somme court sur tous les indices des électrons, en excluant le terme où  $k=k'$ ;  $P_k$ ,  $R_k$ ,  $m$  et  $e$  sont l'impulsion, la position, la masse et la charge de l'électron d'indice  $k$  et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

L'hamiltonien des ions est donné par la somme des énergies cinétiques des ions et de leurs interactions :

$$H_{\text{ion}} = H_{\text{ion}} + H_{\text{ion-ion}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} V_{\text{ion}}(r_i - r_{i'}) \quad (\text{II.7})$$

$p_i$ ,  $r_i$  et  $M_i$  sont l'impulsion, la position et la masse de l'ion d'indice  $i$ .  $V_{\text{ion}}(r_i - r_{i'})$  est l'énergie d'interaction entre les ions  $i$  et  $i'$ .

L'interaction électrons-ions est représentée par l'hamiltonien :

$$H_{\text{el-ion}} = \sum_k \sum_i V_{\text{el-ion}}(R_k - r_i) \quad (\text{II.8})$$

$V_{\text{el-ion}}(R_k - r_i)$  est l'énergie d'interaction entre l'électron  $k$  et l'ion  $i$ .

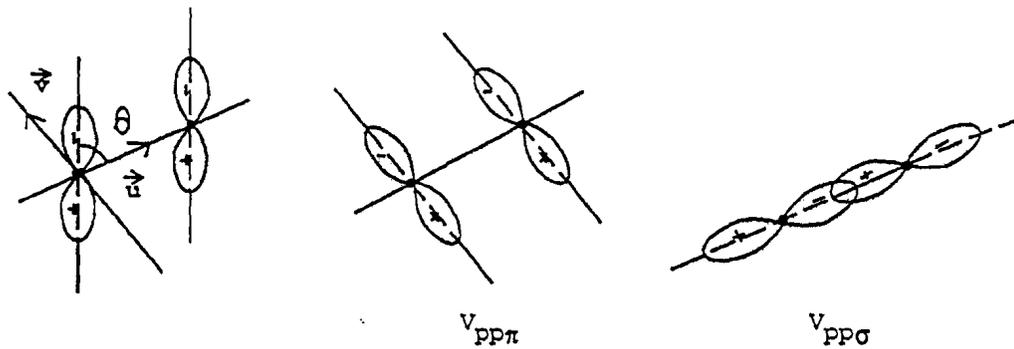
A cause de la présence du terme  $|R_k - R_k|^{-1}$  dans l'équation (II.6) qui exprime la répulsion mutuelle des électrons, cette équation n'est pas séparable en interactions individuelles. Une réponse à ce problème proposée par Hartree et Slater est d'utiliser comme point de départ l'approximation du champ moyen. Cette approximation est basée sur le modèle de particules indépendantes pour lequel chaque électron se meut dans un potentiel effectif qui représente l'attraction du noyau et l'effet moyen des interactions répulsives entre cet électron et les autres électrons, dont l'effet est d'écranter les interactions coulombiennes. L'hamiltonien correspondant des électrons dans le champ moyen est ainsi séparable en autant d'hamiltoniens que d'électrons.

#### I.2.1.2.2 Écriture des éléments de matrice de l'hamiltonien H

Sur la base des orbitales atomiques, l'opérateur hamiltonien H s'écrit

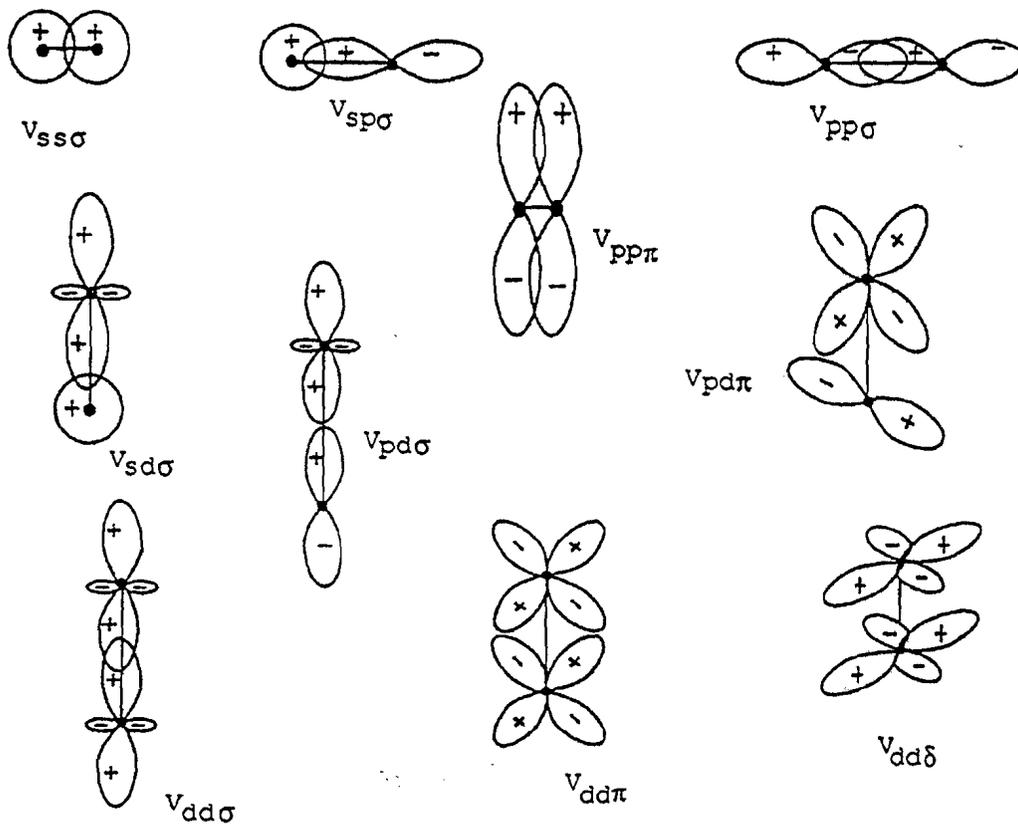
$$H = \sum_{\mu,i} \epsilon_{\mu} |\phi_{\mu}(r_i)\rangle \langle \phi_{\mu}(r_i)| + \sum_{\mu,\nu} \sum_{i,j} E_{\mu\nu}(r_i, r_j) |\phi_{\mu}(r_i)\rangle \langle \phi_{\nu}(r_j)| \quad (\text{II.9})$$

$\phi_{\mu}(r_i)$  est la fonction qui décrit la  $\mu^e$  orbitale atomique centrée sur l'atome  $i$ . Les quantités  $\epsilon_{\mu}$  sont les énergies des niveaux atomiques de l'atome  $i$  et ne dépendent pas de l'environnement de chaque atome. Les quantités  $E_{\mu\nu}(r_i, r_j)$  sont les éléments de matrice d'interaction de



**Figure II.1 :** Décomposition de l'interaction entre deux orbitales p selon Slater et Koster (1954) suivant le vecteur unitaire  $\vec{u}$  de la liaison entre les deux atomes et le vecteur unitaire  $\vec{v}$  perpendiculaire à  $\vec{u}$ . L'élément d'interaction entre les deux orbitales devient alors :

$$\langle p|H|p \rangle = a^2 V_{pp\sigma} + b^2 V_{pp\pi} = a^2 V_{pp\sigma} + (1 - a^2) V_{pp\pi} \quad \text{avec } a = \cos\theta \text{ et } b = \sin\theta.$$



**Figure II.2 :** Représentations schématiques des intégrales de recouvrement non nulles dans le cas d'une base d'orbitales s, p et d.

l'orbitale  $\mu$  de l'atome  $i$  en  $r_i$  avec l'orbitale  $\nu$  de l'atome  $j$  en  $r_j$ . Ils sont décrits de façon empirique par des fonctions mathématiques relativement simples ne dépendant que des positions atomiques relatives et de la nature de l'interaction envisagée. Slater et Koster (1954) ont montré que l'interaction entre deux orbitales d'orientation relative quelconque peut s'exprimer à l'aide des intégrales de recouvrement dénotées par les symboles  $V_{ll'm}(r)$  (figure II.1) et des cosinus directeurs du vecteur joignant les deux noyaux. Les deux premiers indices,  $l$  et  $l'$ , se réfèrent au moment cinétique des deux orbitales mises en jeu, et le troisième indice  $m$ , désigne le moment total. L'indice  $m$  est  $\sigma$  si le moment total est nul par rapport au rayon joignant les deux atomes,  $\pi$  s'il est égal à  $\pm 1$  ou encore  $\delta$  s'il est égal à  $\pm 2$  (figure II.2).

Les intégrales de recouvrement  $V_{ll'm}$  décrivent les interactions entre électrons d'atomes voisins. Nous les obtenons en multipliant les expressions  $V_{ll'm}^H$  données par Harrison (1980) par la fonction de coupure  $f_c(r)$  afin de limiter les interactions aux premiers voisins.

$$V_{ll'm}(r) = V_{ll'm}^H(r) f_c(r) \quad (\text{II.10})$$

Pour une base d'orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  nous avons

$$V_{ll'm}^H(r) = \eta_{ll'm} \frac{\hbar^2}{2mr^2} \quad (\text{II.11})$$

$$V_{lqm}^H(r) = \eta_{lqm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{2mr^{5/2}} \quad (\text{II.12})$$

$$V_{qqm}^H(r) = \eta_{qqm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{2mr^5} \quad (\text{II.13})$$

Les indices  $l$  ou  $l'$  se réfèrent à l'unique orbitale  $s$  ou aux trois orbitales  $p$ , et l'indice  $q$  aux cinq orbitales  $d$ ,  $r$  est la distance entre les noyaux où sont localisées les deux orbitales,  $r_d$  une longueur caractéristique de chaque métal,  $m$  la masse de l'électron et  $\hbar$  la constante de Planck ( $\hbar^2/m = 7,62 \text{ \AA}^{-2}$ ). La fonction de coupure choisie est :

$$f_c(r) = \frac{1}{2} \left( 1 - \tanh\left(\frac{r - r_h}{\Delta r_h}\right) \right) \quad (\text{II.14})$$

$r_h$  définit le centre de la fonction de coupure et doit être choisi entre les distances des premiers et seconds voisins.  $\Delta r_h$  définit la largeur de la zone de coupure. Elle doit être choisie assez petite pour que la fonction  $f_c(r)$  devienne négligeable lorsque  $r$  tend vers la distance qui sépare un atome de ses seconds voisins.

$$\begin{aligned}
E_{s,s} &= V_{ss\sigma} \\
E_{s,x} &= lV_{sp\sigma} \\
E_{x,x} &= l^2V_{pp\sigma} + (1-l^2)V_{pp\pi} \\
E_{x,y} &= lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi} \\
E_{x,z} &= lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi} \\
E_{s,xy} &= 3^{1/2}lmV_{sd\sigma} \\
E_{s,x^2-y^2} &= \frac{1}{2}3^{1/2}(l^2-m^2)V_{sd\sigma} \\
E_{s,3z^2-r^2} &= [n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{sd\sigma} \\
E_{x,xy} &= 3^{1/2}l^2mV_{pd\sigma} + m(1-2l^2)V_{pd\pi} \\
E_{x,yz} &= 3^{1/2}lmnV_{pd\sigma} - 2lmnV_{pd\pi} \\
E_{x,zx} &= 3^{1/2}l^2nV_{pd\sigma} + n(1-2l^2)V_{pd\pi} \\
E_{x,x^2-y^2} &= \frac{1}{2}3^{1/2}l(l^2-m^2)V_{pd\sigma} + l(1-l^2+m^2)V_{pd\pi} \\
E_{y,x^2-y^2} &= \frac{1}{2}3^{1/2}m(l^2-m^2)V_{pd\sigma} - m(1+l^2-m^2)V_{pd\pi} \\
E_{z,x^2-y^2} &= \frac{1}{2}3^{1/2}n(l^2-m^2)V_{pd\sigma} - n(l^2-m^2)V_{pd\pi} \\
E_{x,3z^2-r^2} &= l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{pd\sigma} - 3^{1/2}ln^2V_{pd\pi} \\
E_{y,3z^2-r^2} &= m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{pd\sigma} - 3^{1/2}mn^2V_{pd\pi} \\
E_{z,3z^2-r^2} &= n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{pd\sigma} + 3^{1/2}n(l^2+m^2)V_{pd\pi} \\
E_{xy,xy} &= 3/2m^2V_{dd\sigma} + (l^2+m^2-4/2m^2)V_{dd\pi} + (n^2+l^2m^2)V_{dd\delta} \\
E_{xy,yz} &= 3lm^2nV_{dd\sigma} + ln(1-4m^2)V_{dd\pi} + ln(m^2-1)V_{dd\delta} \\
E_{xy,zx} &= 3/2mnV_{dd\sigma} + mn(1-4l^2)V_{dd\pi} + mn(l^2-1)V_{dd\delta} \\
E_{xy,x^2-y^2} &= \frac{3}{2}lm(l^2-m^2)V_{dd\sigma} + 2lm(m^2-l^2)V_{dd\pi} + \frac{1}{2}lm(l^2-m^2)V_{dd\delta} \\
E_{yz,x^2-y^2} &= \frac{3}{2}mn(l^2-m^2)V_{dd\sigma} - mn[1+2(l^2-m^2)]V_{dd\pi} \\
&\quad + mn[1+\frac{1}{2}(l^2-m^2)]V_{dd\delta} \\
E_{zx,x^2-y^2} &= \frac{3}{2}nl(l^2-m^2)V_{dd\sigma} + n/[1-2(l^2-m^2)]V_{dd\pi} \\
&\quad - n/[1-\frac{1}{2}(l^2-m^2)]V_{dd\delta} \\
E_{xy,3z^2-r^2} &= 3^{1/2}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} - 3^{1/2}2lmn^2V_{dd\pi} \\
&\quad + \frac{1}{2}3^{1/2}lm(1+n^2)V_{dd\delta} \\
E_{yz,3z^2-r^2} &= 3^{1/2}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} + 3^{1/2}mn(l^2+m^2-n^2)V_{dd\pi} \\
&\quad - \frac{1}{2}3^{1/2}mn(l^2+m^2)V_{dd\delta} \\
E_{zx,3z^2-r^2} &= 3^{1/2}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} + 3^{1/2}ln(l^2+m^2-n^2)V_{dd\pi} \\
&\quad - \frac{1}{2}3^{1/2}ln(l^2+m^2)V_{dd\delta} \\
E_{x^2-y^2,x^2-y^2} &= \frac{3}{2}(l^2-m^2)^2V_{dd\sigma} + [l^2+m^2 - (l^2-m^2)^2]V_{dd\pi} \\
&\quad + [n^2 + \frac{1}{2}(l^2-m^2)^2]V_{dd\delta} \\
E_{x^2-y^2,3z^2-r^2} &= \frac{1}{2}3^{1/2}(l^2-m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} + 3^{1/2}n^2(m^2-l^2)V_{dd\pi} \\
&\quad + \frac{1}{2}3^{1/2}(1+n^2)(l^2-m^2)V_{dd\delta} \\
E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} &= [n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]^2V_{dd\sigma} + 3n^2(l^2+m^2)V_{dd\pi} + \frac{3}{2}(l^2+m^2)^2V_{dd\delta}
\end{aligned}$$

**Tableau II.1** : Eléments de matrice d'interaction en fonction des cosinus directeurs  $l$ ,  $m$  et  $n$  pour une base d'orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  [Slater et Koster (1954)]. Les autres éléments de matrice s'obtiennent par permutation des indices [Harrison (1980)].

Dix interactions sont non nulles dans un modèle de liaisons fortes où la base est constituée d'orbitales s, p et d (figure II.2). Nous reportons dans le tableau II.1 l'extrait de la table de Slater et Koster (1954) des intégrales de recouvrement pour une base constituée des orbitales s, p et d.

### II.2.1.3 Calcul de la matrice densité

Dans la base  $|\Psi_k\rangle$ ,  $k=1, \dots$ , des vecteurs propres de l'hamiltonien H, l'énergie électronique du système est donnée par

$$E_{\text{elect}} = \text{tr}(\rho H) = \sum_k \langle \Psi_k | \rho H | \Psi_k \rangle \quad (\text{II.15})$$

En tenant compte de la relation de fermeture dans l'équation (II.15), nous obtenons dans cette base :

$$E_{\text{elect}} = \sum_k \sum_{k'} \langle \Psi_k | \rho | \Psi_{k'} \rangle \langle \Psi_{k'} | H | \Psi_k \rangle \quad (\text{II.16})$$

avec  $\rho_k = \langle \Psi_k | \rho | \Psi_k \rangle = \frac{2}{1 + \exp(\frac{E_k - \mu}{k_B T})}$

$E_k$  valeur propre de l'hamiltonien H associée au vecteur propre  $|\Psi_k\rangle$ .

Pour un atome isolé, les orbitales atomiques forment une base orthonormée. Dans le solide cela n'est plus vrai compte tenu du recouvrement des orbitales de deux atomes et la base minimale constituée des orbitales atomiques que nous utilisons ne peut plus être considérée comme une base complète. Comme l'ont justifié des travaux de même nature [Sutton et al. (1988), Williams et al. (1982)], nous faisons l'approximation selon laquelle les orbitales atomiques forment une base complète dans le solide.

Sur cette base nous avons:

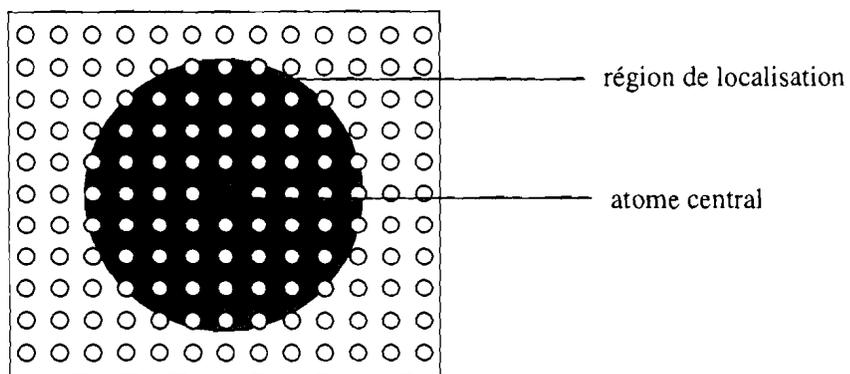
$$H_{i,j,\alpha,\beta} = \langle \phi_\alpha(r_i) | H | \phi_\beta(r_j) \rangle \quad (\text{II.17})$$

$$\rho_{i,j,\alpha,\beta} = \sum_k \sum_{k'} \langle \phi_\beta(r_j) | \Psi_{k'} \rangle \langle \Psi_k | \rho | \Psi_{k'} \rangle \langle \Psi_k | \phi_\alpha(r_i) \rangle \quad (\text{II.18})$$

L'opérateur matrice densité  $\rho$  étant :

$$\rho = \sum_k \sum_{k'} |\Psi_k\rangle \langle \Psi_{k'} | \rho | \Psi_{k'} \rangle \langle \Psi_k | \quad (\text{II.19})$$

L'énergie électronique totale s'écrit :



**Figure II.3:** Région de localisation autour d'un atome central.

Les éléments de la matrice densité entre l'atome central  $i$  et un atome  $j$  situé à l'extérieur de la région de localisation de l'atome  $i$  sont nuls:  $\rho_{ij}(r_{ij})=0$  si  $r_{ij}>r_L$

$$E_{\text{elect}} = \text{tr}(\rho H) = \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} \rho_{i,j,\alpha,\beta} H_{i,j,\alpha,\beta} \quad (\text{II.20})$$

Elle est la somme des termes diagonaux du produit  $\rho H$  :

$$E_{\text{elect}} = \sum_{i,\alpha} E_{i,\alpha} \quad (\text{II.21})$$

$$E_{i,\alpha} = \sum_{j,\beta} (\rho_{i,j,\alpha,\beta} H_{i,j,\alpha,\beta}) \quad (\text{II.22})$$

Elle est aussi la somme des énergies dites "atomiques":

$$E_i = \sum_{\alpha} E_{i,\alpha} \quad (\text{II.23})$$

Pour simplifier, nous nommons cette quantité "énergie de l'atome i", mais il faut prendre garde au fait que seule la somme :

$$E_{\text{elect}} = \sum_i E_i \quad (\text{II.24})$$

a un sens, et qu'en particulier il ne suffit pas de dériver  $E_i$  pour avoir la force s'exerçant sur l'atome i.

Les éléments de la matrice densité correspondent à la densité d'électrons mis en jeu dans la liaison entre l'orbitale atomique  $\phi_{\alpha}(r_i)$  centrée sur l'atome i en  $r_i$  et l'orbitale atomique  $\phi_{\beta}(r_j)$  centrée sur l'atome j en  $r_j$ . Lorsque la distance séparant les noyaux des deux atomes est grande, il n'y a pratiquement pas d'interaction entre eux, ce qui correspond à une densité d'électrons mis en jeu négligeable. Les éléments de la matrice densité décroissent donc lorsque les atomes i et j s'éloignent l'un de l'autre et une grande part de l'information nécessaire au calcul des éléments de la matrice densité autour d'un atome central se trouve dans le voisinage immédiat de celui-ci. Cela nous a conduit à effectuer un calcul local de la matrice densité en réduisant par la même occasion le temps de calcul.

#### II.2.1.4 Calcul local de la matrice densité

Nous nous sommes inspiré d'une méthode proposée par Li, Numes et Vanderbilt (1993) en supposant que la matrice densité a une extension spatiale finie. Pour un atome central, nous définissons une région de localisation dans laquelle seuls les atomes contenus dans cette zone sont pris en compte dans le calcul local de la matrice densité (figure II.3). Nous supposons que les éléments de la matrice densité entre l'atome central et un atome extérieur à cette région sont nuls. Le rayon de cette zone est appelé le rayon de localisation  $r_L$ .

Afin de simplifier la diagonalisation de la matrice densité, nous avons retenu la méthode de récursion de Lanczos-Haydock [Haydock (1980)] qui consiste à construire à partir de la base des orbitales atomiques une nouvelle base orthogonale dans laquelle l'hamiltonien  $H$  est réduit à un hamiltonien local et tridiagonal. Il est alors diagonalisé et les éléments de la matrice densité locale sont déduits par deux transformations successives : une première pour un retour à la base locale et une deuxième à la base des orbitales atomiques. Ces méthodes (matrice densité locale et récursion) appelées aussi  $O(N)$  sont en plein développement actuellement et remplacent progressivement les méthodes traditionnelles de diagonalisation de la matrice densité ou méthodes  $O(N^3)$ .

#### II.2.1.5 Base minimale d'orbitales atomiques

La base minimale que nous utiliserons sera constituée des orbitales des électrons de valence de l'atome libre dans son état fondamental, électrons qui interviennent dans la liaison et qui participent à une hybridation dans le solide.

#### II.2.1.6 Méthode de récursion

La méthode de récursion permet de relier la densité locale d'états du système à sa fonction de Green  $G(E + i\eta)$ . La densité locale  $n_i(E)$  est donnée par

$$n_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\lim_{\eta \rightarrow 0} \text{trace}(G(E + i\eta))) \quad (\text{II.25})$$

Les éléments de matrice de la fonction de Green sont :

$$G_{i,j,\alpha,\beta}(E + i\eta) = \langle i, \alpha \left| \frac{1}{E - H} \right| j, \beta \rangle \quad (\text{II.26})$$

L'opération de récursion utilise la méthode de Lanczos (1950) pour écrire un opérateur sous forme tridiagonale grâce à une relation de récurrence à deux termes en construisant un ensemble fini d'états orthonormés  $|u_n\rangle$  ( $n = 0, 1, 2 \dots$ ) à partir d'un état initial  $|u_0\rangle$

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = H|u_n\rangle - a_n|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle \quad (\text{II.27})$$

$a_n$ ,  $b_n$  sont les coefficients obtenus par orthogonalisation et par normalisation des vecteurs  $|u_n\rangle$  et  $|u_{n-1}\rangle$  et en supposant que  $\langle u_{n-1} | u_n \rangle = 0$ ,  $b_{-1} = 0$  et  $b_0 = 1$ . Cela nous conduit aux relations suivantes :

$$a_n = \frac{\langle u_n | H | u_n \rangle}{\langle u_n | u_n \rangle}, \quad b_{n+1} = \frac{\langle u_{n+1} | H | u_n \rangle}{\langle u_{n+1} | u_{n+1} \rangle} \quad (II.28)$$

Ce processus est arrêté pour une valeur maximale de  $n$  référencée par  $L$  qu'on appelle niveau ou ordre de la récursion. La matrice tridiagonale obtenue est de dimension  $L$  et ses valeurs propres ne peuvent être rigoureusement égales à celles de l'hamiltonien réel que si l'ordre de récursion  $L$  est très grand. Dans la nouvelle base, l'hamiltonien devient :

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & b_{n-1} & a_{n-1} & b_n \\ 0 & \dots & 0 & 0 & b_n & a_n \end{bmatrix}$$

Le principe qui vient d'être exposé aboutit à l'algorithme suivant : nous cherchons à calculer l'élément de la matrice densité relatif à l'orbitale  $\alpha$  de l'atome  $i$ . Partant de l'état initial  $|u_0\rangle = |i, \alpha\rangle$  caractérisant l'orbitale  $\alpha$  de l'atome  $i$ , la construction des états  $|u_n\rangle$  et des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  se déroule de la manière suivante [Riedinger et al. (1989), Haydock (1980)]:

1. *Initialisation*: à partir du niveau  $n = 0$  de la récursion, on initialise les trois vecteurs  $|u_{n-1}\rangle = 0$ ,  $|u_n\rangle = 0$ , et  $|u_{n+1}\rangle = |u_0\rangle$ ;  $b_{n-1} = 0$  et  $b_n = 1$ .
2. *Incrémement du niveau  $n$  de la récursion, permutation des indices*  
 $n-1 \leftarrow n \leftarrow n+1$
3. *Normalisation du vecteur  $|u_n\rangle$*  :  $|u_n\rangle = \frac{|u_n\rangle}{b_n}$
4. *Calcul du vecteur  $|u_{n+1}\rangle$  par application de l'hamiltonien  $H$  au vecteur  $|u_n\rangle$*  :  
 $|u_{n+1}\rangle = H|u_n\rangle$
5. *Calcul du coefficient  $a_n$  par produit des deux vecteurs  $|u_n\rangle$  et  $|u_{n+1}\rangle$*  :  
 $a_n = \langle u_n | u_{n+1} \rangle = \langle u_{n+1} | H | u_n \rangle$
6. *Orthogonalisation du vecteur  $|u_{n+1}\rangle$*  :  $|u_{n+1}\rangle = |u_{n+1}\rangle - a_n |u_n\rangle - b_n |u_{n-1}\rangle$
7. *Calcul du coefficient  $b_{n+1}$  par normalisation du vecteur  $|u_{n+1}\rangle$*  :  $b_{n+1}^2 = \langle u_{n+1} | u_{n+1} \rangle$
8. *Retour à l'étape 2 si le niveau maximal de la récursion n'est pas atteint*

L'exactitude numérique des résultats dépend du rayon de localisation  $r_L$  et de l'ordre  $L$  de la récursion. Une température électronique est introduite pour amortir les oscillations de Friedel qui sont de longue portée, condition nécessaire à la convergence des quantités qui dépendent de la matrice densité. Cette température est choisie suffisamment haute pour garantir une convergence rapide des contributions des électrons à la charge, à l'énergie et aux forces d'interaction [Girschick et al. (1998a), Lebouvier (1996)]. Récemment, Girshick et al. (1998a) ont montré qu'une valeur de  $k_B T = 0,3$  eV était suffisante pour obtenir un accord entre la force calculée analytiquement en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman et la force calculée numériquement par différenciation de l'énergie électronique. Dans le présent travail, nous avons fixé la valeur de la température  $T$  à 3000 K, ce qui correspond à une valeur de  $k_B T = 0,285$  eV.

Les options choisies pour mener ce travail ont été déterminées par le souci de reproduire le rapport  $c/a$  des métaux hexagonaux à rapport  $c/a$  élevé. Les valeurs des paramètres  $r_L$  et  $L$  seront déterminées au chapitre suivant.

## II.2.2 Terme empirique d'énergie répulsive

Dans le modèle des liaisons fortes ainsi décrit, la stabilisation du cristal résulte de la compétition entre l'énergie électronique attractive et l'énergie répulsive. Cette dernière est une fonction analytique simple pouvant être un polynôme ou une exponentielle. Les différents termes qui la constituent peuvent être à deux corps tels les modèles développés par Mercer pour le carbure de silicium (1996), Wang et al. (1989), Goodwin et al. (1989) pour le silicium, Nastar et Willaime (1995), Legrand (1984b), Ducastelle (1970) pour les métaux nobles et de transition ou à plusieurs corps tels ceux développés par Mercer et Chou (1993) pour le silicium et le germanium.

Les formes exponentielles du terme répulsif généralement à deux paramètres (le premier pour la condition d'équilibre et le second pour normaliser le module de compression : facteur d'échelle) sont incapables de rendre compte de la valeur expérimentale du rapport  $c/a$  des métaux hexagonaux [Legrand (1984a)]. Les tests effectués avec cette forme conduisent au volume atomique d'équilibre, mais il nous a été impossible de reproduire le rapport  $c/a$  expérimental. Nous avons alors considéré la forme polynomiale pour obtenir le volume atomique et le rapport  $c/a$  de chaque métal.

Quatre propriétés d'équilibre à savoir, le volume atomique ( $a$  et  $c$ ), le module de compression, l'anharmonicité et l'énergie de formation de la lacune du métal ont été retenues dans l'ajustement des paramètres du polynôme. En cherchant à calculer l'excès d'énergie des défauts, l'énergie du cristal parfait sera systématiquement soustraite et l'origine des énergies n'a pas d'importance. C'est pourquoi nous ne tenons pas compte de l'ajustement de l'énergie de cohésion du cristal parfait. Il suffirait donc d'un polynôme de degré trois pour relier ses coefficients aux quatre propriétés. Cependant, comme nous le verrons par la suite, il est nécessaire dans certains cas de choisir un polynôme de degré quatre. Ainsi, de manière générale, le terme répulsif est donné par le produit de deux termes :

$$E_{\text{rep}}(r) = E(r) f_c(r) \quad (\text{II.29})$$

$E(r)$  est un polynôme de degré quatre en  $(\frac{r}{r_a} - 1)$ ,

$$E(r) = A_0 + A_1(\frac{r}{r_a} - 1) + A_2(\frac{r}{r_a} - 1)^2 + A_3(\frac{r}{r_a} - 1)^3 + A_4(\frac{r}{r_a} - 1)^4 \quad (\text{II.30})$$

$r_a$  est une distance proche de celle qui sépare un atome de ses premiers voisins et  $f_c(r)$  est une fonction de coupure définie comme dans le cas des intégrales de recouvrement [équation (II.14)]

$$f_c(r) = \frac{1}{2} (1 - \tanh(\frac{r - r_r}{\Delta r_r})) \quad (\text{II.31})$$

$r_r$  et  $\Delta r_r$  sont définies comme  $r_h$  et  $\Delta r_h$  dans le terme d'énergie électronique (§II.2.1.2.2).

Tout comme les éléments de matrice d'interaction de l'hamiltonien électronique sont ajustés sur la structure de bande du cristal parfait, le terme répulsif est optimisé en cherchant à décrire les quatre propriétés mentionnées précédemment. Le paramètre  $A_0$  est ajusté par rapport à l'énergie de la lacune,  $A_1$  aux paramètres du réseau ( $a$  et  $c/a$ ),  $A_2$  au coefficient de compression,  $A_3$  à la constante de Grüneisen ou d'anharmonicité et  $A_4$  est un terme correctif stabilisant la structure pour la bonne valeur de  $c/a$ .

### II.3 Méthodes de minimisation de l'énergie totale

La relaxation consiste à déterminer la configuration géométrique qui minimise l'énergie d'un système de  $N$  atomes. Deux familles de méthodes sont utilisées principalement : les méthodes statiques et les méthodes dynamiques.

### **II.3.1 Méthodes statiques**

Dans les méthodes statiques, l'énergie est minimisée par la technique des gradients conjugués [Fletcher et Reeves (1964)]. A chaque pas de la procédure de relaxation, l'énergie des  $N$  atomes du système et les forces atomiques sont calculées à l'aide du potentiel d'interaction pour les positions atomiques correspondantes. Le critère d'arrêt de l'algorithme est basé sur une valeur seuil de l'énergie ou de déplacement atomique ou encore des forces exercées sur tous les atomes. Si ce critère n'est pas rempli, chaque atome est déplacé de nouveau.

### **II.3.2 Méthodes dynamiques**

Les méthodes dynamiques reviennent à intégrer les équations du mouvement. A chaque pas de la procédure de relaxation, l'énergie des  $N$  atomes du système est calculée à l'aide du potentiel d'interaction pour les positions atomiques correspondantes puis les forces atomiques sont calculées. La vitesse et la position de l'atome sont déduites en intégrant les équations de Newton au moyen de l'algorithme de Verlet (1967). La structure qui minimise l'énergie potentielle à température nulle est obtenue par une procédure de trempe, c'est à dire que la vitesse de l'atome est annulée quand son produit scalaire par la force devient négatif. A chaque pas de la relaxation, on peut calculer la température correspondant à l'énergie cinétique du système et l'équilibre est considéré comme atteint lorsque la température devient inférieure à  $10^{-6}$  K [Lebouvier (1996), Ralantoson (1994)] ou lorsque la variation d'énergie totale par atome est inférieure à  $10^{-3}$  meV entre deux pas successifs de la procédure de relaxation [Khan et Broughton (1989)].

