

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
(U.S.T.H.B.) ALGER

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux & Composants

Par

M. Nourdine ZIBOUCHE

Intitulé :

**ÉTUDE AB INITIO DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES,
MÉCANIQUES ET ÉLECTRONIQUES DES ALLIAGES A
MÉMOIRE DE FORME BINAIRES NiTi ET TERNAIRES NiTiM
(*M : Li, C, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Tc,
Ru, Rh, Sn, Hf, Ta, Pt*)**

Soutenu publiquement le 30 juin 2008, devant le Jury composé de :

M. H. DJELOUAH	Professeur	USTHB	Président
M. A. KELLOU	Maître de Conférences	USTHB	directeur de thèse
M. A. ISSOLAH	Professeur	UMMTO	Examineur
M. D. BRADAI	Professeur	USTHB	Examineur
M. N. BENREKAA	Maître de Conférences	USTHB	Examineur
M. N. BELDJOUDI	Maître de Conférences	USTHB	Examineur

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier M. Abdelhafid KELLOU de m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur et qui m'a donné l'opportunité de découvrir le monde du calcul ab initio et de la modélisation numérique dans la physique de l'état solide. Je lui exprime ma reconnaissance et ma gratitude pour sa disponibilité, la clarté de ses explications et ses conseils très intéressants, sa patience, sa générosité et la grande autonomie qu'il m'aura laissée et qui m'a aussi permis d'acquérir une plus grande confiance en moi.

J'exprime mes profonds remerciements à M. Djamel BRADAI, Directeur de l'équipe Transformation de phases, Microstructures et Texture (TPMT), qui m'a accueilli dans son équipe et d'avoir mis à ma disposition la station de calcul et les moyens nécessaires, sans lesquels je n'aurais pu réaliser mon travail et mes calculs. Je lui témoigne également sa pédagogie, son écoute et ses discussions très riches tant sur le plan scientifique que sur le plan culture générale. Je le remercie enfin d'avoir accepté de faire partie des membres de jury.

Je sais gré à tous les membres de jury, à M. Hakim DJELOUAH qui a accepté avec magnanimité sa responsabilité de président de jury, aux messieurs Arezki ISSOLAH, Nadir BELDJOUDI et Nacer BENREKAA qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineurs.

Mes remerciements chaleureux vont aussi à M^{lle} Baya ALLILI, à laquelle je témoigne une grande munificence, sans qui la lisibilité et la correction de ce manuscrit ne seraient améliorées. Je la remercie également pour ses délicieuses salades qu'on se délectait à chaque déjeuner.

Je remercie tous les membres de l'équipe Transformation de Phases, Microstructures et Texture (TPMT), particulièrement Fayçal pour ses remarquables corrections.

J'exprime toute ma gratitude et mes profonds sentiments à mes parents, auxquels je dédie ce travail, et qui ne cessent de me soutenir sur tous les plans dans mes études. Je dédie aussi ce travail à mon frère, à mes sœurs et à toute ma famille.

Ces remerciements seraient incomplets, si je ne soulignerais l'agréable ambiance, les riches conversations que j'ai partagées avec l'équipe Ondes et Acoustique à sa tête M. Fouad BOUBNIDER.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux que je n'ai pas cités ici, et ils sont nombreux, dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale	2
-----------------------------	---

Chapitre I : Alliages à Mémoire de forme NiTi

I-1 Historique et présentation des alliages à mémoire de forme.....	6
I-2 La transformation martensitique	7
I-2-1 Historique.....	7
I-2-2 Définition	7
I-2-3 Thermodynamique de la transformation martensitique	9
I-2-4 Transformations martensitiques thermoélastique et non-thermoélastique	10
I-2-5 Effet d'une contrainte appliquée	11
I-3 Diagramme de phases binaire de l'alliage NiTi.....	11
I-4 Précipitation et microstructure	14
I-5 Références bibliographiques du chapitre I.....	17

Chapitre II : Méthode de calcul

II-1 Introduction.....	19
II-2 Systèmes à plusieurs corps	19
II-3 Approximation de Born-Oppenheimer	19
II-4 La théorie de la fonctionnelle de la densité	20
II-4-1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	20
II-4-2 Les équations de Kohn et Sham	21
II-4-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	24
II-5 La méthode APW.....	25
II-6 La méthode LAPW	27
II-6-1 Etats de semi-core.....	29
II-7 La méthode APW+ <i>lo</i>	29
II-7-1 Les états de semi-core.....	30
II-8 Augmentation mixée.....	31
II-9 La méthode FP-(L)APW+ <i>lo</i>	31
II-10 Intégration sur la zone de Brillouin	32
II-11 Le calcul en supercellule.....	32
II-12 Les forces dans la méthode LAPW.....	33
II-13 Le code Wien2k	34
II-14 Références bibliographiques du chapitre II	35

Chapitre III : Résultats et discussions

III Résultats et discussion	37
III-1 Détails de calcul.....	37
III-2 Diagramme de phases binaire.....	37
III-3 Energie de formation	37
III-4 Propriétés structurales.....	38
III-4-1 Pour $x=0$ (<i>hcp-Ti</i>)	39
III-4-2 Pour $x= 0.25$ (<i>NiTi₃</i>).....	40
III-4-3 Pour $x = 0.5$ (<i>NiTi</i>)	42
III-4-4 Pour $x = 0.75$ (<i>Ni₃Ti</i>)	45

