

**République algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Université Saad Dahleb Blida 1**



**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**

**Mémoire de fin d'études**

**Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique**

**Option : Nano-Physique**

**Thème :**

**Calculs par les méthodes ab initio pour l'étude des propriétés  
fondamentales de l'alliage Fe-Si-X (X=Mn, Zn, Cr)**

**Réalisé par :**

- Mme Touaibia Safa
- Mme Ould-Rouis Zoubida

Soutenu le 10 / 10 / 2021 devant le jury composé de :

Dr. Aoudj Salah Eddine	MCA	USDB	Président
Dr. Laslouni Warda	MCB	USDB	Examinatrice
Dr. Belkada Rachid	D.R	CRTSE	Encadreur
Dr. Hassein-Bey Abdelkader	MCB	USDB	Co-Encadreur

**Blida 1 - 2021**

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à ma mère la lumière de mes yeux la  
source de mes pouvoirs.*

*À mon cher père pour son soutien.*

*À mes précieuses sœurs Amina, Moufida, Khadija et son fils*

*Amir et à ma très chère jumelle Marcoua qui m'a beaucoup aidé*

*et encouragé et à mon frère et son fils Youcef.*

*Je remercie aussi Oussama pour son soutien et je remercie toutes*

*mes amies.*

*Touaibia safa*

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé, merci pour votre patience votre amour et vos sacrifices, je tiens à remercier mon cher papa j'aurais tant souhaité votre présence en ce moment de joie, Vous m'avez toujours fait preuve d'amour et d'affection que dieu te garde dans son vaste paradis.*

*Un grand merci pour mes sœurs, mes frères et tous mes amis.*

*Ould-Rouis Zoubida*

## **Remerciements**

Nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la  
patience et le

Courage durant ces longues années d'études.

Nous tenons à remercier grandement notre Encadreur  
Mr. Belkada Rachid

Pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Nous tenons aussi à remercier Mr. Hassein-Bay Abdelkader  
d'être notre Co-encadreur pendant ce travail.

Nous remercions également tous les enseignants de  
notre département de physique à l'université Saad Dahleb de  
Blida et tous les membres qui nous ont accueilli au Centre de  
Recherches en Technologie des Semi-conducteurs pour  
l'Energétique CRTSE.

Nous exprimons aussi notre vive reconnaissance à tous les  
membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

## الملخص:

تعتمد الأقطاب الكهربية المستخدمة في مجال الحماية الكاثودية لمكافحة التآكل بشكل عام على سبيكة Fe-Si في وجود عناصر إضافة معينة. تجد هذه الأقطاب الكهربية تطبيقات مختلفة في الصناعة بفضل تكلفة إنتاجها التنافسية مقارنةً بأنواع الأقطاب الكهربية الأخرى القائمة على مواد نبيلة أو غيرها من الأقطاب الأقل وفرة. من وجهة نظر الربحية والسلامة، تتطلب الصناعة تشغيل هذه الأقطاب الكهربية للحصول على عمر خدمة طويل. تركز دراستنا على إمكانية تحسين الأقطاب الكهربية القائمة على Fe-Si، من خلال نهج حسابي رقمي أساسي يعتمد على طرق *ab initio*. هدفنا هو تحديد تأثير عناصر الإضافة مثل Mn و Cr و Zn على الخصائص الإلكترونية والبنوية لمركبات Fe-Si-X (X = Mn, Zn, Cr) ثم محاولة إيجاد علاقة محتملة بين الخصائص الأساسية لهذه المركبات وعمر خدمة الأقطاب الكهربية القائمة على Fe-Si-X. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها للخصائص الإلكترونية والبنوية توافقاً جيداً مع القيم التجريبية، وبالتالي التحقق من صحة النموذج النظري المستخدم. بالإضافة إلى ذلك، تظهر نتائجنا أن سهولة مركبات Fe-Si-X لإطلاق الإلكترونات تتطور بالترتيب التالي:  $Mn > Cr > Zn$ . هذا الترتيب هو الذي تم العثور عليه لصلابة الأقطاب الكهربية، مما يدل على أن الأقطاب الكهربية القائمة على المنغنيز تمنح مقاومة أفضل للضغط الهيدروستاتيكي، مقارنة بعناصر إضافة Cr و Zn الأخرى.

## Résumé :

Les électrodes utilisées dans le domaine de la protection cathodique pour lutter contre la corrosion sont généralement à base d'alliage Fe-Si en présence de certains éléments d'addition. Ces électrodes trouvent diverses applications en industrie grâce à leur coût de production concurrentielle par rapport à d'autres types d'électrodes à base de matériaux nobles ou autres moins abondants. Du point de vue rentabilité et sécurité, l'industrie exige de ces électrodes en opération d'avoir une longue durée de vie. Notre étude porte sur la possibilité d'améliorer des électrodes à base de Fe-Si, par une approche fondamentale de calcul numérique basée sur les méthodes *ab initio*. Notre objectif est de déterminer l'effet des éléments d'additions tels que Mn, Cr et Zn sur les propriétés électroniques et structurales des composés Fe-Si-X (X=Mn, Cr, Zn) puis de tenter de trouver une corrélation possible entre les propriétés fondamentales de ces composés et la durée de vie des électrodes à base de Fe-Si-X. Les résultats obtenus pour les propriétés électroniques et structurales montrent un bon accord avec les valeurs expérimentales, validant ainsi le modèle théorique utilisé. Par ailleurs nos résultats montrent que la facilité des composés Fe-Si-X à libérer des électrons évolue dans l'ordre suivant : Mn > Cr > Zn. Cet ordre est celui trouvé pour la ténacité des électrodes, montrant que les électrodes à base de Mn confèrent une meilleure résistance à la pression hydrostatique, comparativement aux autres éléments d'addition Cr et Zn.

## **Abstract:**

The electrodes used in the field of cathodic protection to fight against corrosion are generally based on an Fe-Si alloy in the presence of certain addition elements. These electrodes find various applications in industry thanks to their competitive production cost compared to other types of electrodes based on noble materials or others less abundant. From the point of view of profitability and safety, the industry requires these electrodes in operation to have a long service life. Our study focuses on the possibility of improving Fe-Si-based electrodes, by a fundamental numerical computational approach based on ab initio methods. Our objective is to determine the effect of addition elements such as Mn, Cr and Zn on the electronic and structural properties of Fe-Si-X compounds ( $X = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Zn}$ ) and then to try to find a possible correlation between the fundamental properties of these compounds and the service life of Fe-Si-X-based electrodes. The results obtained for the electronic and structural properties show a good agreement with the experimental values, thus validating the theoretical model used. In addition, our results show that the ease of Fe-Si-X compounds to release electrons evolves in the following order:  $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn}$ . This order is that found for the toughness of the electrodes, showing that the Mn-based electrodes confer better resistance to hydrostatic pressure, compared to the other Cr and Zn addition elements.

## Liste des abréviations et acronymes

<b>Abréviation</b>	<b>signification</b>
A	Paramètre de maille
$\text{Å}$	Angstrom
$B_0$	Module de compressibilité
$B'$	La dérivé du module de compressibilité
BC	Bande de Conduction
BCC	Cubique Centré
BV	Bande de Valence
CFC	Cubique à Faces Centrées
CSC	Corrosion Sous Contrainte
DFT	Fonctionnelle de la densité électronique
DOS	Densité d'état
$E_0$	Energie fondamentale
$E_F$	Energie de fermi
Ev	Electron volt
FPH	Fragilisation Par Hydrogène
GPa	Giga Pascal
GGA	Approximation du Gradient Généraliser
LAPW	Ondes Planes Linéairement Augmentées
LCAO	Combinaison Linéaire d'orbitales Atomiques
LSDA	Approximation Local de la Densité de Spin
MT	Muffin-Tin
R	Sommet
Ry	Rydberg
V	Volume

## Liste des figures

Figure 1: La distribution homogène des demi-réactions anodique et cathodique génère une corrosion uniforme .....	17
Figure 2 : La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée .....	17
Figure 3 : Schéma de la corrosion galvanique.....	18
Figure 4 : Schéma d'une corrosion caverneuse .....	19
Figure 5 : Les différentes formes de la corrosion par piqûre.....	19
Figure 6: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	20
Figure 7: Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.....	20
Figure 8: Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion .....	21
<i>Figure 9: Corrosion frottement d'une pièce en acier.....</i>	<i>21</i>
Figure 10: La corrosion sous contrainte.....	22
Figure 11: Schéma des modes d'amorçage des fissures de fatigue par corrosion ....	22
Figure 12: : La fragilisation par l'hydrogène (FPH) des métaux .....	23
Figure 13: : Protection par anodes sacrificielles .....	25
Figure 14: Système de protection par courant imposé .....	25
Figure 15: Maille primitive du réseau cristallin des atomes de Silicium dans la cellule élémentaire et les atomes voisins dans une configuration type diamant .....	30
Figure 16: Maille primitive. Structure cristalline du Fe BCC .....	31
Figure 17: Maille primitive. Structure cristalline du composé Fe-Si .....	32
<i>Figure 18: Structure cristalline cubique du composé Fe-Si-Zn .....</i>	<i>33</i>
Figure 19: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Si avec la méthode LSDA .....	37
Figure 20: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Si avec la méthode GGA .....	37
Figure 21: Zone de Brillouin d'un réseau CFC.....	39
Figure 22: Structure de bandes de la structure cristalline du Si par la méthode LSDA .....	40
Figure 23: Structure de bande de la structure cristalline du Si par la méthode GGA.	40
Figure 24: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du Si par la méthode LSDA .....	41

Figure 25: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du Si par la méthode GGA.....	42
Figure 26: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Fer avec la méthode LSDA.....	44
Figure 27: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Fer avec la méthode GGA .....	44
Figure 28: Structure de bandes de la structure cristalline du Fe par la méthode LSDA .....	45
Figure 29: Structure de bandes de la structure cristalline du Fe par la méthode GGA .....	46
Figure 30: Densité totale des états de la structure cristalline du Fe par la méthode LSDA .....	47
Figure 31: : Densité totale des états de la structure cristalline du Fe par la méthode GGA.....	47
Figure 32: : Energie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si avec la méthode LSDA .....	48
Figure 33: Energie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si avec la méthode GGA.....	49
Figure 34: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si par la méthode LSDA .....	50
Figure 35: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si par la méthode GGA.....	50
Figure 36: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn avec la méthode LSDA.....	52
Figure 37: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn avec la méthode GGA .....	53
Figure 38: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode LSDA .....	54
Figure 39: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode GGA.....	54
Figure 40: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode LSDA .....	55
Figure 41: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode GGA.....	55

Figure 42: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn avec la méthode LSDA.....	57
Figure 43: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn avec la méthode GGA .....	57
Figure 44: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode LSDA. ....	58
Figure 45: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode GGA.....	59
Figure 46: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode LSDA .....	60
Figure 47: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode GGA. ....	60
Figure 48: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr avec la méthode LSDA. ....	61
Figure 49: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr avec la méthode GGA.....	62
Figure 50: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode LSDA. ....	63
Figure 51: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode GGA.....	64
Figure 52: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode LSDA. ....	65
Figure 53: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode GGA.....	65

## Liste des tableaux

Tableau 1: Comparaison des systèmes de protection cathodique .....	26
Tableau 2: Paramètres des positions atomiques du silicium dans la maille primitive. .....	30
Tableau 3: Les positions des atomes de Fer dans la structure Fe-Si primitive.....	31
Tableau 4: Les positions des atomes de Silicium dans la structure Fe-Si primitive...	32
Tableau 5: Le paramètre de maille cristalline du composé Fe-Si-X.....	33
Tableau 6: Les positions des atomes dans la structure du composé Fe-Si-X .....	33
Tableau 7: Valeurs des limites des K-points et $R_{K\ max}$ de la structure du Silicium par les approximations LSDA et GGA .....	36
Tableau 8: Paramètre de maille $a$ (Å), module de compressibilité $B_0$ en (GPa) et sa dérivée $B'$ ainsi que l'énergie $E_0$ (Ry) totale et le volume $V(A^3)$ pour la structure cristalline du Silicium (Si) comparés aux méthodes utilisées et à l'expérience. ....	38
Tableau 9: Valeurs des gaps importants en (eV) et de la largeur de plus haute bande de valence de la structure cristalline du Si en utilisant la valeur optimale du paramètre de réseau. ....	41
Tableau 10: Valeur des limites de K-points et $R_{K\ max}$ de la structure du Fer par les approximations LSDA et GGA .....	43
Tableau 11: Paramètre de maille $a$ (Å), module de compressibilité $B_0$ en (G Pa) et sa dérivée $B'$ comparés aux données de la littérature concernant la structure cristalline du Fe. ....	43
Tableau 12: Valeur des limites de K-points et $R_{K\ max}$ de la structure cristalline du composé Fe-Si par LSDA et GGA .....	48
Tableau 13: : Paramètre de maille $a$ (Å), module compressibilité $B_0$ en (GPa) et sa dérivée $B'$ , ainsi que l'énergie et le volume fondamental de la structure cristalline du composé Fe-Si. ....	49
Tableau 14: Valeur des limites de K-points et $R_{K\ max}$ de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par LSDA et GGA.....	51
Tableau 15: Paramètre de maille $a$ (Å), module compressibilité $B_0$ en (GPa) et sa dérivée $B'$ , ainsi que l'énergie et le volume fondamental de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn. ....	52

Tableau 16: Valeur des limites de K-points et $R_{K_{max}}$ de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par LSDA et GGA.....	56
Tableau 17: Les valeurs des paramètres de maille, du volume, du module de compressibilité $B_0$ et de sa dérivée $B'$ , ainsi que de l'énergie et du volume fondamental du composé Fe-Si-Zn. ....	56
Tableau 18: : Valeur des limites de K-points et $R_{K_{max}}$ de la structure du composé Fe-Si-Cr par les approximations LSDA et GGA. ....	61
Tableau 19: Paramètre de maille $a$ (Å), module de compressibilité $B_0$ en (GPa) et sa dérivée $B'$ pour la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr.....	62
Tableau 20: Densité d'états totale au niveau de Fermi et module de compressibilité $B_0$ en (GPa) et sa dérivée $B'$ pour les composés Fe-Si-Mn, Fe-Si-Zn et Fe-Si-Cr au niveau GGA.....	66

## Table des matières

Dédicaces.....	i
Remerciements .....	iii
:الملخص.....	iv
Résumé : .....	v
Abstract: .....	vi
Liste des abréviations et acronymes .....	vii
Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux.....	xi
Table des matières .....	xiii
Introduction générale.....	1
1 Chapitre 1 : Méthode Théorique « ab initio LPAW » .....	4
Introduction.....	4
1.1 Les méthodes ab initio.....	4
1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	4
1.3 Les postulats de la mécanique quantique .....	5
1.3.1 La fonction d'onde.....	5
1.3.2 Les opérateurs .....	5
1.3.3 L'équation de Schrödinger .....	6
1.3.4 Les valeurs moyennes .....	7
1.4 Approximation de Born-Oppenheimer .....	7
1.5 Le principe d'exclusion de Pauli .....	7
1.6 Approximation orbitale .....	8
1.7 Le déterminant de Slater .....	8
1.8 L'approximation LCAO .....	8
1.9 Le principe variationnel.....	9
1.10 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	9
1.10.1 Définition de la densité électronique .....	9
1.10.2 La matrice de densité réduite pour deux électrons .....	10
1.10.3 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	10

1.10.4	L'énergie de Kohn-Sham .....	11
1.10.5	Les fonctionnelles de l'énergie d'échange et de corrélation.....	12
2	Chapitre 2 : Protection contre la corrosion.....	15
	Introduction.....	15
2.1	Corrosion.....	15
2.1.1	Définition.....	15
2.1.2	Mécanisme fondamental de la corrosion.....	15
2.1.3	Les différentes formes de la corrosion .....	17
2.1.4	Les différents types de protection contre la corrosion.....	23
2.2	Protection cathodique.....	24
2.2.1	Principes de la protection cathodique .....	24
2.2.2	Méthodes d'application de la protection cathodique .....	24
2.2.3	Protection par anodes sacrificielles.....	24
2.3	Alliage.....	25
3	Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	29
	Introduction.....	29
3.1	Systèmes étudiés .....	29
3.1.1	Structure cristalline du silicium.....	29
3.1.2	Structure cristalline du fer .....	30
3.1.3	Structure cristalline du composé Fe-Si .....	31
3.1.4	Structure cristalline du composé Fe-Si-X (X=Cr, Mn, Zn) .....	32
3.2	Méthodologie de calcul.....	32
3.2.1	Optimisation structurale .....	34
3.2.2	Propriétés électroniques .....	34
3.3	Présentation des résultats et discussion .....	35
3.3.1	L'élément du Silicium .....	36
3.3.2	L'élément du Fer .....	42
3.3.3	Composé des éléments Fe-Si.....	48
3.3.4	Composé des éléments Fe-Si-Mn.....	51
3.3.5	Composé des éléments Fe-Si-Zn .....	56
3.3.6	Composé des éléments Fe-Si-Cr.....	61
3.4	Rapport entre les composés Fe-Si-Mn, Fe-Si-Zn et Fe-Si-Cr.....	66

Conclusion générale .....	68
Références bibliographiques .....	71

***Introduction  
générale***

## Introduction générale

A notre époque, la recherche sur l'utilisation de matériaux peu coûteux est devenue un enjeu important pour assurer la continuation du développement industriel rapide et en même temps être de bonne qualité et cela en utilisant des matériaux abondants et Grâce à ce développement technologique et industriel, il est devenu possible d'approfondir dans les matériaux à l'échelle atomiques cela nous a permis de comprendre et de clarifier plusieurs choses, c'est-à-dire de comprendre les problèmes depuis leurs débuts non visuels, ou nous a permis de mieux comprendre les problèmes prenant par exemple le phénomène de la destruction non voulus des matériaux qui est la corrosion ainsi trouver des solutions.

L'emploi de nouveaux matériaux résistant à la corrosion ont fait l'objet d'un grand nombre de recherche ces dernières années ou les scientifiques ont essayé de faire une combinaison des matériaux à une échelle atomique qui veut dire des alliages pour obtenir d'autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses.

L'un des résultats de l'alliage est Les électrodes qui sont un composé de fer et de silicium.

Ses fonctions sont basées sur la protection des structures métalliques dans le domaine de transport d'énergie où ces électrodes s'érodent pour contrôler la corrosion des surfaces métalliques on garantira la modération du potentiel de ces structures.

Mais Au point de vue économique la vitesse de l'érosion des électrodes est d'une importance primordiale, alors on doit chercher à la ralentir et augmenter leurs durées de vie et cela en ajoutant des éléments d'addition en formant des nouvelles alliages Fe-Si-X (X=Mn, Zn, Cr) mais l'optimalisation de l'influence de ces éléments sur les propriétés fondamentales exige des travaux expérimentaux conséquents.

Notre mémoire aborde les points suivants :

Une revue de littérature est présentée dans les deux premiers chapitres. Soit un premier chapitre sur les notions fondamentales de mécanique quantique et de la méthode DFT utilisée dans notre travail ainsi qu'un second chapitre portant sur les généralités sur le phénomène de corrosion.

Au troisième chapitre, nous justifions le choix de la méthode computationnelle et décrivons les différentes étapes de calculs effectués, avant l'étude des propriétés

structurales et électroniques des éléments chimiques Si et Fe et des différents composés Fe-Si, Fe-Si-Mn, Fe-Si-Zn et Fe-Si-Cr.

Nous terminerons par dresser une conclusion générale du mémoire et proposer des perspectives au travail réalisé.

***Chapitre 1 :***  
***Méthode Théorique***  
***« ab initio LPAW »***

## **1 Chapitre 1 : Méthode Théorique « ab initio LPAW »**

### **Introduction**

L'approche fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques et structurales des matériaux est principalement basée sur la résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Les solutions adoptées pour la résolution de cette équation sont confrontées à des systèmes d'équations à plusieurs degrés de liberté. Depuis la formulation de ces équations, de nombreuses méthodes ont été considérées pour traiter le problème à plusieurs inconnues, en outre, les méthodes ab initio « méthodes de premiers principes », qui sont basées sur la résolution rigoureuse de ces équations sans utilisation de données expérimentales.

### **1.1 Les méthodes ab initio**

La méthode des ondes planes augmentée linéarisée LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) est issue de la méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Waves). Elle est utilisée avec un ensemble de base adéquat, pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la densité de l'état fondamental, et trouver l'énergie totale représentée par les valeurs propres d'un système électronique [1].

### **1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

Cette méthode est introduite par Slater (1937), elle est basée sur le fait que, dans un atome, les électrons de la région loin du noyau, sont plus ou moins libres et les fonctions d'onde sont décrites par des ondes planes. Cependant, dans la région proche du noyau, les électrons se comportent comme dans le cas d'atomes libres, où les fonctions d'onde sont décrites par des fonctions atomiques. D'après cette idée, on peut diviser l'espace d'un atome en deux [1] :

- Une région autour de chaque atome, représentée par une sphère appelée Sphère Muffin.
- Une région de l'espace restant, en dehors de la première sphère, appelée région interstitielle.

### 1.3 Les postulats de la mécanique quantique

La mécanique quantique est la branche de la physique théorique qui a succédé à la mécanique ondulatoire pour étudier et décrire les phénomènes fondamentaux à l'œuvre, dans les systèmes physiques, plus particulièrement à l'échelle atomique et subatomique.