Le point crucial dont dépend la qualité de la procédure de relaxation est le calcul des forces atomiques.

## **II.4 Calcul des forces atomiques**

La détermination des forces atomiques ne pose pas de difficultés dans le cas des potentiels de paire ou à plusieurs corps. La force à laquelle est soumis un atome peut être calculée par le principe des déplacements virtuels. Si l'atome  $i$  du système subit un

déplacement infinitésimal  $\delta \vec{r}_i$ , la variation de sa contribution à l'énergie totale au voisinage de l'état d'équilibre est

$$\delta E = \vec{\nabla} E \cdot \delta \vec{r}_i \quad (\text{II.32})$$

la force totale à laquelle est soumis l'atome  $i$  s'exprime par

$$\vec{f}_i = - \vec{\nabla} E \quad (\text{II.33})$$

Dans la méthode des liaisons fortes, la force qui s'exerce sur un atome est la somme de deux termes. Le calcul de la force répulsive ne pose pas de problème car l'énergie répulsive étant un terme de paire, son gradient se calcule sans difficulté. La force attractive d'origine électronique calculée comme la dérivée de l'énergie électronique est délicate du fait qu'elle n'a pas de forme analytique. L'utilisation du théorème de Hellmann-Feynman simplifie énormément les procédures car un seul calcul de la matrice densité nous permet d'obtenir la force électronique, contrairement à un calcul de gradient numérique où deux calculs de la matrice densité sont nécessaires. Cependant, nous avons trouvé que les conditions d'application du théorème de Hellmann-Feynman ne sont plus vérifiées dans notre cas, et ce pour deux raisons :

- *Approximation selon laquelle la base minimale des orbitales forme une base orthonormée.*
- *Calcul local de la matrice densité dans une zone de dimension très réduite.*

La première approximation est acceptable et couramment utilisée [Girshick et al. (1998a), Sutton et al. (1988)], alors que la seconde rend la matrice densité non stationnaire. Nous avons donc été contraint de déterminer la force totale de manière numérique, en calculant les variations d'énergie totale induites par des petits déplacements de chaque atome de l'ordre de  $0,002a$ .

## II.5 Procédure de relaxation complète

La recherche de la configuration géométrique qui minimise l'énergie du système constitué de  $N$  atomes contenus dans une boîte parallélépipédique se fait en un certain nombre d'itérations et cela en deux étapes par une méthode de relaxation statique à pas constant. A chaque pas de la procédure de relaxation, dans une première étape, nous minimisons l'énergie

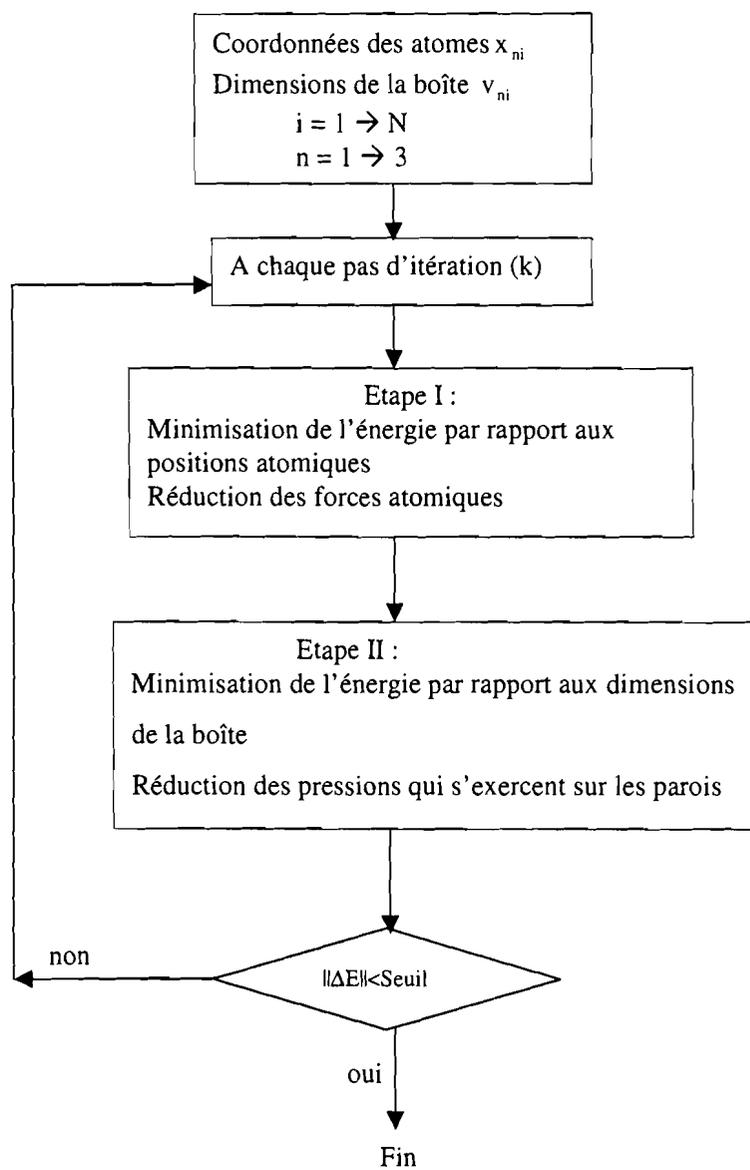


Figure II.4 : Procédure de relaxation complète.

du système par rapport aux positions atomiques et dans une seconde étape, nous la minimisons par rapport aux dimensions de la boîte (figure II.4).

Deux simplifications ont été utilisées dans la première étape pour réduire un temps de calcul qui se révélait a priori prohibitif :

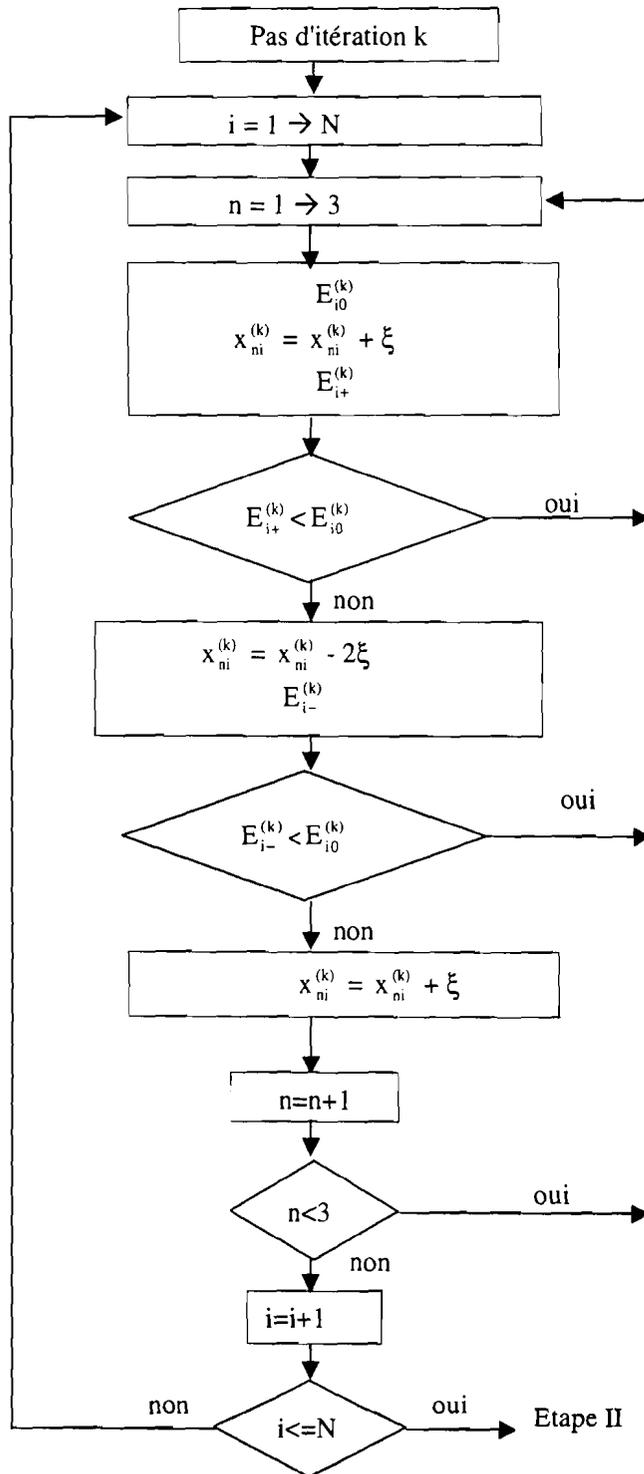
a) La force atomique étant estimée de manière numérique, nous ne procédons pas aux deux transformations successives pour retourner à la base naturelle des orbitales atomiques puisque le calcul de tous les éléments de la matrice densité locale n'est plus nécessaire. L'énergie  $E_{\text{elect}} = \text{tr}(\rho H)$  est calculée dans la base de récursion. On remarque que seuls les deux premiers coefficients de l'hamiltonien  $H$  et des éléments de la matrice densité  $\rho$  interviennent dans le calcul. En effet, l'état initial pour le calcul de l'hamiltonien tridiagonal relatif à l'orbitale  $\alpha$  de l'atome  $i$  est défini par cette orbitale. L'élément de matrice  $\langle i, \alpha | \rho H | i, \alpha \rangle$  est donc donné par le produit de la première ligne de  $H$  dans la base locale et la première colonne de  $\rho$  dans la même base. Soit,  $\langle i, \alpha | \rho H | i, \alpha \rangle = a_0 \rho_{11} + b_1 \rho_{21}$ . Il est à noter que cette procédure ne simplifie toutefois pas le calcul de  $\rho$ .

b) La deuxième simplification a été introduite en ne calculant pas l'énergie totale pour chaque déplacement atomique à chaque pas. Compte tenu du fait que l'atome déplacé interagit avec un nombre limité d'atomes, il suffit en effet de calculer uniquement les variations de l'énergie de l'atome déplacé et de celles des atomes voisins. Ainsi, nous avons utilisé la simplification suivante :

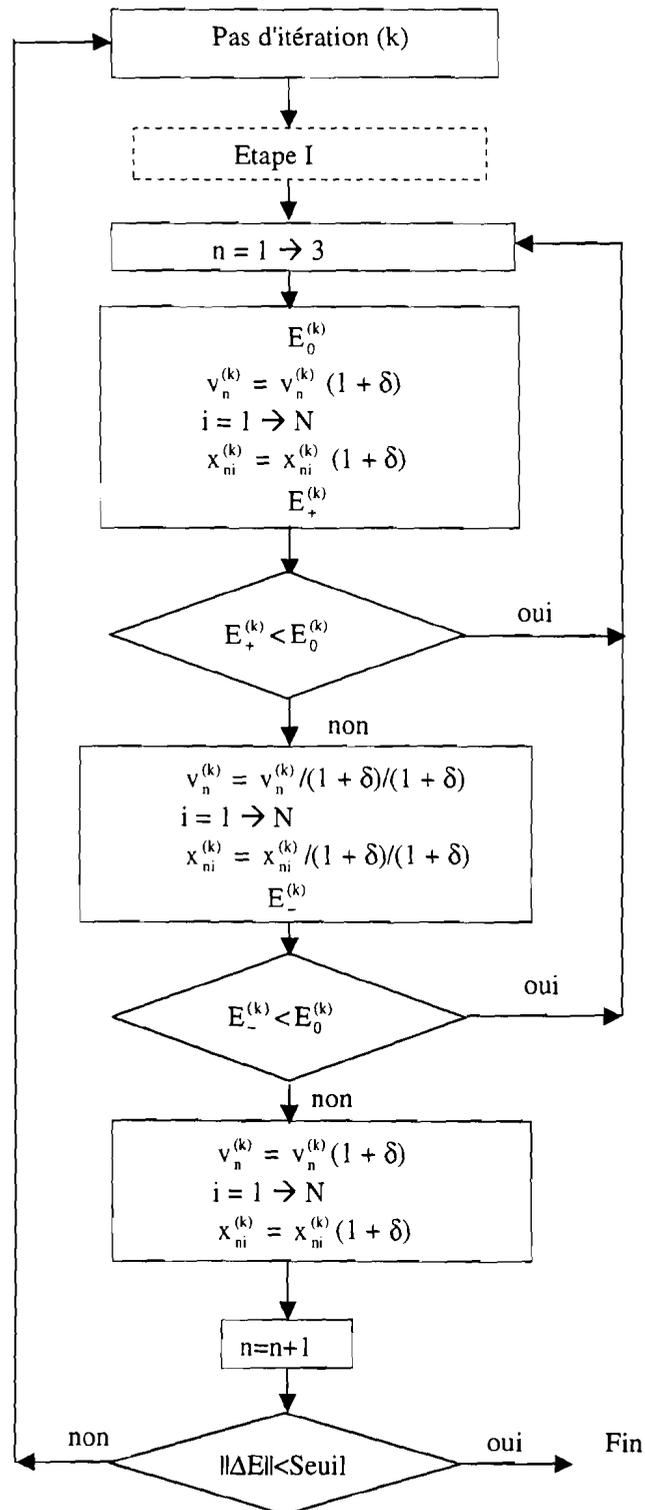
$$\Delta E_i^{\text{totale}} = \sum_{j=1}^N \delta E_j = \delta E_i + \sum_{j(r_{ij} < r_c)} \delta E_j \quad (\text{II.34})$$

Pour minimiser cette quantité par rapport aux coordonnées, l'atome considéré est déplacé suivant la direction  $x$  dans le sens favorable. Cette procédure est répétée pour les deux autres directions  $y$  et  $z$  pour tous les atomes de la boîte (figure II.5). Cette première étape aboutit à une réduction des forces qui s'exercent sur les atomes.

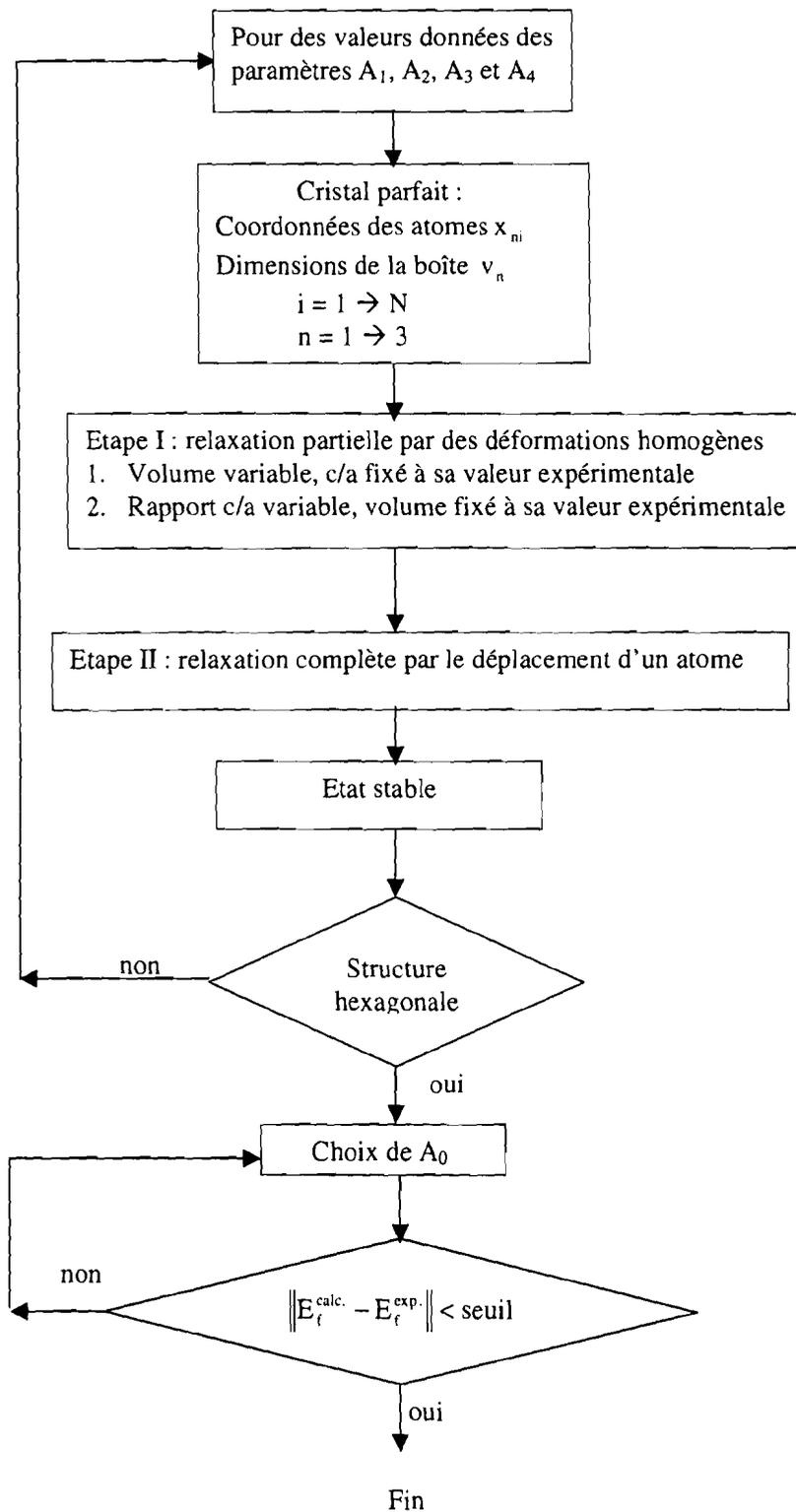
Dans la deuxième étape, les pressions qui s'exercent sur les parois de la boîte vont être elles aussi réduites. Pour ce faire, la boîte est dilatée ou contractée suivant la direction  $x$  si cela diminue son énergie, ces nouvelles positions atomiques définissent le système au pas suivant. Le processus est répété pour les deux autres directions  $y$  et  $z$  (figure II.6).



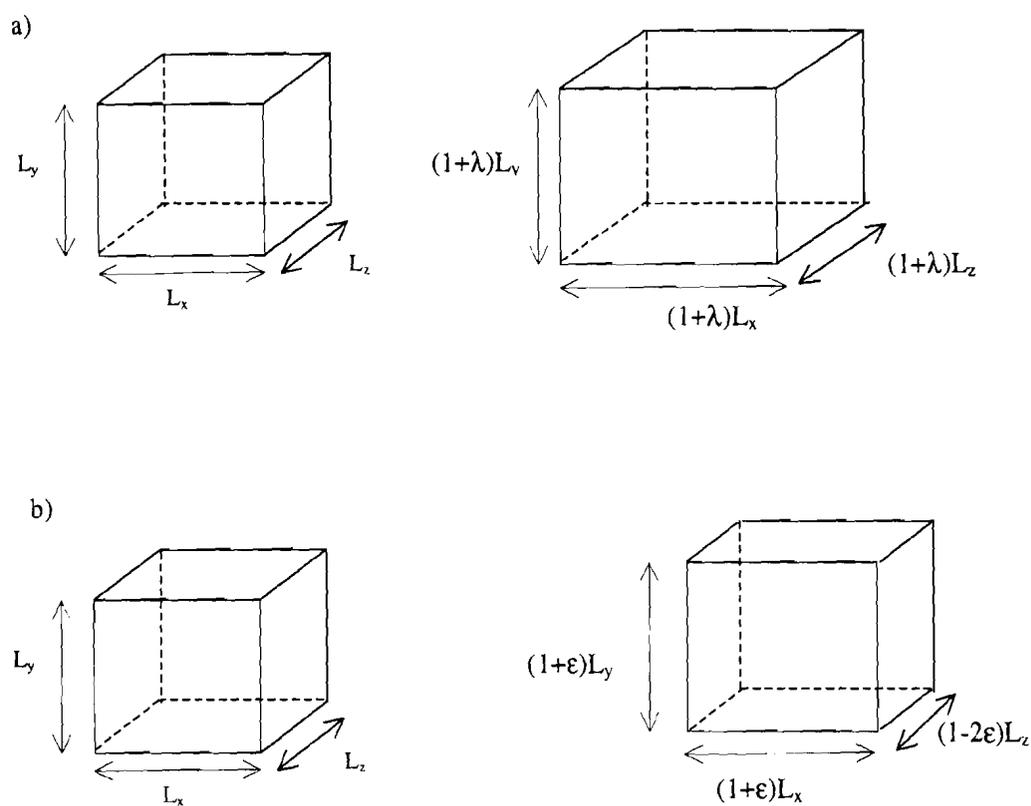
**Figure II.5** : Processus de recherche de l'énergie minimale de chaque atome par des déplacements successifs constants ( $\xi/a=0,002$ )



**Figure II.6** : Processus de minimisation de l'énergie par dilatation ou contraction de la boîte ( $\delta=0,002$ ).



**Figure II.7 :** Procédure d'ajustement des paramètres du terme répulsif.



**Figure II.8 :** Les deux déformations homogènes qui permettent l'ajustement des constantes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  par minimisation de l'énergie totale :

a) transformation isotrope à rapport paramétrique  $c/a$  constant et à volume variable.

b) transformation anisotrope à volume constant et à rapport  $c/a$  variable.

La relaxation est considérée comme atteinte lorsque la variation d'énergie entre deux pas successifs est inférieure à un seuil fixé, de l'ordre de  $10^{-3}$  meV par atome.

## II.6 Ajustement des paramètres du terme répulsif

Nous rappelons que le terme répulsif est donné par le produit de deux termes [équations (II.29), (II.30) et (II.31)]. Le premier terme contient cinq paramètres  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  ajustables et un paramètre  $r_a$  à fixer, le second terme, deux paramètres  $r_r$  et  $\Delta r_r$  de centrage et de largeur à fixer.

Afin de réduire le temps de calcul, deux étapes indépendantes permettent l'ajustement des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  (figure II.7). Ils sont déterminés dans une première phase de relaxation partielle (minimisation de l'énergie par des déformations homogènes) et dans une deuxième phase où nous appliquons la procédure de relaxation complète pour vérifier que ces paramètres assurent la stabilité de la structure hexagonale. Enfin, la constante  $A_0$  est déterminée en cherchant à reproduire l'énergie de formation de la lacune.

### II.6.1 Relaxation partielle

Pour des valeurs données des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ , nous appliquons à notre boîte de cristal parfait de volume  $V$  contenant les  $N$  atomes trois facteurs (par rapport aux trois axes) qui contractent ou dilatent toutes les longueurs de liaison suivant des déformations homogènes. Du fait de la symétrie de la structure, ces déformations sur les coordonnées atomiques peuvent être décrites par deux transformations seulement (figure II.8).

a) La première transformation est une déformation triaxiale à volume variable. Elle correspond à une dilatation relative  $\lambda$  suivant les trois axes de telle sorte que le rapport  $c/a$  reste constant. Les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  de chaque atome deviennent :

$$\begin{cases} x' = (1 + \lambda)x \\ y' = (1 + \lambda)y \\ z' = (1 + \lambda)z \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

b) La deuxième transformation est également une déformation triaxiale, mais à rapport  $c/a$  variable et à volume constant. Elle correspond à une dilatation relative  $\epsilon$  dans le

plan de base et à une contraction relative  $2\varepsilon$  de l'axe  $c$ . Les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  de chaque atome deviennent alors :

$$\begin{cases} x' = (1 + \varepsilon)^{-1} x \\ y' = (1 + \varepsilon)^{-1} y \\ z' = (1 + \varepsilon)^{-2} z \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Le meilleur ajustement des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  est celui qui correspond aux valeurs expérimentales des grandeurs retenues (§II.2.2). Une fois ces paramètres fixés, nous passons à la relaxation complète.

### II.6.2 Relaxation complète

La procédure précédente ne garantit pas la stabilité de la structure vis-à-vis des positions atomiques. Il est apparu, dans certains cas, que l'état trouvé était un état instable ou métastable. Il faut donc procéder à une relaxation complète (§II.5).

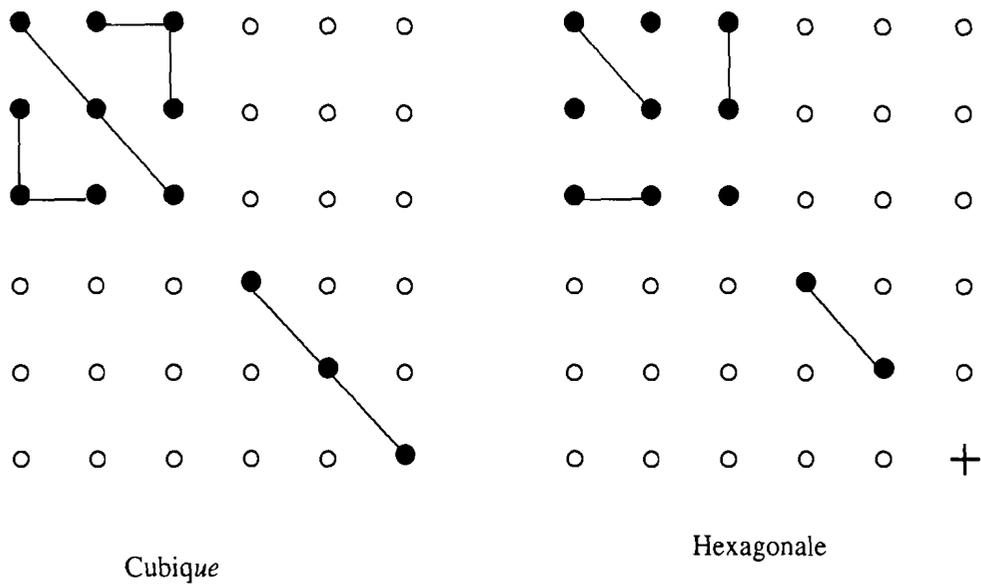
Comme il a été déjà signalé, les paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont étroitement liés à certaines propriétés d'équilibre du métal et par conséquent, à ce stade, sont proches de leurs valeurs définitives. Par contre, le paramètre  $A_4$  influant très peu sur l'énergie totale peut être ajusté pour obtenir l'état stable. Notons que cet ajustement nécessite une légère modification des paramètres précédents  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ .

### II.6.3 Détermination de $A_0$

Une fois les quatre paramètres déterminés, le paramètre  $A_0$  est ajusté par rapport à l'énergie de formation de la lacune. Cette énergie est déterminée en calculant l'excès d'énergie induit par la présence d'une lacune. L'avantage de la méthode des liaisons fortes par rapport aux calculs *ab initio* est que nous pouvons effectuer des calculs dans une boîte contenant suffisamment d'atomes afin de réduire les interactions lacune-lacune liées aux conditions périodiques. L'énergie de formation de la lacune est donnée par :

$$E_f = E_{lc} - (N-1)E_0 \quad (\text{II.37})$$

$E_{lc}$  est l'énergie d'une boîte de  $(N-1)$  atomes relaxée (atomes et dimensions de la boîte) contenant la lacune et  $E_0$  est l'énergie par atome du cristal parfait.



**Figure II.9 :** Tenseur des constantes élastiques. Le rond plein (•) symbolise une constante non nulle, le vide (◦) une constante nulle, le plus (+) une constante qui est fonction d'autres constantes et le trait relie des constantes identiques.

Avant d'appliquer les paramètres ainsi définis aux calculs d'énergie des défauts plans, nous vérifions qu'ils donnent les bonnes constantes élastiques et qu'ils ne favorisent pas d'autres structures compactes ou polytypes.

## II.7 Calcul des constantes élastiques

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant selon la loi de Hooke, les contraintes aux déformations. Le calcul des propriétés élastiques est un des moyens permettant de vérifier la validité du potentiel. Pour les matériaux cubiques, il y a seulement trois constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  alors que pour les métaux hexagonaux, cinq constantes élastiques sont indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  (figure II.9). Une étude théorique de l'élasticité des matériaux hexagonaux est alors plus compliquée que celles des matériaux cubiques.

La méthode utilisée consiste à calculer l'énergie pour différentes déformations de la structure hexagonale. Les constantes élastiques s'obtiennent à partir des dérivées secondes de l'énergie  $E(V, \alpha)$  d'un système de volume  $V$  par rapport à de petites déformations  $\alpha$  au voisinage de  $\alpha=0$  [Naimon et al. (1971)].

La déformation est obtenue en multipliant tout vecteur du système non déformé  $\vec{r}(x, y, z)$  par la matrice de la transformation  $e$  :

$$e = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & 1 + \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & 1 + \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II.38})$$

Les composantes du vecteur  $\vec{r}(x, y, z)$  deviennent  $\vec{r}'(x', y', z')$  telles que :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & 1 + \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & 1 + \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{II.39})$$

Le développement de Taylor de l'énergie totale limitée aux constantes élastiques du second ordre est :

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 \frac{1}{2} \sum_{a,b,c,d} C_{abcd} \alpha_{ab} \alpha_{cd} \quad (\text{II.40})$$

où les lettres a, b, c et d se réfèrent aux composantes cartésiennes,  $V_0$  est le volume du système non déformé,  $E(V_0, 0)$  son énergie et  $C_{abcd}$  une constante élastique. L'état de référence est celui où les contraintes et les déformations sont nulles.

Le tenseur de l'équation (II.38) est symétrique et contient six paramètres différents. On réduit le nombre des indices en passant à la notation de Voigt qui remplace xx par 1, yy par 2, zz par 3, xy (ou yx) par 6, xz (ou zx) par 5 et yz (ou zy) par 4. La constante élastique à quatre indices devient alors dans cette notation à deux indices  $C_{ij}$  avec  $ij = 1, 2, 3, 4, 5$  et 6.

Pour tenir compte du double comptage dans l'équation (II.40) par rapport à la notation de Voigt, on introduit un facteur  $\xi_i$  qui prend la valeur 1 si l'indice de Voigt est égal à 1, 2 ou 3 et la valeur 2 si l'indice de Voigt est égal à 4, 5 ou 6. L'expression (II.40) devient alors

$$E(V_0, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \alpha_i \xi_i \alpha_j \xi_j \quad (\text{II.41})$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, il y a cinq constantes élastiques indépendantes et cinq déformations homogènes différentes sont alors nécessaires à leur calcul.

1. La première déformation correspond à une dilatation dans le plan de base en gardant l'axe z constant. Cette déformation est représentée par la matrice  $e_1$ :

$$e_1 = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.42})$$

2. La deuxième déformation à volume constant correspond à une dilatation suivant l'axe x et à une contraction suivant l'axe y d'une même quantité. L'axe z est maintenu fixe. La matrice  $e_2$  est :

$$e_2 = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.43})$$

3. La troisième déformation est une dilatation suivant l'axe z et est donnée par la matrice  $e_3$  :

$$e_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II.44})$$

4. La quatrième déformation est celle qui a le même effet sur les trois axes et maintient le rapport c/a inchangé. Sa matrice  $e_4$  est :

---

---

$$C_{11} + C_{12} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_1^2} \right)_{\epsilon_i=0}$$

$$C_{11} - C_{12} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_2^2} \right)_{\epsilon_i=0}$$

$$C_{33} = \frac{2}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_3^2} \right)_{\epsilon_i=0}$$

$$2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33} = \frac{2}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_4^2} \right)_{\epsilon_i=0}$$

$$C_{44} = \frac{1}{2V_0} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_5^2} \right)_{\epsilon_i=0}$$

---

---

**Tableau II.2 :** Relations entre les constantes et les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déformations.

$$e_4 = \begin{pmatrix} 1+\varepsilon_4 & 0 & 0 \\ 0 & 1+\varepsilon_4 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\varepsilon_4 \end{pmatrix} \quad (\text{II.45})$$

5. Enfin la cinquième déformation est un cisaillement. Elle conserve le volume et la matrice  $e_5$  est donnée par :

$$e_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \varepsilon_5 \\ 0 & 1 & 0 \\ \varepsilon_5 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.46})$$

Les relations entre les déformations  $e_i$  et les constantes élastiques obtenues en remplaçant les valeurs  $\alpha_i$  non nulles de chaque déformation dans l'équation (II.41) sont résumées dans le tableau II.2. De ces relations, nous déduisons les valeurs des cinq constantes élastiques.

Les positions atomiques des déformations homogènes 1 (II.42), 3 (II.44) et 4 (II.45) correspondent aux positions d'équilibre vis-à-vis de la contrainte appliquée. Cependant, certaines théories développées pour calculer les constantes élastiques des métaux h.c. ont montré la nécessité d'une relaxation suivant certaines déformations homogènes. Par exemple, dans une transformation où les déformations diffèrent suivant les axes du plan de base (déformation homogène 2), les positions atomiques obtenues ne correspondent pas aux positions d'équilibre vis-à-vis de la contrainte appliquée [Naimon et al. (1971)]. De même, une relaxation est nécessaire dans la cinquième déformation pour obtenir les positions atomiques qui annulent la pression [Cousins (1968), Floyd et Kleinman (1968)]. Cette relaxation correspond au déplacement dans la direction perpendiculaire au cisaillement des deux sous-réseaux hexagonaux simples définissant la structure h.c., l'un par rapport à l'autre. Notons cependant que nous n'avons pas jugé utile d'effectuer ces opérations de relaxation compte tenu de la dispersion des références disponibles.

Une autre grandeur importante, couramment calculée, peut être déduite à partir des constantes élastiques: le module de compression.

Le module de compression étant défini à partir d'une contrainte hydrostatique, il nous faudra une transformation appropriée pour satisfaire cette condition. Dans les métaux cubiques, cette transformation est donnée par une déformation isotrope, mais dans les métaux hexagonaux, il est nécessaire d'utiliser une transformation qui entraîne simultanément des variations du volume et du rapport  $c/a$ .

