

Calcul *ab initio* des enthalpies de formation des composés $ZrAl_3$ et $HfAl_3$

C. Colinet et A. Pasturel¹

Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques, CNRS/INPG/UJF, ENSEEG, BP. 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France

¹ Laboratoire de Physique et Modélisation des Milieux Condensés, Maison des Magistères, CNRS, BP. 166, 38042 Grenoble cedex 09, France

Abstract. The relative stabilities of $L1_2$, $D0_{22}$, and $D0_{23}$ structures in $ZrAl_3$ and $HfAl_3$ compounds are investigated employing the Vienna *ab initio* simulation package (VASP). In $ZrAl_3$ and $HfAl_3$ compounds, the energetic effects related to the tetragonal distortion are important and lead to the stabilization of the $D0_{22}$ and $D0_{23}$ structures with respect to the $L1_2$ structure. The effect of the cell internal displacements of the atoms in the $D0_{23}$ structure is studied. In the case of the $HfAl_3$ compound, the $D0_{23}$ structure appears as the most stable structure after this last stage of relaxations. In the case of $ZrAl_3$ compound, the $D0_{23}$ structure is the most stable structure in both distorted and fully relaxed stages of the relaxation. The results are discussed in the framework of an antiphase boundary model.

1. INTRODUCTION

Les trialuminures de titane, zirconium et hafnium sont des matériaux de structure prometteurs à cause de leurs points de fusion élevés, de leur faible densité et de leur résistance à l'oxydation. Cependant leur application est réduite du fait de leur faible ductilité. L'état de base des composés MA_3 ($M = Ti, Zr$ ou Hf) est $D0_{22}$ ou $D0_{23}$ [1], structures qui sont tétragonales et de ce fait n'ont pas de systèmes de glissement équivalents dans les matériaux polycristallins. C'est pourquoi de nombreuses études tant expérimentales que théoriques ont été menées pour essayer de stabiliser la structure cubique $L1_2$ dans ces systèmes ou des systèmes substitués.

Le but de l'étude proposée est de présenter le comportement du composé $HfAl_3$ dans les structures $L1_2$, $D0_{22}$ et $D0_{23}$ et de le comparer à celui obtenu antérieurement pour le composé $ZrAl_3$ [2]. $ZrAl_3$ cristallise dans la structure $D0_{23}$. $HfAl_3$ présente la structure $D0_{23}$ à basse température et la structure $D0_{22}$ à température supérieure à 650°C [3]. $ZrAl_3$ et $HfAl_3$, sous forme métastable $L1_2$, peuvent être obtenus par solidification rapide de solutions riches en aluminium sursaturées en zirconium (ou hafnium) [4,5] ou par "mechanical alloying" [6]; par chauffage la phase métastable $L1_2$ se transforme en $D0_{23}$ [4,6] ou en $D0_{22}$ [5].

De nombreuses études théoriques de la stabilité du composé $ZrAl_3$ dans les structures $L1_2$, $D0_{22}$ et $D0_{23}$ ont été réalisées (une étude bibliographique est présentée dans la référence [2]). Par contre pour le composé $HfAl_3$, la seule étude théorique relevée dans la littérature est celle de Carlsson et Meschter [7] qui concluent que la structure la plus stable est $D0_{22}$.

2. CALCULS AB INITIO

Les calculs présentés ont été effectués en utilisant le code de calcul VASP (Vienna *ab initio* simulation package) dont les fondements ont été donnés par Kresse et Furthmüller [8,9]. VASP permet la résolution des équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité et utilise les corrections de gradient généralisé. VASP est un code d'ondes planes basé sur des pseudo potentiels ultradoux. VASP permet le calcul des forces agissant sur les atomes et des contraintes dans la maille élémentaire. Ainsi l'énergie totale est-elle optimisée par rapport au volume, à la forme de la maille élémentaire (distortion de la maille tétragonale dans le cas des structures $D0_{22}$ et $D0_{23}$) et par rapport aux positions des atomes dans la maille élémentaire avec comme seules restrictions celles imposées par le groupe de symétrie (deux types de déplacements des atomes sont possibles dans le cas de la structure $D0_{23}$ de groupe d'espace $I4/mmm$ du fait que les coordonnées des positions de Wyckoff, 4^e , ne sont pas fixées par symétrie).