Elle fut développée dans les années 1920 par une dizaine de physiciens européens, pour résoudre des problèmes que la physique classique avait du mal à expliquer. Elle se montra féconde en résultats et en applications diverses, elle permit notamment d'élucider le mystère de la structure de l'atome, et plus globalement elle s'avéra être le cadre général de description du comportement des particules élémentaires. La mécanique quantique peut être formulée en termes de quatre postulats confirmés par des expériences [1].

#### 1.3.1 La fonction d'onde

L'état d'une particule en mécanique quantique est complètement spécifié par une fonction d'onde. La probabilité que la particule soit trouvée au temps  $t_0$  dans un espace d'intervalle  $dx$  centré sur  $x_0$  est donnée par  $\Psi^*(x_0, t_0) \Psi(x_0, t_0) dx$ . Si l'on suppose un système stationnaire, on aura une fonction d'onde indépendante du temps.

L'association de la fonction d'onde avec la probabilité place une exigence appelée normalisation dont la condition est donnée par la relation (1) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = 1 \quad (1)$$

La probabilité que la particule se trouve dans un intervalle de largeur centré à la position  $x$  doit être comprise entre zéro et un [1].

#### 1.3.2 Les opérateurs

Pour chaque propriété mesurable d'un système, telles que la position et l'énergie, il existe un opérateur correspondant en mécanique quantique. Tous les opérateurs de mécanique quantique appartiennent à un ensemble mathématique appelé opérateur hermitien auquel sont attribuées des valeurs propres. Pour un opérateur hermitien  $\hat{A}$ , nous avons la relation (2) suivante [1].

$$\int \Psi^*(x) [\hat{A}\Psi(x)] dx = \int \Psi(x) [\hat{A}\Psi(x)]^* dx \quad (2)$$

Ex : L'Hamiltonien est un opérateur Hermitien associant des valeurs propres réelles à l'énergie. Pour un système à trois dimensions, l'opérateur Hamiltonien prend alors la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla^2 + W \quad (3)$$

Si l'on considère un système à M noyaux de masse  $M_a$ , de charge  $+Z_a$  et de position  $R_a$ , et ayant N électrons de masse  $m_e$ , de charge  $-e$  et de position  $r_i$ , la séparation de l'Hamiltonien en ses composantes cinétique et potentielle s'exprimera comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_M + \hat{V}_{MM} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Me} \quad (4)$$

Où chaque terme est développé dans le système d'unités atomiques, comme suit :

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (5)$$

### 1.3.3 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger a été établie sous sa forme primitive en 1926 par Erwin Schrödinger. Cette équation est la clé de voûte de la physique et chimie quantique [1].

$$\hat{H} \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (6)$$

$$\text{avec } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (7)$$

Où :

$\hat{H}$  : l'Hamiltonien du système, on définit un Hamiltonien général comme :

$$\hat{H} = T_M + T_e + V_{Me} + V_{ee} + V_{MM} \quad (4)$$

$T_M$ : l'énergie cinétique des noyaux.

$T_e$ : l'énergie cinétique des électrons

$V_{Me}$ : l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux).

$V_{ee}$ : l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$V_{MM}$ : l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

**1.3.4 Les valeurs moyennes**

Si un système est décrit par la fonction d'onde  $\Psi(x, t)$ , et cette dernière n'est pas une fonction propre de l'opérateur  $\hat{A}$ , alors la grandeur physique n'est pas exactement mesurable. On calcule sa valeur moyenne notée  $\bar{a}$ .

$$\bar{a} = \frac{\int \Psi^* [\hat{A} \Psi] dt}{\int \Psi^* \Psi dt} \quad (8)$$

L'équation de Schrödinger peut être résolue de manière rigoureuse dans les cas des systèmes mono-électroniques comme les boîtes de potentiel, l'atome H, les hydrogénoïdes, les ions moléculaires comme  $H_2^+$ , le rotateur rigide et l'oscillateur harmonique. Hormis ces cas, nous avons les systèmes moléculaires poly-atomiques, où la résolution de l'équation est impossible à cause des termes de répulsion électronique. De ce fait, plusieurs approximations entrent en jeu pour approximer la résolution de ces systèmes [1].

**1.4 Approximation de Born-Oppenheimer**

Etant donné que le rapport entre les masses d'un électron et d'un noyau est au plus de 1/2000, il est raisonnable de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux.

L'Hamiltonien devient alors :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (9)$$

On aura une équation de Schrödinger électronique d'expression :

$$H_{ele} \psi_{ele} = E_{ele} \psi_{ele} \quad (10)$$

**1.5 Le principe d'exclusion de Pauli**

Principe, énoncé par Wolfgang Pauli en 1925, selon lequel deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir toutes leurs caractéristiques quantiques identiques, Pour un Système à N électrons, la fonction d'onde doit respecter une condition particulière du principe de Pauli (si les nombres quantiques n, l, et m sont les mêmes, alors le spin doit être différent) et l'échange de deux électrons ne doit pas changer l'état du système, ainsi la densité de probabilité exprimée par la norme de la fonction d'onde au carré, reste la même [1].

De plus, la fonction d'onde (11) est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons et l'on peut écrire :

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (11)$$

### 1.6 Approximation orbitalaire

Le principe est de passer d'un système poly-électronique à un système mono-électronique.

En écrivant :

$$\Psi_{elec} = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i) \quad (12)$$

Ainsi, chaque électron se déplace dans un potentiel moyen des électrons

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (13)$$

### 1.7 Le déterminant de Slater

Le déterminant de Slater d'ordre N est une expression de la fonction d'onde d'un système de N électrons (ou autres fermions) identiques, les électrons doivent être permutable et leur permutation entraîne un changement du signe de la fonction d'onde [2].

Exemple pour deux électrons :

$$\Phi_1(x_1, x_2) = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) \quad \text{et} \quad \Phi_2(x_1, x_2) = -\Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1) \quad (14)$$

Alors  $\phi_1$  et  $\phi_2$  doivent respecter le principe d'antisymétrie et on peut combiner les spins orbitaux en une structure mathématique sous forme de déterminant de Slater (15) comme suit:

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

### 1.8 L'approximation LCAO

L'approximation la plus répandue consiste à considérer que les orbitales moléculaires peuvent en bonne approximation, être simulées par des Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques des atomes constituant la molécule. Elle porte la dénomination CLOA en français, et LCAO en anglais.

En outre, c'est la combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA) pour former des orbitales moléculaires (OM). Par définition, une OM est une infinité d'OA de même symétrie et d'énergies voisines. Cette combinaison se formule par la relation (16) :

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^N c_i \Phi_i \quad (16)$$

### 1.9 Le principe variationnel

Le principe variationnel nous dit que pour n'importe quelle fonction d'onde  $\Phi$  satisfaisant

$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$  différente de  $\Phi_0$ .

On a :

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E \geq E_0 \quad (17)$$

$\Phi_0$  : la fonction d'onde de l'état fondamental.

$E_0$  : énergie associée de l'état fondamental.

### 1.10 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la densité électronique  $\rho(x, y, z)$ , qui s'appuie sur l'approche de Kohn-Sham. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques. L'avantage principal de l'utilisation de la DFT réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir, approximativement avec le même temps requis pour un calcul HF, des résultats de qualité analogue à celles obtenues par un calcul MP2 [2].

#### 1.10.1 Définition de la densité électronique

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est une probabilité par unité de volume. Elle détermine la probabilité de trouver l'un des N électrons dans le volume  $d\vec{r}_1$  avec un spin arbitraire.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(x_1^{\vec{r}}, x_2^{\vec{r}}, \dots, x_n^{\vec{r}})|^2 ds_1 dx_1^{\vec{r}} dx_2^{\vec{r}} \dots dx_n^{\vec{r}} \quad (18)$$

$\rho(\vec{r})$  est une fonction non négative qui s'annule à l'infini et s'intègre au nombre total d'électrons N.

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \text{infini} = 0 \quad (19)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (20)$$

La densité électronique est une grandeur mesurable par diffraction aux rayons-X, la taille du système n'a pas d'influence sur le nombre de variables étudiées, puisqu'elle demeure une fonction à trois variables, peu importe le nombre d'électrons considérés.

### 1.10.2 La matrice de densité réduite pour deux électrons

La matrice de densité réduite pour deux électrons  $\gamma_2(x_1^{\vec{}} , x_2^{\vec{}} , x_1^{\vec{}}' , x_2^{\vec{}}')$  est une généralisation de  $\rho_2(x_1^{\vec{}} , x_2^{\vec{}})$  qui représente la densité paire, elle est donnée par :

$$\gamma_2(x_1^{\vec{}} , x_2^{\vec{}} , x_1^{\vec{}}' , x_2^{\vec{}}') =$$

$$N(N-1) \int \dots \int \Psi(x_1^{\vec{}} , x_2^{\vec{}} , x_3^{\vec{}} , \dots , x_N^{\vec{}}) \Psi^*(x_1^{\vec{}}' , x_2^{\vec{}}' , x_3^{\vec{}}' , \dots , x_N^{\vec{}}') dx_3^{\vec{}} \dots dx_N^{\vec{}} \quad (21)$$

### 1.10.3 Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps.

La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

#### 1.10.3.1 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

« La densité électronique détermine le potentiel externe » [3]

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et que l'énergie de l'état fondamental s'écrit :

$$\begin{aligned} E_0 &= F[\rho_0] = E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + EN_e[\rho_0] \\ &= \langle T[\rho_0] \rangle + \langle VN_e[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \end{aligned} \quad (22)$$

$E_0$ : Energie de l'état fondamental.

$T[\rho_0]$  : Énergie cinétique des électrons.

$E_{ee}[\rho_0]$ : Energie potentielle de répulsion électrons-électrons.

$EN_e[\rho_0]$ : Energie potentielle d'attraction noyau-électrons.

$\langle T[\rho_0] \rangle$ : Valeur moyenne de l'énergie cinétique des électrons.

$\langle VN_e[\rho_0] \rangle$ : Valeur moyenne de l'énergie potentielle d'attraction noyau-électrons.

$\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ : Valeur moyenne de l'énergie potentielle de répulsion électrons-électrons.

En séparant l'énergie d'après ce qui dépend du système étudié et l'énergie potentielle due à l'attraction électron-noyau [3], nous aurons :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) VN_e d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (23)$$

Où :

$\int \rho_0(\vec{r}) VN_e d\vec{r}$ : dépendent du système

$T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]$ : universelle

### 1.10.3.2 Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn : Principe variationnel

« Toute fonction d'essai de la densité électronique donnera une énergie plus importante que l'énergie de l'état fondamental » [2].

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = \langle T[\tilde{\rho}] \rangle + \langle V_{Ne}[\tilde{\rho}] \rangle + \langle V_{ee}[\tilde{\rho}] \rangle \quad (24)$$

La densité électronique d'essai  $\tilde{\rho}$  doit satisfaire les mêmes conditions que la densité électronique exacte citée précédemment, aussi bien par sa normalisation au nombre total d'électrons  $N$  du système, que par le fait d'être toujours positive.

### 1.10.4 L'énergie de Kohn-Sham

La stratégie de Kohn-Sham considère l'énergie de la molécule comme un écart à l'énergie idéale, la différence entre ces deux énergies représente la fonctionnelle que l'on essaie d'approcher [2,4].

L'énergie idéale est celle d'un système de référence fictif dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux, où la densité électronique  $\rho_r$  est exactement la même que dans l'état fondamental de notre système réel, ainsi  $\rho_r = \rho_0$ .

En ce qui concerne la valeur moyenne de l'énergie potentielle d'attraction noyau-électron, en reliant le potentiel externe et la densité électronique réelle, nous obtenons (25) :

$$E_0 = \int \int \rho_0(r) v(r) dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (25)$$

Où :

$\int \rho_0(r) v(r) dr$ : Intégrale de la densité multipliée par le potentiel externe.  
 N'ayant pas les fonctionnelles de  $\langle T[\rho_0] \rangle$  et  $\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  et afin d'utiliser l'équation précédente, Kohn et Sham ont introduit le système idéal précédemment cité.  
 $\Delta\langle T[\rho_0] \rangle$  et  $\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  sont définis comme étant la différence de l'énergie cinétique et de répulsion électron-électron respectivement de l'énergie de référence, ainsi on a :

$$\Delta\langle T[\rho_0] \rangle = \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle \quad (26)$$

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (27)$$

$$E_{XC}[\rho_0] \equiv \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (28)$$

$\langle T_r[\rho_0] \rangle$ : Energie cinétique des électrons du système de référence.

$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$ : Energie électronique

$dr_1 dr_2$ : Energie de répulsion électronique.

$E_{XC}$ : Energie d'échange et de corrélation.

On obtient :

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) dr + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (29)$$

$$\int \rho_0(r) v(r) dr = -\sum_{\text{noyau } A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 \quad (30)$$

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \langle \Psi_r | \sum_{i=1}^{2N} -\frac{1}{2} \Delta_i | \Psi_r \rangle \quad (31)$$

On considère des électrons qui n'interagissent pas entre eux, ce qui fait que  $\Psi_r$  peut-être écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. Après simplification, on obtient :

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} \langle \psi_i^{KS}(1) | \Delta_i | \psi_i^{KS}(1) \rangle \quad (32)$$

On obtient :

$$E_0 = -\sum_{\text{noyau } A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} \langle \psi_i^{KS}(1) | \Delta_i | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (33)$$

Toute la question à présent est de trouver  $E_{XC}[\rho_0]$ , le potentiel d'échange et de corrélation est défini comme suit (34) :

$$U_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (34)$$

## 1.10.5 Les fonctionnelles de l'énergie d'échange et de corrélation

### 1.10.5.1 Approximation LSDA (Local Spin-Density Approximation)

La LSDA est une élaboration de la LDA pour laquelle le spin de l'électron dans le système du gaz uniforme est pris en considération. Le principal avantage de cette

approximation est qu'elle permet le traitement des systèmes à couches ouvertes (open Shell) ayant un ou deux électrons non appariés, comme les radicaux libres.

#### **1.10.5.2 Les fonctionnelles de gradients corrigées GGA**

Les fonctionnelles de gradients corrigées prennent en compte la variation de la densité électronique par rapport à la position ( $r$ ). Comme exemple, on peut citer la GGA (Generalized Gradient Approximation).

Les fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation peuvent être écrites comme la somme des deux termes (35), qui sont tous les deux négatifs.

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (35)$$

***Chapitre 2 :***  
***Protection***  
***contre la***  
***corrosion***

## **2 Chapitre 2 : Protection contre la corrosion**

### **Introduction**

Plusieurs dizaines de millions de tonnes de métal et d'acier sont affectés chaque année dans le monde par la corrosion. Cette action destructrice du milieu ambiant des métaux pose d'importants problèmes techniques, économiques, voire écologiques. Dans une démarche de développement durable, une des réponses est l'utilisation d'alliages métalliques plus sophistiqués dont le choix résulte de la recherche de compromis entre des contraintes mécaniques, chimiques et financières. Dans ce chapitre, nous présenterons des généralités sur la corrosion ainsi que les principes de la protection cathodique.

### **2.1 Corrosion**

#### **2.1.1 Définition**

La corrosion qui est la dégradation du métal par action du milieu environnant (un milieu agressif, liquide ou gazeux), et c'est un phénomène très complexe qui fait intervenir plusieurs mécanismes concourants, liés au milieu d'attaque, à la nature du métal, aux conditions d'emploi et au temps d'exposition, etc [7]. En effet, la corrosion est une altération du matériau par une réaction chimique.

#### **2.1.2 Mécanisme fondamental de la corrosion**

##### **2.1.2.1 Corrosion chimique**

La corrosion est dite chimique ou sèche lorsqu'il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (un métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydo-réduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Notons que la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique  $\text{CO}_2$  et sulfureux  $\text{SO}_2$ , hydrogène sulfureux  $\text{H}_2\text{S}$ , ..., etc), ce sont des agents corrosifs (le plus souvent,  $\text{CO}_2$ ). On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps. La présence d'un acide, même en protection faible, est nécessaire pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une

réaction chimique en milieu ambiant, sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées. [8]

### **2.1.2.2 Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique, dite corrosion humide, c'est le phénomène de corrosion le plus important. Elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile. Un courant électrique circule alors entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont corrodées [8].

Les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est -à -dire formant des couples électriques (piles). Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, elle est le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales [8].

### **2.1.2.3 Corrosion biochimique**

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées, ce qui lui vaut le nom de corrosion bactérienne.

Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types :

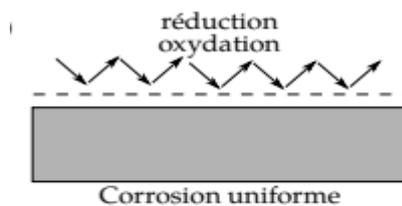
- Chimique par production de substances corrosives telles que  $CO_2, H_2S, H_2SO_4$  et  $NH_3$  ou d'un acide organique.
- Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.
- Dans certains cas, on peut voir sur les canalisations des dépôts adhérents, résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [8].

### 2.1.3 Les différentes formes de la corrosion

En général, on classe la corrosion sous forme de deux types, corrosions uniforme et localisée.

#### 2.1.3.1 Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme (figure 1) ou corrosion généralisée entraîne la modification sur toute la surface du métal exposé dans un milieu corrosif avec une vitesse uniforme, ce qui nous permet de calculer la durée de vie du métal dans le temps avec une bonne

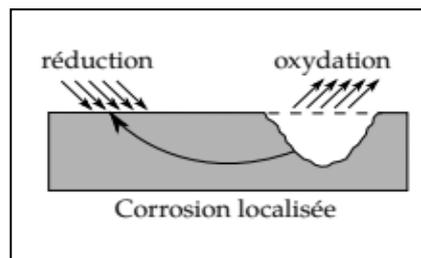


**Figure 1: La distribution homogène des demi-réactions anodique et cathodique génère une corrosion uniforme [9]**

approximation.

#### 2.1.3.2 Corrosion localisée

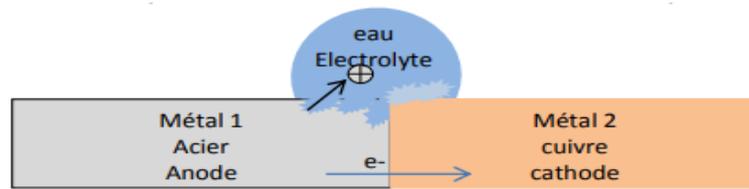
Elle focalise l'attaque dans certains points. Elle est considérée comme l'opposé de la corrosion uniforme (figure 2).



**Figure 2 : La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [10]**

##### 2.1.3.2.1 Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

La corrosion galvanique ou bimétallique (figure 3) se provoque quand deux métaux ou alliages humides, de natures différentes, et au potentiel d'oxydo-réduction différent, sont en contact là où il va s'établir un courant électrique entre eux résultant du court-circuit formé comme une pile. Lorsque ces deux matériaux sont en contact, c'est le matériau le plus actif qui est le plus vulnérable à la corrosion galvanique.



**Figure 3 : Schéma de la corrosion galvanique**

Le métal 1 est appelé anode : l'acier libère des ions de métal ( $\text{Fe}^{2+}$  par exemple). Un courant électrique circule entre ces deux métaux. Le métal 2 qui se charge en ions métalliques est la cathode [11].

#### **2.1.3.2.2 Corrosion caverneuse**

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...).

La corrosion caverneuse (figure 4) se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ . Le mécanisme de base, à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés, est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu, très agressives et qui détruisent la passivité [12].

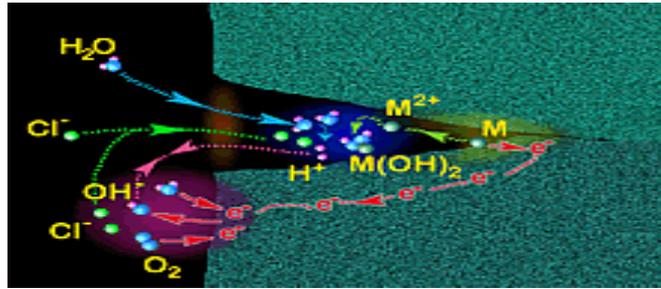


Figure 4 : Schéma d'une corrosion caverneuse [13]

### 2.1.3.2.3 Corrosion par piqûres

Cette corrosion est particulièrement dangereuse car elle attaque par des piqûres localisées et elles progressent rapidement en profondeur et la corrosion peut être perforée en quelques jours où la surface reste indemne et le poids reste stable. Selon les conditions expérimentales, une corrosion par piqûres peut avoir des formes différentes (figure 5) : Cavité profonde, caverneuse ou hémisphérique.