Pour cela, nous avons adopté une transformation correspondant à une dilatation  $\epsilon$  suivie d'une contraction  $\beta$  dans le plan de base et à une dilatation  $\epsilon$  suivie d'une dilatation relative de  $2\beta$  suivant l'axe  $c$ . La variation du volume atomique est proportionnelle à  $\epsilon$  et celle du rapport  $c/a$  est proportionnelle à  $\beta$ . Les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'un atome deviennent:

$$\begin{cases} x' = x(1 + \epsilon)(1 + \beta) \\ y' = y(1 + \epsilon)(1 + \beta) \\ z' = z(1 + \epsilon)/(1 + \beta)^2 \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Nous posons  $\beta = \kappa\epsilon$  et nous cherchons la valeur  $\kappa h$  de  $\kappa$  qui donne la pression hydrostatique.

### 1. Calcul de $\kappa h$

Les termes de cisaillement de la déformation étant nuls, les contraintes par unité d'aire qui s'exercent sur les parois de la boîte sont données par:

$$\begin{cases} p_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} \\ p_y = C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} \\ p_z = C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Les  $e_{ij}$  sont les composantes de déformation.

Le développement de Taylor de l'énergie limité aux termes du second ordre (équation II.41) est donné par:

$$E = \frac{1}{2} V_0 (C_{11}e_{xx}^2 + C_{22}e_{yy}^2 + C_{33}e_{zz}^2 + 2C_{23}e_{yy}e_{zz} + 2C_{31}e_{zz}e_{xx} + 2C_{12}e_{xx}e_{yy}) \quad (\text{II.49})$$

Nous supposons que l'état de référence est l'état d'énergie nulle.

Pour la symétrie hexagonale, nous avons  $C_{23} = C_{13}$  et  $C_{11} = C_{22}$  et comme  $e_{xx} = e_{yy}$  il en résulte que  $p_x = p_y$ . Ainsi, l'équation (II.49) devient:

$$E = \frac{1}{2} V_0 (2C_{11}e_{xx}^2 + C_{33}e_{zz}^2 + 2C_{12}e_{xx}^2 + 4C_{13}e_{xx}e_{zz}) \quad (\text{II.50})$$

$$E = V_0 (p_x e_{xx} + \frac{1}{2} p_z e_{zz}) \quad (\text{II.51})$$

De l'équation (II.47), nous avons :

$$\begin{cases} e_{xx} = \epsilon(1 + \kappa) \\ e_{zz} = \epsilon(1 - 2\kappa) \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

Des équations (II.51) et (II.52), on montre que la dérivée première de l'énergie

$$\text{par rapport à } \epsilon \text{ est donnée par : } \left( \frac{\partial E}{\partial \epsilon} \right)_{\kappa = \text{cste}} = 2V_0(1 - \kappa)p_x + V_0(1 - 2\kappa)p_z \quad (\text{II.53})$$

et par rapport à  $\kappa$  est donnée par : 
$$\left(\frac{\partial E}{\partial \kappa}\right)_{\varepsilon=\text{cst}} = 2\varepsilon V_0 (p_x - p_z) \quad (\text{II.54})$$

La déformation est alors hydrostatique si 
$$\left(\frac{\partial E}{\partial \kappa}\right)_{\varepsilon=\text{cst}} = 0$$

Comme  $e_{xx}=e_{yy}=\varepsilon(1+\kappa)$  et que  $e_{zz}=\varepsilon(1-2\kappa)$ , il en résulte à partir de l'équation (II.48) que la valeur  $\kappa_h$  de  $\kappa$  qui donne la pression hydrostatique ( $p_x=p_z$ ) est:

$$\kappa_h = \frac{C_{11} + C_{12} - C_{13} - C_{33}}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (\text{II.55})$$

## 2. Calcul du module de compression

Par définition, le module de compression est 
$$B = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{II.56})$$

En fonction de la variation de volume  $\delta V$ , l'énergie de déformation  $E$  s'écrit:

$$E = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\delta V)^2 \quad (\text{II.57})$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{B}{V_0} (\delta V)^2 \quad (\text{II.58})$$

De cette relation, nous déduisons que le minimum de l'énergie  $E$  correspond également au minimum du module de compression  $B$ .

### a) Module de compression hydrostatique $B_h$

*La variation de volume  $\delta V$  est donnée par :*

$$\delta V = V_0(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) = 3V_0\varepsilon \quad (\text{II.59})$$

Des équations (II.58) et (II.59), il en résulte que :

$$B_h = V_0 \frac{2E}{(\delta V)^2} = \frac{2E}{9V_0\varepsilon^2} \quad (\text{II.60})$$

Puisque la déformation conduit à une contrainte hydrostatique, l'équation (III.51) devient :

$$E = V_0 \left( e_{xx} + \frac{1}{2} e_{zz} \right) p_{xx} \quad (\text{II.61})$$

Comme  $p_x=p_z$  et que  $e_{yy}=e_{xx}$ , nous déduisons de l'équation (II.48) que:

$$e_{zz} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}} e_{xx} \quad (\text{II.62})$$

	Zinc		Cadmium		Titane	
	$10^{11}$ Pa	eV/Å <sup>3</sup>	$10^{11}$ Pa	eV/Å <sup>3</sup>	$10^{11}$ Pa	eV/Å <sup>3</sup>
C <sub>11</sub>	1,791	1,1179	1,292	0,8064	1,761	1,0992
C <sub>33</sub>	0,688	0,4295	0,567	0,3539	1,891	1,1891
C <sub>12</sub>	0,375	0,2341	0,400	0,2497	0,868	0,5424
C <sub>13</sub>	0,554	0,3458	0,409	0,2553	0,683	0,4263
B <sub>h</sub>	0,661	0,4130	0,525	0,3280	1,098	0,6850
B <sub>i</sub>	0,804	0,5020	0,621	0,3880	1,098	0,6850
B <sub>exp</sub>	0,804	0,5020	0,621	0,3880	1,098	0,6850

**Tableau II.3:** Modules de compression hydrostatique B<sub>h</sub> et isotrope B<sub>i</sub> calculés à partir des données expérimentales des constantes élastiques C<sub>ij</sub> [Simmons et Wang (1971)]. B<sub>exp</sub> désigne la valeur du module de compression donnée dans la littérature [Igarashi et al. (1991), Garland et Dalven (1958), Garland et Silverman (1960)].

L'équation (II.61) devient donc:

$$E = V_0 \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2][C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}]}{2(C_{33} - C_{13})^2} e_{xx}^2 \quad (\text{II.63})$$

En remplaçant  $\kappa$  par sa valeur  $\kappa_h$  donnée par l'équation (II.55) dans  $e_{xx} = \varepsilon(1 + \kappa)$  et en tenant compte de l'expression de  $e_{xx}$  dans l'équation (II.63), nous obtenons:

$$\frac{E}{\varepsilon^2} = \frac{9}{2} V_0 \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (\text{II.64})$$

Des équations (II.60) et (II.64), nous déduisons le module de compression hydrostatique  $B_h$ :

$$B_h = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (\text{II.65})$$

b) Calcul du module de compression isotrope  $B_i$

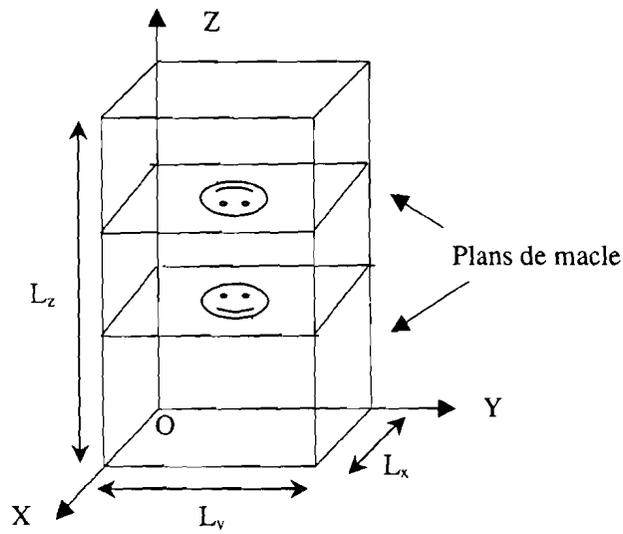
Le module de compression isotrope  $B_i$  est calculé à partir d'une déformation isotrope. Nous l'obtenons en remplaçant les composantes de déformation  $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \varepsilon$  dans l'équation (II.49) et nous déduisons de l'équation (II.60) son expression :

$$B_i = \frac{2}{9} (C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2}) \quad (\text{II.66})$$

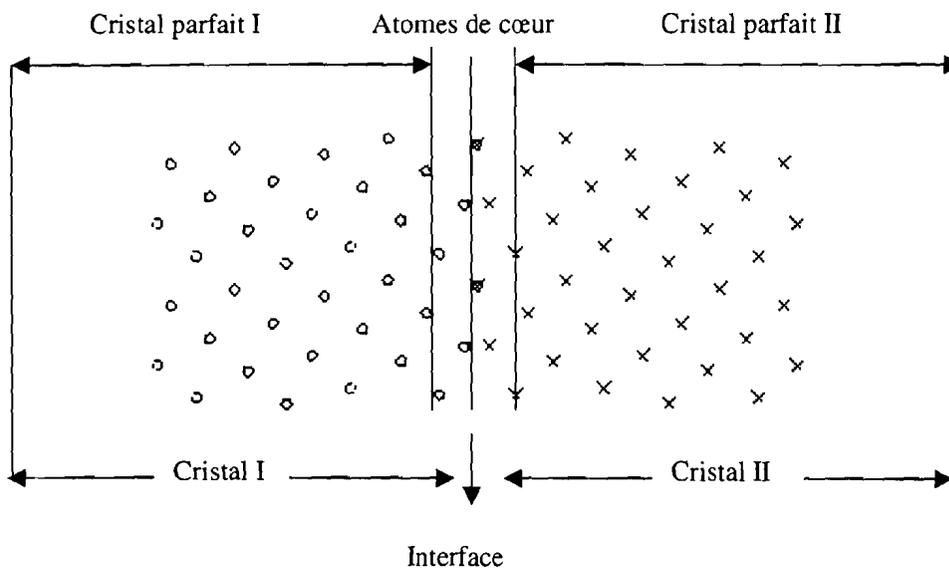
Pour la symétrie cubique, nous avons également  $C_{13} = C_{12}$  et  $C_{33} = C_{11}$ . On vérifie facilement que :

$$B_h = B_i = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{II.67})$$

Le tableau II.3 montre que la valeur expérimentale du module de compression habituellement donnée dans la littérature est déduite des constantes élastiques expérimentales par la relation (II.66) [Garland et Dalven (1958), Garland et Silverman (1960)]. Cette déduction est légitime pour les métaux hexagonaux dont les rapports  $c/a$  sont proches de la valeur idéale de 1,633, comme le titane, mais ne l'est pas pour le zinc et le cadmium.



**Figure II.10 :** Conditions périodiques des boîtes de relaxation



**Figure II.11 :** Projection de la demi-boîte dans le plan (O,Z,X). On distingue les différentes zones caractérisant le bicristal.

## **II.8 Construction des boîtes de calcul**

### **II.8.1 Modélisation structurale**

Le réseau d'atomes est maintenu dans une boîte parallélépipédique. A l'aide de conditions périodiques appropriées, le système fini est répété périodiquement dans les trois directions de l'espace pour obtenir un système infini, ce qui permet de s'affranchir des effets de surface (bords non fixes) et de choisir des boîtes de taille minimale.

Pour l'étude des parois de macle, deux de ces directions, X et Y, sont choisies dans le plan de la macle et la troisième, Z, perpendiculaire à ce plan. En outre, la condition périodique suivant la direction Z implique la présence d'une deuxième paroi de macle obtenue par une rotation de  $180^0$  autour de l'axe Z. Nous avons choisi la taille des boîtes de telle façon que l'interaction entre les deux parois soit négligeable (figure II.10).

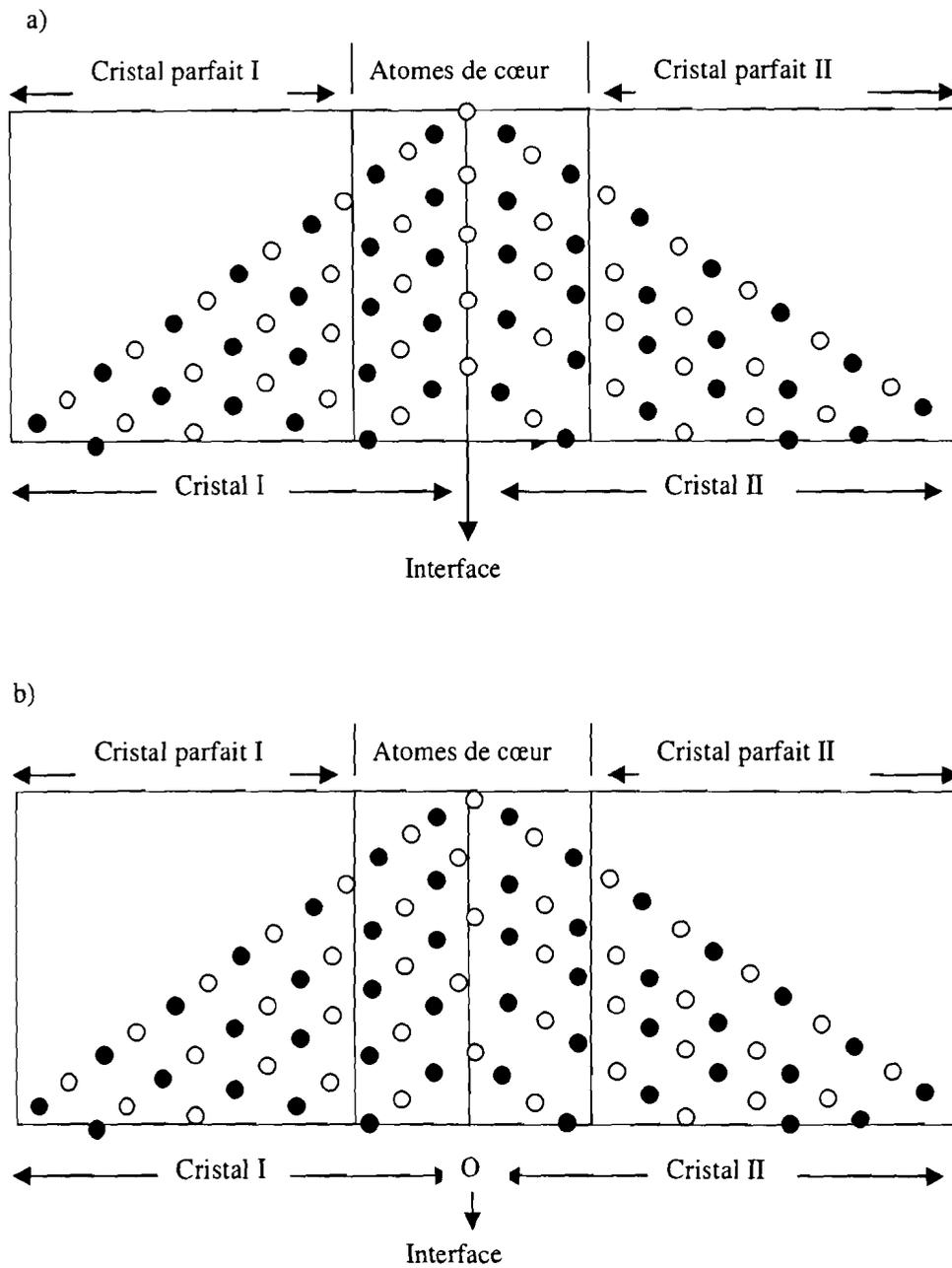
### **II.8.2 Structure des parois de macle**

#### **II.8.2.1 Modèle géométrique des parois de macle**

Rappelons qu'une macle dans un cristal est constituée par deux domaines I et II d'un cristal reliés par un miroir ou par une rotation de  $180^0$ . La paroi de macle peut être construite de la façon suivante (figure II.11):

- 1) Mise en place du domaine I ou cristal parfait I.
- 2) Construction du domaine II (cristal parfait II) en effectuant l'opération miroir par rapport au plan de macle.
- 3) A ce stade, il peut être nécessaire de réarranger les atomes des deux cristaux I et II au voisinage du plan de macle : région intermédiaire (contenant les atomes de cœur) entre le cristal parfait I et le cristal parfait II.

Cette description géométrique représente une approche globale de l'interface, elle ne donne pas une description exacte des positions atomiques de cette interface. Le bicristal ainsi construit sera soumis à une phase de relaxation où les atomes se réorganiseront pour atteindre des positions d'énergie minimum.



**Figure II.12 :** Construction géométrique à partir de la mise en coïncidence des centres de symétrie des deux cristaux.

- a) Interface plane
- b) Interface facettée

### II.8.2.2 Parois de macle ( $10\bar{1}2$ ) et ( $11\bar{2}2$ )

La plupart des travaux sur les parois de macle dans les métaux hexagonaux portent sur les modes principaux de maclage  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{10\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$  de ces métaux. En ce qui nous concerne, notre travail portera principalement sur les parois de macle  $\{10\bar{1}2\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$  qui ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales [Braizaz et al. (1997), Lay et Nouet (1994), Antonopoulos et al. (1988)] et atomistiques [Braisaz et al. (1995), Serra et al. (1991a et b, 1993 et 1996), Bacon et Serra (1992)].

#### I.8.2.2.1 Paroi de macle ( $10\bar{1}2$ )

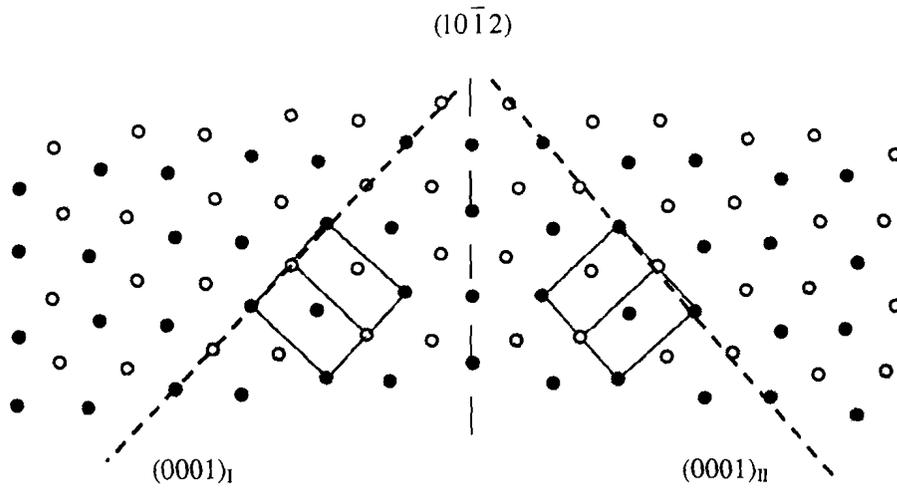
En se référant aux travaux de Hagège (1990), Lay et Nouet (1994) ont retenu cinq modèles géométriques comme étant les plus aptes à décrire la structure de la paroi de macle  $\{10\bar{1}2\}$  au regard des images expérimentales obtenues en microscopie électronique à haute résolution. Ces modèles sont obtenus à partir de la mise en commun à l'interface des atomes de type A (ou B) des deux cristaux de l'empilement hexagonal AB (modèles  $J_A$  ou  $J_B$ ), ou en faisant correspondre par superposition à l'interface, les atomes de type A du cristal I aux atomes de type B du cristal II de la macle (modèle  $J_{AB}$ ) ou encore en faisant correspondre les centres de symétrie respectifs des cristaux I et II à l'interface (modèles  $J_{S1}$  et  $J_{S2}$ ). Ces constructions géométriques conduisent à la formation de deux interfaces : une plane (miroir pur) avec le plan de la paroi passant sur des atomes en coïncidence ( $J_A$ ,  $J_B$  et  $J_{S1}$  : figure II.12a) et l'autre légèrement facettée ( $J_{AB}$  et  $J_{S2}$  : figure II.12b). Les relaxations conduisent généralement à une paroi plane (figure II.13).

#### I.8.2.2.2 Paroi de macle ( $11\bar{2}2$ )

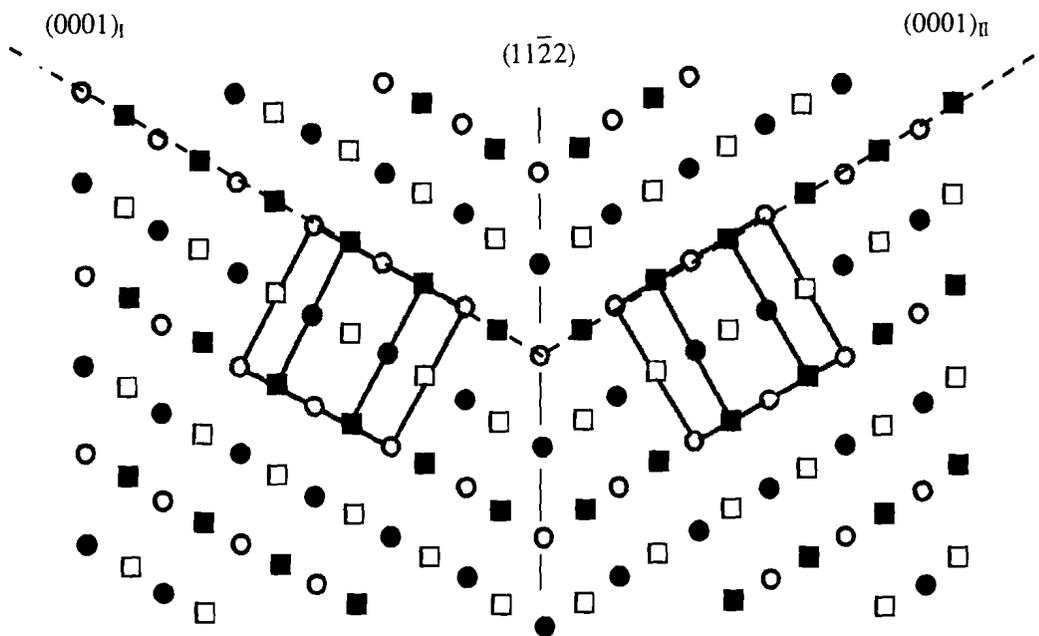
Deux structures complètement reconstruites ont été proposées dans la littérature pour décrire la paroi de macle ( $11\bar{2}2$ ) [Simon (1980)]. Elles sont construites par la superposition des centres de symétrie des cristaux I et II à l'interface et correspondent à des parois planes avec le plan de la paroi passant sur les atomes en coïncidence (figure II.14).

## II.9 Conclusion

Le but principal du développement des potentiels étant les études atomistiques des structures cristallines présentant des défauts tels que les interfaces et les dislocations, on doit



**Figure II.13:** Projection de la structure atomique suivant  $[1\bar{2}10]$  de la macle  $(10\bar{1}2)$ . La projection de la maille hexagonale est représentée et chaque symbole correspond à une cote différente.



**Figure II.14:** Projection de la structure atomique suivant  $[1\bar{1}00]$  de la macle  $(11\bar{2}2)$ . La projection de la maille hexagonale est représentée et chaque symbole correspond à une cote différente.

s'assurer que des instabilités structurales n'apparaissent ni pour des petites ni pour des grandes déformations. De plus, il est nécessaire que les potentiels ne favorisent pas des structures cristallines autres que la structure h.c.. La simulation des interfaces nécessite les étapes suivantes:

a) *Définition des paramètres du potentiel*

Terme électronique

- ❖ Choix de la base minimale d'orbitales et de la charge pour chaque atome
- ❖ Choix du rayon de localisation  $r_L$
- ❖ Choix du niveau L de la récursion

Terme répulsif

- ❖ Ajustement de ces paramètres par rapport aux propriétés du cristal parfait par la relaxation partielle (minimisation de l'énergie suivant des déformations homogènes)
- ❖ Vérification de la stabilité du cristal par la procédure de relaxation complète

b) *Etude de la stabilité des différentes structures 2H (h.c.), 3C (c.f.c.), 4H, 6H et c.c.*

- ❖ Détermination des structures par la procédure de relaxation complète
- ❖ Calcul de l'excès d'énergie par rapport à la structure h.c.
- ❖ Calcul du rapport  $c/a$

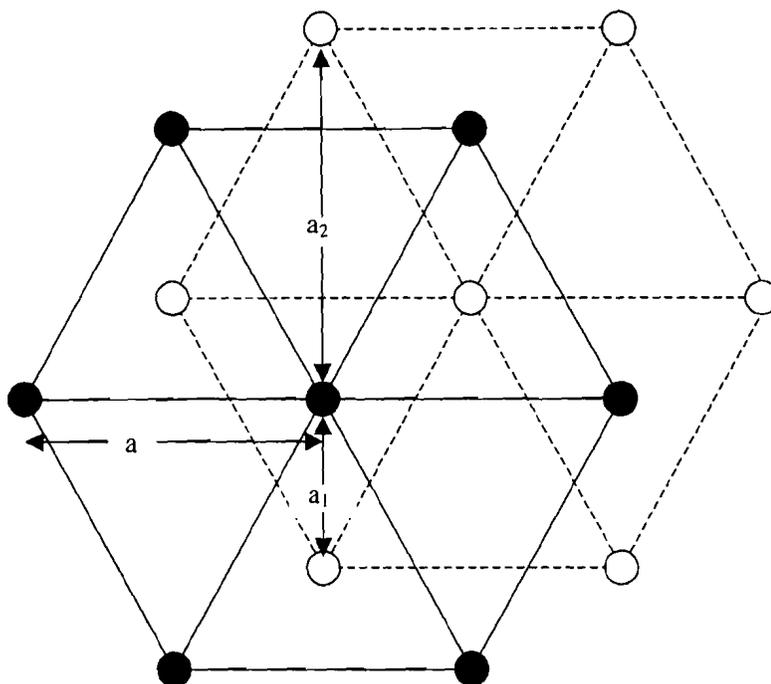
c) *Etude des défauts*

- ❖ Modélisation géométrique de la faute d'empilement et des macles
- ❖ Détermination des structures par la procédure de relaxation complète
- ❖ Calcul de l'excès d'énergie par rapport à la structure h.c.

---

**Chapitre III:**  
**Application de la méthode des liaisons fortes au zinc, au  
cadmium et au titane**

---



**Figure III.1 :** Projection dans le plan de base de l'empilement AB de la structure hexagonale. Les atomes du plan dense A sont représentés par un rond plein et ceux du plan dense B par un rond vide.

Métal	$\gamma=c/a$	Premiers voisins		Seconds voisins
		plan dense A	plan dense B : $a_1$	plan dense B : $a_2$
Cadmium	1,886	$a$	$1,106a$	$1,491a$
Zinc	1,856	$a$	$1,093a$	$1,481a$
Idéal	1,633	$a$	$1,000a$	$1,414a$
Titane	1,587	$a$	$0,9778a$	$1,399a$

**Tableau III.1 :** Distances séparant un atome de ses premiers et seconds voisins,  $a$  paramètre du réseau.

Nous définirons, dans ce chapitre, les paramètres nécessaires à l'application de la méthode semi-empirique pour étudier les propriétés d'équilibre et des défauts du zinc, du cadmium et du titane. Nous effectuerons des tests de stabilités mécanique et structurale et nous calculerons les constantes élastiques pour vérifier la validité du paramétrage.

### III.1 Distances des proches voisins dans la structure h.c.

La structure hexagonale compacte représentée sur la figure I.1 est décrite comme un empilement de plans denses ...ABAB... où les atomes occupent le centre et les sommets d'un hexagone. Nous allons définir les distances qui séparent un atome de ses premiers et seconds voisins dans la structure hexagonale compacte non idéale.

La figure III.1 représente la projection dans le plan de base de l'empilement des plans denses AB de la figure I.1. L'atome situé au centre de l'hexagone du plan dense A où les atomes sont représentés par des ronds noirs possèdent douze premiers et six seconds voisins. Parmi les premiers, six d'entre eux sont situés à la distance  $a$  (paramètre du réseau) dans le plan A et occupent les sommets de l'hexagone. Les six autres sont situés à la distance  $a_1 = a\sqrt{4 + 3\gamma^2} / (2\sqrt{3})$  dans les deux plans B adjacents au plan A avec  $\gamma$  égal au rapport  $c/a$ . Ces deux distances sont peu différentes et sont égales lorsque  $\gamma=1,633$ . Les six seconds voisins sont localisés également dans les plans B et sont situés à la distance  $a_2 = a\sqrt{16 + 3\gamma^2} / (2\sqrt{3})$ . Ces distances sont données dans le tableau III.1 pour le zinc, le cadmium et le titane.

### III.2 Choix des paramètres

Nous avons rappelé (§II.2) que, dans la méthode semi-empirique des liaisons fortes, l'énergie totale est la somme de deux termes: l'énergie électronique et l'énergie répulsive. L'énergie électronique est calculée dans une base minimale d'orbitales atomiques où les éléments de matrice d'interaction de l'hamiltonien sont donnés par les expressions analytiques du modèle de Slater et Koster (1954). L'énergie répulsive est une fonction de forme analytique simple dont les paramètres sont ajustés par rapport à certaines propriétés du cristal parfait.

## II.2.1 Paramètres de l'énergie électronique

### III.2.1.1 Base minimale d'orbitales

L'approximation de la base minimale d'orbitales consiste à ne retenir que les orbitales des électrons qui participent à la liaison métallique.

#### I.2.1.1.1 Cas du zinc et du cadmium

Le zinc (respectivement cadmium) possède dans sa configuration fondamentale 30 (respectivement 48) électrons et a pour structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$  (respectivement  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ ). Les électrons qui interviennent dans la liaison métallique sont ceux des états  $3d^{10} 4s^2$  (respectivement  $4d^{10} 5s^2$ ), ils participent à une hybridation  $d^\alpha s^\beta p^\delta$  ( $\alpha + \beta + \delta = 12$ ) dans le solide. La base minimale d'orbitales est constituée des cinq orbitales d notées  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $(x^2 - y^2)$  et  $(3z^2 - r^2)$ , de l'unique orbitale s et des trois orbitales p notées  $x$ ,  $y$ , et  $z$ .

#### I.2.1.1.2 Cas du titane

Le titane possède dans sa configuration fondamentale 22 électrons et a pour structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ . Comme nous l'avons déjà souligné, les électrons de la bande d suffisent pour décrire les propriétés de cohésion des métaux de transition, tel que le titane, mais il faut, a priori, connaître ou choisir le nombre d'électrons  $N_d$  présents dans la bande d. Dans des études précédentes sur le titane,  $N_d$  a été pris égal à 2,3 [Legrand (1984b)] ou 2,47 [Jepsen (1975)]. Ces choix viennent des études systématiques de la stabilité relative des phases h.c. et c.f.c. par rapport au nombre d'électrons présents dans la bande d des métaux de transition. Récemment, Girshick et al. (1998a) ont utilisé une valeur de  $N_d$  égale à 2 pour simuler les cœurs de dislocations. Pour notre étude, nous avons considéré que les électrons de l'atome isolé intervenant dans la liaison métallique sont ceux des états  $3d^2 4s^2$  et qu'ils participent à une hybridation  $d^\alpha s^{(4-\alpha)}$  dans le solide. Ceci nous permet de nous s'affranchir du choix de la valeur exacte de  $N_d$ . La charge totale étant conservée, nous avons donc  $N_d$  égal à  $\alpha$ , paramètre dont la valeur sera déterminée lors des ajustements de la charge électrique. La base minimale d'orbitales est constituée des cinq orbitales d notées  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $(x^2 - y^2)$  et  $(3z^2 - r^2)$  et de l'unique orbitale s. Cependant, les études concernant actuellement les métaux de transition tiennent systématiquement compte des effets d'hybridation des orbitales

	Zinc	Cadmium	Titane
$\eta_{ss\sigma}$		-1,4 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{sp\pi}$		1,84 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{pp\sigma}$		3,24 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{pp\pi}$		-0,81 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{sd\sigma}$		-3,16 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{pd\sigma}$		-2,95 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{pd\pi}$		1,36 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{dd\sigma}$		-16,2 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{dd\pi}$		8,75 <sup>(a)</sup>	
$\eta_{dd\delta}$		0,0 <sup>(a)</sup>	
$\epsilon_s$ (eV)	-8,40 <sup>(a)</sup>	-7,70 <sup>(a)</sup>	-6,04 <sup>(a)</sup>
$\epsilon_p$ (eV)	-3,38 <sup>(a)</sup>	-3,38 <sup>(a)</sup>	v
$\epsilon_d$ (eV)	-17,11 <sup>(c)</sup>	-18,28 <sup>(c)</sup>	-11,04 <sup>(b)</sup>
$r_d$ (nm)	0,063 <sup>(c)</sup>	0,086 <sup>(c)</sup>	0,108 <sup>(a)</sup>

**Tableau III.2 :** Constantes  $\eta_{ll'm}$ , énergies des niveaux atomiques  $\epsilon_i$  et longueurs  $r_d$  des trois métaux. (a) : Harrison (1980); (b) : Straub et Harrison (1985); (c) : Wei et Zunger (1988).

s et p avec les orbitales d surtout pour les métaux de début ou de fin de série. Il sera alors intéressant à la suite de ce travail d'étudier l'influence des hybridations des orbitales p par rapport aux résultats qui seront obtenus.