3. RESULTATS

De $L1_2$ à $D0_{22}$ et à $D0_{23}$ (Figure 1), les éléments de symétrie sont progressivement perdus ainsi les degrés de liberté de relaxation augmentent. Dans la structure $L1_2$, l'énergie est optimisée par rapport au paramètre de maille uniquement. Dans la structure $D0_{22}$ l'optimisation de l'énergie est menée par rapport au paramètre de maille et par rapport au paramètre c/a (distortion tétragonale de la maille). Enfin dans la structure $D0_{23}$ l'optimisation de l'énergie est menée par rapport au paramètre de maille, par rapport à c/a et par rapport aux déplacements des atomes de Zr (ou Hf) et Al qui sont dans les plans mixtes. Les calculs d'énergie totale ont aussi été menés dans la structure $D0_{22}$ en considérant un paramètre $c/a = 2$ (cas idéal) et dans la structure $D0_{23}$ en considérant un paramètre $c/a = 4$ (cas idéal) et en optimisant le paramètre c/a sans autoriser le déplacement des atomes (cas de distortion).

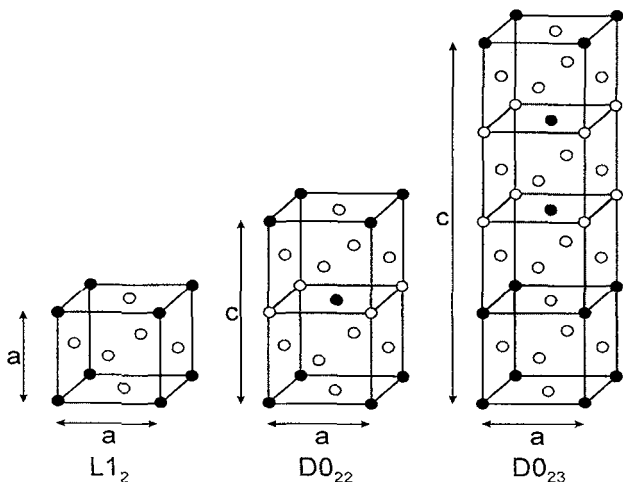


Figure 1. Structures cristallines des composés $ZrAl_3$ et $HfAl_3$.

Les énergies de formation, référées à Al fcc et Zr (ou Hf) hc, sont présentées à chaque étape du processus de relaxation (c/a idéal, c/a optimisé et relaxation complète) sur la figure 2. Dans le cas idéal, $ZrAl_3$ - $L1_2$ et $HfAl_3$ - $L1_2$ ont l'énergie de formation la plus basse. Dans l'étape de distortion, la phase $ZrAl_3$ - $D0_{23}$ apparaît déjà la plus stable alors que pour le composé $HfAl_3$ c'est la structure $D0_{22}$ qui est la plus stable. Ce n'est que dans la dernière étape de relaxation que la phase $HfAl_3$ - $D0_{23}$ apparaît la plus stable. L'état complètement relaxé correspond à la situation à $T = 0K$ et à basse température. Lorsque l'on élève la

température, les déplacements des atomes s'annulent. L'état distordu correspond alors à la situation à haute température. Dans le cas de $ZrAl_3$, $D0_{23}$ est la structure la plus stable tant dans l'état totalement relaxé que dans l'état distordu, même à haute température la structure $D0_{23}$ reste la plus stable. Dans le cas de $HfAl_3$, $D0_{23}$ est la structure la plus stable dans l'état totalement relaxé alors que la structure $D0_{22}$ est la plus stable dans l'état distordu, ceci explique la transition observée expérimentalement $D0_{23} \rightarrow D0_{22}$ à $T = 650^\circ\text{C}$. Concernant le composé $HfAl_3$, nos résultats sont en accord avec ceux de Carlsson et Meschter [7], en effet ces auteurs n'ont pas considéré la dernière étape du processus de relaxation et obtiennent comme état de base la structure $D0_{22}$.