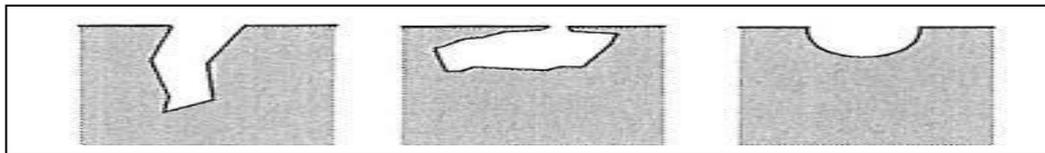
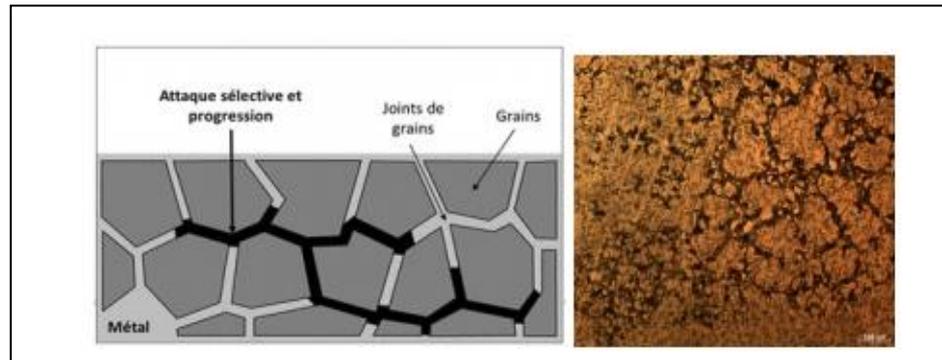


Figure 5 : Les différentes formes de la corrosion par piqûre [14]

### 2.1.3.2.4 Corrosion inter granulaire

Ce type de corrosion est un phénomène microscopique qui peut être dû soit à l'enrichissement local en l'un des constituants, soit à la présence d'impuretés dans le joint de grains où l'attaque s'effectue en profondeur et la surface ne présente aucune altération, d'où sa non visibilité à l'œil nu. Généralement la corrosion inter granulaire (figure 6) est causée par les traitements thermiques.



**Figure 6: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique**

#### **2.1.3.2.5 Corrosion sélective**

Ce mode de corrosion (figure 7) se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé [15].

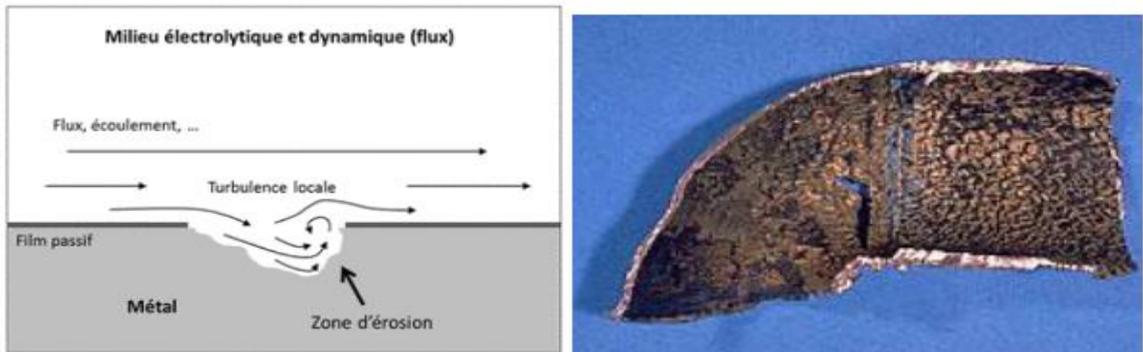


**Figure 7: Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton [15]**

#### **2.1.3.2.6 Corrosion-érosion**

Cette corrosion (figure 8) est due au mouvement relatif d'un fluide corrosif sur une surface métallique où l'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir. Il y a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous..., ayant un aspect directionnel caractérisé. La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

Les moyens pour réduire cette corrosion sont de choisir un matériau plus résistant, d'adapter le dessin de l'installation ou encore d'agir sur le milieu (teneur en oxygène, température, inhibiteurs, etc) [16].



**Figure 8: Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion**

#### **2.1.3.2.7 Corrosion frottement (tribocorrosion)**

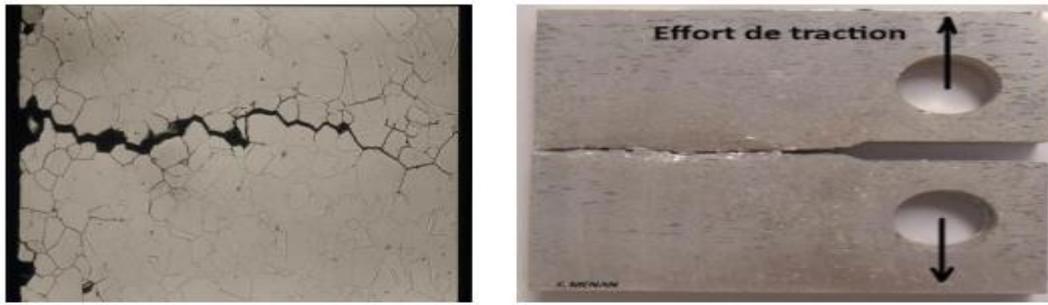
Elle se produit suite au contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif, l'une par rapport à l'autre, où l'interface est soumise à des vibrations et à des charges de compression. La préférence de la tribocorrosion est quand l'on a un mouvement de frottement continu en milieu corrosif (figure 9).



**Figure 9: Corrosion frottement d'une pièce en acier [17]**

#### **2.1.3.2.8 Corrosion sous contrainte mécanique (CSC)**

C'est comme un processus de développement de fissures pouvant être intergranulaires ou transgranulaires et pouvant mener à la destruction complète de la pièce où il se produit dans un milieu corrosif et que, à la présence de contrainte mécanique qui peut être soit d'origine interne, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, soit d'origine externe, résultant des conditions d'utilisation (figure 10).



**Figure 10: La corrosion sous contrainte**

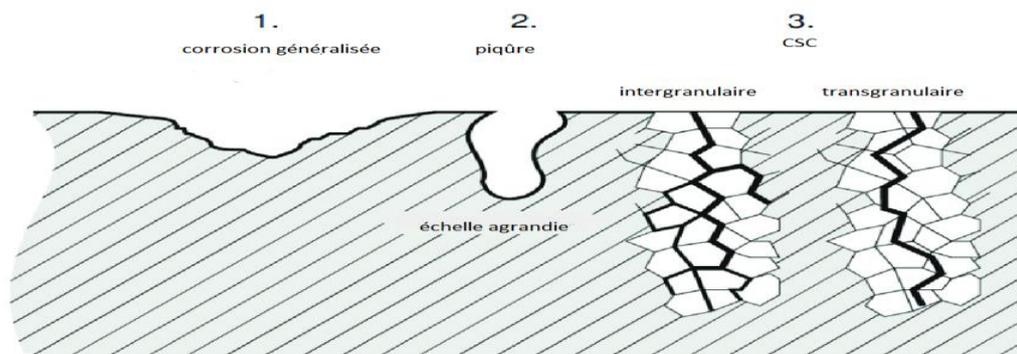
**2.1.3.2.9 Corrosion fatigue**

La corrosion fatigue se distingue de la CSC par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés).

La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion.

Quoiqu'il n'y ait pas de relation directe entre la sensibilité à ce type de corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau, les alliages à haute résistance mécanique sont souvent les plus sensibles.

La corrosion fatigue (figure 11) peut être éliminée ou réduite en diminuant les contraintes, soit par un recuit de détente, soit en modifiant la conception de l'appareil, soit enfin par des traitements mécaniques, comme le grenailage, qui introduisent des contraintes superficielles de compression [18].

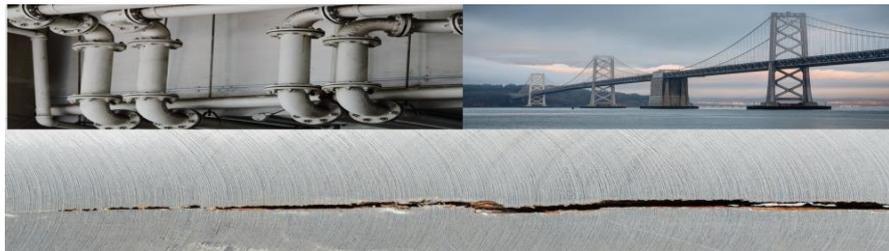


**Figure 11: Schéma des modes d'amorçage des fissures de fatigue par corrosion Sur une surface métallique active, Milella (2013)**

**2.1.3.2.10 Fragilisation par l'hydrogène**

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques (figure 12). Ces atomes d'hydrogène ont pour origine l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau, l'atome H peut provoquer plusieurs types de dégâts [19] :

- Précipitation sous forme d'hydrures
- Recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire
- Fragilisation



**Figure 12: : La fragilisation par l'hydrogène (FPH) des métaux**

**2.1.4 Les différents types de protection contre la corrosion**

Il sera impossible de lutter contre ce phénomène, en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite. Généralement, il est plus facile d'agir sur la nature du métal, en utilisant par exemple, un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré [20].

La protection contre la corrosion a donc pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau, pour un coût minimal. On peut alors distinguer cinq méthodes :

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs de corrosion.
- Protection électrochimique.

## **2.2 Protection cathodique**

Cette méthode est utilisée pour lutter contre la corrosion, elle peut être appliquée à toute structure métallique en contact avec un environnement aqueux, notamment les ouvrages en acier, les canalisations (pipelines) d'eau ou de pétrole, les réservoirs de stockage, et les navires.

On a deux paramètres principaux qui contrôlent cette méthode de protection :

- Le potentiel de protection,  $E_{\text{prot}}$ .
- La densité de courant de protection,  $i_{\text{prot}}$ .

### **2.2.1 Principes de la protection cathodique**

La protection cathodique est une méthode qui permet d'arrêter ou de réduire la vitesse de corrosion telle qu'elle devient acceptable sur toute la surface. Cette technique consiste donc à faire circuler un courant électrique entre une anode installée dans le même électrolyte et le matériau à protéger qui constitue la cathode. Ce courant est ensuite ajusté de manière à atteindre une valeur de potentiel précise, contraignant la vitesse de corrosion du métal à devenir très faible.

### **2.2.2 Méthodes d'application de la protection cathodique**

La protection cathodique (Tableau 1), peut s'appliquer avec deux méthodes : Anodes sacrificielles (galvaniques) et par courant imposé.

### **2.2.3 Protection par anodes sacrificielles**

Cette méthode de protection par anode sacrificielle (figure 21) ou galvanique est limitée aux électrolytes dont la résistivité n'est pas très élevée. Certains métaux ou alliages placés dans le même milieu électrolytique que l'ouvrage à protéger, ont un potentiel d'électrode inférieur à celui du métal constitutif de l'ouvrage où il est mesuré par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'un tel métal est relié électriquement à la structure à protéger, son potentiel tend à augmenter, alors que celui du métal de la structure tend à diminuer, ce qui conduit à faire décroître sa vitesse de corrosion [21].

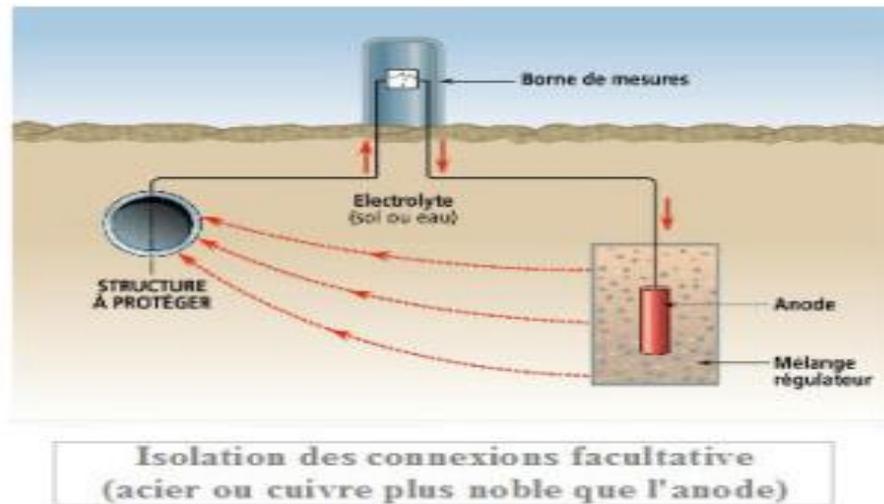


Figure 13: Protection par anodes sacrificielles [21]

### 2.2.3.1 Protection par courant imposé

Dans les systèmes à courant imposé (figure 14), des anodes sont alors connectées à un générateur de courant continu (permanent ou cyclique) dû à l'alimentation électrique qui permet de polariser cathodiquement la structure devant être protégée. Ce courant continu circule entre la structure et une anode déversoir sous forme de tube, permettant le dégazage d'oxygène, ou sous forme de tige compacte de différents matériaux dédiés comme l'acier.

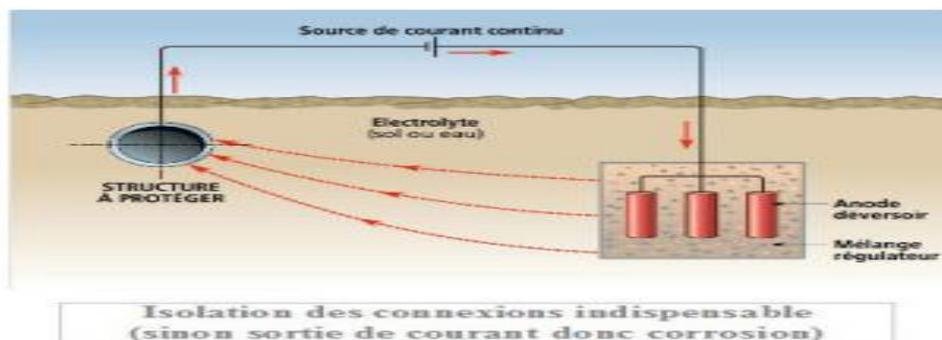


Figure 14: Système de protection par courant imposé [21]

## 2.3 Alliage

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux.

Les caractéristiques mécaniques des métaux purs sont la plupart du temps relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ses caractéristiques mécaniques<sup>1</sup>. Outre les renforcements mécaniques engendrés par

déformation, tel que l'écrouissage, il existe des durcissements chimiques par addition d'éléments en solution solide ou par précipitation de phases secondaires durcissantes telles que les carbures. Ces ajouts permettent également de modifier les caractéristiques chimiques, telle que la résistance à la corrosion, ou d'améliorer d'autres caractéristiques.

Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base » ou « base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » ou « éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ».

Les éléments d'alliage sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques tels que le carbone dans l'acier, le fer et le silicium, le chrome, zinc et le manganèse.

**Tableau 1: Comparaison des systèmes de protection cathodique [21]**

<b>Paramètres</b>	<b>Système galvanique</b>	<b>Système à courant imposé</b>
Installation	Simple	Relativement complexe (électricité)
Source d'énergie	Aucun	Indispensable
Distribution du courant sur l'ouvrage	Dépend de l'implantation des anodes. Peut être prévue pour être homogène.	Risque d'être hétérogène en l'absence de revêtement performant
Dimensions de l'ouvrage à protéger	Possibilité de surcharges en masse et peu adapté pour certains ouvrages longilignes	Généralement sans difficulté
Influence de la résistivité du milieu	Non envisageable si la résistivité du milieu est trop élevée (sols peu conducteurs)	Aucune limite
Débit d'anode (densité de courant sur l'anode)	Faible	Elevé
Nombre d'anodes	Important	Faible

Flexibilité dans le fonctionnement	Autorégulation ou possibilité de régulation par résistances	Forte
Risques de surprotection	Quasi nul sauf si anodes Mg ou si matériaux très sensibles à H	Possibles
Interférences avec autres structures	Faible	Eventuellement fortes
Risques humains	Non	Possibles
Surveillance et maintenance	Faible mais remplacement périodique des anodes parfois nécessaire (coût élevé du courant de protection)	Régulière et spécialisée
Coût	Investissement relativement faible, coût du courant élevé	Investissement relativement élevé, coût du courant faible

***Chapitre 3***  
***Résultats et***  
***discussion***

### **3 Chapitre 3 : Résultats et discussion**

#### **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les systèmes étudiés et les résultats de nos calculs que nous discuterons telles que : les propriétés structurales, électroniques des structures cristallines de Fe, Si et celles des composés Fe-Si et Fe-Si-X (X=Cr, Mn, Zn). Les résultats sont obtenus en utilisant la méthode de calcul basée sur le modèle des ondes planes linéairement augmenté appelé LAPW (Linearized Augmented Plan Waves) implémenté par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

#### **3.1 Systèmes étudiés**

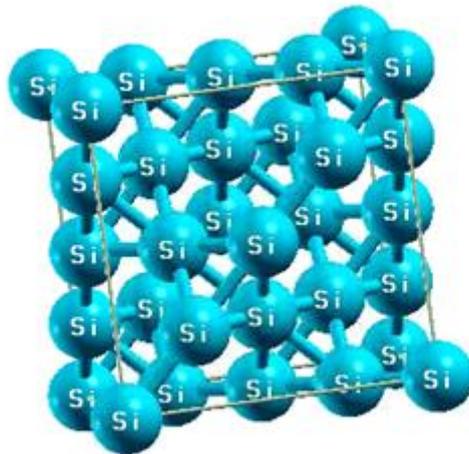
Selon leurs propriétés intrinsèques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. Ces propriétés sont étroitement liées à la configuration des atomes et leurs interactions électroniques constituant ces matériaux. Nous nous proposons dans notre travail, d'identifier par le biais de calculs numériques, les propriétés physiques du Si, Fe et des composés Fe-Si et Fe-Si-X (X= Mn, Cr, Zn).

##### **3.1.1 Structure cristalline du silicium**

Depuis plusieurs décennies, le silicium est largement utilisé dans le domaine industriel et technologique. Dans les conditions normales de température et de pression, le silicium est semi-conducteur appartenant à la colonne IV dans la classification du tableau périodique. Dans ces conditions, le silicium se cristallise dans une structure cubique (diamant). Pour notre travail, nous nous intéressons particulièrement à la structure cubique dont les paramètres de maille sont,  $a = b = c = 5.446 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , appartenant au groupe d'espace Fd-3m (classé 227 selon la nomenclature du tableau international de la cristallographie), et les atomes dans la maille primitive, occupent les positions données dans le Tableau 2.

**Tableau 2: Paramètres des positions atomiques du silicium dans la maille primitive.**

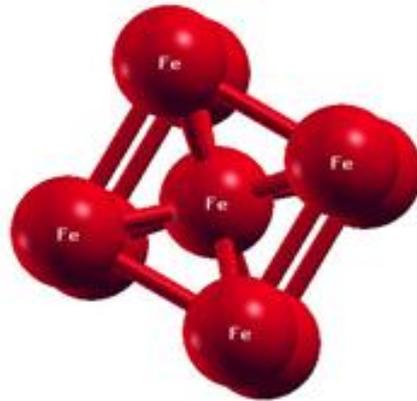
Silicium	X	Y	Z
1	0	0	0
2	0	0.25	0.25
3	0.25	0.25	0
4	0.25	0	0.25



**Figure 15: Maille primitive du réseau cristallin des atomes de Silicium dans la cellule élémentaire et les atomes voisins dans une configuration type diamant. Les lignes délimitent la maille élémentaire**

### 3.1.2 Structure cristalline du fer

Le fer est l'élément chimique de numéro atomique 26. Il a une structure cristalline BCC (cubique centrée) avec les paramètres de maille  $a = b = c = 2.749 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , un groupe d'espace  $Im\text{-}3m$  (classé 229 dans le Tableau international de la cristallographie) et des positions d'atomes  $(0 ; 0 ; 0)$ .



**Figure 16: Maille primitive. Structure cristalline du Fe BCC**

### 3.1.3 Structure cristalline du composé Fe-Si

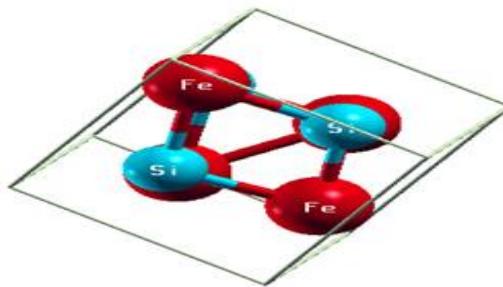
Le composé Fe-Si se cristallise dans le groupe d'espace P 213 (classe 198 dans le Tableau international de la cristallographie) qui est cubique. Avec huit atomes par maille primitive, l'unité de longueur étant le paramètre de maille est  $a = b = c = 4.504 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les positions des atomes dans la structure du composé Fe-Si, sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4.

**Tableau 3: Les positions des atomes de Fer dans la structure Fe-Si primitive**

Fer	X	Y	Z
1	0.1363	0.1363	0.1363
2	0.3637	0.8637	0.6363
3	0.6363	0.3637	0.8637
4	0.8637	0.6363	0.3637

**Tableau 4: Les positions des atomes de Silicium dans la structure Fe-Si primitive**

Silicium	X	Y	Z
1	0.1592	0.3408	0.6592
2	0.3408	0.6592	0.1592
3	0.6592	0.1592	0.3408
4	0.8408	0.8408	0.8408

**Figure 17: Maille primitive. Structure cristalline du composé Fe-Si**

### 3.1.4 Structure cristalline du composé Fe-Si-X (X=Cr, Mn, Zn)

Le composé Fe-Si-X (X= Mn, Cr, Zn) cristallise dans le groupe d'espace Fm3m (classé 225 dans le Tableau international de la cristallographie) qui est cubique. L'unité de longueur étant le paramètre de maille dans le Tableau 5 pour chaque composé et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , les positions des atomes dans la structure du composé Fe-Si-X sont données dans le Tableau 6.