### III.2.1.2 Energie des niveaux atomiques et constantes $\eta_{ll'm}$

Nous rappelons que sur la base des orbitales atomiques (II.9), l'opérateur hamiltonien H s'écrit

$$H = \sum_{\mu,i} \epsilon_{\mu} |\phi_{\mu}(r_i)\rangle \langle \phi_{\mu}(r_i)| + \sum_{\mu,v} \sum_{i,j} E_{\mu\nu}(r_i, r_j) |\phi_{\mu}(r_i)\rangle \langle \phi_{\nu}(r_j)|$$

Les éléments de matrice d'interaction de l'hamiltonien  $E_{\mu\nu}(r_i, r_j)$  sont fonction des intégrales de recouvrement  $V_{ll'm}(r)$ , lesquelles dépendent des constantes  $\eta_{ll'm}$  (§ II.2.1.2). Nous avons adopté les valeurs canoniques du modèle de Harrison (1980) pour les constantes  $\eta_{ll'm}$  et pour les énergies atomiques  $\epsilon_{\mu}$ .

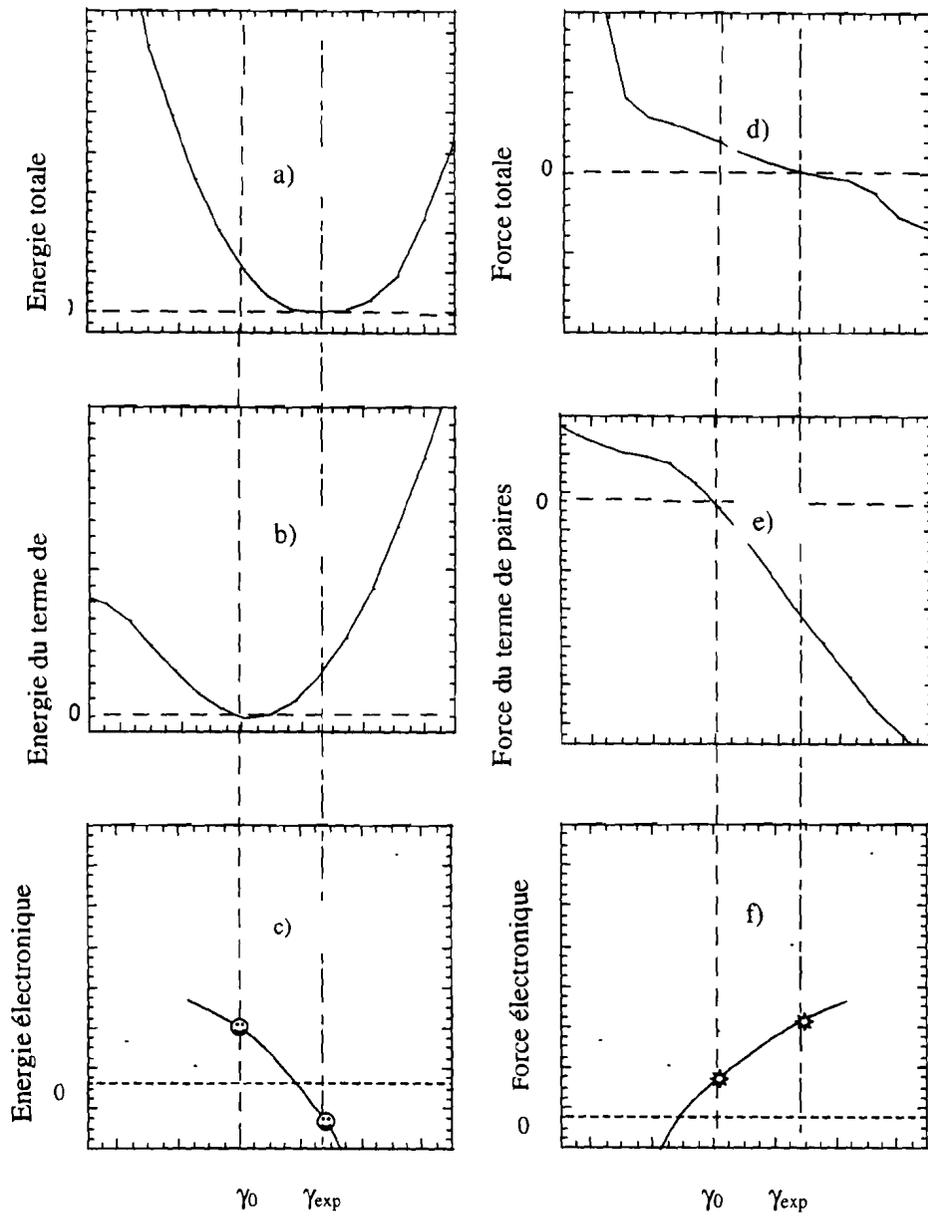
Les valeurs des constantes  $\eta_{ll'm}$  établies pour l'étude systématique de la structure de bande des éléments du tableau périodique sont indépendantes du métal considéré et sont données dans le tableau III.2.

Dans le modèle de Harrison, les électrons de la bande d du zinc et du cadmium sont supposés être chimiquement inertes. Les états de valence sont donc ceux des bandes s et p et seules les énergies des niveaux atomiques s et p interviennent dans le calcul de la structure de bande. En partant du modèle de Harrison, Wei et Zunger (1988) ont introduit la bande d et ont proposé une valeur pour l'énergie du niveau d. De même, l'intégrale de recouvrement  $V_{dlm}(r)$  faisant intervenir une orbitale d est une fonction de la longueur  $r_d$  (Chapitre II). Celle-ci a été extrapolée par ces mêmes auteurs par rapport aux résultats de Harrison pour les métaux de transition (tableau III.2).

En ce qui concerne le titane, seuls les électrons de la bande d interviennent dans l'étude de la structure électronique dans le modèle de Harrison. L'énergie du niveau atomique d est donnée, de même que la longueur  $r_d$  relative à la largeur de la bande d (tableau III.2). Une prise en compte d'une hybridation avec les électrons de la bande s nécessite une extrapolation de l'énergie du niveau atomique s [Straub et Harrison (1985)].

### III.2.1.3 Paramètres de la matrice densité locale

Les seuls paramètres dont dépend le calcul des éléments de la matrice densité locale sont le rayon de localisation  $r_L$  définissant l'extension spatiale de la matrice densité et le



**Figure III.2:** Illustration schématique des énergies et forces totales, du terme de paire et du terme électronique en fonction de  $\gamma=c/a$ .

niveau L de récursion définissant le nombre d'itérations pour le calcul des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  de l'hamiltonien tridiagonal (§ II.2.1.4 et § II.2.1.6).

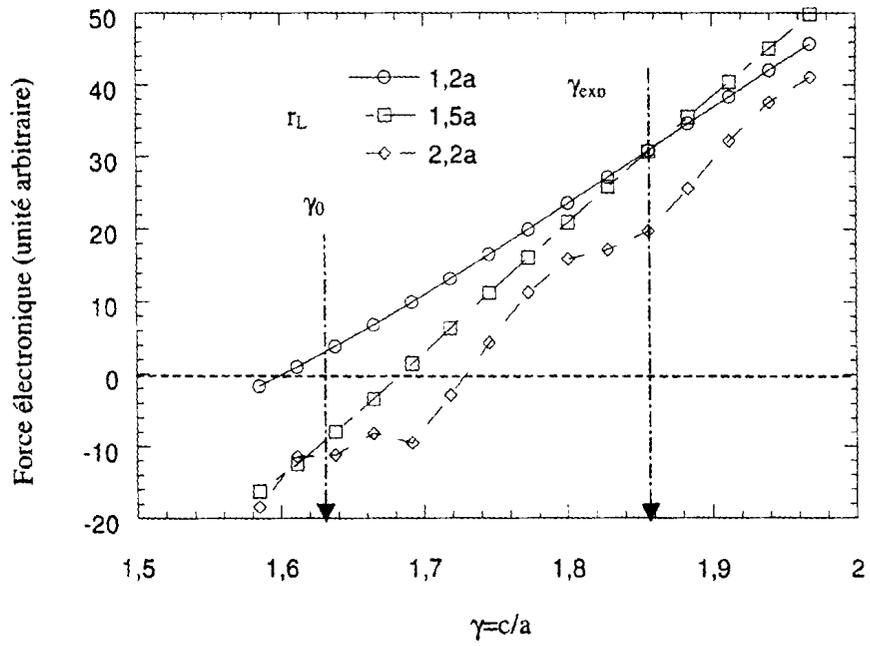
#### I.2.1.3.1 Rayon de localisation $r_L$

Dans le but de reproduire le rapport paramétrique élevé des métaux hexagonaux, une étude théorique des variations des forces des termes électronique et de paire est nécessaire. La variation en fonction du rapport  $c/a$  de l'opposé de la dérivée première du terme de paire ou "force du terme de paire" étant déduite du modèle de sphères dures, nous allons étudier l'effet du rayon de localisation sur la variation en fonction du rapport  $c/a$  de l'opposé de la dérivée première de l'énergie électronique ou "force du terme électronique" et pour cela nous considérons le cas du zinc.

Le modèle de sphères dures conduit aux structures d'empilement compact ( $c/a=1,633$ ). Dans les simulations qui emploient la méthode des liaisons fortes, le terme répulsif ou terme de paire ne dépend pas de l'orientation des liaisons atomiques, mais seulement de leur longueur. Il est donc à symétrie sphérique et peut être traité dans le cadre du modèle d'empilement de sphères dit "modèle de sphères élastiques"; à volume constant, l'énergie du terme de paire est alors minimale pour la valeur idéale du rapport  $c/a$  et cela quels que soient les paramètres du terme de paire. Connaissant donc la variation de la force du terme de paire en fonction du rapport  $c/a$ , il s'agit de déterminer le rayon de localisation pour lequel la variation de la force du terme électronique nous permet d'atteindre la valeur expérimentale du rapport  $c/a$ .

D'une manière schématique, la figure III.2 représente les variations des énergies  $E(\gamma)$  et des forces  $F(\gamma) = -(dE/d\gamma)_{V_0}$  totales, du terme de paire et du terme électronique en fonction de  $\gamma$  égal à la valeur du rapport  $c/a$  à volume constant. Désignons par  $\gamma_0$  le rapport  $c/a$  idéal ( $\gamma_0=1,633$ ) et  $\gamma_{exp}$  celui du métal considéré. De même,  $F_t(\gamma)$ ,  $F_r(\gamma)$  et  $F_e(\gamma)$  correspondent aux forces totale, du terme de paire et du terme électronique en fonction de  $\gamma$ .

Considérons le cas d'un métal hexagonal dont la valeur expérimentale du rapport  $c/a$  est supérieure à la valeur idéale de 1,633 ( $\gamma_{exp} > \gamma_0$ ). Lorsque  $\gamma > \gamma_{exp}$ , la force totale est négative (c'est-à-dire tend à ramener  $\gamma$  vers  $\gamma_{exp}$ ) et l'équilibre est caractérisé par  $F_t(\gamma_{exp})=0$  (figures III.2a et III.2d). De même, lorsque  $\gamma > \gamma_0$ , la force du terme de paire est négative et inversement, et l'équilibre est caractérisé par  $F_r(\gamma_0)=0$  (figures III.2b et III.2e). De ces comportements, nous déduisons celui de la force du terme électronique selon les conditions suivantes:



**Figure III.3 :** Force électronique de la structure h.c. du zinc en fonction du rapport  $c/a$  pour trois valeurs  $r_L$  du rayon de localisation. On remarque que pour  $\gamma = \gamma_0 = 1,633$ , le signe de la force est négatif pour  $r_L = 1,5a$  ou  $2,2a$ .

▪ Pour le volume atomique fixé à sa valeur d'équilibre, l'énergie totale est minimale en  $\gamma_{exp}$  (figure III.2a), ce qui conduit à (figure III.2d):

$$F_t(\gamma_{exp}) = F_e(\gamma_{exp}) + F_r(\gamma_{exp}) = 0 \quad (III.1)$$

Soit  $F_e(\gamma_{exp}) = -F_r(\gamma_{exp}) \quad (III.2)$

Le module de  $F_e(\gamma_{exp})$  est donc égal à celui de  $F_r(\gamma_{exp})$ , mais de signe opposé. Comme  $F_r(\gamma_{exp}) < 0$  (figure III.2e), nous déduisons que la force du terme électronique doit être positive en  $\gamma_{exp}$  :

$$F_e(\gamma_{exp}) = -F_r(\gamma_{exp}) > 0 \quad (III.3)$$

▪ En  $\gamma_0$ , la force du terme de paire est nulle ( $F_r(\gamma_0) = 0$ ; figure III.2e). Comme la force totale est positive pour cette valeur ( $F_t(\gamma_0) > 0$ ; figure III.2d), il en sera de même pour la force du terme électronique :

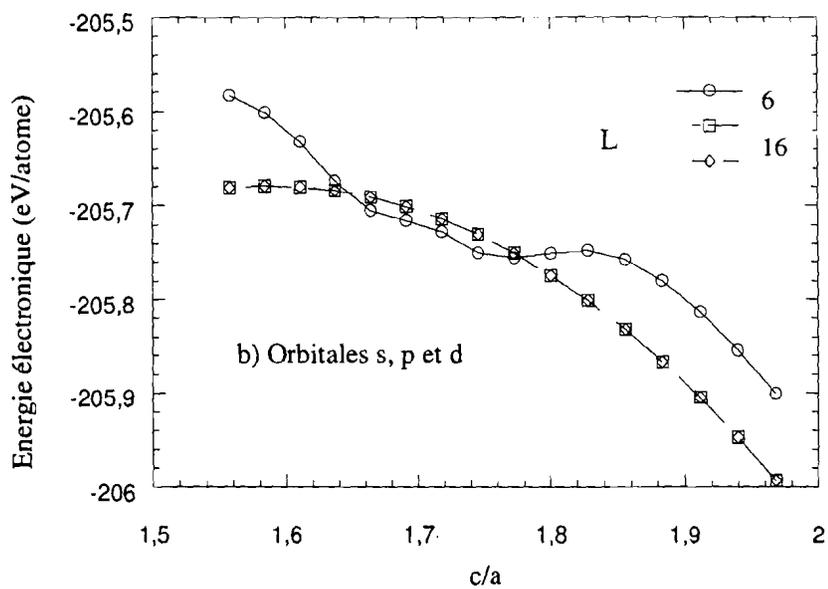
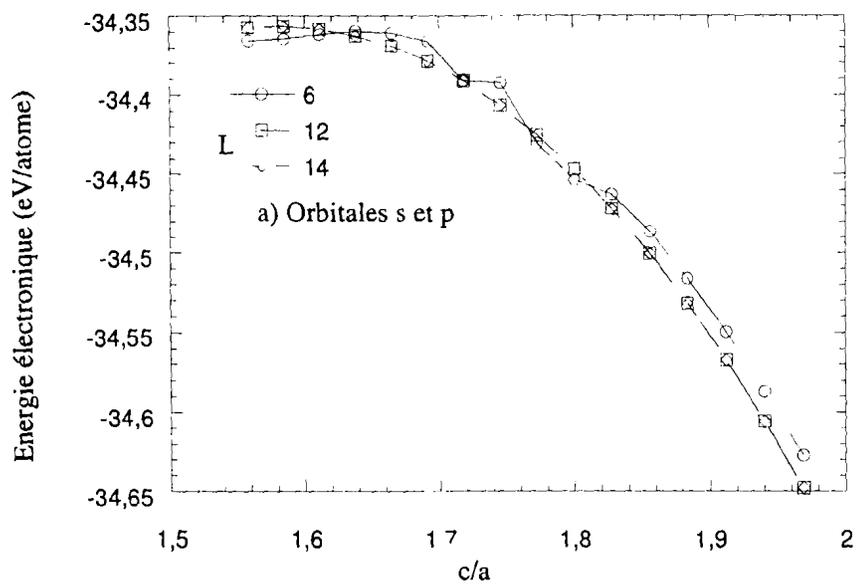
$$F_e(\gamma_0) > 0 \quad (III.4)$$

▪ Entre les deux valeurs de  $\gamma$  ( $\gamma_0 < \gamma < \gamma_{exp}$ ), la force du terme de paire est négative ( $F_r(\gamma) < 0$ ; figure III.2e). La force totale étant positive (figure III.2d), la force du terme électronique doit être telle que :

$$\begin{cases} F_e(\gamma) > 0 \\ F_e(\gamma) + F_r(\gamma) > 0 \end{cases} \quad (III.5)$$

La figure III.3 montre pour le zinc la variation de la force du terme électronique  $F_e$  en fonction de  $\gamma = c/a$  à volume constant pour trois valeurs  $r_L$  du rayon de localisation. La condition  $F_e(\gamma_0) > 0$  de l'équation (III.4) n'est satisfaite que pour  $r_L = 1, 2a$ . De même, l'inégalité  $F_e(\gamma) > -F_r(\gamma)$  de l'équation (III.5) sera satisfaite en prenant une pente assez petite pour  $F_r(\gamma)$ .

A ce stade, nous avons deux possibilités pour arriver à notre objectif : soit nous gardons le modèle de Harrison pour le terme électronique et nous fixons le rayon de localisation aux premiers voisins, soit nous redéfinissons les paramètres du calcul de l'énergie électronique, à savoir la loi de dépendance des intégrales de recouvrement et les énergies des niveaux atomiques. Nous avons retenu la première possibilité car elle est plus générale dans sa formulation et constitue une bonne approximation comparée aux simulations qui n'emploient que des potentiels analytiques. Ceci nous permet de porter notre attention sur le terme de paire ou terme répulsif.



**Figure III.4:** Energie électronique en fonction du rapport  $c/a$  pour trois valeurs  $L$  du niveau de récursion. Les courbes obtenues pour  $L=12$  et  $L=14$  dans le cas d'une base d'orbitales s et p (a) et  $L=16$  et  $L=18$  dans le cas d'une base d'orbitales s, p et d sont confondues.

Le rayon de localisation est à fixer entre les distances des premiers ( $a$  et  $a_1$ ) et seconds voisins ( $a_2$ ). Les conséquences de ce choix ne peuvent être totalement prévues a priori. On jugera seulement des résultats futurs, en particulier l'ajustement du rapport  $c/a$  à sa valeur expérimentale, le calcul des constantes élastiques, l'anharmonicité et la stabilité relative d'autres formes structurales.

#### I.2.1.3.2 Niveau de récursion L

Pour fixer le niveau de récursion L, nous étudions la convergence de l'énergie électronique dans le cas de la variation de l'énergie en fonction du rapport  $c/a$ , le volume atomique restant fixé à sa valeur d'équilibre. Pour un rayon de localisation fixé, nous considérons un niveau de récursion comme suffisant lorsque les variations d'énergie sont inférieures à un seuil donné lors du passage au niveau suivant.

En général, lorsque la zone de localisation est assez grande (prise en compte des quatrièmes voisins au minimum), un faible niveau de récursion (de l'ordre de six) suffit pour assurer la convergence de l'énergie totale [Hairie et al. (1996), Lebouvier (1996)].

En ce qui nous concerne, avec une région de localisation limitée aux premiers voisins dans le cristal parfait, selon le critère numérique, un niveau de récursion égal à douze assure la convergence de l'énergie électronique dans le cas d'une base minimale constituée d'orbitales s et p (figure III.4a) et un niveau de récursion égal à seize suffit pour assurer la convergence de l'énergie électronique lorsque la base minimale est constituée des orbitales s, p et d ou s et d (figure III.4b).

### II.2.2 Paramètres du terme répulsif

Le terme répulsif (§ II.2.2 et II.6) dépend de trois paramètres ( $r_a$ ,  $r_r$  et  $\Delta r_r$ ) à fixer c'est-à-dire non déterminés dans la procédure d'ajustement et de cinq paramètres ( $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ ) qui sont ajustables.

Le paramètre  $r_a$  est fixé comme étant la moyenne des deux distances  $a$  et  $a_1$  entre un atome et ses premiers voisins. Les paramètres  $r_r$  et  $\Delta r_r$  de la fonction de coupure sont choisis pour éviter des variations trop rapides de l'énergie totale lors des déformations volumiques (condition nécessaire de convergence dans les procédures de relaxation).

La procédure d'ajustement des valeurs des paramètres  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  a été décrite au chapitre II (§ II.6).

Métal	Base	$r_a$ (nm)	$A_0$ (eV)	$A_1$ (eV)	$A_2$ (eV)	$A_3$ (eV)	a (nm)	c/a
Zinc	s et p	0,27889	2,48	-8,47079	22,2508	-53,0447	0,2665	1,806
	s, p et d	0,27889	2,48	-8,805	23,6	-53,0336	0,2665	1,856
Cadmium	s, p et d	0,31295	1,925	-7,10	19,0	-31,29	0,2972	1,886

**Tableau III.3 :** Valeurs des paramètres du terme répulsif, paramètres du réseau (a et c/a) obtenus après relaxation complète pour le zinc et le cadmium. Les paramètres de centrage et de largeur des fonctions de coupure électronique et répulsive sont respectivement 1,28a et 0,02a, a paramètre du réseau.

$r_a$ (nm)	$A_0$ (eV)	$A_1$ (eV)	$A_2$ (eV)	$A_3$ (eV)	$A_4$ (eV)	a (nm)	c/a
0,2922	0,83	-7,321	28,4	-120	0	0,2950	1,633
0,2922	0,83	-7,328	27,27	-90,0	10000,0	0,2950	1,587

**Tableau III.4 :** Valeurs des paramètres du terme répulsif, paramètres du réseau (a et c/a) du titane obtenus après relaxation complète. Les paramètres de centrage et de largeur des fonctions de coupure électronique et répulsive sont fixés respectivement à 1,28a et 0,02a, a paramètre du réseau.

### III.2.2.1 Cas du zinc et du cadmium

Nous donnons d'abord le paramétrage obtenu pour le zinc avec une base minimale constituée des orbitales s et p sans tenir compte du terme correctif de degré quatre ( $A_4=0$ ).

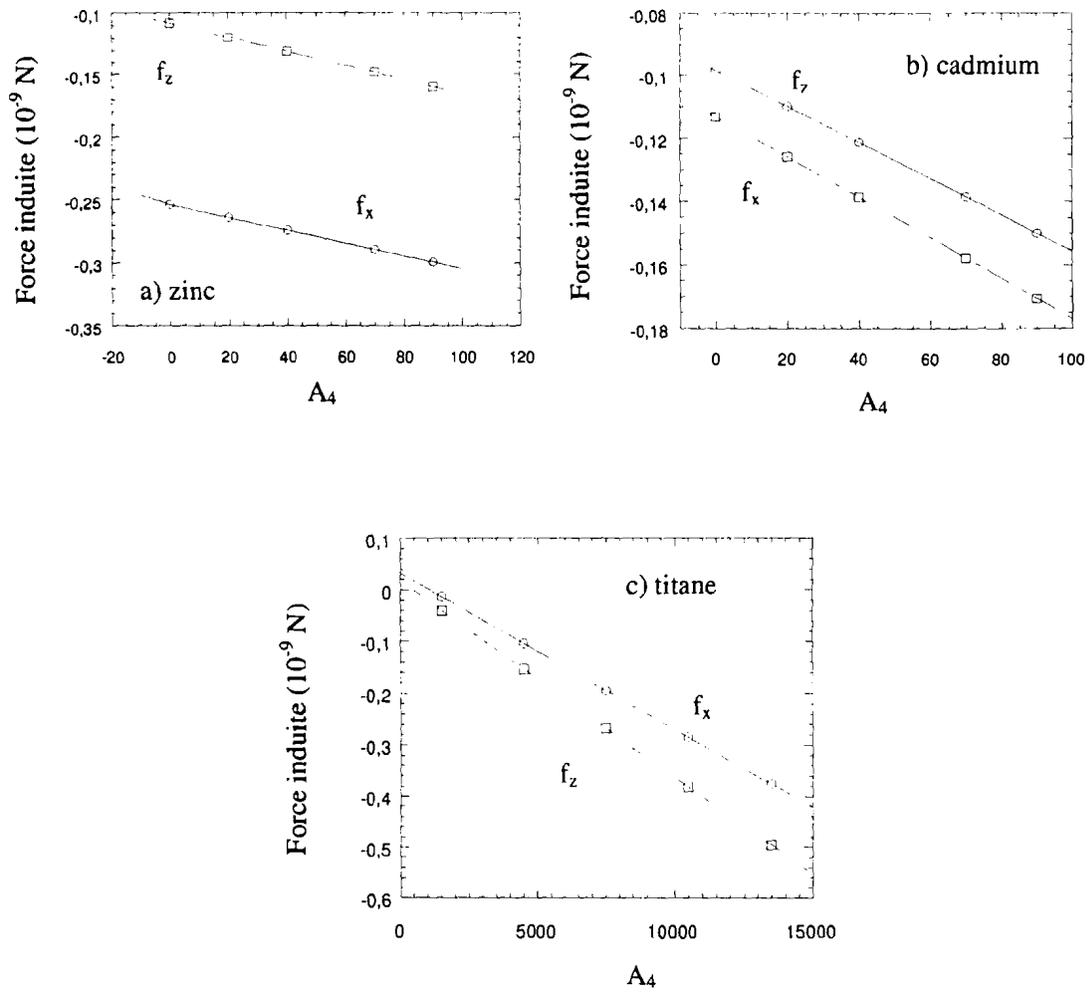
Bien que la relaxation partielle (minimisation de l'énergie totale par les déformations homogènes) donne la structure h.c. avec le volume atomique d'équilibre et la valeur expérimentale du rapport  $c/a$  du zinc ( $c/a=1,856$ ), l'application de la relaxation complète conduit à une structure h.c. d'énergie minimale plus faible, mais avec un rapport  $c/a$  égal à 1,806 [Béré et al. (1998)]. La relaxation complète laisse inchangé le plan de base, donc le paramètre de maille  $a$ , mais comprime l'axe  $c$  de 3% (tableau III.3). Même en modifiant les valeurs des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  il n'a pas été possible d'obtenir la valeur expérimentale du rapport  $c/a$ . Pour améliorer l'accord avec la valeur expérimentale, il est possible de prendre en compte les électrons de la bande d pour le développement des potentiels pour le zinc, mais aussi de modifier la forme analytique du terme répulsif. La première des possibilités nous paraît présenter un intérêt physique car elle nous permettra d'étudier, par la même occasion, l'influence des électrons d dans le développement du potentiel pour le zinc, mais aussi pour le cadmium.

Une amélioration de la valeur du rapport  $c/a$  est obtenue avec la prise en compte des électrons d dans le calcul du terme électronique puisque la relaxation laisse inchangés les trois axes du système hexagonal (tableau III.3) [Béré et al. (1999)]. Nous n'avons pas alors jugé nécessaire à ce stade de considérer la deuxième des possibilités, mais elle sera envisagée dans la suite.

La même procédure (base constituée des orbitales s, p et d et terme répulsif de degré trois) a été appliquée avec succès pour déterminer les valeurs des paramètres pour le cadmium. Nous avons alors conclu qu'un polynôme de degré trois pour le terme répulsif suffit pour obtenir les valeurs expérimentales des paramètres du réseau ( $a$  et  $c/a$ ) des deux métaux divalents, zinc et cadmium.

### III.2.2.2 Cas du titane

Nous avons ensuite appliqué le polynôme de degré trois à l'ajustement des propriétés du titane ( $c/a=1,587$ ). Les choix des valeurs des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  conduisent toujours à deux états stables d'énergie différente avec la relaxation partielle. Le premier correspond à la structure h.c. du titane avec les valeurs expérimentales du volume atomique et du rapport  $c/a$ .



**Figure III. 5 :** Force induite par un déplacement atomique suivant un axe (x ou z) en fonction de la valeur du paramètre  $A_4$ .

Au second état d'énergie minimale plus faible correspond également le volume atomique d'équilibre mais la valeur du rapport  $c/a$  est supérieure à la valeur expérimentale. La relaxation complète conduit à la valeur idéale du rapport  $c/a$  (1,633) avec une dilatation de l'axe  $c$  de 2,84%. Même en modifiant les paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ , il n'a pas été possible d'ajuster la valeur du rapport  $c/a$  à sa valeur expérimentale (tableau III.4).

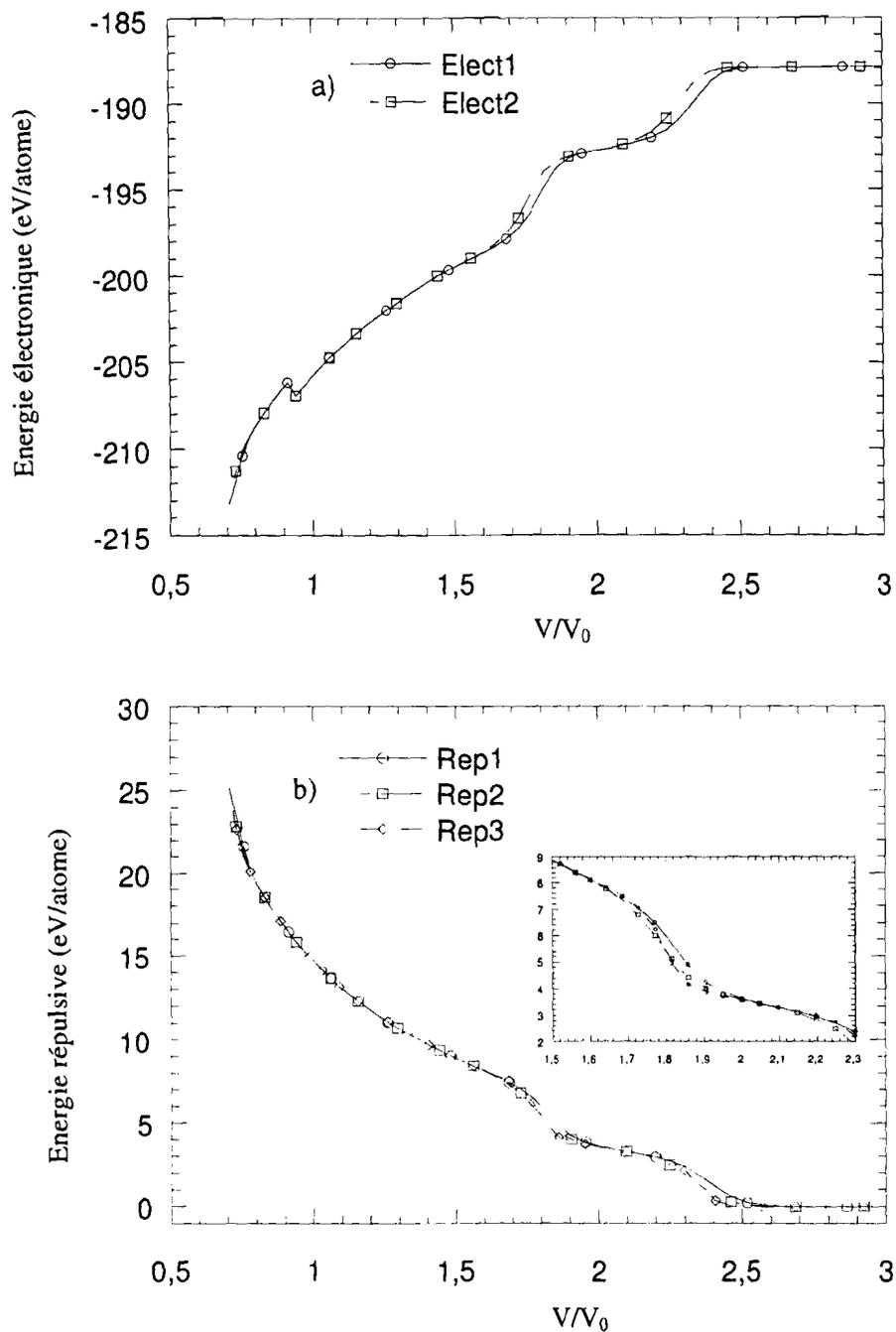
La bande  $d$  étant faiblement occupée et le modèle tenant déjà compte d'une hybridation avec les électrons de la bande  $s$ , il ne nous reste plus que la deuxième des possibilités, à savoir une modification du terme répulsif pour améliorer la valeur du rapport  $c/a$ . Au lieu de redéfinir une nouvelle forme analytique, il nous a semblé plus simple d'ajouter un terme correctif de degré quatre, et par conséquent, de réajuster les autres termes  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ . La valeur de  $A_4$  est telle qu'elle ne remet pas en question les résultats obtenus avec les deux modes de relaxation, mais élimine le second état (tableau III.4).

### III.2.2.3 Discussion

Pour analyser le rôle de  $A_4$  dans le zinc, le cadmium et le titane, nous avons évalué, en signe et en grandeur, la force induite par un déplacement atomique en fonction de la valeur du paramètre  $A_4$ .

La figure III.5 montre les forces induites par un déplacement atomique suivant deux ( $x$  et  $z$ ) des trois axes du système hexagonal en fonction de la valeur du paramètre  $A_4$ . Compte tenu de l'isotropie dans le plan de base,  $f_y$  est équivalente à  $f_x$ . La force  $f_i$  est calculée numériquement à partir des variations d'énergie totale induites par des petits déplacements  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\epsilon_z$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  a).

Pour le zinc et le cadmium, la force induite est toujours une force de rappel quelle que soit la valeur de  $A_4$ . Par contre, pour le titane, elle ne correspond pas à une force de rappel (signe positif) lorsque la valeur de  $A_4$  est nulle. Cela explique les résultats obtenus avec les relaxations partielle et complète. La force induite devient une force de rappel aux valeurs élevées de  $A_4$ , et suffisamment significative pour assurer la stabilité de la structure h.c. obtenue avec la relaxation partielle.