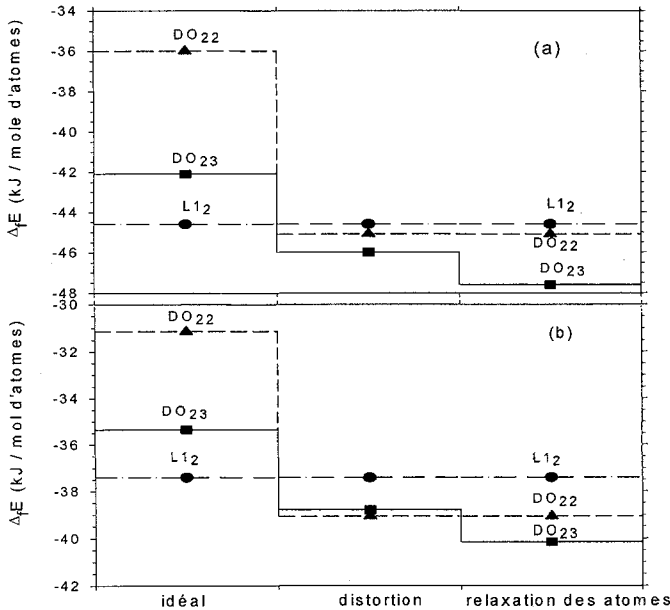


Figure 2. Energies de formation de $ZrAl_3$ (a) et $HfAl_3$ (b), référées à Zr (ou Hf) hc et Al cfc, dans les trois étapes du processus de relaxation.

Les énergies de formation de $ZrAl_3$ et $HfAl_3$ dans leur état de base à $T=0\text{K}$ sont portées dans le tableau 1 et peuvent être comparées aux enthalpies de formation relevées dans la littérature. Notons que la valeur donnée par Meschel et Kleppa pour le composé $HfAl_3$ [13] correspond à la structure $D0_{22}$ [15] et que celle indiquée par Balducci et al. [14] correspond à la forme haute température de $HfAl_3$ c'est à dire $D0_{22}$. Un accord excellent avec les valeurs obtenues par Meschel et Kleppa [10,13] est constaté.

Tableau 1 : Enthalpies de formation de $ZrAl_3$ et $HfAl_3$ référées à Zr (ou Hf) hc et Al cfc

	$\Delta_f E$ (VASP) kJ/mole d'atomes	$\Delta_f H$ (expérimental) kJ/mole d'atomes	Méthode	Référence
$ZrAl_3$ - $D0_{23}$	-47.6	-48.4 -44.4 -40.8	Calorimétrie Calorimétrie Pression de vapeur	[10] [11] [12]
$HfAl_3$ - $D0_{23}$ $HfAl_3$ - $D0_{22}$	-40.2 -39.1	-40.6 -44.7	Calorimétrie Pression de vapeur	[13] [14]

Il faut également noter que les faibles différences énergétiques entre la phase $L1_2$ et les phases $D0_{22}$ ou $D0_{23}$ indiquent la possibilité d'obtenir la phase $L1_2$ métastable conformément à ce qui est observé expérimentalement [4-6].

4. DISCUSSION

Les structures $D0_{22}$ et $D0_{23}$ peuvent être considérées comme des surstructures de la maille $L1_2$. La maille de la structure $D0_{22}$ comporte deux cubes collés le long de l'axe z avec une paroi d'antiphase entre chaque plan mixte. La structure $D0_{23}$ peut être considérée comme un assemblage de quatre cubes $L1_2$ avec une paroi d'antiphase tous les deux cubes. Bak et Bruinsma [16] et plus récemment Rosengaard et Skriver [17] ont décrit l'énergie de ce type de phases à l'aide d'un Hamiltonien qui fait intervenir l'énergie due à la paroi d'antiphase, E_{PA} et un terme d'interaction entre deux parois d'antiphase proches voisines, I_1 . Dans ces conditions, les différences d'énergie des phases $D0_{22}$ et $D0_{23}$ avec $L1_2$ peuvent s'écrire en fonction de E_{PA} et I_1 :

$$E(D0_{22}) - E(L1_2) = E_{PA} + I_1$$

$$E(D0_{23}) - E(L1_2) = E_{PA} / 2$$

Les valeurs de E_{PA} et I_1 peuvent être calculées à chaque étape du processus de relaxation. Les résultats sont présentés sur la figure 3. Les trois lignes en trait plein partant de l'origine délimitent les domaines de stabilité de $L1_2$, $D0_{22}$ et $D0_{23}$. Des valeurs positives de E_{PA} favorisent la structure $L1_2$ alors que des valeurs négatives favorisent les structures $D0_{22}$ et $D0_{23}$. Dans ce dernier cas, des valeurs positives de I_1 (répulsion entre les parois d'antiphase en premiers voisins) favorisent $D0_{23}$ par rapport à $D0_{22}$.