## 3.2 Méthodologie de calcul

Les calculs ont été effectués avec les méthodes ab initio. Pour cela, le code Wien2K [22] qui est un logiciel de calcul de structure électronique a été utilisé. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [23] et l'approximation locale de la densité de spins (LSDA). Les sphères MT sont formées en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à un moment cinétique  $l_{max}=10$ , et en série de

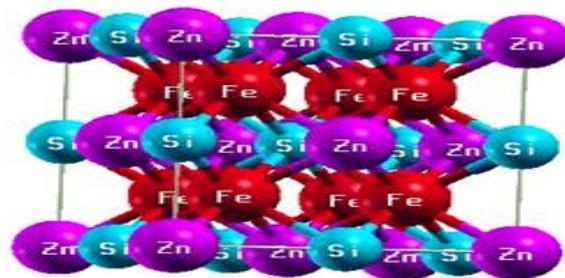
Fourrier avec un paramètre de coupure  $R_{MT}K_{max} = 7$ , dans la zone interstitielle (où RMT est le petit rayon de la sphère MT),  $K_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

**Tableau 5: Le paramètre de maille cristalline du composé Fe-Si-X**

Composé	A
Fe-Si-Cr	5.652
Fe-Si-Mn	5.741
Fe-Si-Zn	5.907

**Tableau 6: Les positions des atomes dans la structure du composé Fe-Si-X**

Les atomes	X	Y	Z
Fe	0.25	0.25	0.25
Fe	0.75	0.75	0.75
Si	0.5	0.5	0.5
X(X=Cr,Mn,Zn)	0	0	0

**Figure 18: Structure cristalline cubique du composé Fe-Si-Zn**

### 3.2.1 Optimisation structurale

L'optimisation structurale consiste en la recherche d'ensembles de paramètres tels que les positions atomiques, les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), le module de compression  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$ . L'énergie totale du système est déterminée en fonction de la variation du volume de la structure. Les résultats des courbes de cette énergie en fonction du volume sont ajustés à l'équation d'état de Murnaghan, donnée par l'expression (36) suivante :

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[ B \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (36)$$

A partir de cette équation, nous obtenons :

- Le paramètre de maille  $a$  (Å)
  - Le volume optimisé  $V$  (Bhor).
  - Le module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B'_0$  (GPa).
- $E_0$ : l'énergie de l'état fondamental correspond au volume  $V_0$  (Ry).
- $V_0$ : le volume de l'état fondamental (Bhor).

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$ , par la relation (37) :

$$B = V \frac{d^2 E}{d^2 V^2} \quad (37)$$

### 3.2.2 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure d'un matériau nécessite l'étude de la densité d'états et de la structure de bandes. Ces propriétés nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau.

#### 3.2.2.1 Structure de bandes

La structure de bandes détermine les énergies possibles des électrons dans un solide. C'est une relation qui lie l'énergie d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $K$ . Elle permet de comprendre la notion de conductivité électrique d'un matériau, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur

de l'ordre de l'électron-volt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomiques. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque.

Dans cette partie, on présente les structures de bandes qui sont obtenues par un calcul scalaire relativiste en introduisant le couplage spin-orbite, le long des différentes directions de hautes symétries, en utilisant les approximations du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA [30] et l'approximation locale de la densité de spins (LSDA).

### 3.2.2.2 Densité d'états

La densité d'états (DOS) décrit le nombre d'états électroniques qui sont disponibles pour être occupés par les électrons dans un intervalle d'énergie à chaque niveau. Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totale et partielles avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation locale de la densité de spins (LSDA). La densité d'états totale donne accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, les densités d'états partielles permettent de déterminer la contribution de chaque électron de valence à la création de la structure de bande électronique.

## 3.3 Présentation des résultats et discussion

La détermination des propriétés structurales d'un matériau sous investigation, est importante dans un calcul *ab initio* où elle va nous permettre d'accéder à plusieurs autres propriétés physiques et électroniques.

Les calculs via le code Wien2k s'effectuent en plusieurs étapes, où la première consiste à trouver les paramètres essentiels. Le premier paramètre étant le nombre de K-points dans la première zone de Brillouin et le deuxième est le paramètre de coupure  $R_{Kmax}$ . Ces deux paramètres ont été choisis pour éviter la non-convergence des systèmes étudiés : le Silicium, le Fer, et les composés Fe-Si et Fe-Si-X (X=Mn, Cr, Zn).  $R_{Kmax}$  est utilisé pour réduire au maximum l'espace interstitiel, car cette région est traitée par des ondes planes, ce qui rend le temps de calcul plus important. En seconde étape, nous exposons les résultats d'une optimisation structurale ayant permis l'obtention des paramètres de maille a, b, c, du module de compression et de sa première dérivée. Cette optimisation géométrique avec le code de Wien2k, utilise un ensemble de sous-programme via les commandes "x optimisé" et "optimisé job"

pour évaluer l'énergie totale du système en fonction du volume, et cela, pour les différents systèmes étudiés : le Silicium, le Fer, et les composés Fe-Si et Fe-Si-X (X=Mn, Cr, Zn). En dernière étape, nous étudions les propriétés électroniques qui sont le gap et la structure de bande électronique ainsi que les densités d'états totale et partielles.

### 3.3.1 L'élément du Silicium

#### 3.3.1.1 Propriétés structurales du Si

Les graphes portés par les Figures 19 et 20 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume du silicium, obtenue en utilisant les deux méthodes d'approximation LSDA et GGA. Les propriétés structurales ont été extraites à l'issue de l'optimisation des K-points et de  $R_{Kmax}$  (Tableau 7).

**Tableau 7: Valeurs des limites des K-points et  $R_{Kmax}$  de la structure du Silicium par les approximations LSDA et GGA**

k-points		$R_{Kmax}$	
LSDA	GGA	LSDA	GGA
1000	1000	8	7

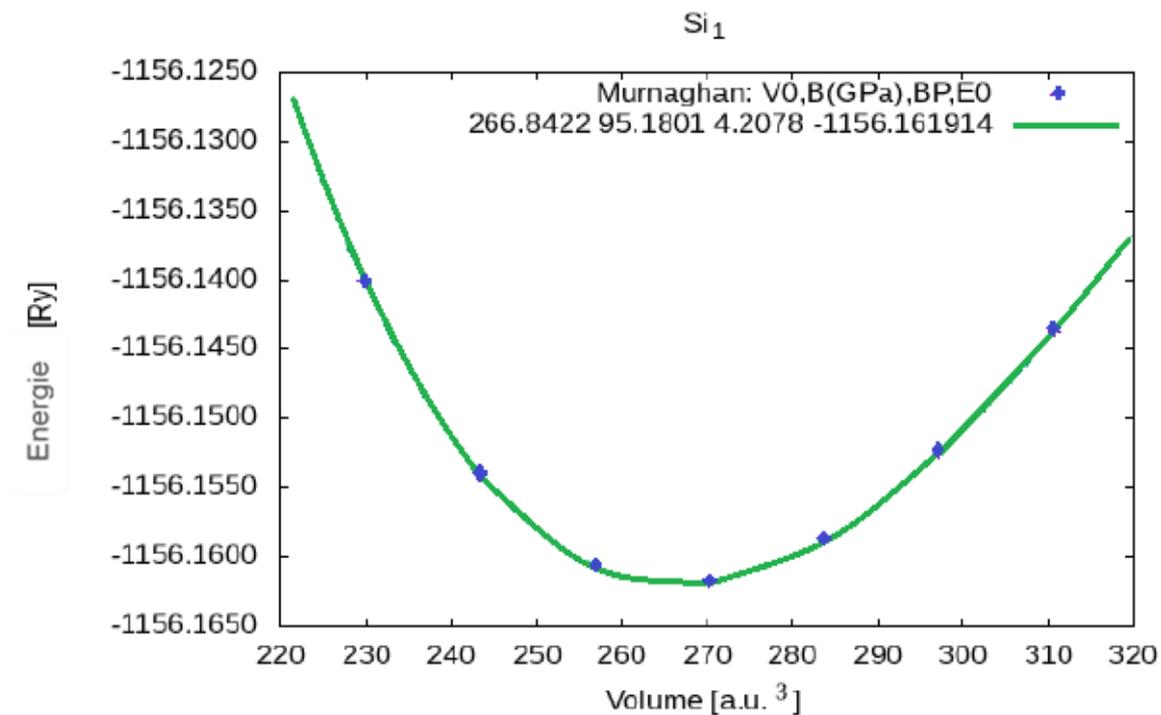


Figure 19: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Si avec la méthode LSDA

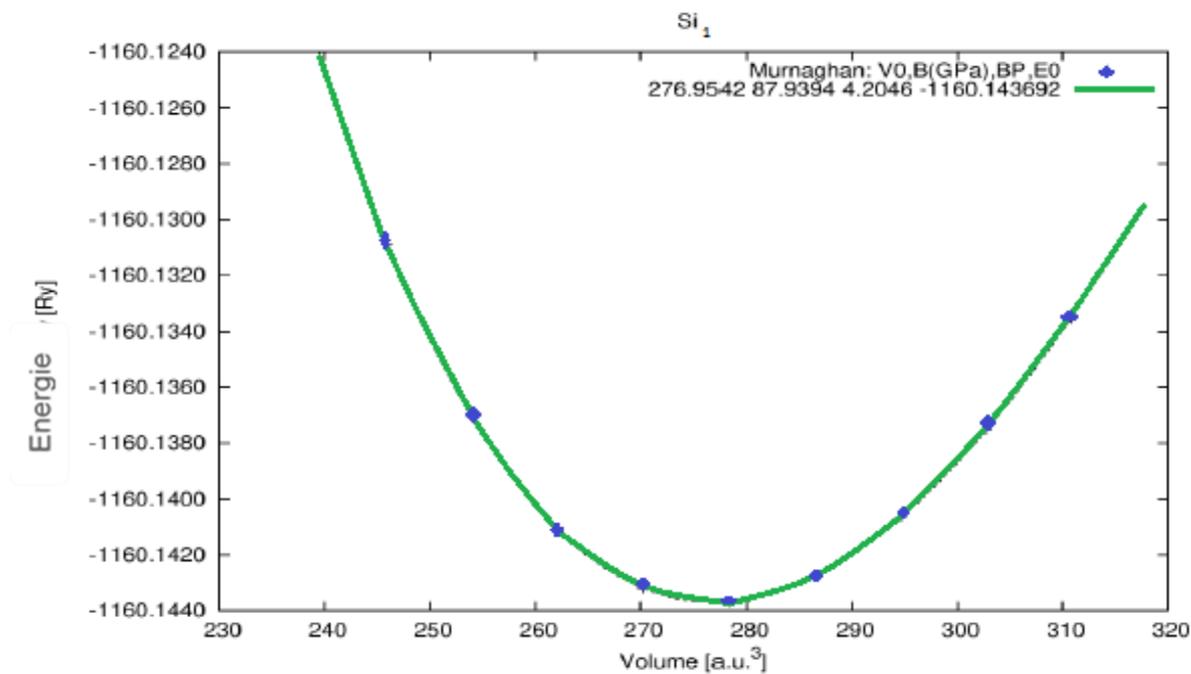


Figure 20: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Si avec la méthode GGA

D'après les valeurs de ces graphes paraboliques de l'énergie totale en fonction du volume de Si (Figures 19 et 20), nous avons pu obtenir les paramètres d'équilibre (à savoir les paramètres de maille et le volume), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ , et cela dans les deux approximations utilisées GGA et LSDA. Nous résumons les résultats dans le Tableau 8.

**Tableau 8: Paramètre de maille  $a$  (Å), module de compressibilité  $B_0$  en (GPa) et sa dérivée  $B'$  ainsi que l'énergie  $E_0$ (Ry) totale et le volume  $V$ (Å<sup>3</sup>) pour la structure cristalline du Silicium (Si) comparés aux méthodes utilisées et à l'expérience.**

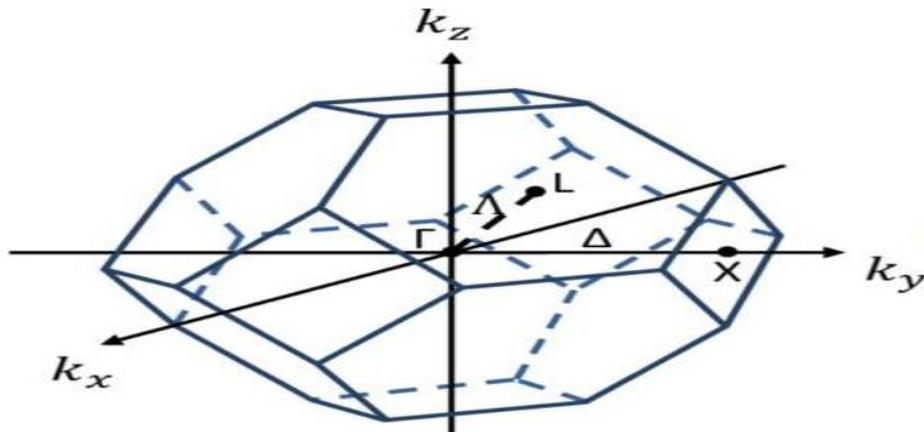
Silicium	$a$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'$ (G Pa)	$E_0$ (Ry)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
LSDA	5.407	95.1801	4.2078	-1156.1619	266.8433
GGA	5.446	87.9394	4.2046	-1160.1436	276.9542
Expérience	5.431[24] 5.429[25]				160.1915 160.0166

L'analyse de ce Tableau 8 montre que le paramètre de maille  $a$  (Å) est approximativement le même dans les deux méthodes LSDA et GGA.

### 3.3.1.2 Propriétés électroniques du Si

#### 3.3.1.2.1 Structures des bandes

La structure de bandes est importante pour l'étude des propriétés électroniques ainsi que les liaisons entre les atomes composant le silicium. En utilisant les deux approximations LSDA et GGA, nous avons calculé la structure de bandes d'énergie de la structure cristalline du Silicium, dans la zone de Brillouin (Figure 21), selon les points de haute symétrie de l'espace réciproque:  $W, L, \Gamma, \Delta, X, Z, W, K$ .



**Figure 21: Zone de Brillouin d'un réseau CFC**

L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le gap. On utilise le diagramme E(énergie) - k (nombre d'onde) qui permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence.

D'après les Figures 22 et 23 de la structure de bandes du silicium, dans les deux approximations LSDA et GGA, on remarque que le minimum de la bande de conduction est situé sur l'axe  $\Delta$ , en  $k \neq 0$ , ce qui en fait un semi-conducteur à gap indirect dans les deux approximations utilisées, avec des valeurs analogues. On utilise les paramètres obtenus dans les structures de bandes du silicium par les approximations LSDA et GGA des figures. Dans le tableau 9 suivant.

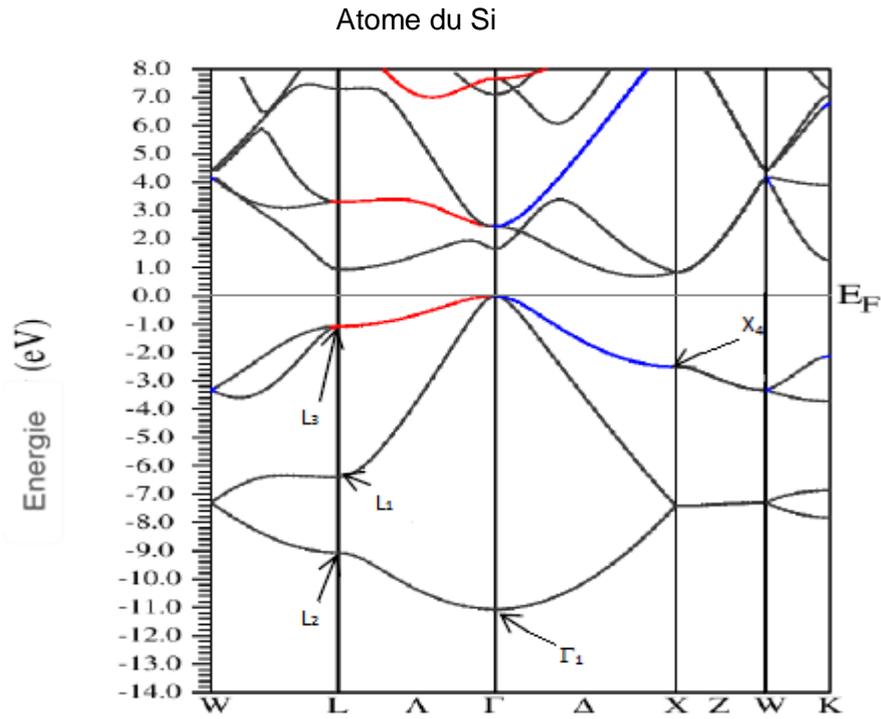


Figure 22: Structure de bandes de la structure cristalline du Si par la méthode LSDA

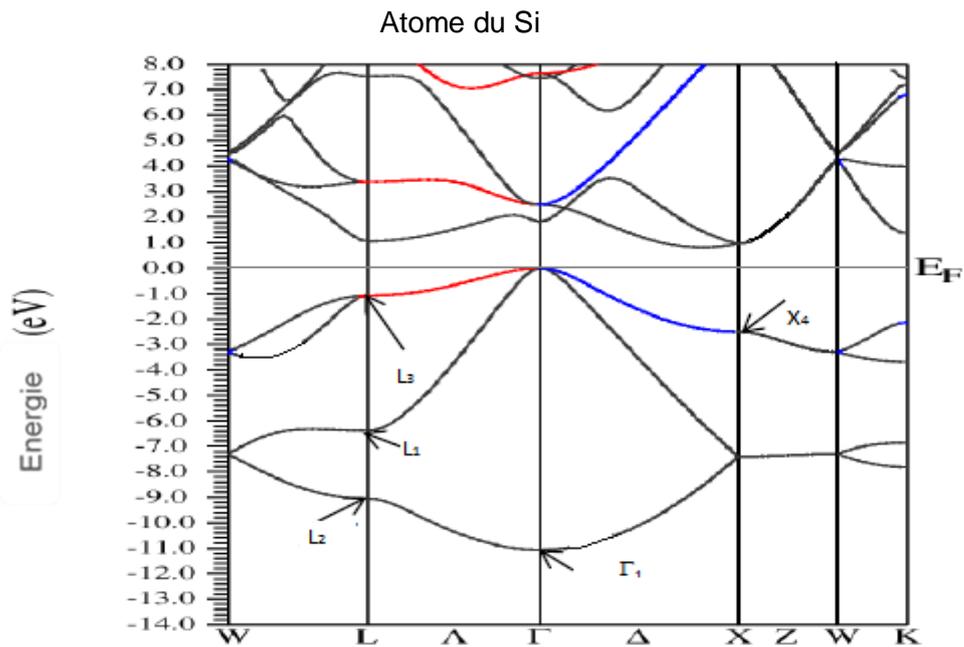


Figure 23: Structure de bande de la structure cristalline du Si par la méthode GGA

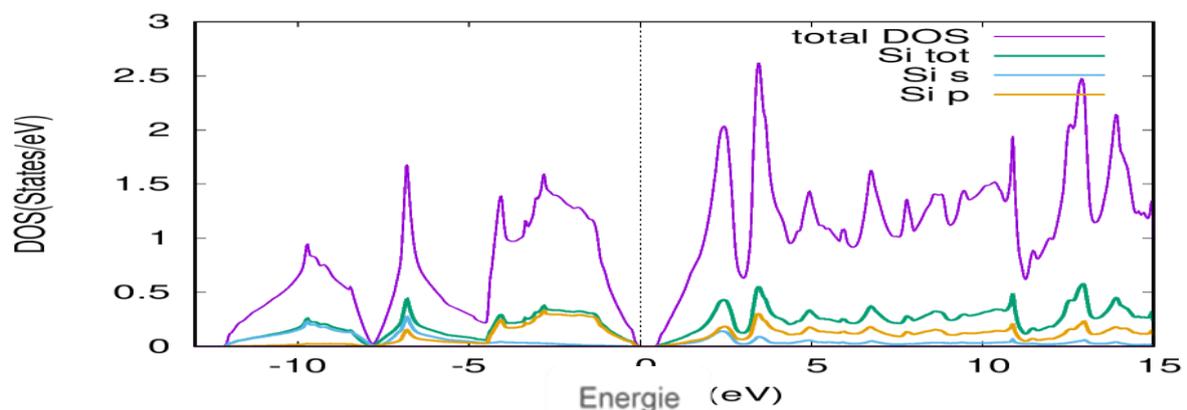
**Tableau 9: Valeurs des gaps importants en (eV) et de la largeur de plus haute bande de valence de la structure cristalline du Si en utilisant la valeur optimale du paramètre de réseau.**

Silicium	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$\Gamma_1$	$X_4$
LSDA	-6.2	-9	-1.2	-11.2	-2.5
GGA	-6.3	-9.2	-1.2	-11.1	-2.6
Expérience	$-6.8 \pm 0.2$ [26]	$-9.3 \pm 0.4$ [26]	$-1.2 \pm 0.2$ [27]	$-12.5 \pm 0.6$ [26]	$-2.9$ [27]

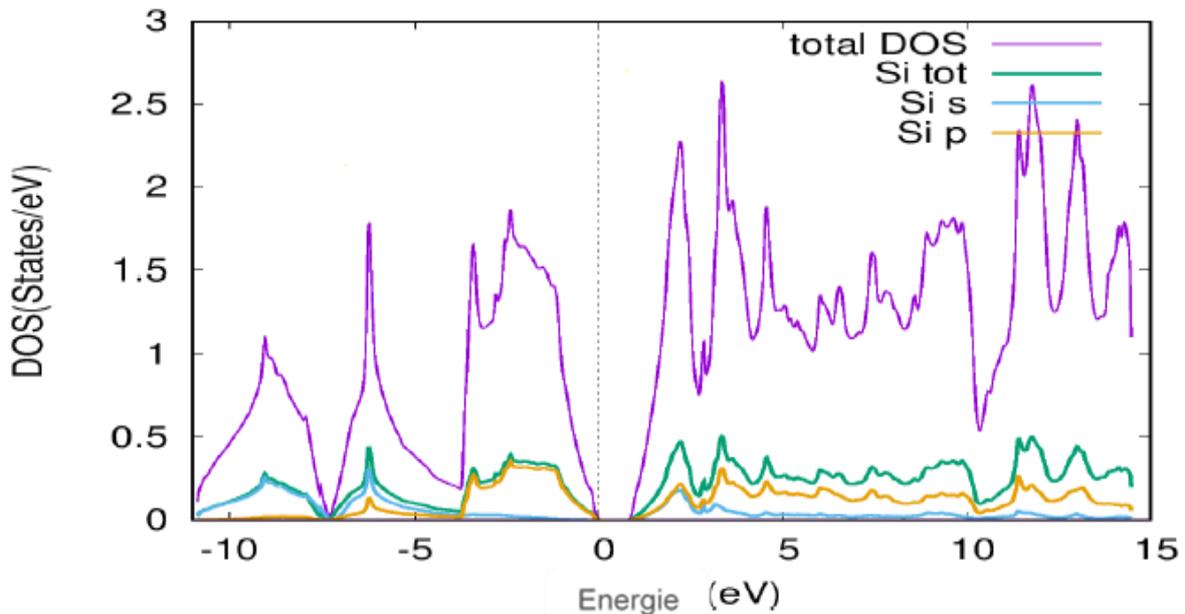
L'examen des valeurs du Tableau 9 nous fait remarquer que les deux approximations LSDA et GGA mènent à des résultats analogues à ceux de l'expérience, ceux provenant de GGA étant encore plus proches que ceux de l'approximation LSDA.