**Figure III.6 :** a) Energie électronique et b) énergie répulsive en fonction du volume réduit pour des valeurs données des paramètres des fonctions de coupure. Le rayon de localisation est fixé à  $1,42a$ ,  $V_0$  volume atomique d'équilibre et  $a$  paramètre du réseau. Les variations sont liées aux choix des paramètres des fonctions de coupure.

#### III.2.2.4 Influence des paramètres de la fonction de coupure

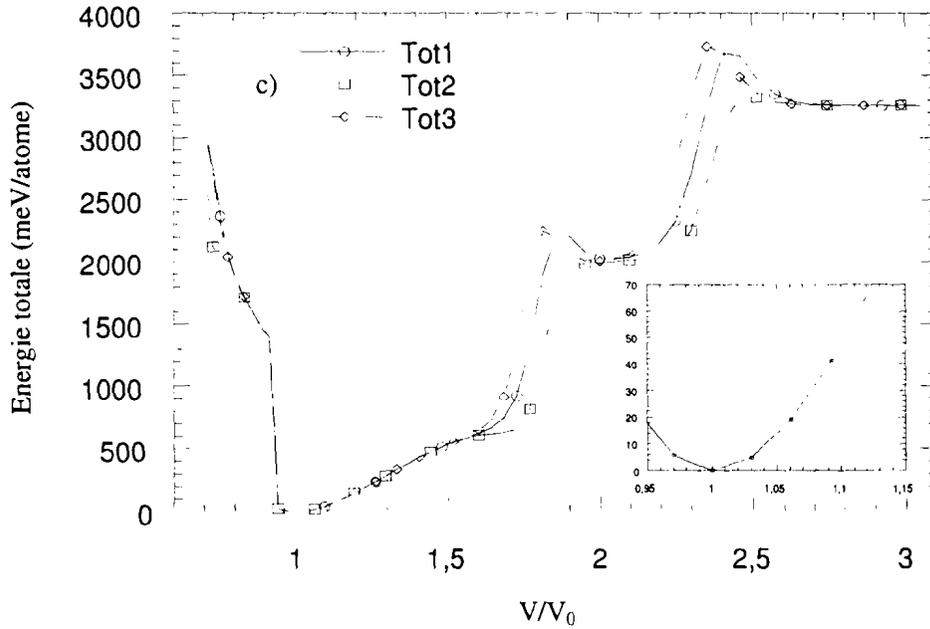
La fonction de coupure a été introduite pour ne tenir compte que des interactions entre premiers voisins dans l'hamiltonien. La différence entre les distances  $a$  et  $a_1$  des premiers et  $a_2$  des seconds voisins est de  $0,39a$  pour le zinc et le cadmium et  $0,40a$  pour le titane. Il est donc très délicat de trouver une fonction qui coupe effectivement entre ( $a$  et  $a_1$ ) et  $a_2$  sans être trop brutale. Les fonctions de coupure  $f_c(r) = \frac{1}{2}\{1 - \tanh[(r-r_i)/\Delta r_i]\}$  utilisées ont deux paramètres, à savoir  $r_i$  et  $\Delta r_i$  qui correspondent à leur centre et à leur largeur ( $i=h$  pour le terme électronique et  $i=r$  pour le terme répulsif)

Nous reportons sur la figure III.6 les variations des deux termes d'énergie (électronique et répulsive) et de leur somme (énergie totale) en fonction du volume réduit  $V/V_0$  pour différentes valeurs des paramètres des fonctions de coupure dans un domaine restreint dans le cas du zinc. On parvient à obtenir des paramètres des fonctions de coupure pour lesquels la variation de l'énergie est monotone (figure III.6c). On observe un domaine ( $0,8 < V/V_0 < 1,6$ ) où les fonctions de coupure sont sans influence.

La variation brutale de l'énergie totale au voisinage de  $0,8V_0$  (figure III.6c) s'explique par une variation du nombre de voisins qui interviennent dans le calcul de l'énergie de chaque atome. En effet, lorsque le taux de compression est élevé (supérieur à 18,5%), la distance  $a_2$  des seconds voisins devient inférieure au rayon de localisation et ceux-ci sont pris en compte dans le calcul de l'énergie. Par contre, lorsque le volume est compris entre  $0,8V_0$  et  $V_0$ , la réduction de la distance  $a_2$  est telle qu'elle reste supérieure au rayon de localisation. De même, lorsque la structure est dilatée, la distance  $a_2$  augmente et reste donc supérieure au rayon de localisation. Ainsi, nous veillerons à choisir la valeur  $r_L$  du rayon de localisation de sorte que le nombre de voisins ne soit pas modifié.

Des courbes similaires ont été obtenues pour le cadmium et le titane et les valeurs des paramètres de coupure à retenir sont celles permettant d'éviter les variations brutales de la pente de l'énergie.

La figure III.7 montre les variations relatives des transferts d'électrons entre les bandes  $s$ ,  $p$  et  $d$  en fonction du volume atomique dans le cas du zinc. Nous rappelons que nos résultats ont été obtenus en imposant la neutralité électrique par atome, mais en autorisant des transferts d'électrons entre les différentes bandes.

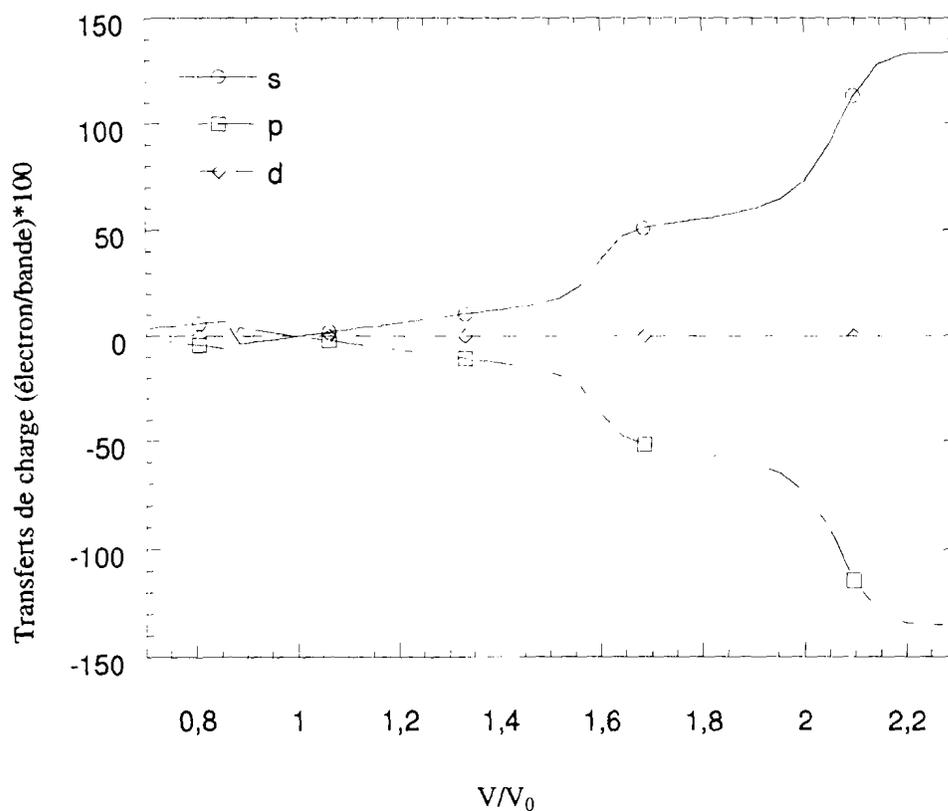


**Figure III.6c:** Energie totale relative à l'énergie minimale de la structure h.c. du zinc en fonction du volume réduit pour un rayon de localisation  $r_c$  fixé à  $1,42a$ ,  $V_0$  volume atomique d'équilibre et  $a$  paramètre du réseau. Les variations brutales de pente sont liées aux choix des paramètres des fonctions de coupure.

$$f_c(r) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh\left(\frac{r - r_k}{\Delta r_k}\right) \right] \quad k=h \text{ pour électronique et } r \text{ pour répulsif}$$

Paramètres des fonctions de coupure relatifs aux deux termes de l'énergie totale

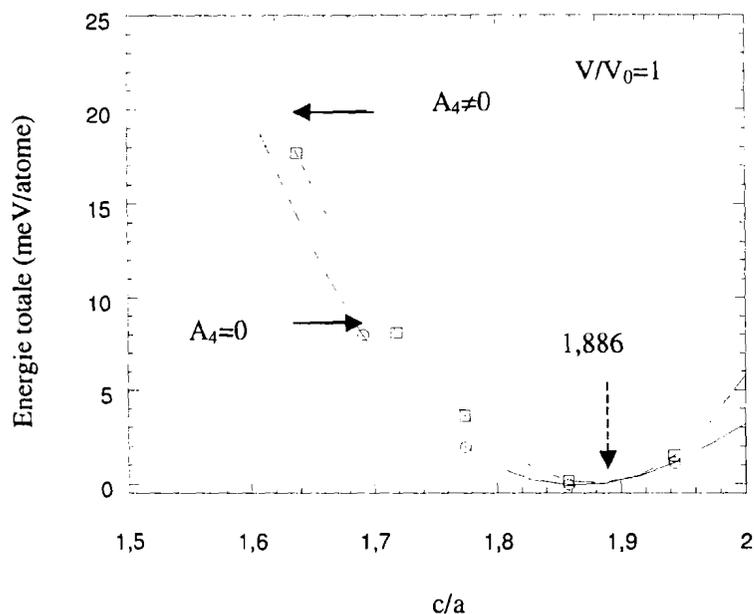
Cas	Electronique		Répulsif	
	$r_h/a$	$\Delta r_h/a$	$r_r/a$	$\Delta r_r/a$
1	1,28	0,02	1,28	0,02
2	1,27	0,02	1,27	0,02
3	1,28	0,02	1,27	0,012



**Figure III.7 :** Transferts de charge (par rapport à la répartition de charge à  $V_0$ ) entre les bandes en fonction du volume réduit  $V/V_0$  dans le cas du zinc. Le rayon de localisation est fixé à  $1,42a$ ,  $V_0$  volume atomique d'équilibre et  $a$  paramètre du réseau. Les paramètres de centrage et de largeur de la fonction de coupure électronique sont respectivement  $1,28a$  et  $0,02a$ .

Répartition de charge des structures h.c. et c.f.c. stables.

Charge	Zinc		Cadmium		Titane	
	h.c.	c.f.c.	h.c.	c.f.c.	h.c.	c.f.c.
$N_s^0$	0,6609	0,7010	0,6917	0,7351	0,5318	0,5310
$N_p^0$	1,3488	1,3092	1,3179	1,2752	/	/
$N_d^0$	9,9911	9,9899	9,9904	9,9897	3,4682	3,4690



**Figure III.8 :** Variation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  pour le cadmium, pour un terme répulsif de degré trois ou quatre.

Métal (base)	$r_a$ (nm)	$A_0$ (eV)	$A_1$ (eV)	$A_2$ (eV)	$A_3$ (eV)	$A_4$ (eV)
Zinc (s, p et d)	0,278892	2,48	-8,82	23,51	-52,0	30,0
Cadmium (s, p et d)	0,312952	1,925	-7,10	18,60	-31,29	72,0
Titane (s et d)	0,292200	0,83	-7,328	27,27	-90,0	10000,0

**Tableau III.5:** Paramètres du terme répulsif donnant le volume atomique d'équilibre et le rapport  $c/a$  expérimental des trois métaux.

Métal	Electronique		Répulsif	
	$r_h/a$	$\Delta r_h/a$	$r_r/a$	$\Delta r_r/a$
Zinc (s, p et d)	1,28	0,02	1,27	0,012
Cadmium (s, p et d)	1,246	0,014	1,24	0,012
Titane (s, d)	1,04	0,014	1,06	0,08

**Tableau III.6:** Valeurs des paramètres  $r_i$  de centrage et  $\Delta r_i$  de largeur des fonctions de coupure,  $a$  paramètre du réseau.

La stabilisation du peuplement de la bande d est conforme au fait que ces électrons sont chimiquement inertes (bande pleine). Par contre, les transferts d'électrons entre les bandes s et p deviennent importants lorsque l'amplitude de déformation augmente (à partir de 1,6V0). Cela explique en partie les variations de pente de la figure III.6c. Cependant, il est intéressant de remarquer que ces transferts restent faibles au voisinage de l'état d'équilibre.

#### III.2.2.5 Paramètres définitifs du terme répulsif

Afin de vérifier que l'introduction du paramètre  $A_4$  est susceptible d'améliorer les résultats obtenus au paragraphe III.2.2.1, nous avons réajusté l'ensemble des paramètres pour le zinc et le cadmium. La prise en compte du terme d'ordre quatre ( $A_4 \neq 0$ ) ne modifie pas les résultats précédents en particulier la valeur du rapport  $c/a$  expérimental (figure III.8), mais permet d'améliorer certains résultats, notamment les valeurs du module de compression.

Nous récapitulons dans le tableau III.5, les valeurs des différents paramètres du terme répulsif donnant les meilleurs résultats pour les paramètres cristallins, le module de compression hydrostatique et l'énergie de formation de la lacune pour le zinc, le cadmium et le titane. Nous pouvons constater seule la valeur du paramètre  $A_2$  du cadmium est modifiée par rapport aux valeurs obtenues avec le polynôme de degré trois. Cela nous a permis d'améliorer la valeur calculée du module de compression par rapport à sa valeur expérimentale.

Les valeurs des paramètres de centrage et de largeur des fonctions de coupure électronique et répulsive sont données dans le tableau III.6. Ces valeurs permettent d'éviter des variations brutales de l'énergie. En ce qui concerne le titane, les valeurs des paramètres de centrage  $r_h$  et  $r_r$  sont très proches de la distance  $a$  des premiers voisins. Le choix de ces valeurs est lié à la valeur très élevée du paramètre  $A_4$ . En effet, des variations suffisamment grandes des distances  $a$  et  $a_1$  des premiers voisins induisent également des écarts plus importants au niveau du terme d'ordre quatre, par suite de l'énergie répulsive et donc de l'énergie totale. Il est alors important pour éviter ces variations, de couper assez brutalement le terme répulsif et il faut en faire autant pour le terme électronique.

Le tableau III.7 regroupe les résultats concernant les paramètres cristallins ( $a$  et  $c/a$ ), les modules de compression hydrostatique  $B_h$  et isotrope  $B_i$ , l'énergie de cohésion et l'énergie de formation de la lacune des trois métaux étudiés. Le calcul des deux modules de compression a été décrit au paragraphe II.7 et celui de l'énergie de formation de la lacune au paragraphe

	Zinc			Cadmium			Titane		
	Calc.	Exp.	Rap.	Calc.	Exp.	Rap.	Calc.	Exp.	Rap.
a (nm)	0,2665	0,2665	1,00	0,2972	0,2972	1,0	0,2950	0,2950	1,0
c/a	1,856	1,856	1,00	1,886	1,886	1,0	1,587	1,587	1,0
B <sub>h</sub> (eV/Å <sup>3</sup> )	0,577	0,413	1,40	0,440	0,328	1,34	0,666	0,685	1,03
B <sub>i</sub> (eV/Å <sup>3</sup> )	0,774	0,502	1,54	0,453	0,388	1,17	0,666	0,685	1,03
E <sub>c</sub> (eV/at)	-2,78	-1,35 <sup>(a)</sup>	2,06	-1,96	-1,16 <sup>(a)</sup>	1,70	-3,14	-4,86 <sup>(b)</sup>	0,65
E <sub>f</sub> (eV)	0,54	0,52 <sup>(b)</sup>	1,03	0,53	0,42 <sup>(b)</sup>	1,26	1,55	1,55 <sup>(c)</sup>	1,0

**Tableau III.7 :** Valeurs calculées (Calc.) et expérimentales (Exp.) des paramètres du réseau a et c/a, du module de compression B, des énergies de cohésion E<sub>c</sub> et de formation de la lacune E<sub>f</sub>. Le rapport (Rap.) entre les valeurs calculées et expérimentales de ces paramètres est également donné. Les modules de compression hydrostatique et isotrope expérimentaux sont déduits des constantes élastiques expérimentales [Simmons et Wang (1971)] par les relations (II.65 et II.66). [a]: Sutton (1993); [b]: Seeger (1991); [c]: Igarashi et al. (1991).

$$B_h = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}}$$

$$B_i = \frac{2}{9} \left[ C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2} \right]$$

Métal	$\delta\gamma/\gamma_0$ (%)	$\delta a_1/a$ (%)
Zinc	13,6	9,3
Cadmium	15,5	10,6
Titane	-2,80	-1,85

**Tableau III.8:** Ecart entre  $\gamma$  (=c/a) et  $\gamma_0$  (=1,633) et écart entre la distance a<sub>1</sub> d'un atome à ses six premiers voisins et la distance a des six autres voisins.

II.6.3. Nous obtenons l'énergie de cohésion en soustrayant de l'énergie par atome de la structure h.c. l'énergie électronique de l'atome isolé.

$$E_c = E_{tot} - \epsilon_s N_s^\infty - \epsilon_p N_p^\infty - \epsilon_d N_d^\infty \quad (III.6)$$

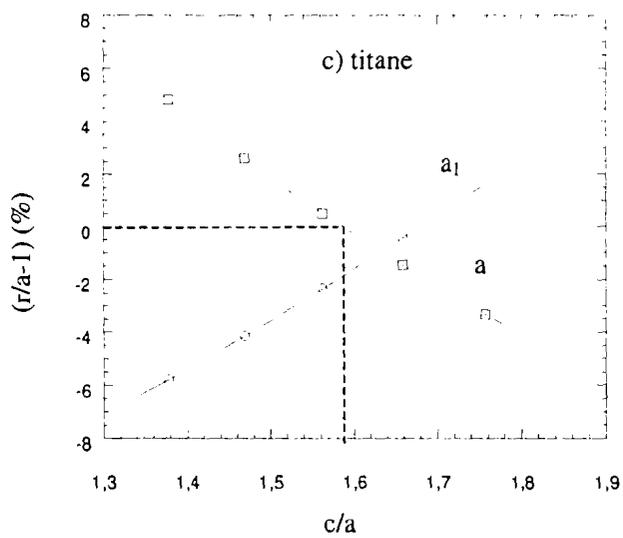
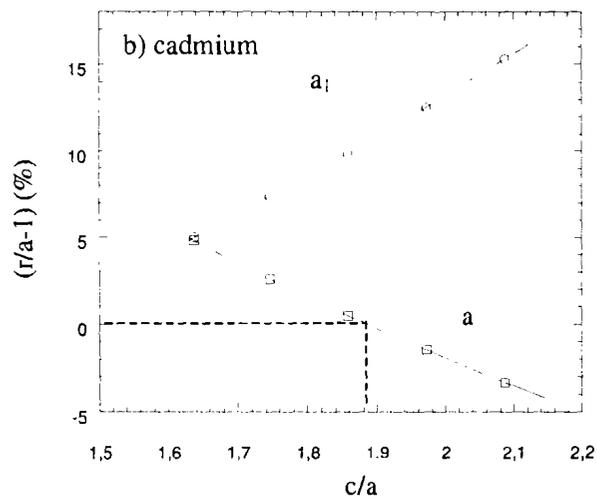
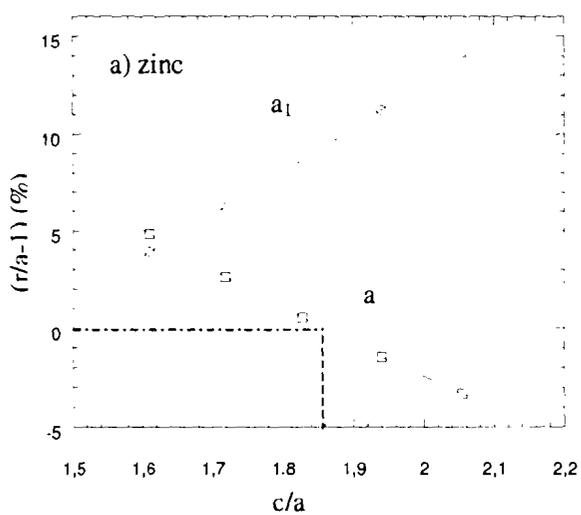
$N_\alpha^\infty$  correspond à la charge totale de l'orbitale  $\alpha$  de l'atome libre (Volume  $\rightarrow\infty$ ) et  $\epsilon_\alpha$  l'énergie du niveau atomique de l'orbitale  $\alpha$ .  $E_c$  désigne l'énergie de cohésion et  $E_{tot}$  l'énergie totale par atome de la structure h.c.

Nous reproduisons correctement les paramètres d'équilibre de la structure h.c., en particulier le rapport  $c/a$  non idéal. Les modules de compression hydrostatiques sont satisfaisants avec les données expérimentales avec des écarts de 40% pour le zinc et le cadmium et de 3% pour le titane. Il en est de même du module de compression isotrope pour le titane, compte tenu de la faible anisotropie de sa structure. En revanche, les modules de compression isotropes calculés s'écartent des valeurs hydrostatiques pour le zinc et le cadmium. Ces résultats confirment bien que les modules de compression de ces matériaux ne peuvent pas être déduits des résultats d'une déformation isotrope.

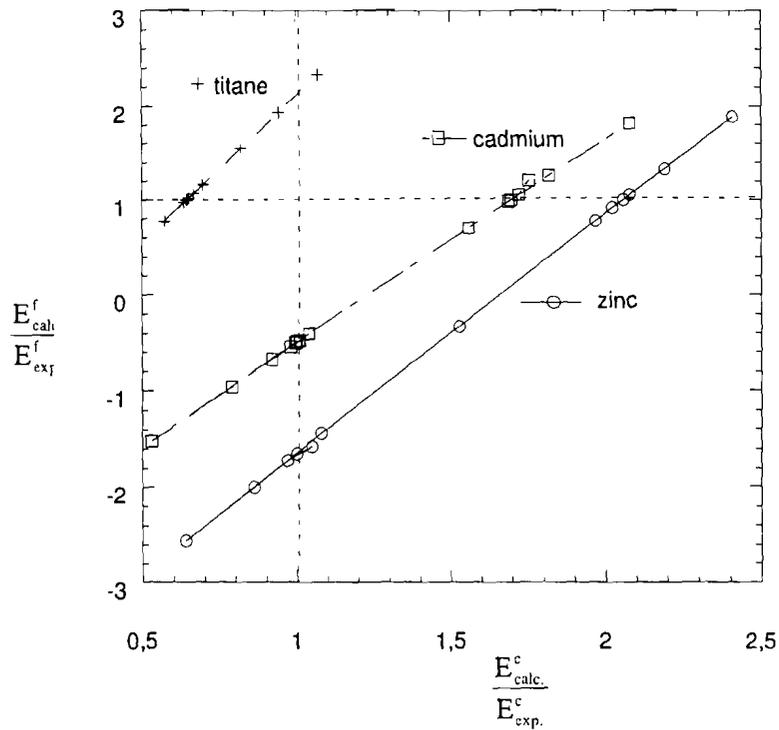
De même, nous notons qu'il y a un écart important entre les énergies de cohésion calculées et expérimentales. Contrairement aux résultats de Friedel (1969) où c'est le fait de ne pas prendre en compte les effets d'hybridations des bandes sp et de la bande d qui est à l'origine de cet écart [Sutton (1993)], en ce qui nous concerne, il semble que c'est la valeur trop petite du rayon de localisation qui est la cause compte tenu des imprécisions dans le calcul de l'énergie électronique. A cela, il faut ajouter l'influence des énergies des niveaux atomiques et les variations de remplissage des bandes s, p et d de l'atome isolé (Volume  $\rightarrow\infty$ ).

Le tableau III.5 montre que les valeurs des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont du même ordre de grandeur pour les trois métaux, et qu'il en est de même des valeurs du paramètre  $A_4$  pour le zinc et le cadmium. Quant au titane, la valeur du paramètre  $A_4$  est 200 fois plus élevée que la moyenne des valeurs précédentes. Nous allons essayer de rechercher les causes de cet écart dans l'anisotropie structurale de ces métaux, notamment en considérant la différence des deux distances des premiers voisins  $a$  et  $a_1$  qui sont égales dans le cas de l'empilement idéal (tableau III.8).

Nous reportons sur la figure III.9 les variations relatives des deux distances  $a$  et  $a_1$  qui séparent un atome de ses premiers voisins pour chaque métal en fonction du rapport  $c/a$  à volume constant. Selon que le plan de base est dilaté ou contracté (paramètre de réseau  $\mathbf{a}$ ),



**Figure III.9 :** Variation relative des deux distances des premiers voisins  $a$  et  $a_1$  en fonction du rapport  $c/a$  pour le volume atomique fixé à sa valeur d'équilibre pour le zinc, le cadmium et le titane.



**Figure III.10 :** Variation du rapport des valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de formation de la lacune en fonction du même rapport pour l'énergie de cohésion. Lorsque l'énergie de cohésion est fixée à sa valeur expérimentale (trait vertical en pointillé), nous obtenons des valeurs d'énergie de formation de la lacune négatives pour le zinc et le cadmium. Inversement, l'ajustement de l'énergie de formation de la lacune conduit à des valeurs d'énergie de cohésion trop élevées pour le zinc et le cadmium (trait horizontal en pointillé).

nous calculons la valeur du paramètre de réseau  $c$  qui correspond au volume atomique d'équilibre et nous déduisons la valeur de  $a_1 = a\sqrt{4 + 3\gamma^2} / (2\sqrt{3})$  avec  $\gamma$  égal au rapport  $c/a$ .

Dans les deux métaux divalents, zinc et cadmium, lorsque le rapport  $c/a$  varie entre 1,56 et 1,97, les variations relatives des deux distances ( $a$  et  $a_1$ ) sont comprises entre  $-2\%$  et  $12\%$  (figures III.9a et b). La valeur de l'expression  $(r/a-1)^4$  reliée au paramètre  $A_4$  est inférieure à  $2,1 \cdot 10^{-4}$ .

En ce qui concerne le titane, lorsque le rapport  $c/a$  varie entre 1,45 et 1,78, les variations relatives des deux distances  $a$  et  $a_1$  sont comprises entre  $-5\%$  et  $3\%$  (figure III.9c) et la valeur de l'expression  $(r/a-1)^4$  est inférieure à  $6,25 \cdot 10^{-6}$ .

La contribution du terme  $(r/a-1)^4$  au calcul de l'énergie répulsive est donc 33,6 fois plus faible pour le titane que pour les métaux divalents, ce qui donne une indication de la valeur plus importante du paramètre  $A_4$  pour le titane.

La figure III.10 montre la variation de l'énergie de formation de la lacune en fonction de l'énergie de cohésion. Lorsque nous cherchons à reproduire la valeur expérimentale de l'énergie de cohésion pour le zinc et le cadmium, la formation de la lacune devient énergétiquement favorable par rapport à la structure h.c. Par contre, pour le titane, il est possible de reproduire l'énergie de cohésion expérimentale sans détruire la stabilité de la structure h.c.. Dans tous les cas, il n'a pas été possible d'obtenir exactement les valeurs expérimentales des énergies de formation de la lacune et de cohésion. La valeur trop petite du rayon de localisation peut expliquer en partie ces variations. De tels écarts ont été également rencontrés dans d'autres travaux fondés sur une méthode de liaisons fortes. Par exemple, Mehl et Papaconstantopoulos (1996) en utilisant la méthode des liaisons fortes pour les calculs d'énergie des métaux de transition et des métaux nobles obtiennent des valeurs correctes pour l'énergie de cohésion, mais trouvent des écarts atteignant  $+60\%$  pour l'énergie de formation de la lacune et même  $+167\%$  dans le cas du rhodium (Rh) et  $+183\%$  pour le platine (Pt).

### III.3 Constantes élastiques

Nous avons défini § II.7, les déformations qui permettent de calculer les cinq constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  de la structure h.c..

Utilisant les cinq déformations, nous calculons l'énergie totale  $E(V,\epsilon)$  en fonction de l'amplitude  $\epsilon$  de déformation du cristal et nous en déduisons les constantes élastiques  $C_{ij}$ .

	Zinc			Cadmium			Titane		
	Calc.	Exp.	Rap.	Calc.	Exp.	Rap.	Calc.	Exp.	Rap.
C <sub>11</sub>	1,1548	1,1179	1,03	0,5698	0,8064	0,71	1,0012	1,0992	0,91
C <sub>33</sub>	0,6251	0,4295	1,46	0,6604	0,3539	1,87	0,8624	1,1891	0,73
C <sub>12</sub>	0,6785	0,2341	2,90	0,3147	0,2497	1,26	0,4997	0,5424	0,92
C <sub>13</sub>	0,2256	0,3458	0,65	0,3825	0,2553	1,49	0,5326	0,4263	1,25
C <sub>44</sub>	0,1126	0,2865	0,39	0,1251	0,1511	0,83	0,3171	0,3687	1,17

**Tableau III.9 :** Constantes élastiques calculées (Calc.) et expérimentales (Exp.) en eV/Å<sup>3</sup>. Les rapports entre les valeurs calculées et expérimentales [Simmons et Wang (1971)] sont également donnés.

Le tableau III.9 regroupe les valeurs calculées et expérimentales des constantes élastiques. L'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est satisfaisant pour le titane mais mauvais pour le zinc et le cadmium. Il n'y a pas de tendance générale des écarts entre les résultats obtenus et expérimentaux : une constante élastique est surestimée pour un métal et sous-estimée pour un autre. Les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales se situent sur une gamme de  $\pm 30\%$  pour le titane, mais sont plus importants pour le zinc et le cadmium. Ces résultats sont comparables à ce qui a été obtenu pour les modules de compression hydrostatique  $B_h$  et isotrope  $B_i$ . Les écarts peuvent être atténués en réajustant les paramètres de calcul de l'énergie électronique : intégrales de recouvrement et énergies des niveaux atomiques.

### **III.4 Polytypes et structure c.c**

Avant d'appliquer la procédure de relaxation complète aux interfaces étudiées dans ce travail, nous devons nous assurer qu'aucune instabilité structurale n'apparaît, non seulement pour de petites mais aussi pour de grandes déformations et que le modèle ne favorise pas d'autres structures cristallines: la structure h.c. doit avoir toujours l'énergie minimale.

Les polytypes, se différenciant par leurs séquences d'empilement, ne présentent pas de grande variation de distance interatomique et le nombre de voisins par atome est identique à celui de la structure h.c.. Ils doivent donc présenter des similitudes pour les valeurs de l'énergie et du rapport  $c/a$ . De plus, ils constituent un test très sensible à la portée du potentiel. En effet, les potentiels de paire à trop courte portée ne différencient pas les polytypes. En revanche, notre potentiel tient compte des variations angulaires entre ces différentes formes structurales et permet de les étudier.

#### **II.4.1 Résultats antérieurs**

Les résultats antérieurs sur les stabilités mécanique et structurale du zinc [Mikhin et de Diego (1996), Singh (1994), Cleri et Rosato (1993), Igarashi et al. (1991), Singh et Papaconstantopoulos (1990)], du cadmium [Singh (1994), Cleri et Rosato (1993)] et du titane [Girshick et al. (1998a), Cleri et Rosato (1993), Igarashi et al. (1991), Paxton et al. (1990)] ont montré que tous les modèles développés reproduisent les propriétés d'équilibre de la structure h.c. et la stabilisent vis-à-vis des structures c.f.c. et c.c.. La valeur du paramètre du réseau de ces trois structures et celle du rapport  $c/a$  de la structure h.c. dépendent du modèle utilisé.

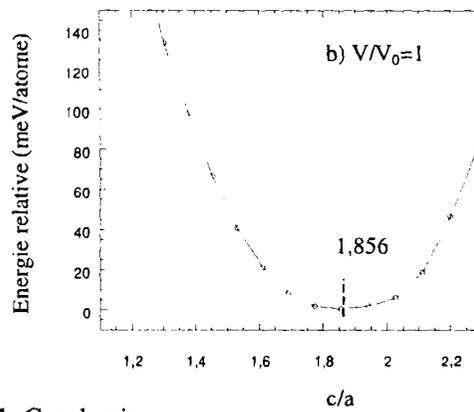
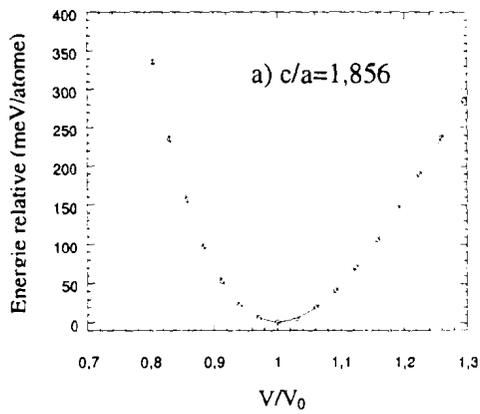


Figure III.11: Cas du zinc

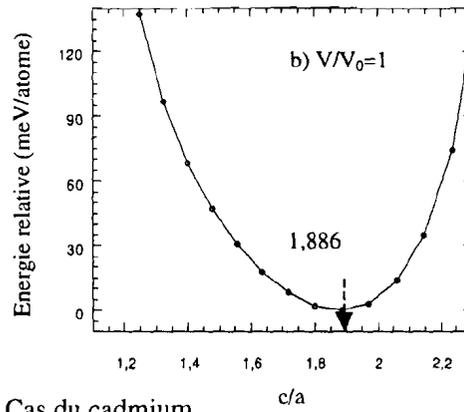
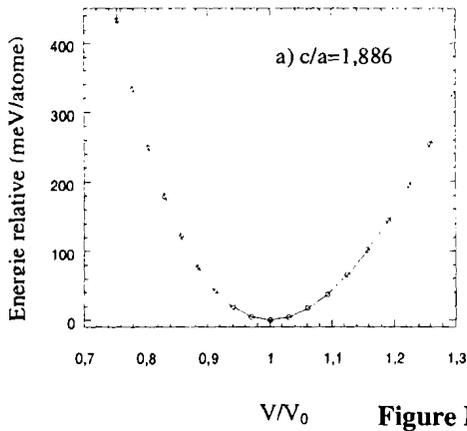


Figure III.12: Cas du cadmium

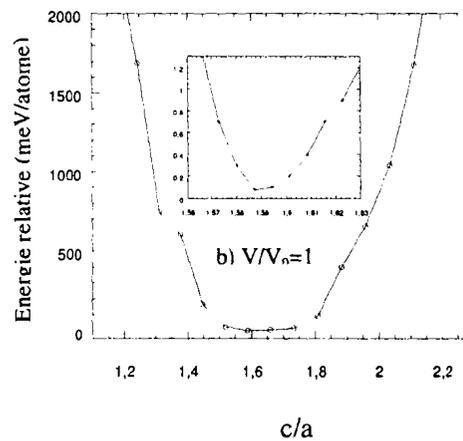
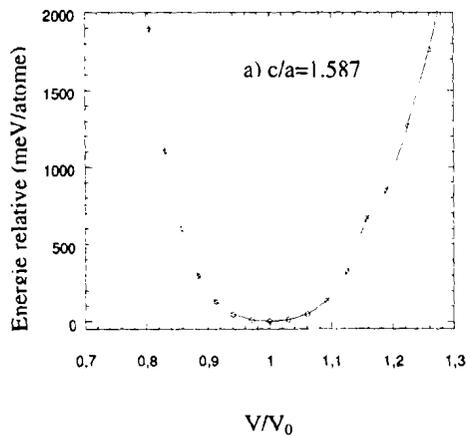


Figure III.13: Cas du titane

Variation de l'énergie en fonction : a) du volume réduit  $V/V_0$  (rapport  $c/a$  fixé à sa valeur expérimentale) et b) du rapport  $c/a$  (volume atomique fixé à sa valeur d'équilibre  $V_0$ ).