Dans le cas idéal, les points représentatifs de $ZrAl_3$ et $HfAl_3$ sont tous deux situés dans le domaine de $L1_2$. Dans le cas distordu, les points représentatifs de $ZrAl_3$ et $HfAl_3$ sont situés de part et d'autre de la ligne qui sépare les domaines de $D0_{22}$ et $D0_{23}$. Dans le cas complètement relaxé, les deux points représentatifs sont dans le domaine de $D0_{23}$.

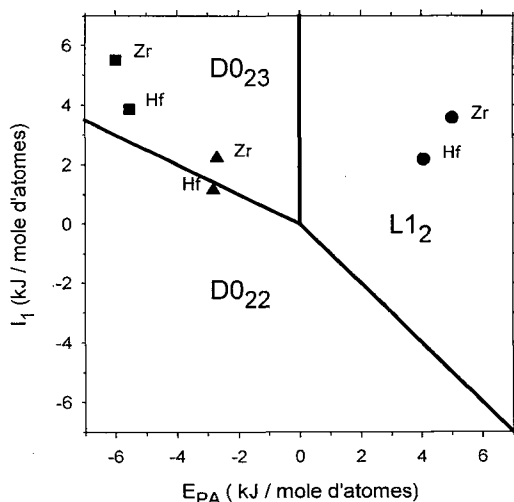


Figure3. Diagramme en énergie de parois d'antiphase et d'interaction de parois d'antiphase en premiers voisins. Cercles : cas idéal, triangles : cas de la distorsion, carrés : cas de la relaxation complète.

En conclusion, les calculs à l'aide de VASP des énergies totales des structures $L1_2$, $D0_{22}$ et $D0_{23}$ dans les composées $ZrAl_3$ et $HfAl_3$ nous ont permis de déterminer leurs états de base ainsi que leurs énergies de formation à $T=0K$. Le comportement des deux composés a été discuté dans un modèle en parois d'antiphase.

Références

- [1] Villars P. et Calvert D.L., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.
- [2] Colinet C. et Pasturel A., *J. Alloys Comp.* **319** (2001) 154.
- [3] Murray J.L., McAlister A.J. et Kahan D.J., *J. Phase Equilibria* **19** (1998) 376.
- [4] Ryum N., *Acta Metall.* **17** (1969) 269.
- [5] Ryum N., *J. Mater. Sci* **10** (1975) 2075.
- [6] Srinivasan S., Desch P.B. et Schwarz R.B., *Scripta Metall. Mater.* **25** (1991) 2513.
- [7] Carlsson A.E. et Meschter P.J., *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1060.
- [8] Kresse G. et Furthmüller J., *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- [9] Kresse G. et Furthmüller J., *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15.
- [10] Meschel S.V. et Kleppa O.J., *J. Alloys Comp.* **191** (1993) 111.
- [11] Argent B.B. et Perry M.J., noté par C.B. Alcock, K.T. Jacobs et S. Zador, dans O. Kubaschewski (éd) *Zirconium : Physico-Chemical Properties of its Compounds*, Atomic Energy Review N°6, IAEA, Vienna, 1976, p. 47.
- [12] Kematich R.J. et Franzen H.F., *J. Solid State Chem.* **54** (1984) 226.
- [13] Meschel S.V. et Kleppa O.J., *J. Alloys Comp.* **197** (1993) 75.
- [14] Balducci G., Cicciofi A., Gigli G., Gozzi D. et Anselmi-Tamburini U., *J. Alloys Comp.* **220** (1995) 117.
- [15] Meschel S.V. et Kleppa O.J., Communication privée.
- [16] Bak P. et Bruinsma R., *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 249.
- [17] Rosengard N.M. et Skriver H.L., *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14666.