### 3.3.1.2.2 Densités d'états

En utilisant les deux approximations LSDA et GGA, nous procédons au calcul des densités d'états totale et partielles (Figures 24 et 25) de la structure cristalline du silicium Si, afin de déterminer la nature de la structure électronique de bandes, et d'accéder ainsi, aux propriétés de conduction électronique du Silicium.



**Figure 24: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du Si par la méthode LSDA**



**Figure 25: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du Si par la méthode GGA**

D'après l'analyse de ces Figures 24 et 25, on remarque que nous avons obtenu des résultats similaires avec les deux méthodes d'approximation LSDA et GGA où la contribution du silicium dans la bande de conduction est estimée à un maximum de  $DOS_{B,C}^{Si} = 2.5 \text{ states/eV}$  et l'énergie est de 15eV et se trouve être plus élevée par rapport à la bande de valence d'une  $DOS_{B,V}^{Si} = 1.8 \text{ states/eV}$ . De plus, il est à signaler que la DOS du silicium au niveau de Fermi est nulle ( $DOS_{N,F}^{Si} = 0 \text{ states/eV}$ ), on pourrait alors extraire l'existence du gap et conclure que le silicium est un semi-conducteur.

### 3.3.2 L'élément du Fer

#### 3.3.2.1 Propriétés structurales de fer

La détermination des propriétés structurales nécessite l'optimisation des K-points et de  $R_{Kmax}$  afin d'améliorer la qualité des résultats. A cet effet, nous avons utilisé les deux approximations GGA et LSDA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 10. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Fe, en utilisant les approximations LDA et GGA, est illustrée respectivement par les deux Figures 26 et 27.

**Tableau 10: Valeur des limites de K-points et  $R_{Kmax}$  de la structure du Fer par les approximations LSDA et GGA**

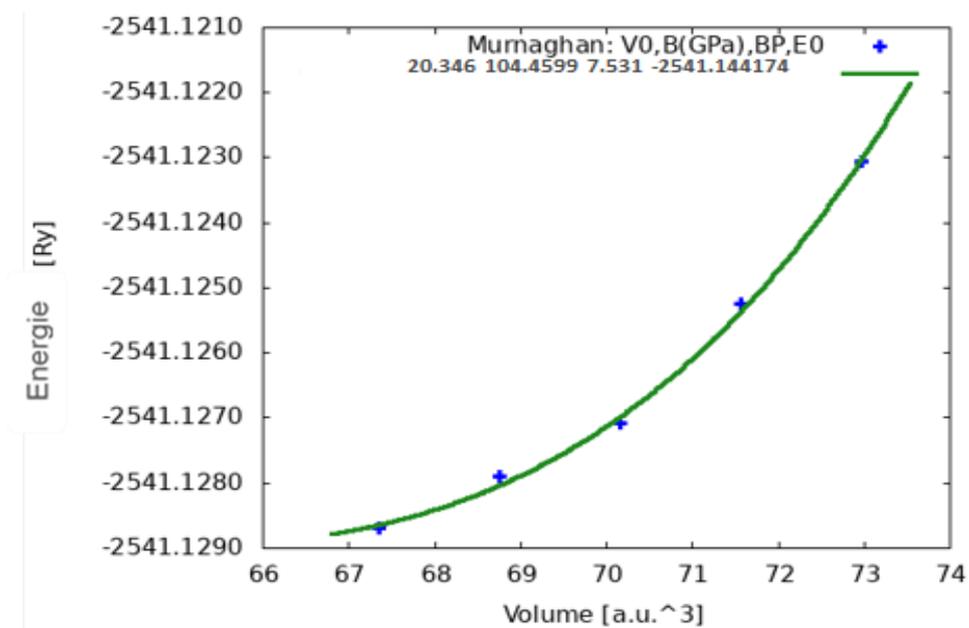
k-points		$R_{Kmax}$	
LSDA	GGA	LSDA	GGA
1000	1000	8	8

Dans le Tableau 11, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que les paramètres de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , calculées au niveau ab initio en utilisant la LSDA et la GGA pour la structure cristalline du Fer. A titre de comparaison, nous avons reporté dans ce Tableau 11, les valeurs obtenues expérimentalement ainsi que via d'autres calculs théoriques de la littérature.

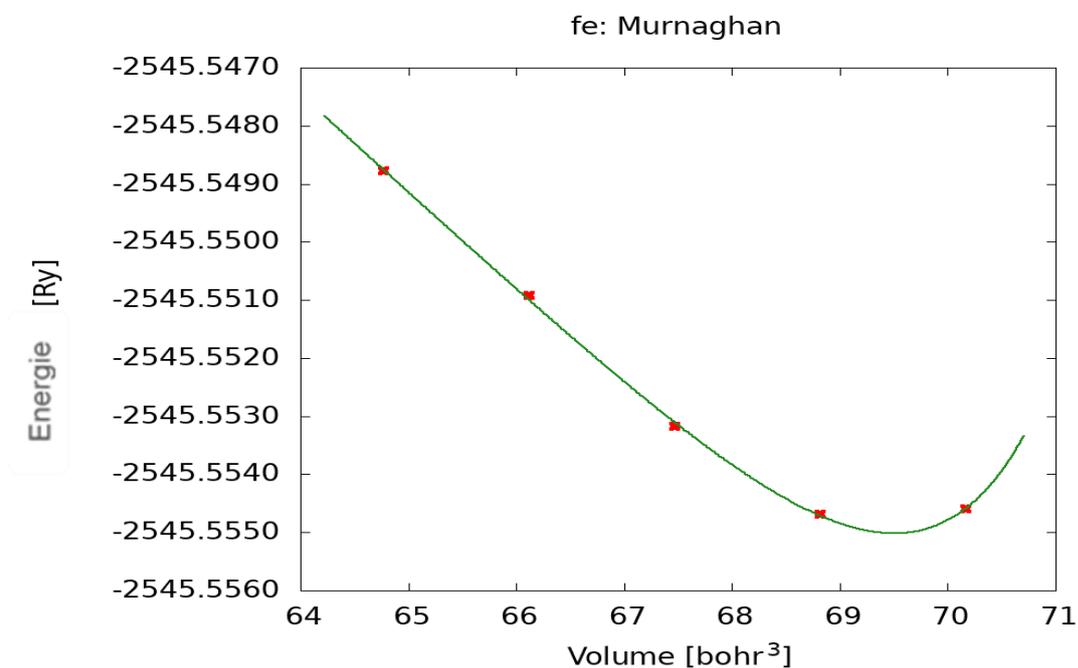
**Tableau 11: Paramètre de maille  $a$  (Å), module de compressibilité  $B_0$  en (G Pa) et sa dérivée  $B'$  comparés aux données de la littérature concernant la structure cristalline du Fe.**

Fe	$a$	$B_0$	$B'$	$E_0$ (Ry)	$V(A^3)$
LSDA	2.71	104.4599	7.531	-2541.1441	20.346
GGA	2.74	299.1178	6.0477	-2545.5747	21.025
Expérience [28]	2.46				11.527

L'analyse des résultats du Tableau 11 montre que les paramètres de maille obtenus en LSDA et GGA sont analogues et ne diffèrent qu'au centième de l'Angström, la valeur LSDA étant plus faible que la valeur GGA.



**Figure 26: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Fer avec la méthode LSDA**



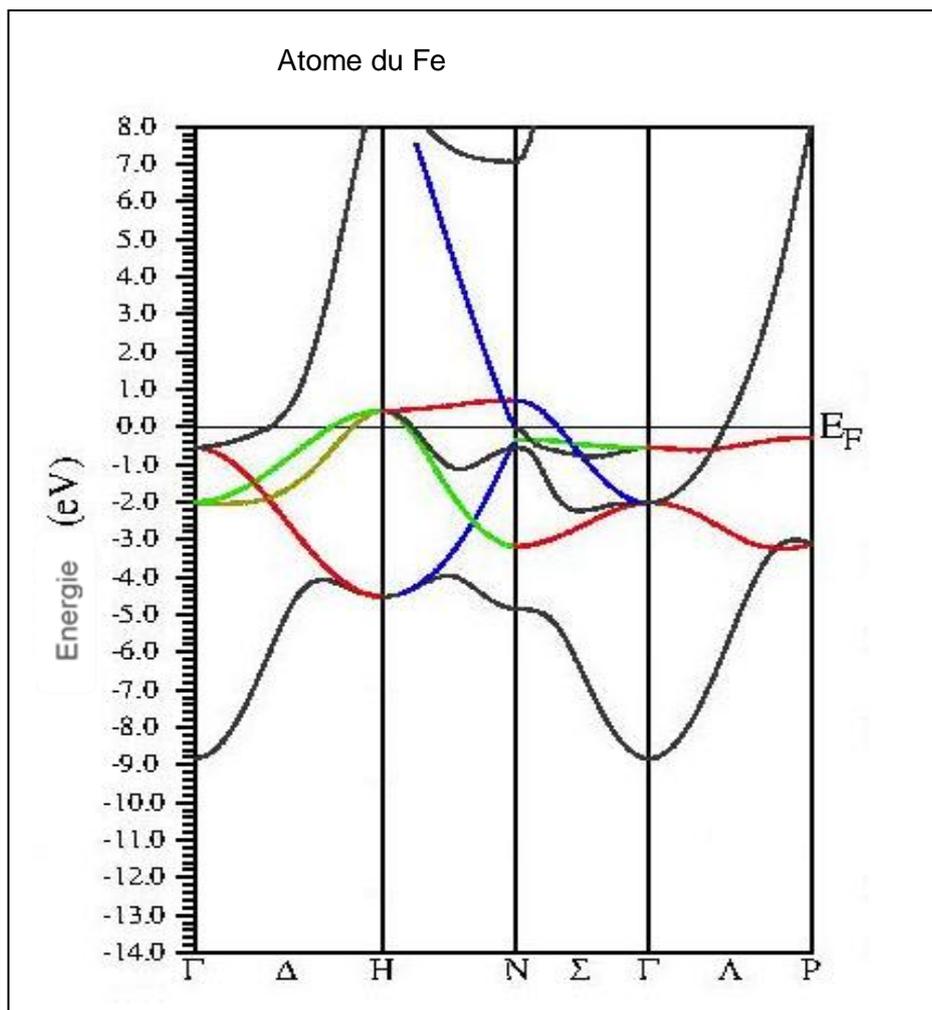
**Figure 27: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du Fer avec la méthode GGA**

**3.3.2.2 Propriétés électroniques du Fe**

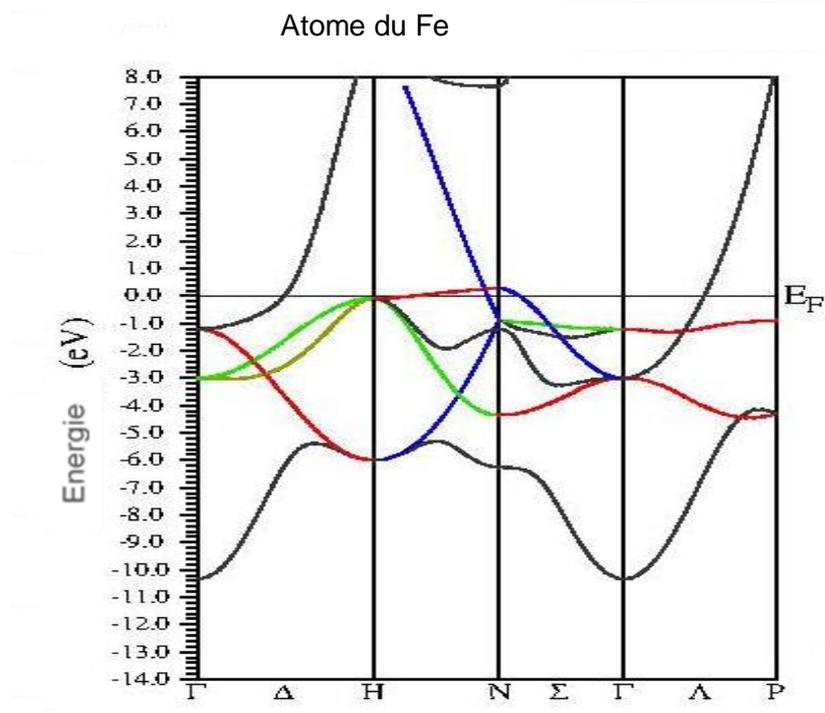
**3.3.2.2.1 Structures de bandes**

La structure de bandes d'énergie de la structure cristalline du Fe est calculée dans la zone de Brillouin, selon les points de haute symétrie de l'espace réciproque :  $\Gamma, H, N, P, \Gamma$  en utilisant les deux approximations LSDA et GGA (Figures 28 et 29).

En analysant les Figures 28 et 29, nous constatons que la valeur de l'énergie du gap est égale à 0 eV, le niveau de Fermi est y représenté aussi, ils déterminent clairement que les propriétés électroniques et optiques sont de caractère conducteur.



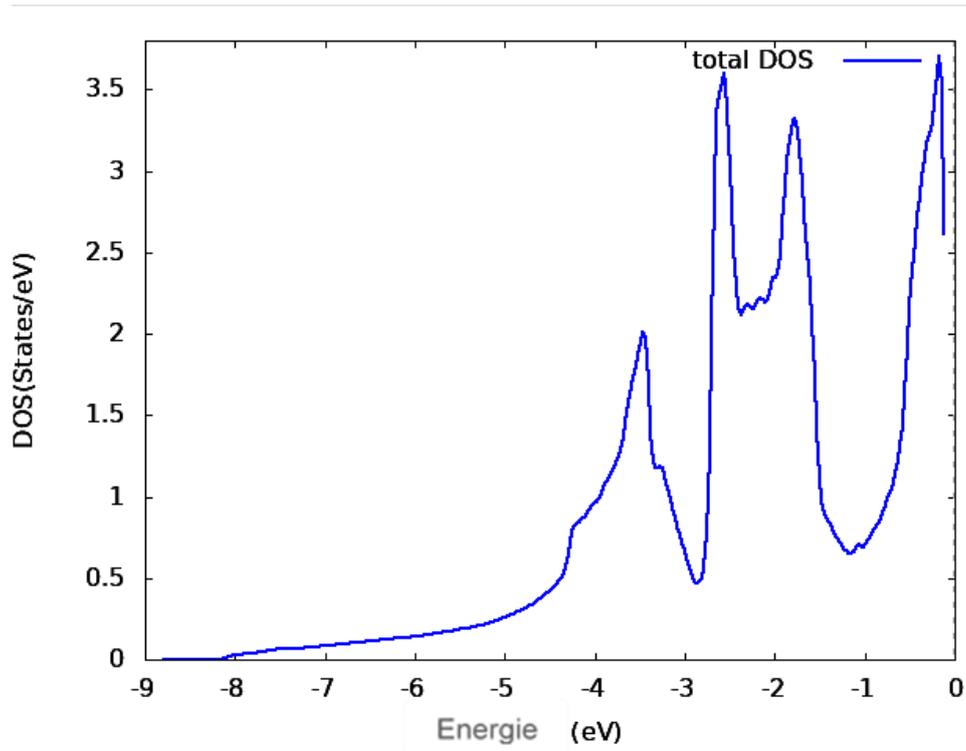
**Figure 28: Structure de bandes de la structure cristalline du Fe par la méthode LSDA**



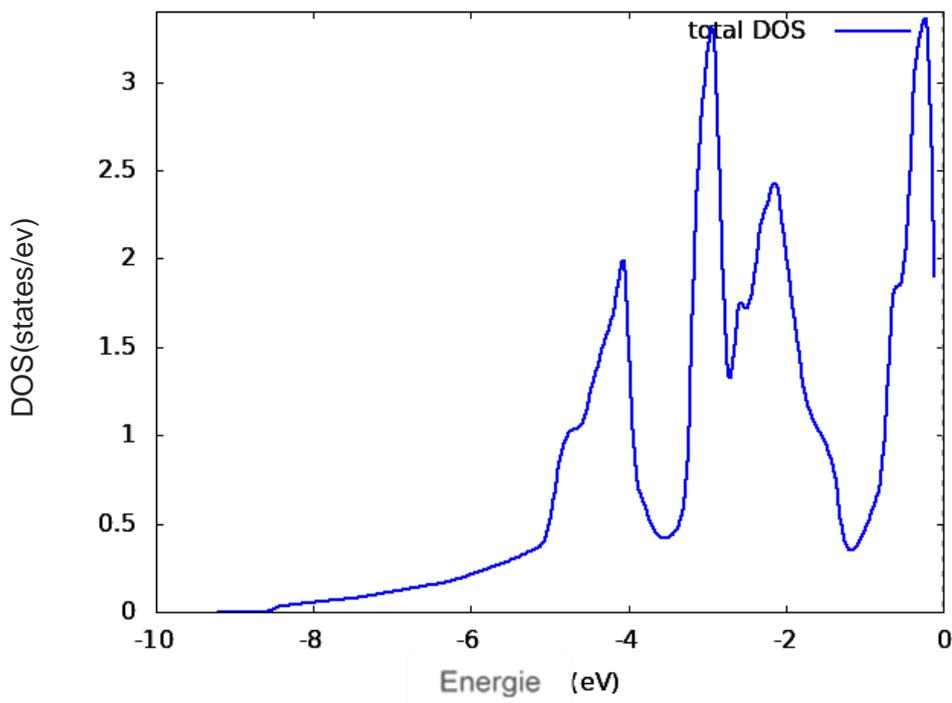
**Figure 29: Structure de bandes de la structure cristalline du Fe par la méthode GGA**

### 3.3.2.2 Densités d'états

Les deux graphes (Figures 30 et 31) suivants correspondent aux densités d'états qui représentent une grandeur qui quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés et possédant une énergie donnée dans le matériau de fer. Ces densités d'états totales de la structure cristalline du Fe ont été déterminées en utilisant les deux approximations LSDA et GGA. A l'issue du calcul des densités d'états partielles s, p et d du fer, nous avons constaté que la contribution des états s et p est faible, voire négligeable devant celle de la bande d, il en découle que la bande totale du fer est caractérisée par un remplissage progressif de la bande d.