Typiquement, les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales du paramètre de réseau s'étalent sur  $\pm 3\%$  et celles du module de compression sur  $\pm 30\%$ . Les excès d'énergie des structures cubiques sont donnés comme étant inférieurs à 100 meV/atome.

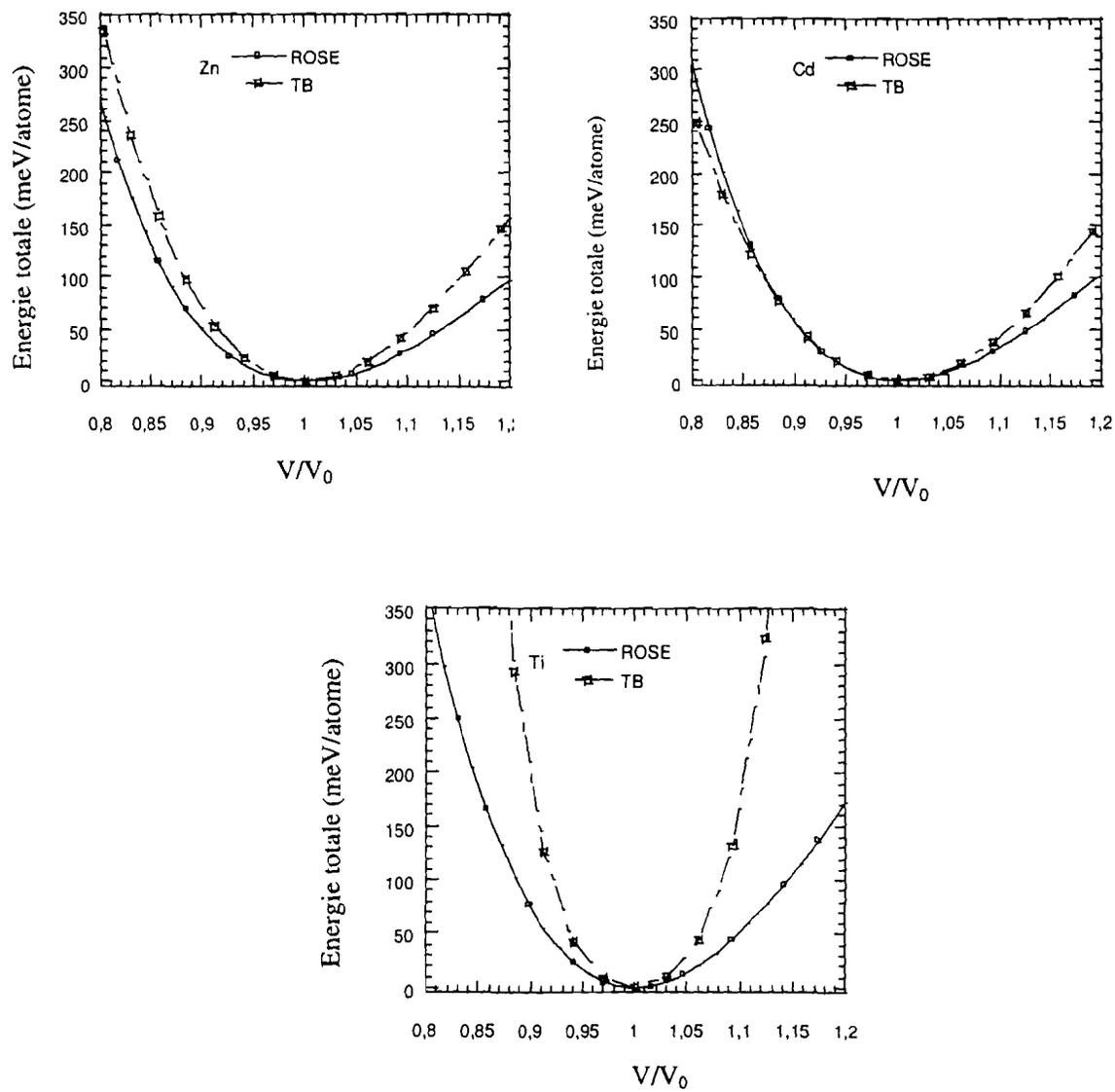
Il faut noter que certains résultats sont obtenus à l'aide de potentiels interatomiques de paire ou de triplet et ne tiennent pas compte de la structure électronique de ces métaux. Par contre, les travaux prenant en compte la structure électronique des métaux divalents montrent que la stabilité relative des structures compactes hexagonales et cubiques est liée au nombre d'électrons impliqués dans les hybridations s-p. Selon Singh (1994), la condition pour que la structure hexagonale soit stable est que son nombre d'électrons p soit supérieur à celui de la structure compacte cubique, et inversement. Les valeurs que nous obtenons sont en bon accord avec ces conclusions (figure III.7).

#### II.4.2 Stabilité mécanique

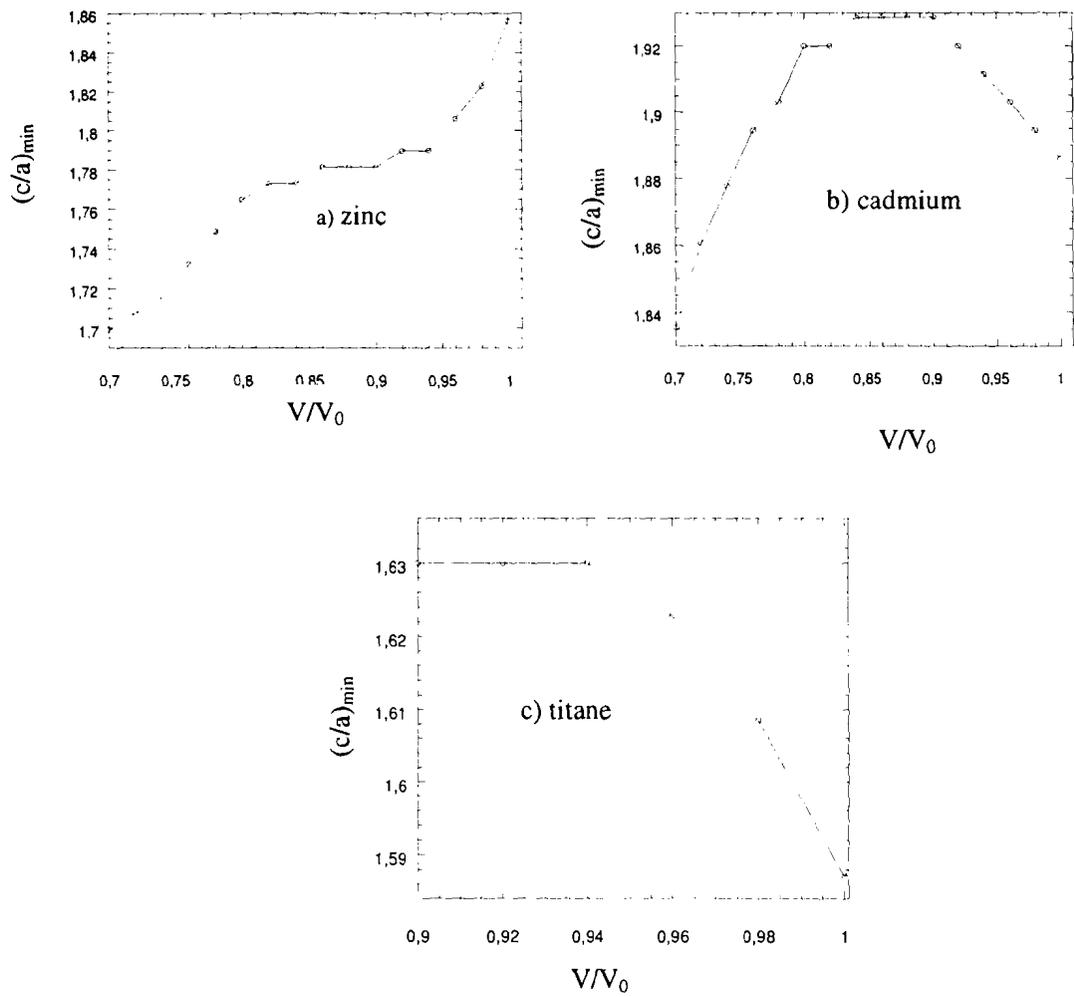
La stabilité mécanique d'un cristal vis-à-vis des déformations peut être testée en évaluant l'énergie du cristal parfait pour différentes valeurs des paramètres du réseau. Nous avons calculé l'énergie totale donnée par la somme de l'énergie électronique et de l'énergie répulsive en fonction du volume atomique, et en fonction du rapport  $c/a$ . Nous reportons sur les figures III.11a pour le zinc, III.12a pour le cadmium et III.13a pour le titane, les variations d'énergie pour différentes valeurs du volume atomique, le rapport  $c/a$  restant fixé à sa valeur expérimentale. Parallèlement, les figures III.11b pour le zinc, III.12b pour le cadmium et III.13b pour le titane représentent les variations de l'énergie en fonction du rapport  $c/a$ , le volume atomique restant fixé à sa valeur d'équilibre. Ces courbes montrent que nos simulations reproduisent parfaitement le paramètre du réseau et le rapport  $c/a$  de la structure h.c. de chaque métal. Des irrégularités liées aux valeurs de la fonction de coupure sont visibles dans le cas du titane.

La figure III.14 montre, à titre de comparaison, les variations de l'énergie totale en fonction du volume réduit obtenues avec les paramètres de liaisons fortes et l'équation universelle de Rose [Rose et al. (1984)].

L'accord avec la courbe de Rose est bon aux petites déformations, mais moins satisfaisant aux grandes déformations. Pour le titane, il semble que la valeur élevée du paramètre  $A_4$  du terme répulsif (tableau III.5) nuise beaucoup à la qualité du résultat dès que les déformations sont importantes. Ce point mériterait d'être reconsidéré.



**Figure III.14 :** Energie totale (relative à l'énergie minimale de la structure h.c.) en fonction du volume réduit  $V/V_0$  et obtenue à partir de l'équation universelle de Rose (ROSE) [Rose et al. (1984)] et par la méthode des liaisons fortes (TB).



**Figure III.15 :** Variation du rapport  $(c/a)_{\min}$  correspondant à l'énergie minimale en fonction du volume réduit,  $V_0$  volume atomique d'équilibre.

### II.4.3 Rapport $c/a$ sous compression

Sous forte pression, le rapport  $c/a$  du zinc et du cadmium devrait diminuer et converger vers la valeur idéale du rapport  $c/a$ , 1,633, conformément au fait que cette valeur correspond à l'empilement idéal de sphères dures. Physiquement, ce comportement est lié au fait qu'aux petits volumes, la contribution dominante à l'énergie est supposée être la répulsion isotrope qui s'oppose aux recouvrements des ions.

Nous portons sur la figure III.15, la variation du rapport  $c/a$  correspondant à l'énergie minimale en fonction du volume de la structure h.c.. Globalement, lorsque le taux de compression augmente, le rapport  $c/a$  tend à se rapprocher de la valeur idéale. Nous pouvons néanmoins remarquer qu'il existe une zone intermédiaire irrégulière entre  $0,94V_0$  et  $0,84V_0$  pour le zinc et le cadmium comme précédemment observée (figure I.7). Toutes les tentatives d'explication semblent converger vers des changements dans leur structure de bande lors de la compression [Godwal et al. (1997), Potzel et al. (1995), Meenakshi et al. (1992), Singh et Papaconstantopoulos (1990)]. Cependant, Godwal et al. (1997) ont rapporté que les anomalies sont liées effectivement à des changements de la structure de bande mais qu'elles ne sont pas de même nature dans le zinc [Potzel et al. (1995)] et dans le cadmium [Godwal et al. (1997)].

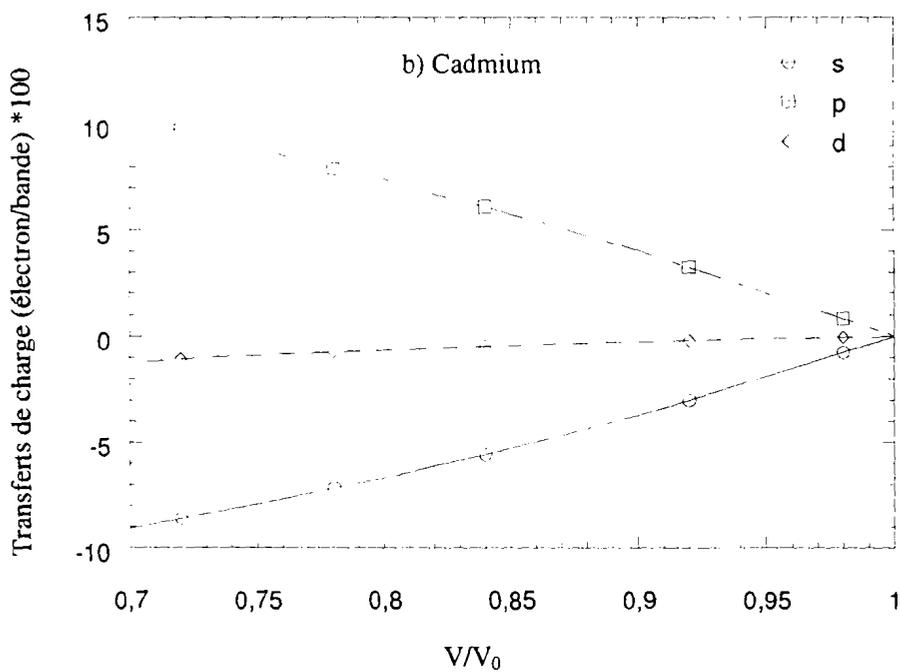
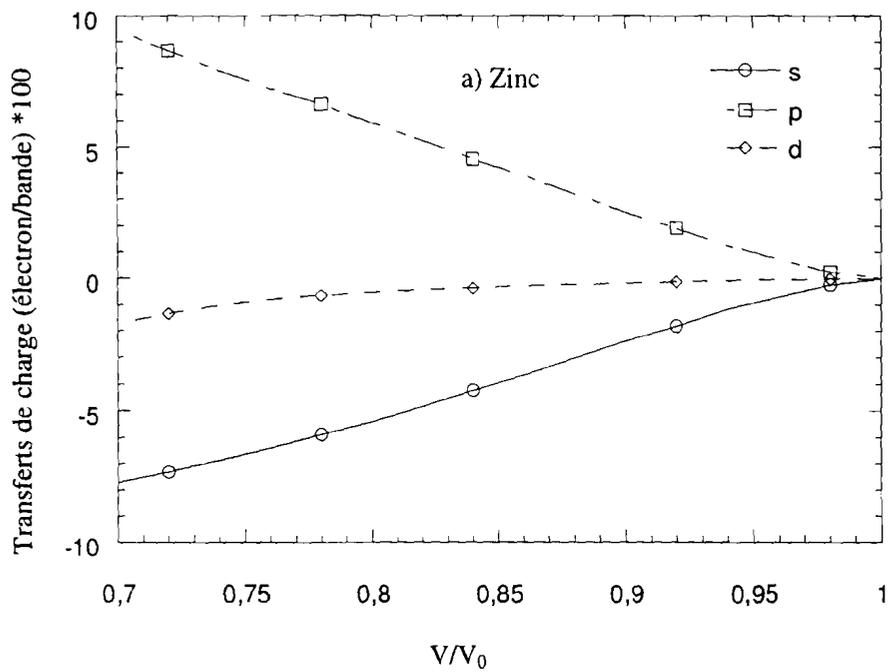
La figure III. 16 montre les transferts d'électrons entre les bandes s, p et d pour les rapports  $c/a$  correspondant à l'énergie minimale en fonction du volume atomique pour le zinc et le cadmium.

Les résultats obtenus montrent que lorsque le taux de compression augmente, il n'y a pratiquement pas de transfert d'électrons de la bande d vers les bandes s et p, tandis qu'il en existe entre les bandes s et p. La bande s se dépeuple au profit de la bande p. Ces transferts ne permettent pas de comprendre les différences de variations du rapport  $c/a$  en fonction du volume puisque les courbes ont des allures similaires (figures III.15a et b et III.16a et b).

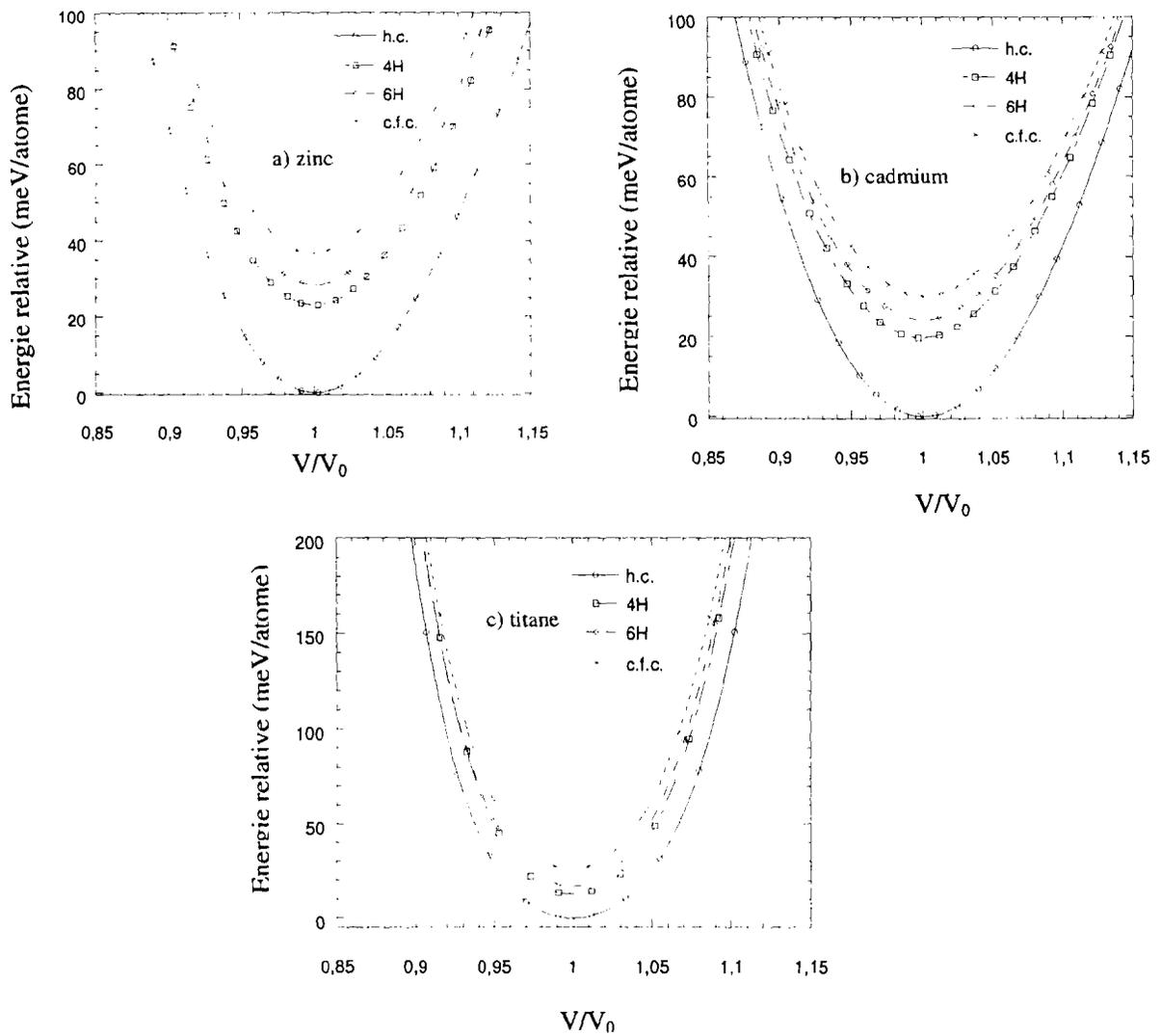
### II.4.4 Stabilité structurale

La stabilité de la structure h.c. vis-à-vis des polytypes 4H, 6H, c.f.c. et de la structure c.c. est testée en évaluant l'excès d'énergie de ces structures par rapport à la structure h.c..

La figure III.17 montre les variations de l'énergie de ces polytypes en fonction de leur volume atomique. Ces courbes confirment effectivement que nos potentiels stabilisent la structure h.c. au détriment des autres formes structurales.



**Figure III. 16:** Transferts de charge (par rapport à la répartition des charges à  $V_0$ ) entre les bandes pour les rapports  $c/a$  correspondant à l'énergie minimale en fonction du volume réduit  $V/V_0$ .



**Figure III.17 :** Variation de l'énergie (relative à l'énergie minimale de la structure h.c.) en fonction du volume réduit,  $V_0$ , volume atomique d'équilibre de chaque structure.

Métal		h.c.	4H	6H	c.f.c.	c.c.
Zinc	a (nm)	0,2665	0,2729	0,2746	0,2780	0,3247
	c/a	1,856	1,719	1,687	1,632	1
Cadmium	a (nm)	0,2972	0,3049	0,3078	0,3131	0,3537
	c/a	1,886	1,761	1,715	1,632	1
Titane	a (nm)	0,2950	0,2930	0,2937	0,2930	0,3151
	c/a	1,587	1,627	1,626	1,632	1

**Tableau III.10:** Paramètre du réseau a et rapport c/a des structures testées.

Excès d'énergie en meV/atome					
métal	h.c.	4H	6H	c.f.c.	c.c.
Zinc	0	23	28	37	602
Cadmium	0	20	24	30	517
Titane	0	13	17	26	337

**Tableau III.11:** Excès d'énergie des polytypes (par rapport à l'énergie minimale de la structure h.c. relaxée de chaque métal).

Nous reportons dans le tableau III.10 le paramètre du réseau et le rapport  $c/a$  obtenus pour les différentes structures. Nous pouvons constater des tendances générales dans les variations de ces paramètres suivant la séquence d'empilement. Par exemple, le paramètre du réseau du zinc et du cadmium augmente lorsqu'on passe du polytype purement hexagonal à celui purement cubique. Inversement, le rapport  $c/a$  du zinc et du cadmium diminue. En ce qui concerne le titane, la progression est moins nette compte tenu du fait que la valeur de son rapport  $c/a$  est proche de la valeur idéale.

Faute de connaissances précises sur les données des paramètres des structures 4H, 6H, c.f.c., et c.c. et des rapports  $c/a$  des polytypes 4H et 6H, nos calculs peuvent servir de prédiction. Quand une comparaison est possible, nous notons un accord entre la théorie et l'expérience comme c'est le cas du rapport  $c/a$  des structures h.c. et c.f.c.. De même, le titane prend la structure cubique centrée à 882°C avec un paramètre de maille de 0,3308 nm [Petry et al. (1991)]. Le paramètre  $a_{cc}$  de la structure cubique centrée en fonction de la température est donnée [Petry et al. (1991)]:

$$a_{cc}(T) = 0,3308[1 + 1,555 \times 10^{-5}(T - 882^\circ \text{C})] \text{ nm} \quad (\text{III.6})$$

La valeur que nous obtenons à température nulle est satisfaisante puisque la valeur donnée par la relation (III.6) pour cette même température est  $a_{cc}=0,3263$  nm.

Le tableau III.11 donne l'excès d'énergie des structures relaxées des polytypes et de la structure c.c. par rapport à la structure h.c.. On constate qu'il existe une très bonne corrélation entre l'excès d'énergie (tableau III.11) et le rapport  $c/a$  (tableau III.10). La valeur de cet excès est plus élevée pour le rapport  $c/a$  idéal ( $c/a=1,633$ ), ce qui traduit la capacité du modèle à favoriser des structures hexagonales compactes non idéales.

Nous pouvons également noter que d'autres tendances se manifestent. Par exemple si nous considérons l'excès d'énergie des polytypes 4H et 6H des trois métaux, il est pratiquement du même ordre de grandeur pour le zinc et le cadmium, mais plus faible pour le titane. Ce résultat est conforme au fait que l'écart entre le rapport  $c/a$  des polytypes 4H et 6H du titane et celui de l'empilement idéal est plus faible que pour les deux métaux divalents. De même, l'excès d'énergie de la structure c.c. est très grand par rapport à celui des polytypes.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les valeurs des paramètres nécessaires aux calculs d'énergie totale par la méthode des liaisons fortes pour le zinc, le cadmium et le titane.

- *Le point critique de notre paramétrage reste la limitation de la région de localisation aux premiers voisins dans le calcul de la matrice densité. C'est un choix lié au souci de reproduire la valeur expérimentale du rapport c/a des métaux hexagonaux.*

- *Les écarts entre les modules de compression et les constantes élastiques calculés et les données expérimentales sont de 30% pour le titane, mais atteignent pour certaines constantes élastiques 200% pour le zinc et le cadmium. Ces écarts résultent de la valeur trop petite du rayon de localisation que nous avons choisie pour traiter la matrice densité mais également des valeurs des énergies des niveaux atomiques et des intégrales de recouvrement retenues pour le calcul de l'énergie électronique.*

Cependant, il y a des raisons d'espérer par rapport à l'objectif que nous nous étions fixé au départ puisque le modèle développé:

- *reproduit les paramètres du réseau, donc le rapport c/a de chaque métal, et satisfait les tests de stabilité mécanique et de stabilité structurale.*

- *met en évidence l'importance des électrons de la bande d pour les développements de potentiels d'interaction pour le zinc et le cadmium.*

Dans le chapitre suivant, nous allons appliquer le modèle des liaisons fortes ainsi obtenu à la détermination des structures atomiques et aux calculs d'énergie totale des fautes d'empilement basales  $I_1$  et  $I_2$  et des parois de macle  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}2)$  pour ces trois métaux

---

CHAPITRE IV:  
STRUCTURE ET ÉNERGIE DES DÉFAUTS ÉTENDUS : FAUTE  
D'EMPILEMENT BASALE, PAROIS DE MACLE ( $10\bar{1}2$ ) et ( $11\bar{2}2$ )

---

## IV.1 Excès d'énergie et variation de volume

### IV.1.1 Excès d'énergie

L'excès d'énergie est obtenu en calculant l'énergie du défaut et en lui soustrayant l'énergie du cristal parfait. En divisant par la surface de la paroi de macle ( $L_x L_y$ ) contenue dans la boîte, on obtient l'excès d'énergie par unité de surface (figure II.10).

$$\Delta E = \frac{E(N, V) - NE_0}{2L_x L_y} \quad (\text{IV.1})$$

$E(N, V)$  est l'énergie de la boîte de volume  $V$  contenant le défaut et constituée de  $N$  atomes,  $E_0$  est l'énergie par atome de la structure h.c.. Le facteur 2 au dénominateur est dû aux deux parois contenues dans la boîte à cause des conditions aux limites périodiques.

### IV.1.2 Variation de volume

La variation de volume par unité de surface  $\Delta V$  est calculée de la même façon. Elle correspond alors à une longueur qui est la dilatation ou la contraction due à la relaxation dans la direction perpendiculaire à la paroi du défaut.

$$\Delta V = \frac{L_x L_y L_z - N V_0}{2L_x L_y} \quad (\text{IV.2})$$

Ainsi calculés, l'excès d'énergie et la variation de volume représentent des grandeurs moyennes. Au voisinage immédiat de l'interface, certains atomes possèdent des énergies positives alors que d'autres ont des énergies négatives de telle sorte que ces différentes variations se combinent pour donner un excès d'énergie. Parallèlement, dans le même voisinage, des zones sont en contraction tandis que d'autres sont en expansion. Ces variations de volume sont également localisées au voisinage de l'interface.

## IV.2 Résultats antérieurs

### IV.2.1 Faute d'empilement basale

La faute d'empilement la plus fréquente dans les métaux hexagonaux est la faute basale intrinsèque  $I_2$  correspondant à la séquence d'empilement ABABABCACACA. Cependant, les déterminations expérimentales de son énergie pour le zinc, le cadmium et le

titane sont rares et font l'objet de nombreuses controverses; les estimations dans la littérature varient entre 15 et 300 mJ/m<sup>2</sup> pour le zinc [Simon (1980), Partridge (1967), Harris et Master (1966)], entre 30 et 150 mJ/m<sup>2</sup> pour le cadmium [Simon (1980), Partridge (1967)] et de 300 mJ/m<sup>2</sup> pour le titane [Partridge (1967)]. Pour le zinc, le potentiel d'Igarashi et al. (1991) donne une énergie de 0,4 mJ/m<sup>2</sup> et le potentiel de Mikhin et De Diego (1996) une énergie de 10 mJ/m<sup>2</sup>, valeurs nettement inférieures aux données expérimentales de 300±150 mJ/m<sup>2</sup>. En utilisant des pseudopotentiels, Legrand (1984b) obtient une valeur de 35 mJ/m<sup>2</sup> pour le zinc et de 15 mJ/m<sup>2</sup> pour le cadmium. En ce qui concerne le titane, des valeurs de 64 mJ/m<sup>2</sup> [Girshick et al. (1998b)] et 116 mJ/m<sup>2</sup> [Igarashi et al. (1991)] sont obtenues avec des potentiels de Finnis et Sinclair alors que les potentiels basés sur la méthode des liaisons fortes donnent 110 mJ/m<sup>2</sup> [Girshick et al. (1998b)] et 290 mJ/m<sup>2</sup> [Legrand (1984b)].

#### IV.2.2 Macles

Comme pour les modes de glissement dans les métaux hexagonaux, il existe différents modes de maclage. Lorsque l'un d'entre eux est plus fréquent, il est appelé mode de maclage favorisé.

Des efforts ont été faits pour relier le maclage préférentiel des métaux selon tel ou tel mode à différentes propriétés: la première approche, fondée sur les critères de l'amplitude de cisaillement et du nombre d'atomes qui se réarrangent ou 'shuffle', s'applique bien au maclage favorisé sans expliquer le mécanisme du réarrangement. La deuxième approche concerne la dislocation de maclage qui contrôlerait la facilité du maclage dans le plan considéré.

Sur des bases purement géométriques, Yoo (1981) a obtenu un diagramme qui décrit l'amplitude de cisaillement en fonction du rapport  $c/a$  pour les principaux modes de maclage (figure I.6). Ce diagramme reste l'une des principales références concernant les modes de maclage favorisés pour ces métaux. Cependant, des calculs énergétiques prédisent une énergie plus faible pour certains modes non favorisés. Ainsi, les relaxations avec le potentiel de type Finnis et Sinclair [Serra et al. (1991b), Bacon et Serra (1992) et Serra et al. (1993)] ont donné des énergies plus faibles pour la paroi de macle  $(11\bar{2}2)$  que pour la paroi de macle  $(10\bar{1}2)$ . Par exemple, Serra et al. (1991b) obtiennent des excès d'énergie de  $0,68 kT_f/a^2$  pour la macle  $(11\bar{2}2)$  du titane et  $0,89 kT_f/a^2$  pour la macle  $(10\bar{1}2)$  alors que le diagramme donne une amplitude de cisaillement plus faible pour cette dernière macle ( $k$  constante de Boltzmann;  $T_f$

Potentiel		c/a	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}2\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{11\bar{2}1\}$	Référence
lj56	lj56	1,631	0,95	0,88		0,69	Serra et Bacon (1986)
	lj56p	1,632	1,44	1,42		0,99	
	lj56	1,631		0,87	2,49		Yoo et al. (1991)
	Mglj	1,633	2,99				Hagège et al. (1990)
	Tilj5	1,633				0,55	Minonishi et al. (1982c)
na56	na56	1,620	0,90	1,08		0,65	Serra et al. (1988)
	na56	1,619	0,90	1,33		0,57	
	na56	1,619	1,15	0,92	0,64	0,73	Serra et al. (1991a)
ti12	ti12	1,633	1,12	0,89		0,89	Serra et al. (1988)
	ti12p	1,633	1,44	1,42		0,99	
EAM	Zr	1,621	0,86	0,97	0,57	0,56	Morris et al. (1994)
	Ti	1,587		0,79		0,29	Farkas (1994)
	Co	1,623		1,32		0,60	
FS	Mg	1,624	1,52	1,17	1,15	1,19	Serra et al. (1991b)
	Ti	1,587	0,89	0,68	0,60	0,49	Bacon et Serra. (1992)
	Zr	1,593	0,93	0,87	0,80	0,60	Serra et al. (1993)
	Zn	1,856	0,93				Braisaz et al. (1995)
					-0,013		
ab initio	Zr	1,621		1,17	0,28		Morris et al. (1994)
	Zr	1,610		1,12	0,29		Morris et al. (1995)
	Ti	1,610		1,59	0,35		

**Tableau IV.1:** Principaux résultats des calculs énergétiques en  $kT_f/a^2$  obtenus avec les différents potentiels développés pour les études atomistiques dans les métaux hexagonaux et appliqués aux principaux modes de maillage. k: la constante de Boltzmann;  $T_f$ : température de fusion; a: paramètre du réseau. Ces valeurs se convertissent en  $mJ/m^2$  en notant que  $1 kT_f/a^2$  vaut  $123 mJ/m^2$  pour le magnésium,  $280 mJ/m^2$  pour le zirconium,  $307,95 mJ/m^2$  pour le titane,  $328 mJ/m^2$  pour le cobalt et  $134,4 mJ/m^2$  pour le zinc.

Potentiel		c/a	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}2\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{11\bar{2}1\}$	Référence
lj56	lj56	1,631	+8	+11		0	Serra et Bacon (1986)
	lj56p	1,632	+3	+8		0	
na56	na56	1,620	+2	+9		0	Serra et al. (1988)
	na56	1,619	+3	+8		0	
ti12	ti12	1,633	-5	+5		+1	Serra et al. (1988)
	ti12p	1,633	-8	+5		-7	
EAM	Ti	1,587		+3,4		0	Farkas (1994)
	Co	1,623		+7,2		0	
	Zr	1,621		+6,2	0		Morris et al. (1994)

**Tableau IV.2:** Variation de volume en  $a/100$  associée aux structures relaxées des principaux modes de maillage obtenus avec les différents potentiels développés pour les études atomistiques dans les métaux hexagonaux. Un signe positif signifie que la structure relaxée est en expansion par rapport à la structure de référence du cristal parfait et un signe négatif signifie une structure en compression; a: paramètre du réseau.

lj: potentiel de Lennard-Jones; na56: potentiel oscillant à longue portée; EAM: potentiel "Embedded Atom Method"; FS: potentiel de Finnis-Sinclair.

température de fusion et a paramètre du réseau). L'amplitude de cisaillement ne semble donc pas être un critère efficace pour déterminer le mode de maillage le plus favorisé.

Nous résumons dans les tableaux IV.1 et IV.2 les énergies et les variations de volume associées pour les structures des quatre principales parois de macle relaxées avec différents potentiels.

Dans la plupart des études, les structures géométriques relaxées ne présentent pas de grande différence quel que soit le potentiel utilisé : l'interface est plane et symétrique.

Globalement, les parois des macles  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}1\}$  semblent avoir une énergie de formation plus faible que les macles  $\{10\bar{1}2\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$ . Quant aux variations de volume qui leur sont associées, elles se regroupent de la même façon : les macles  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}1\}$  sont formées sans variation de volume et les deux autres correspondent à une expansion.

Simon (1980) a calculé les énergies de plusieurs parois de macle non relaxées pour différents métaux hexagonaux incluant le zinc et le cadmium avec un potentiel de paire déduit de la théorie du pseudopotential. Selon la reconstruction, il a envisagé des interfaces planes et facettées. Ses résultats montrent, dans le cas du zinc et du cadmium, que l'énergie de l'interface facettée de la macle  $(10\bar{1}2)$  est plus faible que celle de l'interface plane. Un résultat similaire a été obtenu pour le magnésium [Hagège et al. (1990)] et le zirconium [Serra et Bacon (1993)]. Il est également important de remarquer que des interfaces facettées de la macle  $(10\bar{1}2)$  ont été observées pour le zirconium [Kominou et al. (1999)] et pour le zinc [Braisaz et al. (1997)].

Mise à part l'étude récente de Braisaz et al. (1995) sur la paroi de macle  $(10\bar{1}2)$  avec le potentiel d'Igarashi, aucune autre étude atomistique et énergétique sur les structures relaxées des parois de macle ne porte sur un métal de rapport  $c/a$  supérieur à la valeur idéale de 1,633 comme le zinc ( $c/a = 1,856$ ) ou le cadmium ( $c/a = 1,886$ ). Malheureusement l'application de ce potentiel à la macle  $(11\bar{2}2)$  a été surprenante car elle conduit à une énergie négative de  $-1,8 \text{ mJ/m}^2$  pour le zinc [Béré et al. (1998), Serra (1996)], ce qui signifie que le potentiel d'Igarashi stabilise ce défaut au détriment de la structure h.c. du zinc.

Suite aux résultats qui viennent d'être présentés, nous appliquons le modèle présenté au chapitre III aux calculs d'énergie et à la détermination de la structure atomique des fautes d'empilement basales  $I_1$  et  $I_2$  et des parois de macles  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}2)$  pour le zinc, le

cadmium et le titane. Les structures de départ de ces deux parois de macles sont représentées sur les figures II.13 et II.14. Deux critères ont été utilisés pour optimiser la taille de nos boîtes. Le premier résulte de l'utilisation du potentiel d'Igarashi au début de notre travail. La portée de ce potentiel se situe entre les positions des huitièmes et neuvièmes plus proches voisins, ce qui nécessite des boîtes d'épaisseur suffisamment grande permettant d'obtenir le volume défini par le rayon de coupure. Le second critère est relié à la distance qui sépare les deux parois de macles. Comme nous l'avons déjà souligné, la condition périodique suivant la direction perpendiculaire au plan de la paroi implique la présence d'une deuxième paroi de macle (figure II.10) et la distance qui les sépare doit être suffisante afin de minimiser l'influence de leur interaction. Les tests effectués ont conduit à un nombre d'atomes égal à 576 pour la paroi de macle  $(10\bar{1}2)$  et 432 pour la macle  $(11\bar{2}2)$ .

### IV.3 Résultats

Compte tenu de la faible portée de notre potentiel, les résultats dépendent essentiellement de trois facteurs liés au choix du rayon de localisation qui fixe les interactions de l'hamiltonien électronique, aux valeurs des paramètres de centrage et de largeur des fonctions de coupure électronique et répulsive, et à l'énergie de formation de la lacune. Pour les polytypes et les fautes d'empilement basales, les distances des premiers voisins ne sont pas fortement modifiées et les trois facteurs mentionnés précédemment n'influent pas sur les résultats. Par contre, la situation devient différente pour les parois de macles pour lesquelles les variations de distance sont plus importantes.

Les valeurs des paramètres de centrage et de largeur des fonctions de coupure électronique et répulsive sont choisies pour éviter des variations brutales de l'énergie totale. Elles apparaissent lorsque des atomes entrent ou sortent de la région de localisation entre deux pas successifs de la procédure de relaxation, ce qui empêche la convergence de l'énergie.

#### IV.3.1 Fautes d'empilement basales $I_1$ et $I_2$

Nous rappelons qu'en utilisant la notation d'empilement hexagonal (h) et cubique (c), les fautes d'empilement basales  $I_1$  et  $I_2$  correspondent respectivement aux séquences hhhchhh et hhhcchhh (I.2.1 et I.2.2.2). Comme la faute  $I_2$  contient plus d'atomes ayant un environnement cubique, elle devrait présenter une énergie plus élevée que la faute  $I_1$ .

Faute basale	Zinc			Cadmium			Titane		
	meV/at	$kT/a^2$	mJ/m <sup>2</sup>	meV/at	$kT/a^2$	mJ/m <sup>2</sup>	meV/at	$kT/a^2$	mJ/m <sup>2</sup>
I <sub>1</sub>	8,7	0,99	133	7,2	0,97	90	3,5	0,14	44
I <sub>2</sub>	17,4	1,97	265	14,5	1,91	177	9,1	0,38	118

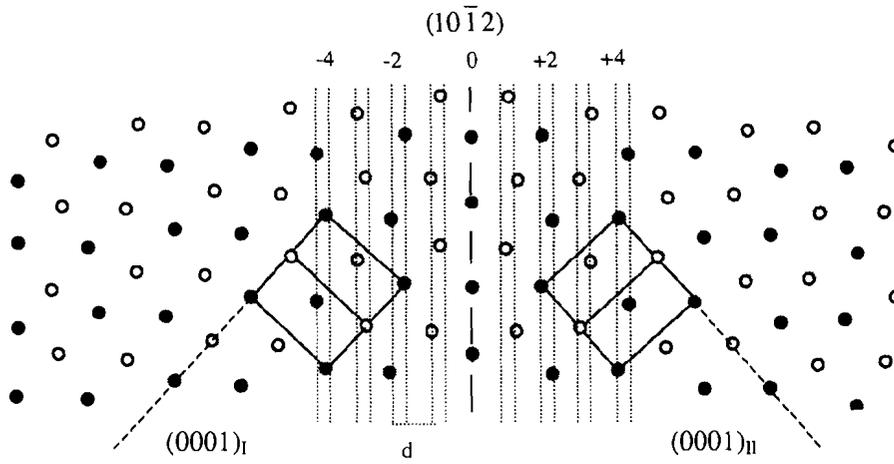
**Tableau IV.3:** Excès d'énergie de la structure relaxée des fautes d'empilement basales.

Nous reportons dans le tableau IV.3 les résultats obtenus pour ces deux fautes. La remarque précédente se trouve bien confirmée pour chaque métal. L'excès d'énergie de la faute I<sub>2</sub> du zinc et du cadmium est nettement supérieur à celui obtenu par les calculs antérieurs. Le rapport  $\Gamma=I_2/I_1$  des énergies des fautes est proche de 2 pour le zinc et le cadmium conformément au fait que la faute I<sub>2</sub> a deux fois plus d'atomes d'environnement cubique que la faute I<sub>1</sub>. Par contre, ce rapport  $\Gamma$  est de 2,68 pour le titane et s'écarte de la valeur attendue. En dernière analyse, nous avons constaté que la carte énergétique montre des valeurs non nulles entre les deux plans du défaut, révélant une instabilité du potentiel. Cette instabilité ne s'était pas révélée dans l'étude des structures précédentes, polytypes et structure c.c. pour des raisons de symétrie.

De même, il devrait exister une corrélation entre les énergies de ces deux fautes et celles des polytypes 4H et 6H (tableaux III.11 et IV.3). En effet, si nous considérons la période du polytype 6H, nous constatons qu'elle contient quatre plans d'environnement cubique (figure I.2). La même période appliquée au polytype 4H conduit à trois plans d'environnement cubique, à deux plans pour la faute I<sub>2</sub> et à un plan pour la faute I<sub>1</sub>. Ces résultats conduisent à des rapports 4 : 3 : 2 : 1 entre les énergies des structures 6H, 4H, I<sub>2</sub> et I<sub>1</sub> et celle de la faute I<sub>1</sub>.

Nous obtenons avec nos calculs, les rapports 3,2 : 2,8 : 2 : 1 pour le zinc, 3,3 : 2,8 : 2 : 1 pour le cadmium et 4,9 : 3,7 : 2,6 : 1 pour le titane. Ces résultats sont relativement bons pour le zinc et le cadmium, mais moins satisfaisants pour le titane. Les différences entre les valeurs des prédictions théoriques et les valeurs calculées pour les polytypes 6H et 4H ne sont pas surprenantes puisque ces rapports idéaux peuvent être modifiés par l'énergie élastique résultant du désaccord de paramètres structuraux entre les zones hexagonales et les zones cubiques.

Les faibles excès d'énergie des fautes I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub> du titane sont conformes à sa faible anisotropie. En effet, l'écart entre le rapport  $c/a$  de la structure h.c. du titane et la valeur idéale de 1,633 est seulement de -2,8% tandis qu'il est de +13,6% pour le zinc et +15,5% pour le cadmium. Ceci a conduit à un excès d'énergie de la structure c.f.c. par rapport à la structure h.c. plus faible pour le titane que pour le zinc ou le cadmium (tableau III.11), et par suite, à des excès d'énergie plus faibles des fautes I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub> pour le titane que pour le zinc ou le cadmium. Cependant, nous notons que les énergies de fautes sont plus faibles pour le cadmium que pour le zinc conformément aux données expérimentales citées par Simon (1980): 30-300 mJ/m<sup>2</sup> pour le zinc et 30-175 mJ/m<sup>2</sup> pour le cadmium.



**Figure IV.1:** Projection de la structure atomique suivant  $[1\bar{2}10]$  de la macle  $(10\bar{1}2)$ . La projection de la maille hexagonale est représentée et chaque symbole correspond à une cote différente.

	Ecart entre les distances des premiers et seconds voisins	Distances entre les plans $d_{hkl}$	
		$d_{10\bar{1}2}$	$d_{11\bar{2}2}$
Zinc	0,39a	0,66a	0,45a
Cadmium	0,39a	0,63a	0,44a
Titane	0,40a	0,59a	0,42a

**Tableau IV.4 :** Ecart entre les distances des premiers et seconds voisins et distance entre les plans.

### IV.3.2 Macles $(10\bar{1}2)$ et $(11\bar{2}2)$

La description du maillage de la structure hexagonale par un cisaillement requiert un déplacement supplémentaire de certains atomes qui constitue le réarrangement ou "shuffle" (figure I.5). Nous allons chercher d'un point de vue structural, les modifications d'environnement (variation des distances et des directions des premiers voisins, création de lacunes) qui accompagnent la formation des macles  $\{10\bar{1}2\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$ .

La distance entre les plans  $\{hkil\}$  dans la structure hexagonale compacte est donnée par la formule [Partridge (1967)]:

$$d_{hkil} = \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left( \frac{c}{a} \right)^2 l^2 \right]^{-\frac{1}{2}} a \quad (\text{IV.3})$$

#### IV.3.2.1 Macle $(10\bar{1}2)$

Comme le montre la projection suivant  $[1\bar{2}10]$  (figure IV.1), un plan  $\{10\bar{1}2\}$  d'un cristal hexagonal simple est dédoublé en plans séparés de  $d/3$ . Chaque paire est distante de la suivante de  $d$ . De l'équation (IV.3), nous obtenons :

$$d = d_{10\bar{1}2} = \frac{a\gamma}{2} \sqrt{\frac{3}{3+\gamma^2}} \quad (\text{IV.4})$$

$\gamma$  étant le rapport  $c/a$ .

Nous reportons dans le tableau IV.4 la distance  $d_{10\bar{1}2}$  entre les plans  $\{10\bar{1}2\}$  du zinc, du cadmium et du titane, ainsi que l'écart entre les distances des premiers et seconds voisins.

Comme  $d/3$  est plus petit que l'écart entre les distances des premiers et seconds voisins, on peut penser que le nombre de voisins des atomes au voisinage de la paroi est sensible au rayon de localisation  $r_L$ .

La figure IV.2 montre la carte d'environnement (nombre de voisins pris dans la sphère de localisation) des atomes de la macle  $(10\bar{1}2)$  du zinc et du cadmium pour différentes valeurs du rayon de localisation  $r_L$ . Suivant la valeur de  $r_L$ , deux configurations caractéristiques ont été obtenues : lorsque le rayon est choisi entre  $1,15a$  et  $1,25a$ , les atomes du plan de macle et des plans adjacents  $\pm 1$  ont chacun onze voisins alors que dans les plans suivants  $\pm 2$ , la moitié des atomes ont douze voisins et l'autre moitié onze (figure IV.2a). Lorsqu'il est choisi entre  $1,26a$  et  $1,42a$ , la moitié des atomes du plan de macle ont onze

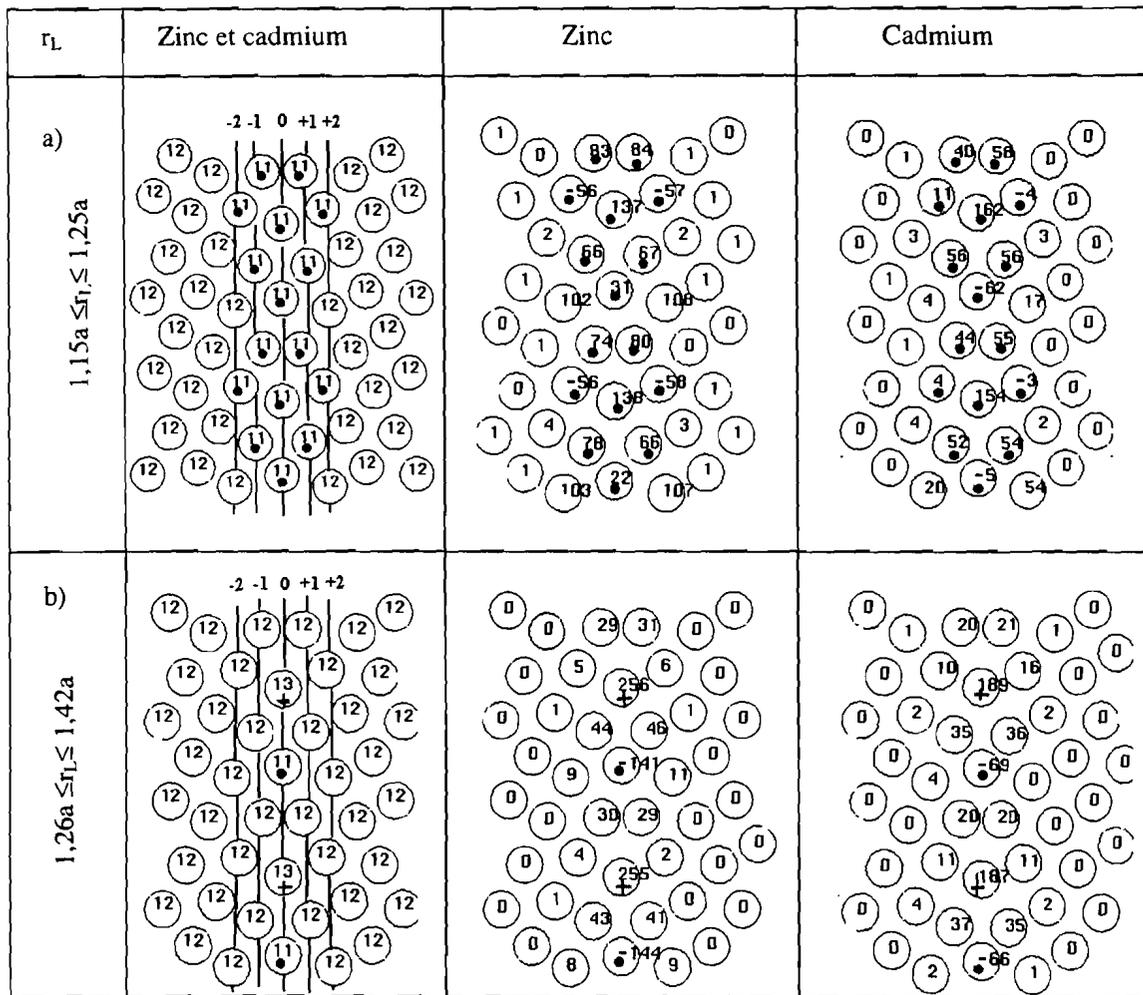


Figure IV.2: Carte d'environnement

Figure IV.3: Carte énergétique des atomes en meV

$r_L$	Zinc			Cadmium			Titane		
	$\Delta E$		$\Delta V$	$\Delta E$		$\Delta V$	$\Delta E$		$\Delta V$
	$kT_L/a^2$	$mJ/m^2$	$a/100$	$kT_L/a^2$	$mJ/m^2$	$a/100$	$kT_L/a^2$	$mJ/m^2$	$a/100$
1,15a	3,89	524	9,0	3,01	280	-2,5	3,72	1147	5,4
1,32a	1,97	265	4,4	2,14	199	-0,2	3,26	1004	3,3
1,35a	1,97	265	4,4	2,14	199	-0,2	2,85	877	0,1

Tableau IV.5: Excès d'énergie  $\Delta E$  et variation de volume  $\Delta V$  de la paroi de macle  $(10\bar{1}2)$  relaxée du zinc, du cadmium et du titane pour trois valeurs  $r_L$  du rayon de localisation,  $a$  paramètre du réseau.

voisins et l'autre moitié, treize (figure IV.2b).

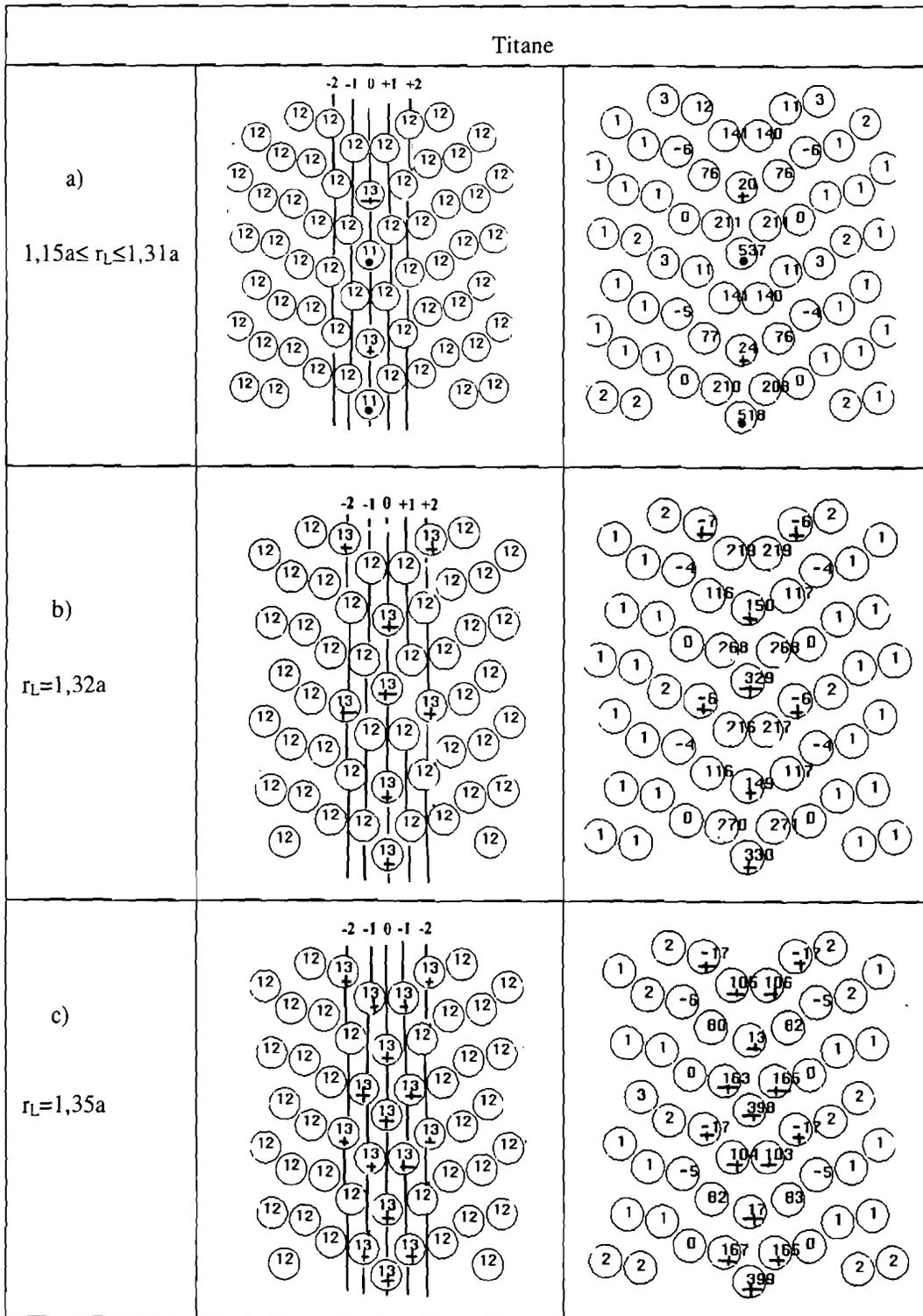
Avec un potentiel de paire ou à plusieurs corps pour lequel l'énergie est décrite par une expression analytique ne dépendant que de la distance interatomique, la variation du nombre de voisins par atome influe très peu sur les résultats. Par contre, en ce qui nous concerne, nous ajustons de façon itérative le niveau de Fermi pour assurer la neutralité électrique de chaque atome. Ce calcul dépend de l'environnement autour d'un atome si bien que les variations du nombre de voisins entrant dans la sphère de localisation déplacent le niveau de Fermi, donc l'énergie électronique, et par suite l'énergie totale.

Lorsque le rayon de localisation  $r_L$  est choisi entre 1,15a et 1,25a, les cartes d'environnement (figure IV.2a) et énergétique (figure IV.3a) montrent que certains atomes à onze voisins ont des énergies négatives alors que les autres ont des énergies positives. L'excès d'énergie résultant est positif et donné dans le tableau IV.5. Lorsque le rayon de localisation est choisi entre 1,26a et 1,42a, les atomes à onze voisins ont des énergies négatives alors que les atomes à treize voisins ont des énergies positives (figures IV.2b et IV.3b). Comme précédemment, l'excès d'énergie résultant est également positif (tableau IV.5).

Le choix d'une valeur du rayon de localisation supérieure à 1,26a a permis de rétablir les liaisons manquantes artificiellement créées, donc d'obtenir une configuration plus proche de celle du cristal parfait. Cela s'accompagne évidemment d'une meilleure relaxation (faible variation de volume) comme le confirment les variations de volume associées aux structures stables (tableau IV.5).

En ce qui concerne le titane, nous avons abouti à trois configurations qui se différencient par le nombre de voisins des atomes au voisinage du plan de macle (figure IV.4). La première pour laquelle la valeur de  $r_L$  est comprise entre 1,15a et 1,31a, correspond à la deuxième configuration obtenue pour le zinc et le cadmium (figure IV.2b : la moitié des atomes du plan de macle ont onze voisins et l'autre moitié, treize). Pour les seconde et troisième configurations obtenues respectivement avec les valeurs de  $r_L$  égales à 1,32a et 1,35a, tous les atomes dont l'environnement est modifié ont chacun treize voisins, de même que certains des plans suivants  $\pm 1$  et  $\pm 2$  (figures IV.4b et c).

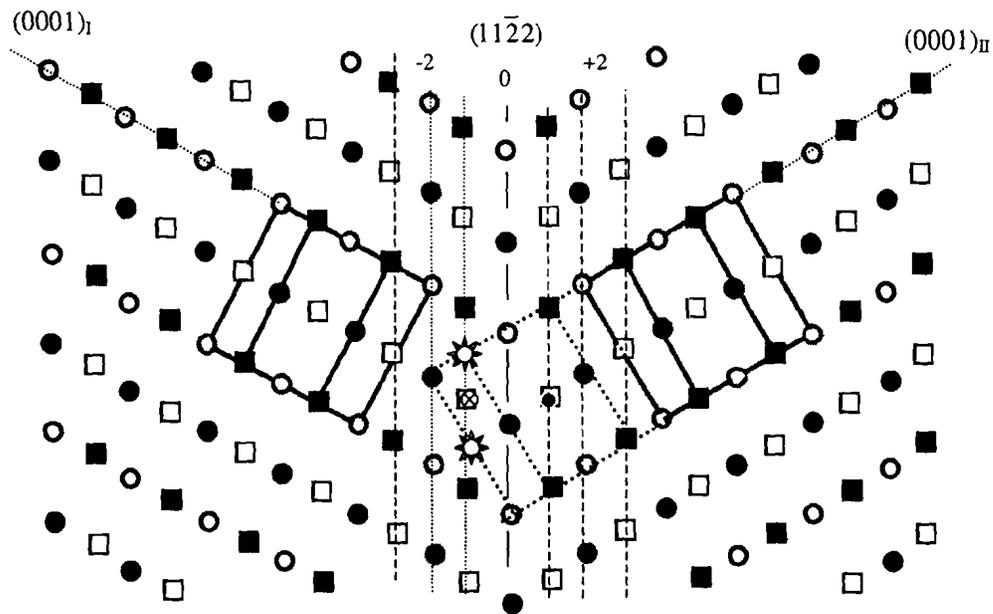
La figure IV.5 montre les cartes énergétiques correspondant à ces configurations. Seules les énergies des atomes du plan de macle et ceux des deux premiers plans  $\pm 1$  changent fortement d'une configuration à l'autre.



Rayon de localisation

Figure IV.4: Carte d'environnement

Figure IV.5: Carte énergétique des atomes en meV.



**Figure IV.6:** Projection de la structure atomique suivant  $[1\bar{1}00]$  de la macle  $(11\bar{2}2)$ .

La projection de la maille hexagonale est représentée et chaque symbole correspond à une cote différente.

La projection de la maille hexagonale autour d'un atome (☼) du plan adjacent du cristal II montre bien qu'il perd deux voisins (☼) et en gagne un (☼).

Nous notons que l'énergie diminue lorsqu'on augmente le rayon de localisation. Cela peut s'interpréter en considérant qu'un trop petit rayon de localisation crée artificiellement des liaisons manquantes au voisinage des atomes qui n'ont que onze voisins. L'augmentation du rayon de localisation permet de rétablir un environnement plus représentatif. Si nous continuons à augmenter  $r_L$ , il peut arriver que l'on englobe un treizième voisin, configuration qui n'a pas été rencontrée dans la mise au point du potentiel.

Nous remarquons que la configuration d'environnement obtenue pour  $r_L$  compris entre 1,15a et 1,31a (figure IV.4a) correspond à la configuration d'environnement représentative obtenue pour le zinc et le cadmium (figure IV.2b). Le passage de 1,32a à 1,35a pour le titane correspond à l'introduction du treizième voisin (figures IV.4b et c) sans grand effet sur l'énergie totale puisque de telle coordination n'a pas été tenue compte dans l'ajustement des paramètres. Il est donc préférable de prendre un rayon de localisation trop grand plutôt que trop petit. Cela est confirmé par la stabilisation de l'excès d'énergie et de la variation de volume associée aux structures relaxées dans le cas du zinc et du cadmium (tableau IV.5).

Pour conclure cette étude de la macle  $(10\bar{1}2)$ , nous avons montré qu'il est important de faire attention aux variations de voisinage liées d'une part au dédoublement des plans  $(10\bar{1}2)$  et au rapport  $c/a$  caractérisant chaque métal et d'autre part, au choix des rayons de coupure des potentiels. Sur ce dernier point, le rayon de coupure doit être choisi de sorte à obtenir des configurations plus représentatives du cristal parfait et de manière à ce que l'introduction d'un atome supplémentaire dans la région de localisation n'entraîne pas de variation brutale de l'énergie.

#### IV.3.2.2 Macle $(11\bar{2}2)$

Les plans  $\{11\bar{2}2\}$  ne sont pas dédoublés (figure IV.6). Ils sont régulièrement espacés de la distance  $d_{11\bar{2}2}$  déduite de la relation (IV.3) et donnée par :

$$d_{11\bar{2}2} = \frac{a\gamma}{2} \sqrt{\frac{1}{1+\gamma^2}} \quad (\text{IV.5})$$

Comme cette distance est plus grande que l'écart entre les distances des premiers et seconds voisins (tableau IV.4), on s'attend à ce que la variation du rayon de localisation  $r_L$  ne modifie pas le nombre de voisins des atomes au voisinage du plan de la macle.



La construction géométrique de la macle fait que les atomes des plans adjacents au plan de macle perdent deux voisins et en gagnent un comme le montre la figure IV.6. Du fait de ces déficits de liaisons, l'excès d'énergie de la macle dépendra de la valeur du paramètre  $A_0$  qui fixe l'énergie de formation de la lacune ou l'énergie de liaison.

La figure IV.7 montre l'unique carte d'environnement de la macle  $(11\bar{2}2)$  pour le domaine de variation du rayon de localisation entre 1,15a et 1,42a, pour le zinc et le cadmium, et entre 1,15a et 1,35a, pour le titane. Seuls les atomes des plans adjacents de la paroi de macle ont onze voisins au lieu de douze dans le cristal parfait. La limite supérieure de ces domaines a été choisie de manière à éviter la prise en compte des seconds voisins pour les atomes qui sont au voisinage du plan de macle.

Considérons le cas du zinc et du cadmium. Les cartes d'environnement (figure IV.7) et des énergies (figures IV.8a et b) de la structure relaxée de la macle montrent que l'excès d'énergie résulte d'une compétition entre les excès locaux d'énergie des atomes du plan de macle et les déficits locaux d'énergie des atomes des plans adjacents de la paroi. Cet excès est négatif puisque la somme des déficits locaux d'énergie des atomes des plans adjacents au plan de macle et des excès locaux d'énergie des atomes du plan de macle est négative (figures IV.8a et b). Cependant, il existe une valeur de l'énergie de liaison (ou énergie de formation de la lacune) pour laquelle cet excès d'énergie change de signe.

A la différence du zinc et du cadmium, la carte énergétique associée à la macle  $(11\bar{2}2)$  relaxée du titane montre que les atomes des plans adjacents qui avaient des déficits locaux d'énergie ont maintenant des excès locaux d'énergie (figure IV.8c). Cela conduit à un excès d'énergie positif pour la macle tout en gardant la valeur expérimentale de l'énergie de formation de la lacune (tableau IV.6).