**Figure 30: Densité totale des états de la structure cristalline du Fe par la méthode LSDA**



**Figure 31: : Densité totale des états de la structure cristalline du Fe par la méthode GGA**

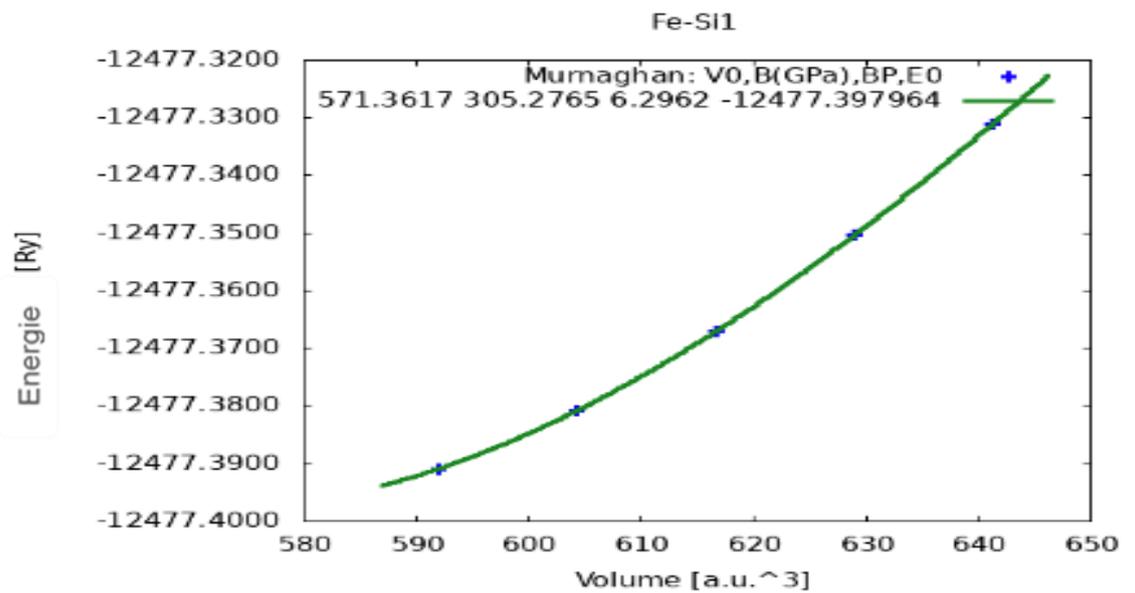
**3.3.3 Composé des éléments Fe-Si**

**3.3.3.1 Propriétés structurales du composé Fe-Si**

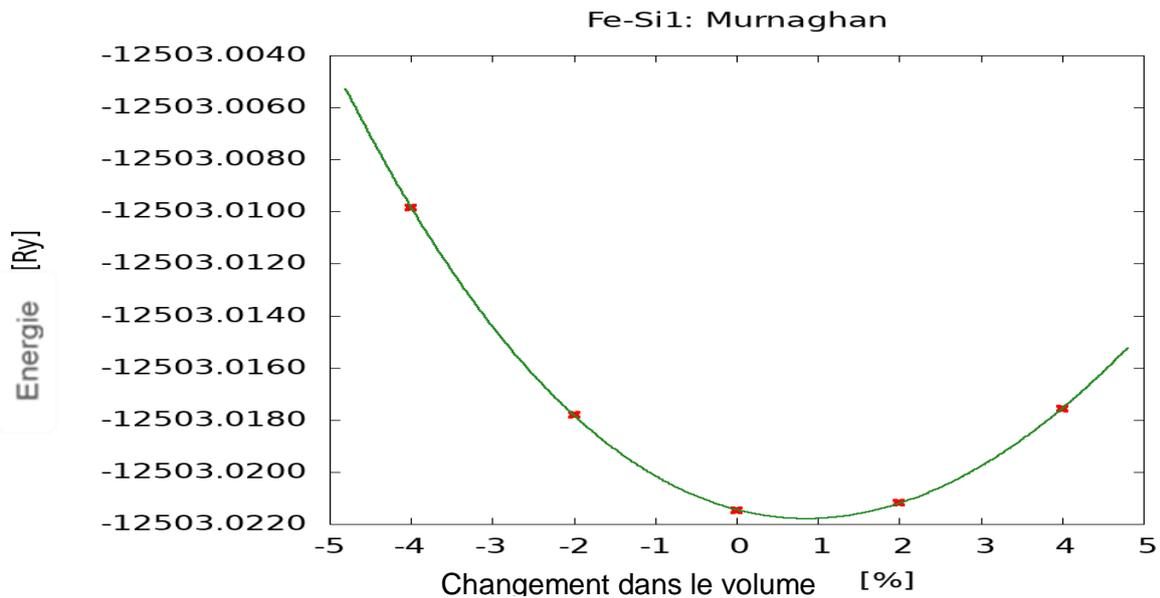
Les graphes suivants (Figures 32 et 33) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage du fer avec le silicium. Ils sont obtenus en utilisant les deux méthodes d'approximation LSDA et GGA, pour déterminer les propriétés structurales, à l'issue des optimisations de K-points et de  $R_{Kmax}$  (voir Tableau 12).

**Tableau 12: Valeur des limites de K-points et  $R_{Kmax}$  de la structure cristalline du composé Fe-Si par LSDA et GGA**

K-points		$R_{Kmax}$	
LSDA	GGA	LSDA	GGA
900	900	8.5	9



**Figure 32: : Energie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si avec la méthode LSDA**



**Figure 33: Energie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si avec la méthode GGA**

D'après ces graphes des Figures 32 et 33, représentant la variation aux niveaux GGA et LSDA de l'énergie totale en fonction du volume, de la structure cristalline du composé Fe-Si, nous avons pu obtenir les paramètres d'équilibre, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ . Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le Tableau 13.

**Tableau 13: Paramètre de maille  $a$  (Å), module compressibilité  $B_0$  en (GPa) et sa dérivée  $B'$ , ainsi que l'énergie et le volume fondamental de la structure cristalline du composé Fe-Si.**

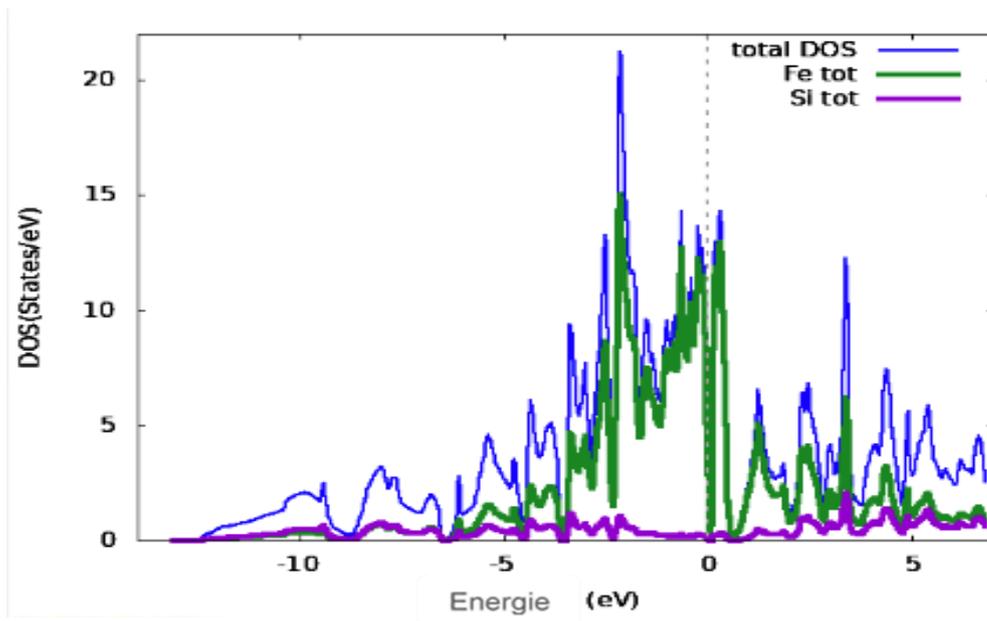
Fe-Si	$a$ (Å)	$B_0$ (G Pa)	$B'$	$E_0$ (Ry)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )
LSDA	4.378	305.2765	6.2962	-12477.3979	90.0852
GGA	4.403	228.1976	3.6769	-12503.0190	98.9170
Expérience [29]	4.450				88.1211

L'examen des valeurs du Tableau 13 montre que les résultats obtenus sont proches dans les deux méthodes d'approximation LSDA et GGA.

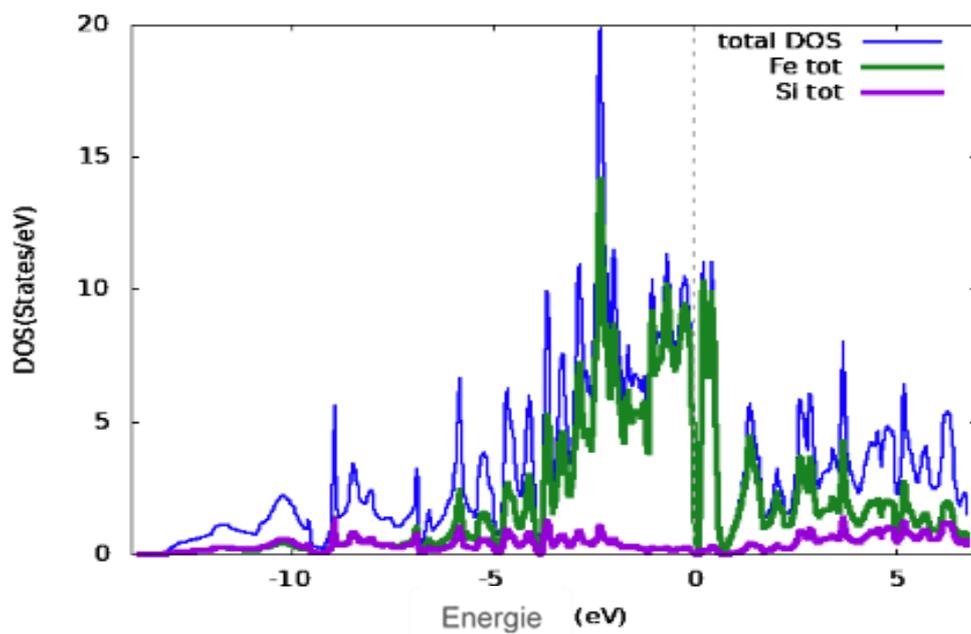
**3.3.3.2 Propriétés électroniques du composé Fe-Si**

**3.3.3.2.1 Densités d'états**

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bande du composé Fe-Si, nous avons calculé la densité d'états avec les deux approximations LSDA et GGA (Figures 34 et 35).



**Figure 34: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si par la méthode LSDA**



**Figure 35: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si par la méthode GGA**

L'analyse des deux Figures 34 et 35 nous permet d'affirmer que les résultats des densités d'états du Fe, Si et du composé Fe-Si sont quasiment similaires dans les deux méthodes d'approximation LSDA et GGA.

On remarque que la DOS maximale du Fer et du composé Fe-Si dans la bande de valence est:  $DOS_{B,V}^{fer\ max} = 15$  states/eV et  $DOS_{B,V}^{Fe;Si} = 20$  states/eV, tandis que pour la bande de conduction, la DOS est d'une valeur maximale, nous avons plutôt,  $DOS_{B,C}^{Fer} = 4$  states/eV et  $DOS_{B,C}^{Fe-Si} = 7$  states/eV, ce qui nous amène à conclure, après la comparaison des deux types de valeurs dans les deux bandes, que la contribution du fer et du composé Fe-Si est beaucoup plus importante dans la bande de valence que dans la bande de conduction, quant au silicium, il est à noter que sa contribution dans les deux bandes est très faible.

Enfin, au niveau de Fermi, la DOS maximale du composé Fe-Si est égale à:  $DOS_{N,F}^{Fe-Si} = 10$  states/eV, attestant d'un comportement de type métallique pour le composé Fe-Si.

### 3.3.4 Composé des éléments Fe-Si-Mn

#### 3.3.4.1 Propriétés structurales du composé Fe-Si-Mn

De même que pour les matériaux précédents, nous avons procédé à l'optimisation des valeurs de K-points et de  $R_{Kmax}$  pour la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn, avec les deux approximations LSDA et GGA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 14.

**Tableau 14: Valeur des limites de K-points et  $R_{Kmax}$  de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par LSDA et GGA**

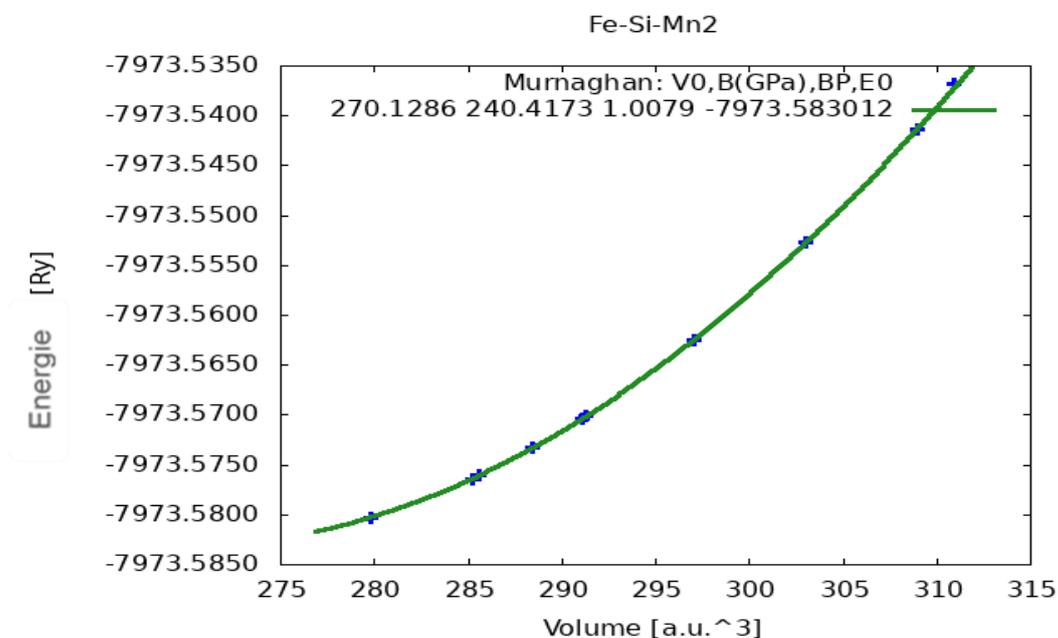
k-points		$R_{Kmax}$	
LSDA	GGA	LSDA	GGA
500	500	8	8

La détermination théorique du volume à l'équilibre, de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn est obtenue par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant les approximations LDA et GGA. Cette variation est illustrée respectivement par les Figures 36 et 37.

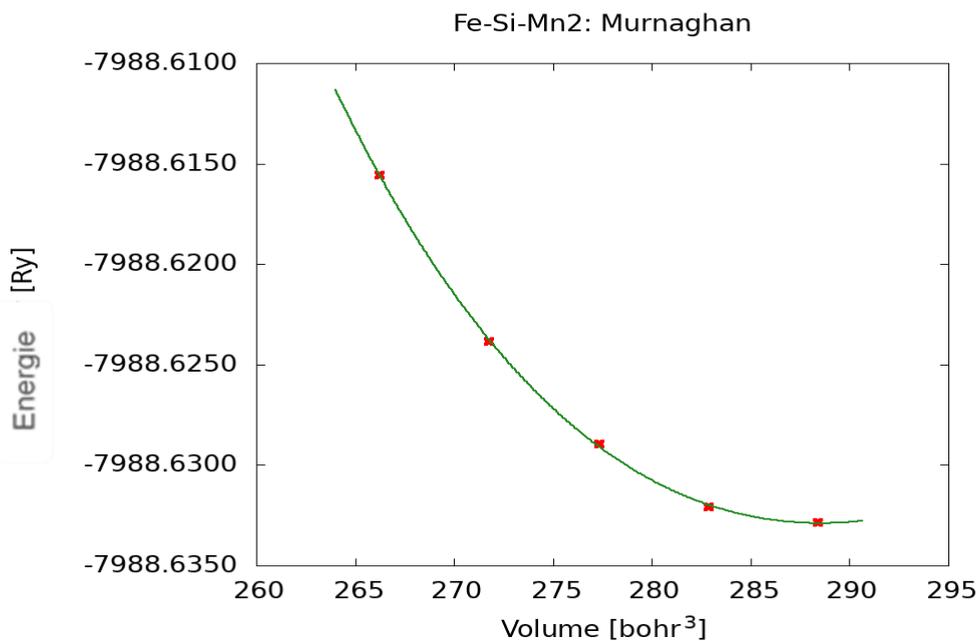
Des résultats obtenus, nous avons pu extraire les paramètres d'équilibre, à savoir les paramètres de maille, le volume, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ .

**Tableau 15: Paramètre de maille  $a$  (Å), module compressibilité  $B_0$  en (GPa) et sa dérivée  $B'$ , ainsi que l'énergie et le volume fondamental de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn.**

Fe-Si-Mn	$a(\text{Å})$	$B_0$	$B'$	$E_0$ (Ry)	$V(\text{Å}^3)$
LSDA	5.446	240.4173	1.0079	-7973.5830	270.1286
GGA	5.553	215.5519	9.694	-7988.6329	287.1324
Exp. [30]	5.593				174.958



**Figure 36: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn avec la méthode LSDA**



**Figure 37: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn avec la méthode GGA**

L'analyse des résultats du Tableau 15 montre que les paramètres de maille obtenus en LSDA et GGA sont analogues et ne diffèrent qu'au centième de l'Angström, la valeur LSDA étant plus faible que la valeur GGA. Ces deux valeurs sont néanmoins proches de la donnée expérimentale les paramètres de volume en LSDA et GGA sont loin des données expérimentales.

### 3.3.4.2 Propriétés électroniques du composé Fe-Si-Mn

#### 3.3.4.2.1 Structures des bandes

La structure de bandes d'énergie de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn est calculée dans la zone de Brillouin, selon les points de haute symétrie de l'espace réciproque : W, L,  $\Gamma$ , X, W, K, en utilisant les deux approximations LSDA et GGA. Ces structures de bandes sont illustrées par les Figures 38 et 39.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la valeur de l'énergie du gap est nulle. Ce résultat atteste du caractère métallique de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn.

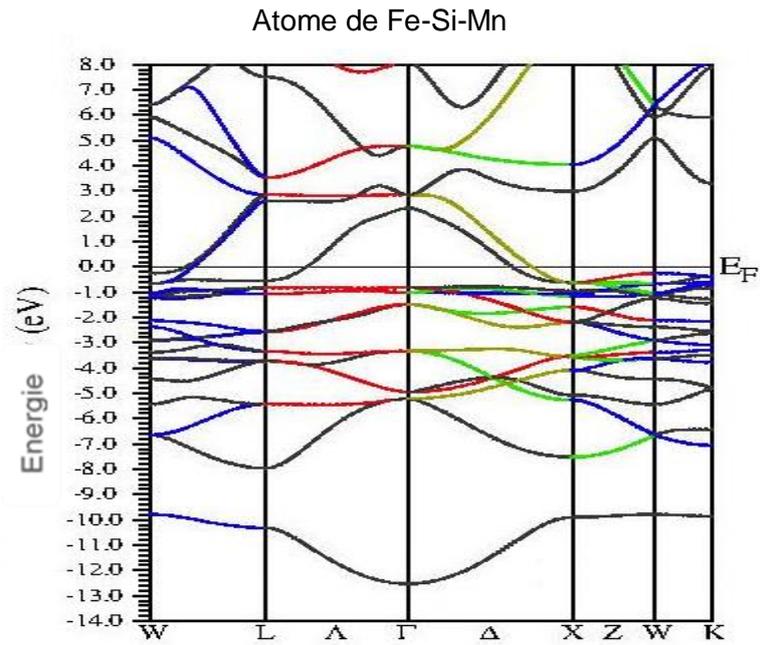


Figure 38: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode LSDA

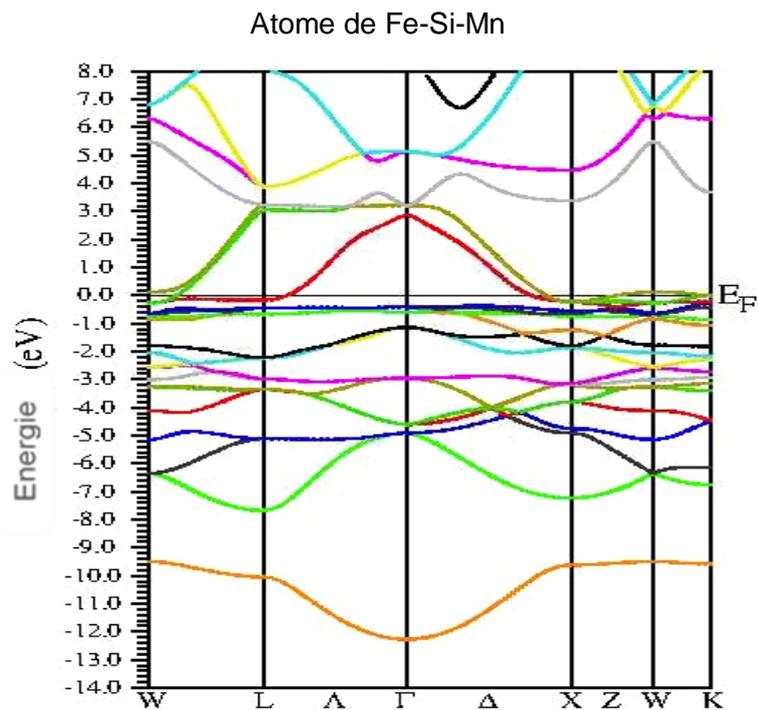
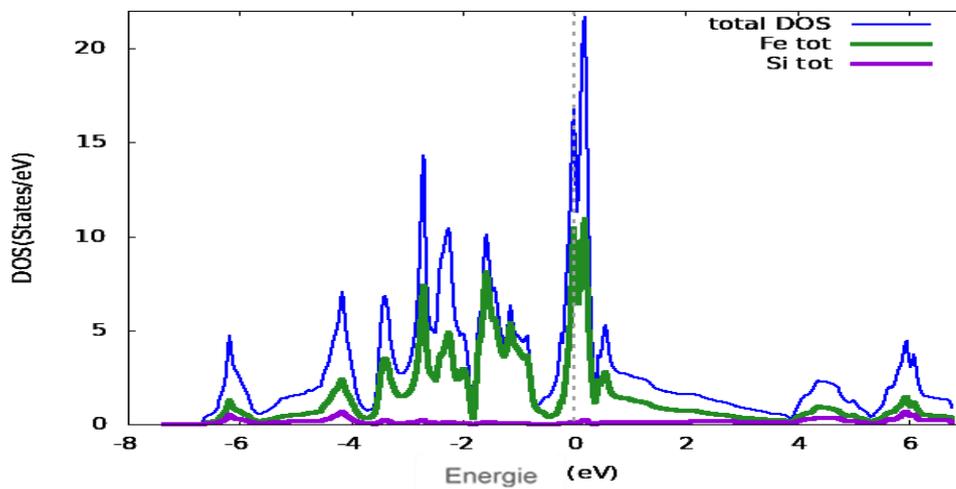


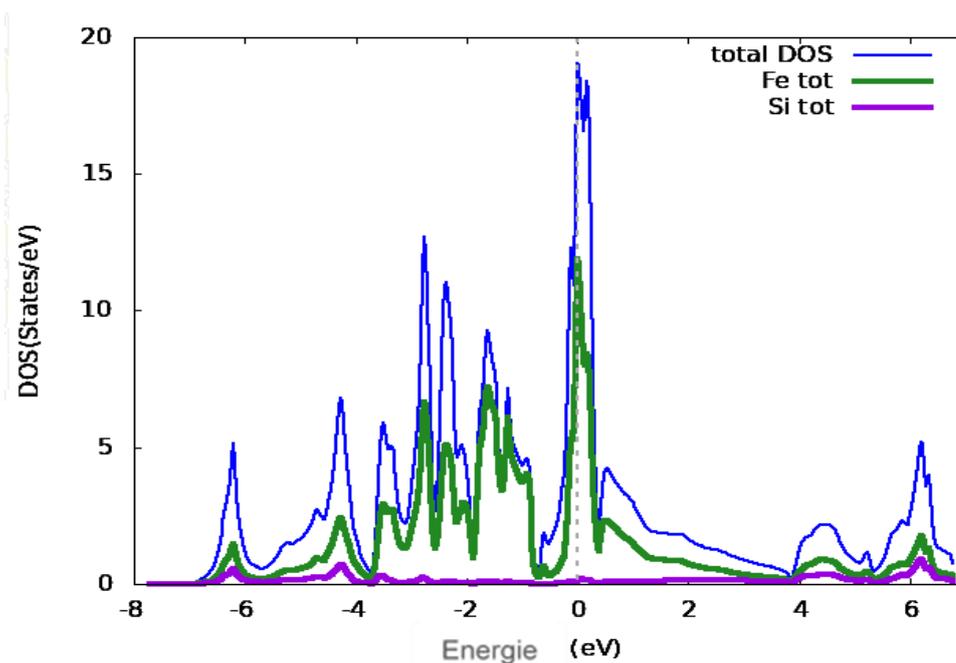
Figure 39: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode GGA

**3.3.4.2.2 Densités d'états**

Les densités d'état (DOS) ont été calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés lors des calculs des propriétés structurales à l'aide des approximations LSDA et GGA. Les Figures 40 et 41 représentent les densités d'états totale et partielles de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn en méthodes LSDA et GGA respectivement.



**Figure 40: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode LSDA**



**Figure 41: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn par la méthode GGA**

Ces graphes (Figures 40 et 41) représentent les densités totale et partielles pour la structure cristalline du composé Fe-Si-Mn. Dans le premier intervalle de la bande de valence [-6.3 eV, -4 eV], notons la faible contribution des états de Si et de Fe, alors que dans le second intervalle [-4 eV, 0 eV], la contribution des états de Fe a nettement augmenté dans la bande de valence jusqu'au niveau de Fermi, où l'on constate l'existence d'un pic de la  $DOS_{N.F. max}^{Fe-Si-Mn} = 25 \text{ states/eV}$ , enfin une diminution est observée dans la bande de conduction. Quant aux états de Si, ils contribuent très faiblement tout le long de l'intervalle [-8 eV, 6.5 eV].

### 3.3.5 Composé des éléments Fe-Si-Zn

#### 3.3.5.1 Propriétés structurales du composé Fe-Si-Zn

Pour la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn, nous avons procédé à l'optimisation des valeurs de K-points et de  $R_{Kmax}$ , en utilisant les deux approximations LSDA et GGA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 16 suivant.

**Tableau 16: Valeur des limites de K-points et  $R_{Kmax}$  de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par LSDA et GGA.**

k-points		$R_{Kmax}$	
LSDA	GGA	LSDA	GGA
200	200	8	8

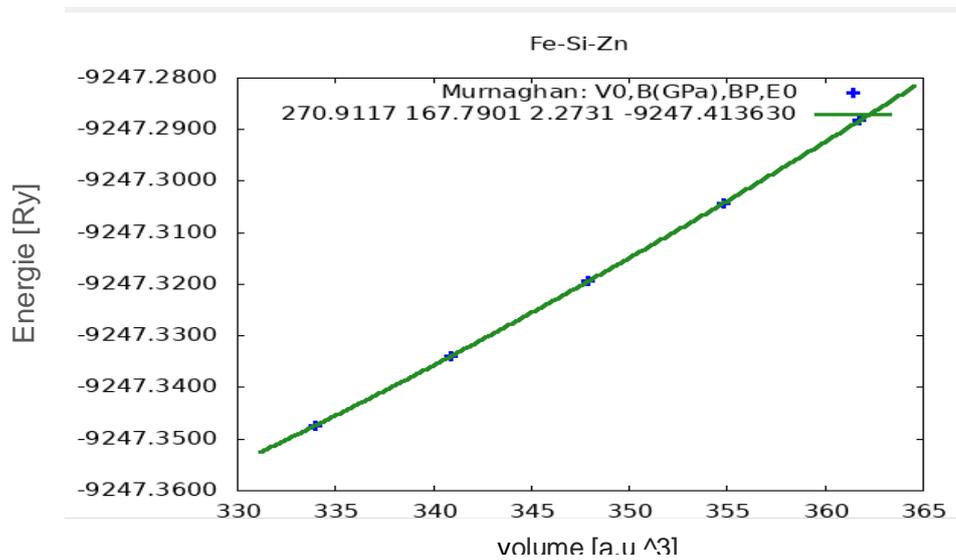
L'analyse des résultats de ce Tableau 17 a montré que les paramètres de maille obtenues en LSDA et GGA sont du même ordre de grandeurs et différent par moins d'un Angström.

**Tableau 17: Les valeurs des paramètres de maille, du volume, du module de compressibilité  $B_0$  et de sa dérivée  $B'$ , ainsi que de l'énergie et du volume fondamental du composé Fe-Si-Zn.**

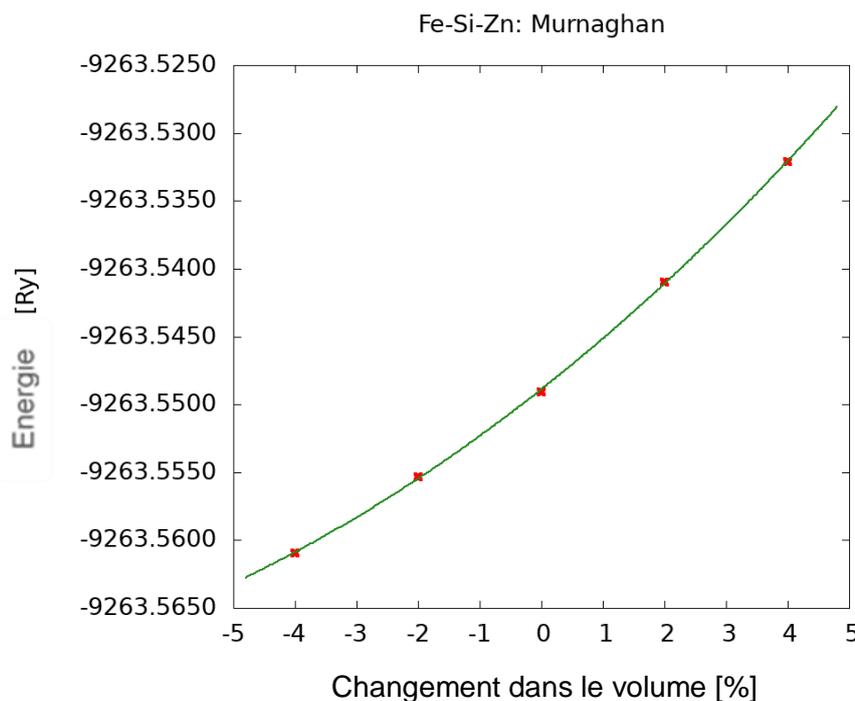
Fe-Si-Zn	a (Å)	$B_0$	$B'$	$E_0$ (Ry)	V (Å <sup>3</sup> )
LSDA	5.985	176.790	2.273	-9247.413	270.9117

GGA	5.907	190.682	4.235	-9253.612	280.231
-----	-------	---------	-------	-----------	---------

Comme précédemment, nous avons optimisé la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn dans les deux méthodes LSDA et GGA. La variation de l'énergie en fonction du volume, ajustée par l'utilisation de l'équation de Murnaghan, a été représentée par les Figures 42 et 43 obtenues respectivement en LSDA et GGA.



**Figure 42: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn avec la méthode LSDA**

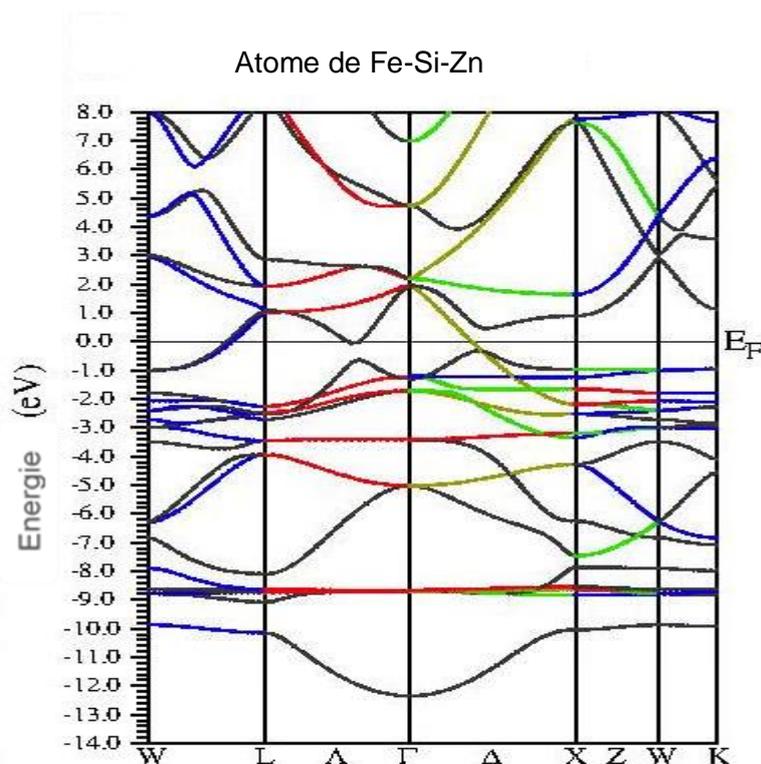


**Figure 43: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn avec la méthode GGA**

**3.3.5.2 Propriétés électroniques du composé Fe-Si-Zn**

**3.3.5.2.1 Structures des bandes**

La structure de bandes d'énergie de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn est calculée dans la zone de Brillouin, selon les points de haute symétrie de l'espace réciproque : W, L,  $\Gamma$ , X, W, K, en utilisant les deux approximations LSDA et GGA. Les Figures 44 et 45 représentent les structures de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn.



**Figure 44: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode LSDA.**

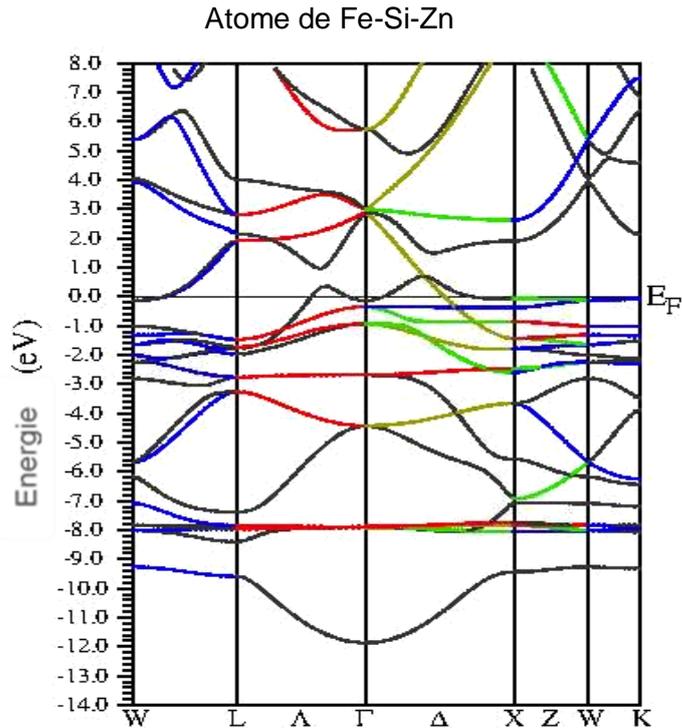


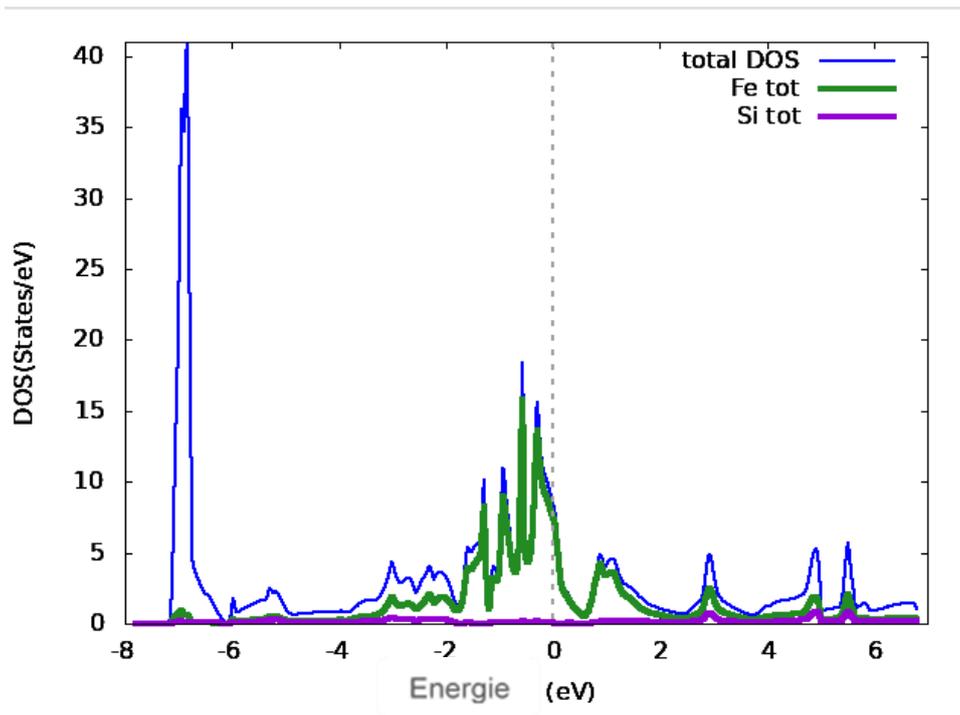
Figure 45: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode GGA

### 3.3.5.2.2 Densités d'état

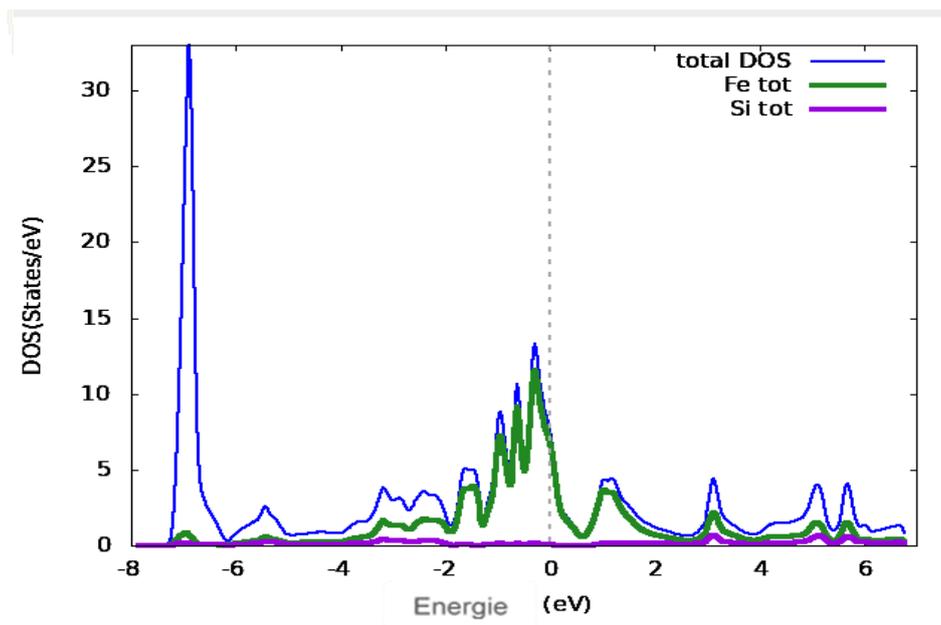
Ces graphes (Figure 46 et Figure 47) représentent les densités d'états qui ont été calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés lors des calculs des propriétés structurales à l'aide des approximations LSDA et GGA.

D'après ces graphes (Figures 46 et 47), nous constatons que les résultats obtenus en utilisant les deux approximations LSDA et GGA sont similaires.

En analysant les deux graphes des Figures 46 et 47, on constate un premier pic de la  $DOS_{B,V}^{Fe-Si-Zn} = 41 \text{ states/eV}$  à l'énergie de -7 eV dans la bande de valence. Les états du Fer commencent à augmenter à -4 eV dans la bande de valence jusqu'au niveau de Fermi à 15.2 states/eV, ce qui atteste de la bonne contribution des états du Fer, puis ces derniers diminuent en franchissant le niveau de Fermi et entrant dans la bande de conduction. Concernant les états de Si, ils contribuent faiblement le long de l'intervalle [-8 eV, 6.5 eV].



**Figure 46: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode LSDA**



**Figure 47: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Zn par la méthode GGA.**

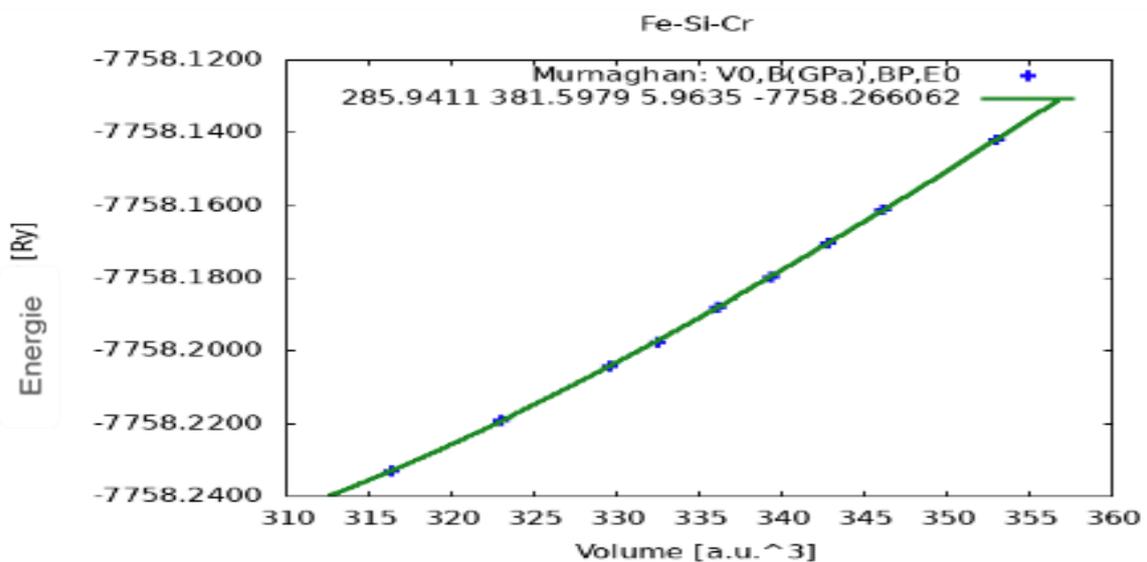
**3.3.6 Composé des éléments Fe-Si-Cr**

**3.3.6.1 Propriétés structurales du composé Fe-Si-Cr**

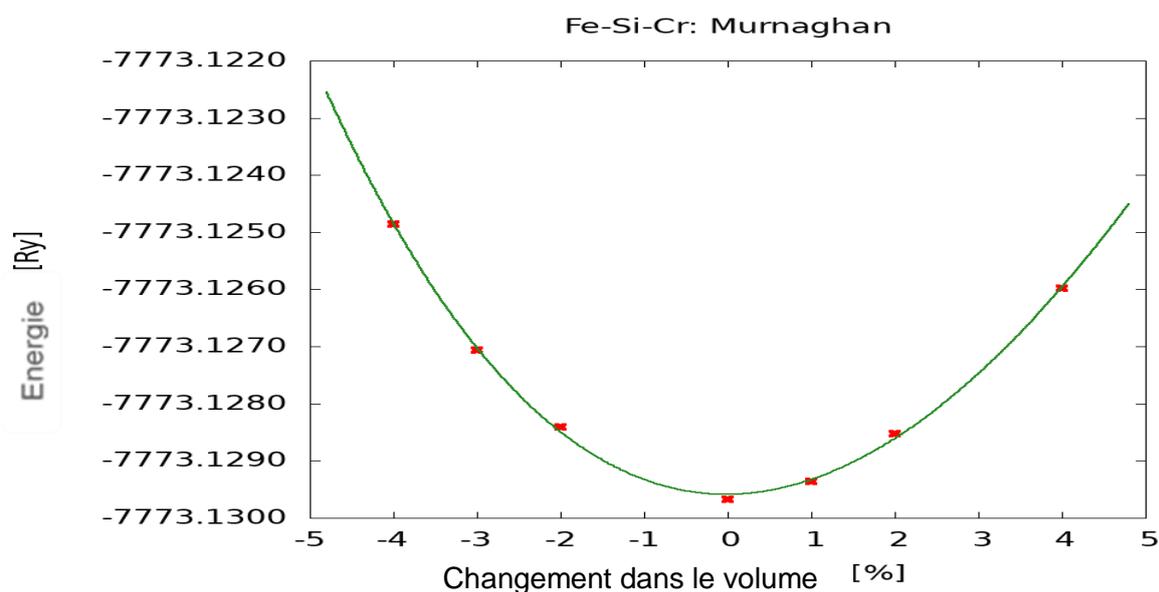
Les graphes suivants (Figures 48 et 49) représentent la variation de l'énergie totale en fonction de volume du composé Fe-Si-Cr en utilisant les deux méthodes d'approximation LSDA et GGA. La détermination des propriétés structurales nécessite l'optimisation de K- points et de  $R_{Kmax}$ . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 18.