La première remarque importante en comparant ces résultats est que les excès locaux d'énergie des atomes des plans adjacents varient en fonction du rapport  $c/a$ . Ils sont positifs pour un rapport  $c/a$  inférieur à la valeur idéale et inversement. La seconde remarque concerne l'excès d'énergie négatif obtenu pour le zinc et le cadmium, résultat déjà obtenu avec le potentiel d'Igarashi et al. [Béré et al. (1998), Serra (1996)] pour cette même macle du zinc.

Le tableau IV.6 regroupe les résultats obtenus pour cette macle.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les excès d'énergie de la macle pour le zinc et le cadmium sont négatifs pour les valeurs du paramètre  $A_0$  fixant à sa valeur expérimentale l'énergie de formation de la lacune. Le paramètre  $A_0$  ne contribuant pas aux forces, il pourrait être tentant de modifier sa valeur pour obtenir des valeurs d'excès d'énergie positives. Pour cela il suffit de diminuer la valeur de  $A_0$ , ce qui revient à augmenter l'énergie de formation de la lacune.

En effet, désignons par  $E_0(A_0)$  et  $E_1(A_0)$  les énergies d'un atome du cristal parfait et d'un atome voisin de la lacune. Pour une variation  $\delta A_0$  du paramètre  $A_0$  qui est aussi la variation de l'énergie de liaison, nous avons :

$$\begin{cases} E_0(A_0 + \delta A_0) = E_0(A_0) + 12(\delta A_0) \\ E_1(A_0 + \delta A_0) = E_1(A_0) + 11(\delta A_0) \end{cases} \quad \text{IV.6}$$

Par suite l'énergie de formation de la lacune  $E_f$  est donnée par :

$$\begin{cases} E_f(A_0 + \delta A_0) = 12[E_1(A_0 + \delta A_0) - E_0(A_0 + \delta A_0)] \\ E_f(A_0 + \delta A_0) = 12[E_1(A_0) - E_0(A_0) - \delta A_0] \\ E_f(A_0 + \delta A_0) = E_f(A_0) - 12\delta A_0 \end{cases} \quad \text{IV.7}$$

$E_f(A_0)$  est l'énergie de formation de la lacune donnée par la valeur  $A_0$ . Ainsi, si la valeur de  $A_0$  diminue ( $\delta A_0 < 0$ ), l'énergie de formation de la lacune augmente, et inversement.

De la même manière, en désignant par  $E_d(A_0)$  l'énergie relative d'un atome déficitaire d'un voisin du plan adjacent du plan de macle, nous obtenons:

$$E_d(A_0 + \delta A_0) = E_d(A_0) - \delta A_0 \quad \text{IV.8}$$

Ainsi, nous pouvons obtenir une énergie de macle positive sans modifier sa structure atomique. Par exemple, des valeurs de l'énergie de formation de la lacune de 0,72 eV pour le zinc et 0,74 eV pour le cadmium donnent un d'excès d'énergie nul, ce qui correspond à une erreur de 40% pour le zinc et 76% pour le cadmium et semble déjà excessif. Cependant, nous notons qu'une variation de l'énergie de formation de la lacune ne modifie pas considérablement l'excès d'énergie de la macle ( $10\bar{1}2$ ) pour le zinc et le cadmium. En effet, pour la configuration d'environnement représentatif de celle de la structure h.c. (figure IV.2b),

Métal	Potentiel	Fautes d'empilement basale		Parois de macles	
		I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	(10 $\bar{1}$ 2)	(11 $\bar{2}$ 2)
Zinc	Ce travail	-1,6	-2,1	+4,4	-0,4
	Potentiel FS	+0,3	+1,1		
Cadmium	Ce travail	+1,3	+3,3	-0,2	+1,1
Titane	Ce travail	+0,4	+1,0	+0,1	+5,3
	Potentiel FS	+0,4 <sup>(b)</sup>	+2,6 <sup>(b)</sup>		
	Potentiel EAM				+3,4 <sup>(a)</sup>
	ti12			-5 <sup>(c)</sup>	+5 <sup>(c)</sup>
	ti12p			-8 <sup>(c)</sup>	+5 <sup>(c)</sup>

**Tableau IV.7 :** Variation de volume par unité de surface en a/100 des défauts plans.

[a]: Farkas (1994), [b]: Ackland (1992); [c]: Serra et al. (1988).

Métal	Potentiel	Fautes d'empilement basale		Parois de macles	
		I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	(10 $\bar{1}$ 2)	(11 $\bar{2}$ 2)
Zinc	Ce travail	133	265	265	-32
	Pseudopotential		35 <sup>(a)</sup>	1270 <sup>(b)</sup>	290 <sup>(b)</sup>
	Potentiel FS	0,23 <sup>(d)</sup>	0,42 <sup>(c)</sup>	125 <sup>(e)</sup>	-1,8 <sup>(d)</sup>
Cadmium	Ce travail	90	177	197	-25
	Pseudopotential		15 <sup>(a)</sup>		
Titane	Ce travail	44	118	877	585
	ab initio				489 <sup>(f)</sup>
	Liaisons fortes			290 <sup>(a)</sup>	
				110 <sup>(g)</sup>	
	Potentiel FS			116 <sup>(c)</sup>	
			33 <sup>(i)</sup>	64 <sup>(j)</sup>	274 <sup>(h)</sup>
	Potentiel EAM				257 <sup>(i)</sup>
ti12				343 <sup>(k)</sup>	273 <sup>(k)</sup>
ti12p				442 <sup>(k)</sup>	436 <sup>(k)</sup>

**Tableau IV.8 :** Excès d'énergie en mJ/m<sup>2</sup> des défauts plans. [a] : Legrand (1984); [b] : Simon (1980); [c] : Igarashi et al. (1991); [d] : Béré et al. (1998) [e] : Braisaz et al. (1995); [f] : Morris et al. (1995); [g] : Girshick et al. (1998b); [h] Bacon et Serra (1992); [i] : Farkas (1994), [j]: Ackland (1992); [k]: Serra et al. (1988).

la moitié des atomes du plan de macle ont onze voisins et l'autre moitié, treize et ils ont respectivement des énergies négatives et positives (figure IV.3b). Donc, une variation de  $A_0$  (énergie de formation de la lacune) entraîne localement des variations d'énergie opposées, de telle sorte que l'excès d'énergie de la paroi de macle reste inchangé.

#### IV.4 Conclusion

Nous regroupons dans le tableau IV.7 les variations de volume associées aux structures relaxées. Il est difficile de dégager une tendance globale. Un défaut est en compression par rapport à la structure de référence du cristal parfait d'un métal, tandis que le même défaut est en expansion pour un autre.

Dans le tableau IV.8, les excès d'énergie obtenus pour les deux fautes d'empilement  $I_1$  et  $I_2$  et les macles  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}2)$  sont présentés.

Le rapport des énergies des fautes  $I_2$  et  $I_1$  du zinc et du cadmium est respecté bien que les valeurs absolues des énergies soient nettement supérieures à celles obtenues par les calculs antérieurs. On peut cependant remarquer que les rapports des énergies des polytypes 6H et 4H à celle de la faute d'empilement  $I_1$  sont en bon accord avec le nombre d'empilements cubiques pour le zinc et le cadmium et moins satisfaisants pour le titane.

Les structures relaxées des macles ont une interface plane et symétrique et les énergies dépendent du rapport  $c/a$  des métaux comme cela a été observé précédemment [Farkas (1994), Bacon et al. (1992)]. Les deux parois de macle du zinc et du cadmium ont des énergies nettement plus faibles que celles du titane. Quel que soit le métal considéré, l'énergie de la macle  $(11\bar{2}2)$  est inférieure à l'énergie de la macle  $(10\bar{1}2)$  conformément aux autres résultats publiés (tableau IV.1) et contrairement au critère d'amplitude de cisaillement (figure I.6).

Le calcul des énergies pour les deux macles  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}2)$  a soulevé le problème du nombre de voisins puisque qu'il varie selon la valeur du rayon de localisation.

Dans le cas de la macle  $(10\bar{1}2)$ , cette difficulté a pu être surmontée en augmentant le rayon de localisation jusqu'à  $1,42a$  pour le zinc et le cadmium et jusqu'à  $1,35a$  pour le titane. Cela nous a permis d'obtenir une configuration plus représentative de la structure h.c.. Dans le cas du titane, il est intéressant de remarquer que l'introduction du treizième voisin ne perturbe pas le résultat du calcul d'énergie, ce qui montre une certaine convergence de l'énergie. En

revanche, pour la macle  $(11\bar{2}2)$ , le nombre de voisins est resté égal à onze pour les atomes des plans adjacents au plan de macle quelle que soit la valeur du rayon de localisation.

En outre, si nous considérons les énergies des macles  $(11\bar{2}2)$ , des valeurs négatives sont obtenues, pour le zinc et le cadmium, comme avec le potentiel d'Igarashi alors qu'une valeur positive a été obtenue pour le titane.

L'ensemble de ces résultats montre un comportement différent entre zinc-cadmium et titane. Nous pensons que les écarts des rapports  $c/a$  à la valeur idéale et les différences de structure électronique expliquent en partie ces comportements. Même s'il existe des problèmes de précision liés à la valeur trop petite du rayon de localisation dans le calcul de l'énergie électronique, l'examen de ces résultats suggère toutefois de reconsidérer le traitement du terme répulsif en évaluant précisément ses variations avec l'écart du rapport  $c/a$  à la valeur idéale par des calculs *ab initio*.

---

## **Conclusion générale**

---

Les potentiels utilisés dans le calcul des énergies des macles des métaux hexagonaux présentent certaines limites, soit qu'ils relèvent de l'empirisme, soit qu'ils ne sont pas applicables aux métaux à rapport  $c/a$  élevé : zinc et cadmium. Nous avons pris comme objectif de développer un potentiel fondé sur la méthode des liaisons fortes pour des métaux ayant une forte anisotropie.

Cette méthode a été adaptée pour prendre en compte les électrons  $d$ , même pour les métaux simples comme le zinc et le cadmium. Le terme attractif de l'énergie du cristal a été obtenu en utilisant les paramètres de liaisons fortes de Harrison et la méthode de récursion de Haydock-Lanczos. L'ajustement des paramètres du terme répulsif fondé sur un polynôme de degré quatre a permis de reproduire de façon précise les paramètres cristallins et donc le rapport  $c/a$  de chacun des trois métaux : zinc, cadmium et titane. Le potentiel adapté pour chaque métal conduit à la stabilité mécanique de la structure hexagonale compacte. En outre, cette structure est plus stable que d'autres formes structurales, qu'il s'agisse des polytypes 4H, 6H et c.f.c ou de la structure cubique centrée.

La faiblesse de ce potentiel reste la valeur élevée de l'énergie de cohésion qui s'accompagne de valeurs excessives pour certaines constantes élastiques, en particulier pour le zinc et le cadmium. L'ensemble des résultats semble plus satisfaisant pour le titane.

Une amélioration de ce potentiel pourrait consister à ajuster les paramètres afin d'obtenir une valeur plus correcte de l'énergie de cohésion en reconsidérant les paramètres de calcul de l'énergie électronique, à savoir les valeurs des énergies des niveaux atomiques et les expressions analytiques des intégrales de recouvrement. Ces améliorations risqueraient néanmoins de dégrader la valeur du rapport  $c/a$  alors que nous avons retenu ce critère pour l'ajustement des paramètres. Tout en maintenant notre approche, il est évident que des optimisations des valeurs des niveaux atomiques comme des expressions des intégrales de recouvrement devraient permettre d'augmenter la zone de localisation dont la taille trop réduite est probablement responsable des déviations observées. De telles modifications ont été faites très récemment par Girshick et al. (1998) pour reproduire la valeur du rapport  $c/a$  du titane et de son énergie de cohésion.

Disposant d'un potentiel respectant parfaitement le rapport paramétrique  $c/a$  des métaux simples fortement anisotropes, le zinc et le cadmium, et d'un métal de transition, le titane, nous l'avons appliqué à la détermination des structures atomiques et au calcul de l'énergie des défauts plans : fautes d'empilement basales  $I_1$  et  $I_2$ , macles  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}2)$ .

Les valeurs absolues de ces énergies pour les deux fautes restent élevées par comparaison aux résultats connus pour le zinc et le cadmium, mais leurs rapports respectent

relativement bien, mieux pour le zinc et le cadmium que pour le titane, l'anomalie structurale consécutive à l'insertion d'un ( $I_1$ ), de deux ( $I_2$ ), de trois (polytype 4H) et de quatre (polytype 6H) plans cubiques dans l'empilement hexagonal.

Pour les deux macles, l'interface obtenue est plane et symétrique. Les valeurs des énergies sont relativement bonnes pour la macle ( $10\bar{1}2$ ) du zinc, du cadmium et du titane, et notamment pour la macle ( $11\bar{2}2$ ) du titane,  $585 \text{ mJ/m}^2$  comparée à  $489 \text{ mJ/m}^2$  obtenu par un calcul ab initio (Morris et al. (1995)]. Cependant, la difficulté rencontrée précédemment, énergie négative pour la macle ( $11\bar{2}2$ ) du zinc et du cadmium [Béré et al. (1998), Serra (1996)], n'a pu être résolue avec ce potentiel.

Il est certain que les faiblesses de ce potentiel établi sur le cristal parfait ne peuvent qu'être amplifiées lorsque l'étude de défauts étendus est abordée. Ainsi, la taille de la zone de localisation affecte fortement le voisinage des atomes. Pour la macle ( $11\bar{2}2$ ), le nombre important d'atomes n'ayant que onze voisins conduit à une valeur négative de l'énergie dans le cas du zinc et du cadmium. Une analyse plus fine de la sensibilité des différentes couches électroniques à ces défauts complexes et également une prise en compte des facteurs d'anisotropie dans le calcul de l'énergie répulsive devraient permettre de mieux comprendre les écarts enregistrés à présent et conforter cette approche.

Quelques uns de ces résultats inédits méritent une étude plus approfondie : en particulier, il serait très intéressant d'explorer systématiquement, en fonction du choix des orbitales, le comportement du terme électronique des macles. Il serait souhaitable de faire l'étude le long d'une série de transition en bande d, puis en bande d-sp afin de pouvoir confronter les résultats à ceux du zinc et du cadmium.

De même, il serait intéressant de confronter les images simulées pour la macle ( $11\bar{2}2$ ) aux images expérimentales. Cela nous renseignerait sur une possible exploitation du potentiel d'autant que la structure h.c. relaxée a le bon rapport  $c/a$ . Dans ce cas, le calcul des énergies des fautes d'empilement prismatiques et plus généralement, de la  $\gamma$ -surface des fautes d'empilement basale et prismatique permettrait de vérifier si le potentiel prévoit comme plan de glissement principal le plan basal pour le zinc et le cadmium et le plan prismatique pour le titane.

---

## **Références bibliographiques**

---

- Ackland G. J., 1992, *Phil. Mag. A*, **66**, 917.
- Ackland G. J., Wooding, S. J. et Bacon D. J., 1995, *Phil. Mag. A*, **71**, 553.
- Aldinger F. et Jönsson S., 1977, 'Beryllium 1977', *Metal Society*, Londres, **4**.
- Animalu A. O. et Heine V., 1965, *Phil. Mag.*, **12**, 1249.
- Antonopoulos J.G, Karakostas Th., Komninou Ph. et Delavignette P., 1988, *Acta Meta.*, **36**, 2493.
- Bacon D.J. et Martin J.W., 1981a, *Phil. Mag. A*, **43**, 883.
- Bacon D.J. et Martin J.W., 1981b, *Phil. Mag. A*, **43**, 901.
- Bacon D.J. et Liang M.H., 1986, *Phil. Mag. A*, **53**, 163.
- Bacon D.J. et Serra A., 1992, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **238**, 73.
- Basinski Z. S., Duesbery M. S. et Taylor R., 1970, *Can. J. Phys.*, **48**, 1480.
- Béré A., Hairie A., Nouet G. et Paumier E., 1998, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **491**, 353.
- Béré A., Hairie A., Nouet G. et Paumier E., 1999, *Mat. Sci. Forum*, **294-296**, 219.
- Bilby B. A. et Crocker A. G., 1965, *Proc. Roy. Soc. A*, **288**, 240.
- Bollmann W., 1970, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer, Berlin.
- Braisaz T., Ruterana P., Lebouvier B. et Nouet G., 1995, *Phys. Stat. Sol. B*, **191**, 267.
- Braisaz T., 1996, *Thèse de l'Université de Caen*.
- Braisaz T., Ruterana P., Nouet G. et Pond R.C., 1997, *Phil. Mag. A*, **75**, 1075.
- Car R. et Parrinello M., 1985, *Phys. Rev. Letters*, **55**, 2471.
- Chen J., Béré A., Hairie A., Nouet G. et Paumier E., 1998, *Comput. Mater. Sci.*, **10**, 392.
- Chyung C.K. et Wei C.T., 1967, *Phil. Mag.*, **15**, 161.
- Cleri F. et Rosato V., 1993, *Phys. Rev. B*, **48**, 22.
- Cousins C.S.G., 1968, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, **1**, 478.
- Crocker A.G., 1962, *Phil. Mag.*, **7**, 1901.
- Daniuk S., Jarlborg T., Kontrym-Sznajd G., Majsnerowski J. et Stachowiak H., 1989, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **1**, 8397.
- Daw M. S. et Baskes M. I., 1983, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1285.
- Daw M. S., Foiles S.M. et Baskes M. I., 1993, *Mater. Sci. Rep.*, **9**, 251.
- Duesbery M. S. et Taylor R., 1979, *J. Phys. F*, **9**, L19.
- Ducastelle F., 1970, *Le Journal de Physique*, **31**, 1055.
- Ducastelle F., 1991, *Order and Phase Stability in Alloys, Cohesion and Structure*, Series Editors: F. R. de Boer and D. G. Pettifor, **3**.
- Farkas D., 1994, *Met. Mat. Trans. A*, **25**, 1337.
- Finnis M.W. et Sinclair J.E., 1984, *Phil. Mag. A*, **50**, 45.

- Fletcher R. et Reeves M., 1964, *Computer J.*, **7**, 149.
- Floyd E.R et Kleinman L., 1968, *Phys. Rev.*, **166**, 723.
- Friedel J., 1969, *The Physics of Metals*, part 1, Electrons, Ed. J. M. Ziman (Cambridge University Press), 340.
- Garland C.W. et Dalven R., 1958, *Phys Rev.*, **111**, 1232.
- Garland C.W. et Silverman J., 1960, *Phys Rev.*, **119**, 1218.
- Girshick A., Bratkovsky A.M., Pettifor D.G et Vitek V., 1998a, *Phil. Mag. A*, **77**, 981.
- Girshick A., Pettifor D.G et Vitek V., 1998b, *Phil. Mag. A*, **77**, 999.
- Godwal B.K., Meenakshi S. et Rao R.S., 1997, *Phys Rev. B*, **56**, 14871.
- Goldstein A S. et Jönsson H., 1995, *Phil. Mag. B*, **71**, 1041.
- Goodwin L., Skinner A.J. et Pettifor D. G., 1989, *Europhys. Letters*, **9**, 701.
- Grimmer H., Bollmann W. et Warrington D. H., 1974, *Acta Cryst. A*, **30**, 197.
- Gschneidner K. A., 1964, *Solid State Phys.*, **16**, 275.
- Hagège S., 1985, *Thèse de l'Université de Caen*.
- Hagège S., Morri M. et Ishida Y., 1990, *Colloque de Physique C1*, **51**, 161.
- Hairie A., Hairie F., Lebouvier B. et Paumier E., 1996, *Mat. Sci. Forum*, **207-209**, 105
- Harris J.E. et Masters B.C., 1966, *Proc. Roy. Soc. A*, **292**, 240.
- Harrison W.A., 1980 *Electronic Structure and Properties of Solids* ( ed. W.H. Freeman and Company).
- Haydock, R., 1980, *Solid State Physics* ( ed. F. Seitz and D. Turnbull), **35**, 215
- Hirth J.P et Lothe J., 1982, *Theory of dislocations*, Second edition, Edited by Wiley Interscience, 354.
- Hohenberg P. et Kohn W., 1964, *Phys. Rev.*, **136**, B864.
- Horsfield A. P., Brakvosky A. M., Pettifor D. G. et Aoki M., 1996, *Phys. Rev. B*, **53**, 1656.
- Igarashi M., Khantha M. et Vitek V., 1991, *Phil. Mag. A*, **63**, 603.
- Jepsen O., 1975, *Phys. Rev. B*, **12**, 2988.
- Johnson R. A. et Beeler J.R., 1981, *Interatomic Potentials and Crystalline Defects*, edited by J. K. Lee (New York: AIME), 165.
- Johnson R. A., 1988, *Phys. Rev. B*, **37**, 3924.
- Khan F.S. et Broughton J.Q., 1989, *Phys.Rev. B*, **39**, 3688.
- Keating P.N., 1966, *Phys.Rev.*, **145**, 637.
- Kohn W. et Sham L.J., 1965, *Phys. Rev.*, **140**, A1133.
- Komninou Ph., Nouet G., Kehagias Th., Serra A. et Karakostas Th., 1999, *Mat. Sci. Forum*, **294-296**, 365.

- Lanczos C., 1950, *J. Research. N. B. S.*, **45**, 255.
- Lay S. et Nouet G., 1994, *Phil. Mag. A*, **70**, 261.
- Lebouvier B., 1996, *Thèse de l'Université de Caen*
- Legrand B., 1984a, *Thèse d'Etat*, Paris-Sud (Orsay).
- Legrand B., 1984b, *Phil. Mag. B*, **49**, 171.
- Legrand B., 1985, *Phil. Mag. A*, **52**, 83.
- Li X.-P., Numes R.W. et Vanderbilt D., 1993, *Phys. Rev. B*, **47**, 10891
- Liang M. H et Bacon D.J., 1986a, *Phil. Mag. A*, **53**, 181.
- Liang M. H et Bacon D.J., 1986b, *Phil. Mag. A*, **53**, 205.
- Lynch R.W. et Drickamer H.G., 1965, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 63.
- Meenakshi S., Vijayakumar V., Godwal B.K. et Sikka S.K., 1992, *Phys. Rev. B*, **46** 14359.
- Mehl M.J. et Papaconstantopoulos D.A., 1996, *Phys. Rev. B*, **54**, 4519.
- Mercer J. L. et Chou M.Y., 1993, *Phys. Rev. B*, **47**, 9366.
- Mercer J. L., 1996, *Phys. Rev. B*, **54**, 4650.
- Mikhin A.G. et De Diego N., 1996, *Phil. Mag. A*, **73**, 1211.
- Mikhin A.G., De Diego N. et Bacon D.J., 1997, *Phil. Mag. A*, **75**, 1153.
- Minonishi Y., Ishioka S., Koiwa M., Morozumi S. et Yamaguchi M., 1981a, *Phil. Mag. A*, **43**, 1017; 1981b, *Ibid.*, **44**, 1225; 1982a, *Ibid.*, **45**, 835.
- Minonishi Y., Ishioka S., Koiwa M. et Morozumi S., 1982b, *Phil. Mag. A*, **46**, 761.
- Minonishi Y., Ishioka S., Koiwa M. et Morozumi S., 1982c, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **71**, 253.
- Moriarty J.A., 1977, *Phys. Rev. B*, **16**, 2537.
- Morris J.R., Ye Y.Y., Ho K.M. et Yoo M.H., 1994, *Phil. Mag. Letters*, **69**, 189.
- Morris J.R., Ye Y.Y., Ho K.M., Chan C.T. et Yoo M.H., 1995, *Phil. Mag. A*, **72**, 751.
- Morris J.R., Scharff J., Ho K.M., Ye Y.Y. et Yoo M.H., 1997, *Phil. Mag. A*, **76**, 1065.
- Naka S. et Lasalmonie A., 1984, *Symposium on the Structure and Properties of Crystal Defects*, Liblice, rédaction par V. Paidar et L. Lejcek (Amsterdam: Elsevier), part A, p.31.
- Nabarro F.R.N., 1947, *Proc. Phys. Soc.*, **59**, 256.
- Naimon E.R., Suzuki T. et Granato A.V., 1971, *Phys. Rev. B*, **4**, 4297.
- Nastar M. et Willaime F., 1995, *Phys. Rev. B*, **51**, 6896.
- Ordejón P., Drabold D.A., Grumbach M. P. et Martin R.M., 1993, *Phys. Rev. B*, **48**, 14646.
- Papon A.M., Simon J.P., Guyot P. et Desjonquères M.C., 1979, *Phil. Mag. B*, **39**, 301.
- Partridge P.G., 1967, *Int. Metall. Rev.*, **12**, 169.
- Paxton A.T., Methfessel M. et Polatoglou H.M., 1990, *Phys. Rev. B*, **41**, 8127.
- Peierls R.E., 1940, *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 23.

- Petry W., Heiming A., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schober H.R et Vogl G., 1991, *Phys. Rev. B*, **43**, 10933.
- Pond R. C., 1989, *Dislocations in solids*, Ed. F. R. N. Nabarro, North Holland, Amsterdam, **8**, 1.
- Potzel W., Steiner M., Karzel H., Schiessl W., Köfferlein M., Kalvius G.M. et Blaha P., 1995, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1139.
- Ralantson N., 1994, *Thèse de l'Université de Caen*.
- Ramprasad R. et Hoagland R. g., 1993, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1**, 189.
- Régnier P. et Dupouy J.M., 1970, *Phys. Stat. Sol.*, **39**, 79.
- Riedinger R., Habar M., Stauffer L., Dreysse H., Léonard P. et Mukherjee M. N., 1989, *Phys. Rev. B*, **39**, 13175.
- Rosato V., Guillopé M. et Legrand B., 1989, *Phil. Mag. A*, **59**, 321.
- Rose J.H., Smith J.R., Guinea F. et Ferrante J., 1984, *Phys. Rev. B*, **29**, 2963.
- Rouvière, 1989, *Thèse*, Université J. Fourier, Grenoble
- Rosenbaum, H.S., 1964, *Deformation Twinning*, TMS-AIME Conference, vol. 25, edited by R.E. Hill, J.P. Hirth et H.C. Rogers (New York: Gordon and Breach), p. 43.
- Schulte O., Nikolaenko A. et Holzapfel W. B., 1991, *High Pres. Res.*, **6**, 169.
- Schulte O. et Holzapfel W. B., 1996, *Phys. Rev. B*, **53**, 569.
- Seeger A., 1991, *Phil. Mag. A*, **64**, 735.
- Serra A. et Bacon D.J., 1986, *Phil. Mag. A*, **54**, 793.
- Serra A., Bacon, D.J. et Pond R.C., 1988, *Acta. Met.*, **36**, 3183.
- Serra A., Bacon, D.J. et Pond R.C., 1991a, *Acta. Met. Mater.*, **39**, 1469.
- Serra A. et Bacon D.J., 1991b, *Phil. Mag. A*, **63**, 1001.
- Serra A. et Bacon D.J., 1993, *Mat. Sci. Forum*, **126-128**, 69.
- Serra A., 1996, *communication privée*.
- Serra A. et Bacon D.J., 1996, *Phil. Mag. A*, **73**, 333.
- Sharma S.M., Sikka S.K. et Chidambaram R., 1992, *Recent trends in High Pressure Research*, edited by Anil K. Singh (Oxford & IBH Publishing Co., New Delhi), 878.
- Simmons G. et Wang H., 1971, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties*, (MIT Press, Cambridge).
- Simon J.P., 1980, *J. Phys. F : Metal Phys.*, **10**, 337.
- Singh D. et Papaconstantopoulos D.A., 1990, *Phys Rev B*, **42**, 8885.
- Singh P. P., 1994, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2446.
- Slater J.C et Koster G.F, 1954, *Phys. Rev.*, **94**, 1498.
- Stillinger H.F. et Weber T.A., 1985, *Phys. Rev. B*, **31**, 5262.

- Straub G.K. et Harrison W.A., 1985, *Phys. Rev. B*, **31**, 7668.
- Sutton A.P., Finnis M.W., Pettifor D.G. et Ohta Y., 1988, *J. Phys. C*, **21**, 35.
- Sutton A. P., 1993, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press Inc., New York, p. 177.
- Takemura K., 1997, *Phys Rev B*, **56**, 5170
- Tersoff J., 1986, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 632.
- Thibault-Desseaux J., Putaux J.L., Jacque A. et Elkajbaji M., 1988, *Structure, Properties and Design, M.R.S. Symp.Proc.*, **122**, 293.
- Tyson W., 1967, *Acta Met.*, **15**, 574.
- Upadhyaya J.C. et Dagens L., 1982, *Phys. Rev. B*, **26**, 743.
- Verlet, L., 1967, *Phys Rev.*, **159**, 98.
- Vitek V., 1968, *Phil. Mag.*, **18**, 773.
- Vitek V. et Igarashi M., 1991, *Phil. Mag. A*, **63**, 1059.
- Vitek V., 1992, *Prog. Mater. Sci.*, **36**, 1.
- Wang C. Z., Chan C. T. et Ho K. M., 1989, *Phys. Rev. B*, **39**, 8586.
- Wei S. -H. et Zunger A., 1988, *Phys. Rev. B*, **37**, 8958.
- Willaime F. et Massobrio C., 1991, *Phys. Rev. B*, **43**, 11653.
- Williams A.R., Feibelman P.J. et Lang N.D., 1982, *Phys. Rev. B*, **26**, 5433.
- Yoo M.H., 1981, *Metall. Trans. A*, **12**, 409.
- Yoo M.H., et Lee J.K., 1991, *Phil. Mag. A*, **63**, 987.

## RÉSUMÉ

Nous avons adapté la méthode semi-empirique des liaisons fortes pour déterminer la structure atomique et calculer l'énergie des défauts étendus (fautes d'empilement basales  $I_1$  et  $I_2$ , macles  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}2)$ ) de trois métaux hexagonaux: zinc ( $c/a=1,856$ ) cadmium ( $c/a=1,886$ ) et titane ( $c/a=1,587$ ). L'énergie électronique attractive du cristal est calculée à l'aide des paramètres de liaisons fortes de Harrison et de la méthode de récursion de Haydock-Lanczos dans une zone d'extension spatiale finie. L'énergie répulsive est décrite par un polynôme de degré quatre.

Nous montrons que si le terme d'énergie répulsive est à symétrie sphérique, les possibilités d'ajustement du rapport  $c/a$  de ces métaux dépendent des paramètres de calcul de l'énergie électronique. En se limitant aux interactions entre premiers voisins dans le calcul local de la matrice densité, nos potentiels reproduisent parfaitement les rapports  $c/a$  et stabilisent la structure hexagonale compacte au détriment d'autres formes structurales.

Une étude détaillée du calcul des constantes élastiques a permis d'établir les expressions analytiques des modules de compression hydrostatique et isotrope. Les valeurs calculées de ces modules sont proches l'une de l'autre pour le titane et sensiblement différentes pour le zinc et le cadmium.

Les valeurs absolues des énergies des fautes  $I_1$  et  $I_2$  sont élevées par comparaison aux résultats de calculs antérieurs pour le zinc et le cadmium, mais leur rapport est en accord avec le nombre de plans cubiques des deux fautes.

Les structures atomiques relaxées des macles ont une interface plane et symétrique. Les énergies sont satisfaisantes pour la macle  $(10\bar{1}2)$  des trois métaux, de même que pour la macle  $(11\bar{2}2)$  du titane. Cependant, l'énergie de la macle  $(11\bar{2}2)$  du zinc et du cadmium est négative comme déjà obtenue avec un potentiel du type Finnis-Sinclair pour le zinc.

**Mots clés:** Zinc, cadmium, titane, structure atomique, matrices densité, énergie, joints de grains, simulation par ordinateur.

## Abstract

The semi-empirical tight-binding method was adapted for the investigation of the atomic structure of the extended defects, basal stacking faults  $I_1$  and  $I_2$ ,  $(10\bar{1}2)$  and  $(11\bar{2}2)$  twins in three hexagonal metals: zinc ( $c/a=1.856$ ), cadmium ( $c/a=1.886$ ) and titanium ( $c/a=1.587$ ). The attractive electronic energy of crystal is calculated using the tight-binding parameters of Harrison and the recursion method of Haydock-Lanczos in a localization sphere. The repulsive energy is described by a fourth-order polynomial.

We show that if the repulsive energy has spherical symmetry, adjustment of the  $c/a$  ratio of these metals depends on the parameters of the electronic energy. Taking only into account the nearest-neighbor interactions for calculation of the local density matrix, our potentials reproduce correctly the  $c/a$  ratios and stabilize the hexagonal close-packed structure versus other symmetry structures.

A detailed study of elastic constants has allowed to establish for the analytic expressions hydrostatic and isotropic bulk moduli. The calculated values for these moduli are close from each other for titanium, but quite different for zinc and cadmium.

The absolute values of  $I_1$  and  $I_2$  energies are higher than previous calculations for zinc and cadmium. However, their ratio is in agreement with the number of cubic planes in the two faults.

The relaxed atomic structures of twins have a planar and symmetric interface. The energies are reasonable for the  $(10\bar{1}2)$  twin of three metals, as the  $(11\bar{2}2)$  twin in titanium. However, the  $(11\bar{2}2)$  twin energy of zinc and cadmium is negative as obtained previously with a potential of the Finnis-Sinclair type.

**Keywords:** Zinc, cadmium, titanium, atomic structure, density matrices, force and energy, grain boundaries, computer simulation.