**Tableau 18: : Valeur des limites de K-points et  $R_{Kmax}$  de la structure du composé Fe-Si-Cr par les approximations LSDA et GGA.**

K-points		$R_{Kmax}$	
LSDA	GGA	LSDA	GGA
1000	1000	8	9



**Figure 48: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr avec la méthode LSDA.**



**Figure 49: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr avec la méthode GGA.**

Dans le tableau 19 suivant, nous exposons les résultats obtenus pour les paramètres de maille, le volume, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ , que nous allons ensuite comparer aux données expérimentales.

**Tableau 19: Paramètre de maille  $a$  (Å), module de compressibilité  $B_0$  en (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr.**

Fe-Si-Cr	$a$ (Å)	$B_0$ (G Pa)	$B'$	$E_0$ (Ry)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )
LSDA	5.581	381.5979	5.9635	-7758.2660	285.9411
GGA	5.652	374.9390	4.8982	-7773.1308	273.834
Exp. [31]	5.591				174.958

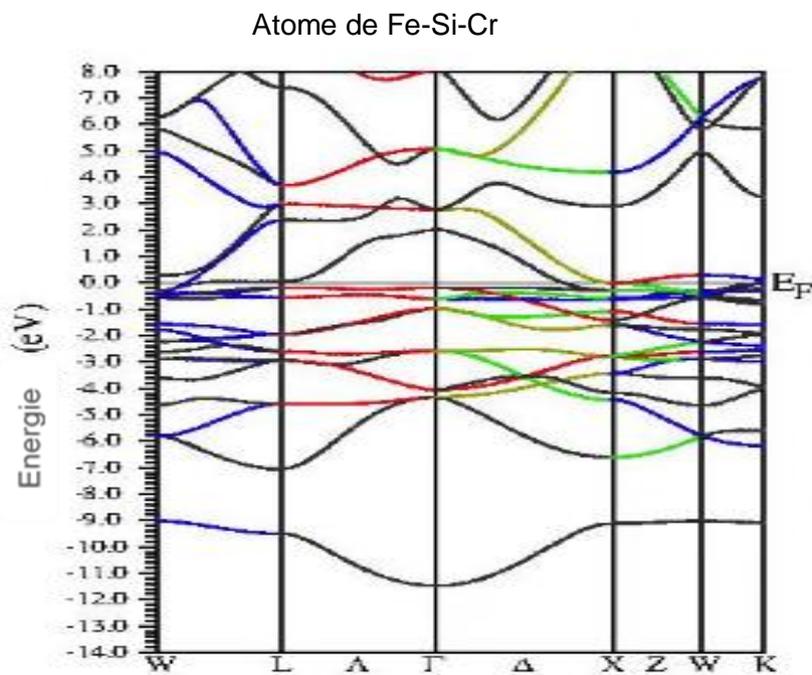
Après analyse des valeurs du Tableau 19, nous remarquons que les paramètres de maille obtenus en LSDA et GGA sont proches des données expérimentales et que les résultats des deux approximations LSDA et GGA sont analogues les paramètres de volume en LSDA et GGA sont loin des données expérimentales.

**3.3.6.2 Propriétés électroniques du composé Fe-Si-Cr****3.3.6.2.1 Structures des bandes**

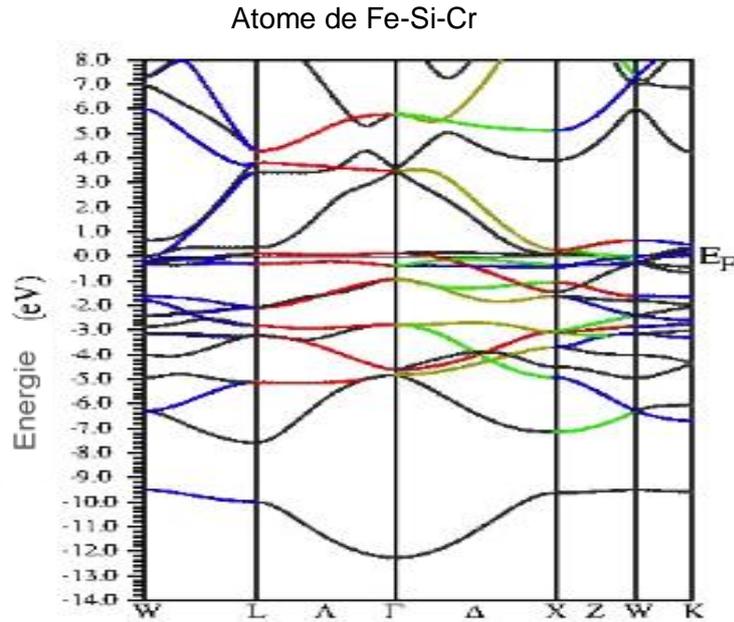
La structure de bande est importante pour l'étude des propriétés électroniques ainsi que pour les liaisons entre les atomes composant la structure cristalline du matériau Fe-Si-Cr.

Les Figures 50 et 51 représentent donc la structure de bandes du composé Fe-Si-Cr, obtenue respectivement avec les deux approximations LSDA et GGA.

Après examen de ces Figures 50 et 51, nous remarquons l'absence de gap (les orbitales traversent le niveau de Fermi). La valeur calculée de l'énergie du gap est nulle pour la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr avec les deux approximations. En conséquence, la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr est dotée d'un caractère conducteur.



**Figure 50: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode LSDA.**

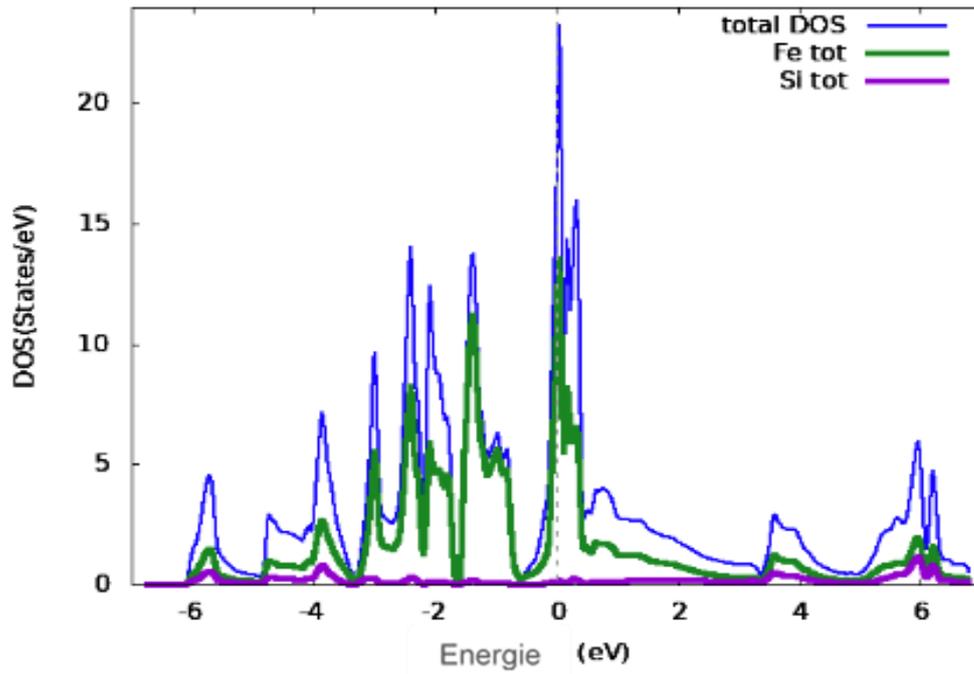


**Figure 51: Structure de bandes de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode GGA.**

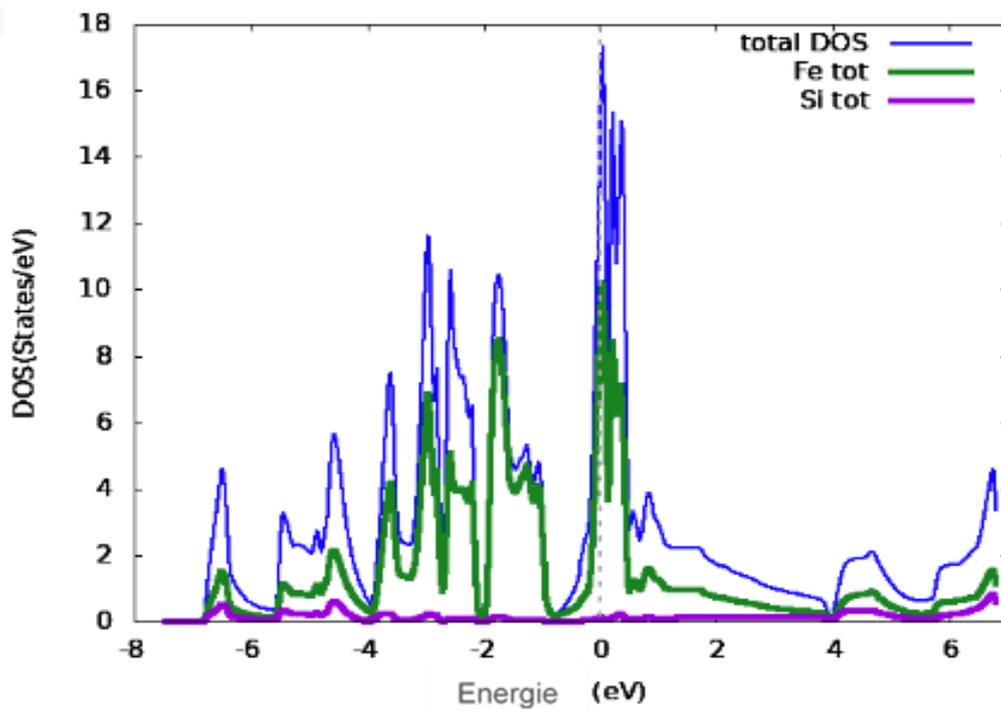
### 3.3.6.2.2 Densités d'état

De même que pour les autres composés, nous avons procédé de la même manière pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes du composé Fe-Si, via les deux approximations LSDA et GGA. Les résultats obtenus sont illustrés par les graphes des Figures 52 et 53. L'examen des valeurs issues de nos calculs montre clairement que les deux approximations sont similaires quant aux densités d'états du Fer, du Silicium et du Chrome dans le composé Fe-Si-Cr.

De surcroît, nous remarquons que la DOS maximale du composé Fe-Si-Cr dans la bande de valence est de  $DOS_{B.V. \max}^{\text{Fe-Si-Cr}} = 12 \text{ states/eV}$  et dans la bande de conduction, elle est de  $DOS_{B.C. \max}^{\text{Fe-Si-Cr}} = 4 \text{ states/eV}$ . Ces résultats attestent de la forte contribution du composé Fe-Si-Cr dans la bande de valence. Il est à noter qu'un pic est observé au niveau de Fermi (énergie = 0 eV) où la  $DOS_{N.F. \max}^{\text{Fe-Si-Cr}} = 17 \text{ states/eV}$ , confirmant le comportement métallique du composé Fe-Si-Cr.



**Figure 52: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode LSDA.**



**Figure 53: Densités totale et partielles des états de la structure cristalline du composé Fe-Si-Cr par la méthode GGA.**

**3.4 Rapport entre les composés Fe-Si-Mn, Fe-Si-Zn et Fe-Si-Cr**

Le tableau suivant rassemble les valeurs obtenues au niveau GGA de la densité d'états totale au niveau de Fermi, du module de compressibilité  $B_0$  et de sa première dérivée  $B'$ , pour les composés Fe-Si-Mn, Fe-Si-Zn et Fe-Si-Cr.

**Tableau 20: Densité d'états totale au niveau de Fermi et module de compressibilité  $B_0$  en (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour les composés Fe-Si-Mn, Fe-Si-Zn et Fe-Si-Cr au niveau GGA.**

Les composés	$DOS_{NF}^{tot}$ (states/eV)	$B_0$ (GPa)	$B'$
Fe-Si-Mn	19	215.551	9.694
Fe-Si-Zn	8	190.682	4.235
Fe-Si-Cr	17	374.939	4.8982

Après examen des valeurs du Tableau 20, on remarque d'une part, que la  $DOS_{Tot}^{NF}$  des composés Fe-Si-Mn, Fe-Si-Zn et Fe-Si-Cr est non nulle, ce qui nous mène à dire que ce sont des composés conducteurs, et d'autre part que la  $DOS_{Tot}^{NF}$  des composés est dissemblable d'où le classement suivant:

$$DOS_{Tot}^{NF}(Fe - Si - Mn) > DOS_{Tot}^{NF}(Fe - Si - Cr) > DOS_{Tot}^{NF}(Fe - Si - Zn).$$

Concernant le module de compressibilité  $B_0$ , nous remarquons que sa valeur est positive, ce qui nous mène à dire que les composés Fe-Si-Mn, Fe-Si-Cr et Fe-Si-Zn sont stables, mais comme les valeurs de la première dérivée du module de compressibilité  $B'$  des composés sont différentes, nous aurons alors ce classement où l'on a:

$$B'(Fe-Si-Mn) > B'(Fe-Si-Cr) > B'(Fe-Si-Cr) > B'(Fe-Si-Zn).$$

Il est donc aisé de conclure que le composé Fe-Si-Zn est convenable pour produire des électrodes efficaces qui contribue d'une part, d'une faible conductivité, comparativement aux deux autres composés Fe-Si-Mn et Fe-Si-Cr, et d'autre part les résultats de l'ordre du premier dérivé de module de compressibilité, montrent que les électrodes à base de Mn confèrent une meilleure résistance à la pression hydrostatique, comparativement aux autres éléments d'addition Cr et Zn.

***Conclusion  
Générale***

## Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques (structures de bandes, densités d'états) des systèmes cristallins Si, Fe, Fe-Si et Fe-Si-X (X=Mn, Cr, Zn) par la méthode ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par les deux approximations : l'approximation locale de la densité de spins (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé GGA, telles qu'elles sont. Implémentées dans le code Wien2k.

Dans un premier temps, nous avons calculé la variation de l'énergie totale de nos composés cristallins en fonction du volume, cela a nécessité un choix du nombre de K-points et celui du paramètre  $R_{K_{max}}$  dans la première zone de Brillouin. Dans ce cadre, nous avons effectué une première série de calculs ab initio afin d'avoir une bonne convergence de l'énergie totale pour nos composés cristallins. Cette optimisation structurale a généré des paramètres correspondant à une géométrie plus stable. Ces derniers sont indispensables pour un calcul des propriétés électroniques, de la structure de bandes et des densités d'états totale et partielles. Les résultats obtenus de l'étude des propriétés structurales de l'état d'équilibre ont été trouvés en bon accord avec ceux provenant de travaux expérimentaux ou théoriques de la littérature utilisant d'autres méthodes ab initio.

Concernant l'étude des propriétés électroniques de la structure cristalline du Si, nos calculs ont montré un gap indirect indiquant un comportement semi-conducteur de Si, la valeur du gap fondamental calculé en utilisant l'approximation GGA étant plus proche de l'expérience.

D'autre part, la structure de bande de la structure cristalline du Fe et de celles des composés Fe-Si et Fe-Si-X (X=Mn, Cr, Zn) indiquent correctement leur caractère conducteur. Nos résultats ont été trouvés en excellent accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Quant aux densités d'états (DOS) des structures cristallines des composés Fe-Si-X (X=Mn, Cr, Zn) étudiés, leur analyse a montré qu'au niveau de Fermi, les états de

l'atome additif X sont majoritaires et pleinement occupés, contrairement aux états de Si qui contribuent très faiblement.

Les résultats des propriétés électroniques de l'alliage Fe-Si-Zn ont montré qu'au niveau de Fermi la densité d'états est moins chargée ce qui veut dire que l'échange des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est ralenti. Ce résultat est en bon accord avec la production des électrodes qui s'oxyde à long terme.

Du point de vue méthodologique, nous avons constaté que l'approximation GGA a permis de générer des résultats qui sont en excellente concordance avec l'expérience pour l'ensemble des systèmes étudiés.

***Références  
bibliographiques***

## Références bibliographiques

- [1]. Engel T, Hehre WJ, Reid P., Quantum Chemistry & Spectroscopy, 2005
- [2]. Lewars EG. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Springer Science & Business Media ; 2007.
- [3]. Catlow R. Computational Materials Science. IOS Press; 2003.
- [4]. Koch W, Holthausen MC. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley; 2015
- [5]. Bachrach SM. Computational Organic Chemistry. John Wiley & Sons ; 2007.
- [6]. Jensen F., Introduction to Computational Chemistry, Wiley, UK, 2007.
- [7] D. Gamra et A. Hadjadja, Mémoire de Licence « Mesure des paramètres cinétiques sur une droite de Tafel lors de la corrosion de l'acier X52 dans un milieu acide sulfurique » 2009.
- [8] S.Bensaada, Cours de corrosion, Université de Biskra, pp4-6, consulté le 13/08/2021  
<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap6/site/html/cours.pdf>
- [9] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 (PPUR presses polytechniques, 1997). URL : [https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=O-OYFePi2YwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=landolt+corrosion+chimie&ots=amnu7E7InP&sig=eczUw3nLNmi6RzNWMT2Bm\\_nOPBM](https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=O-OYFePi2YwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=landolt+corrosion+chimie&ots=amnu7E7InP&sig=eczUw3nLNmi6RzNWMT2Bm_nOPBM). I.2, B
- [10] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 (PPUR presses polytechniques, 1997). URL : [https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=O-OYFePi2YwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=landolt+corrosion+chimie&ots=amnu7E7InP&sig=eczUw3nLNmi6RzNWMT2Bm\\_nOPBM](https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=O-OYFePi2YwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=landolt+corrosion+chimie&ots=amnu7E7InP&sig=eczUw3nLNmi6RzNWMT2Bm_nOPBM). I.2, B
- [11] Jean-Matthieu STRICKER, Préconisations d'installation d'un ballon d'ECS face à la corrosion galvanique, 3eme édition du 10 novembre 2012, p1, consulté le 13/08/2021, <https://www.apper-solaire.org/Pages/Fiches/Ballons/Preconisations%20d%20installation%20ballon%20ECS%20face%20a%20la%20corrosion%20galvanique/index.pdf>
- [12] livre multimédia de la corrosion version électronique, p3, consulté le 03/08/2021, [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)

- [13] livre multimédia de la corrosion version électronique, p3, consulté le 03/08/2021, [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)
- [14] D. Di Caprio, C. Vautrin-UI, J. Stafiej, J. Saunier, A. Chaussé, D. Féron, et J. P. Badiali, "Morphology of corroded surfaces : Contribution of cellular automaton modelling," Corrosion Science 53, 418–425 (2011). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X1000483X> . I.4, B
- [15] livre multimédia de la corrosion version électronique, p6, consulté le 03/08/2021, [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)
- [16] livre multimédia de la corrosion version électronique, p7, consulté le 03/08/2021, [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)
- [17] livre multimédia de la corrosion version électronique, p8, consulté le 03/08/2021, [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)
- [18] livre multimédia de la corrosion version électronique, p10, consulté le 03/08/2021, [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)
- [19] livre multimédia de la corrosion version électronique, p11, consulté le 03/08/2021, [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)
- [20] S. Bensaada, Cours de corrosion, Université de Biskra, p44, consulté le 22/08/2021 <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap6/site/html/cours.pdf>
- [21] Systèmes de protection cathodique, article sur le site du Centre Français de l'Anticorrosion, consulté le 02/09/2021, <https://protectioncathodique.net/principes-et-applications/generalites/systemes-de-protection-cathodique/>
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [23] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [24] C. R. Hubbard, H. E. Swanson, F. A. Mauer, J. Appl. Crystallogr. 1975, 8, 45
- [25] J. Donohue, The Structures of Elements, Eds.Wiley, New York (1974).
- [26] L. Ley, S. Kowalczyk, R. Pollak, D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 29, 1088 (1972).
- [27] W. E. Spicer and R. Eden, in Proceedings of the Ninth International Conference of the Physics of Semiconductors, 1968 (Navka, Leningrad, 1968), Vol. 1, p. 61.

- [28] Persson, Kristin, Materials Data on CrFe<sub>2</sub>Si (SG:225) by Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-13/>
- [29] Persson, Kristin, Materials Data on FeSi (SG:198) by Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-871/#electronic-structure> , (2016).
- [30] Persson, Kristin, Materials Data on MnFe<sub>2</sub>Si (SG:225) by Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-5529/> ,(2014).
- [31] Persson, Kristin, Materials Data on CrFe<sub>2</sub>Si (SG:225) by Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-1018068/>,