III-4-5 Pour $x=1$ (<i>fcc-Ni</i>)	47
III-4-6 Détermination du diagramme de phases binaire Ni-Ti	49
III-4-7 Evolution du paramètre de maille et du module de compressibilité	50
III-4-8 Propriétés électroniques des phases stoechiométriques ($x=0.5$)	51
III-5 Etude des phases ternaires NiTiM dans la structure B2-NiTi ($x=0.5$) (M : Li, C, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Sn, Hf, Ta, Pt)	53
III-5-1 La supercellule B2-NiTi	53
III-5-2 Etude des propriétés structurales des structures NiTiM	55
III-5-3 Etude de préférence de site.....	57
III-5-4 Etude de l'évolution du paramètre de maille entre la matrice B2-NiTi et la matrice dopée NiTiM.....	58
III-6 Etudes des phases ternaires Ni ₂ AlM dans le composé NiTi ($x=0.5$) (M : Li, C, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Sn, Hf, Ta, Pt)	62
III-6-1 Etude des propriétés structurales.....	62
III-6-2 Etude du paramètre de désaccord de maille (Misfit) entre la matrice B2-NiTi pure et la phase précipitée Ni ₂ AlM.....	64
III-7 Etude comparative du paramètre de désaccord de maille (Misfit) entre les phases précipitées NiTiM et les phases Heusler Ni ₂ AlM'	66
III-11 Références bibliographiques du chapitre III.....	69

Conclusions générales et perspectives

IV-1 Conclusions générales	71
IV-2 Perspectives	72

Annexes

ANNEXE A : Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de formes	73
ANNEXE B : Structures utilisées dans nos calculs	81
ANNEXE C : Organigramme du paquetage du code Wien2K	84

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique du relief de surface et du plan d'habitat entre les phases austénitique et martensitique. a) Echelle microscopique, b) Echelle atomique.....	9
Figure I.2 : Evolution de la fraction volumique de martensite transformée en fonction de la température.	9
Figure I.3 : Variation de la température de transformation avec l'application d'une contrainte.	11
Figure I.4 : Différentes versions de diagramme d'équilibre du Ti-Ni proposés dans la littérature	12
Figure I.5 : Diagramme de phases de l'alliage NiTi par Massalski et al.	13
Figure I.6 : Diagramme <i>TTT</i> décrivant le comportement au cours de traitements thermiques dans un alliage Ti-52at. %Ni (<i>Nishida</i> , 1986a).....	14
Figure II.1 : Cycle d'autocohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
Figure II.2 : Représentation du solide dans la méthode FP-LAPW.....	26
Figure II.3 : Représentation schématique de la supercellule	33
Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des structures DO_3 , $L1_2$ et DO_{24}	40
Figure III.2 : Optimisation de l'angle γ pour la structure $B19'$	43
Figure III.3 : Optimisation des rapports b/a et c/a pour les structures $B19$ et $B19'$	43
Figure III.4 : Optimisation des volumes des structures $B2$, $B19$ et $B19'$	43
Figure III.6 : Optimisation des volumes des structures DO_3 , $L1_2$ et DO_{24}	46
Figure III.7 : Diagramme de phases binaire du système Ni-Ti.....	50
Figure III.8 : Evolution du module de compressibilité et du volume en fonction de la teneur en atome de <i>Ni</i>	51
Figure III.9 : Densités d'état totales des structures $B2$, $B19$ et $B19'$	52
Figure III.10 : La $B2$ supercellule pure (2x2x2).....	53
Figure III.11 : Energie totale en fonction du volume de la supercellule $B2-NiTi$	53
Figure III.12 : La $B2$ supercellule avec un atome d'impureté M en (0, 0, 0).....	55
Figure III.13 : Préférence de site des éléments d'addition ternaires.....	58
Figure III.14 : Evolution du paramètre de réseau de la $B2$ en fonction de l'élément M	61
Figure III.15 : La structure $L1_2$ des phases Heusler Ni_2AlM	63
Figure III.16 : évolution du paramètre de désaccord de maille entre la $B2-NiTi$ et le précipité Ni_2AlM en fonction de l'élément ternaire M	66
Figure III.17 : Evolution du désaccord de maille entre les structures $B2-NiTiM$ et les phases Heusler Ni_2AlM en fonction des éléments M du tableau périodique.....	68

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Propriétés structurales de la structure <i>hcp-Ti</i>	39
Tableau III.2 : Propriétés structurales des structures <i>DO₃</i> , <i>L1₂</i> et <i>DO₂₄</i> pour le composé <i>NiTi₃</i>	41
Tableau III.3 : propriétés structurales des structures <i>B2</i> , <i>B19</i> et <i>B19'</i>	44
Tableau III.4 : Propriétés structurales des structures <i>DO₃</i> , <i>L1₂</i> et <i>DO₂₄</i> pour le composé <i>Ni₃Ti</i>	47
Tableau III.5 : Paramètres structuraux de la phase <i>fcc-Ni</i>	47
Tableau 6 : comparaison de nos résultats avec l'expérimental et d'autres méthodes de calcul.	48
Tableau III.7 : Paramètres structuraux calculés pour les structures <i>B2</i> simple et <i>B2</i> supercellule.....	54
Tableau III.8 : Paramètres structuraux calculés des éléments simples.	55
Tableau III.9 : Paramètres structuraux calculés des phases <i>B2-NiTiM</i>	56
Tableau III.10 : Valeurs calculées des énergies de préférence de site des éléments ternaires.	57
Tableau III.11 : Probabilité de préférence de site et paramètres structuraux moyens des phases <i>NiTiM</i>	59
Tableau III.12 : Valeurs des différences entre les paramètres de réseau de la structure <i>B2-NiTi</i> et les structures <i>B2-NiTiM</i>	60
Tableau III.13 : Paramètres structuraux calculés des phases Heusler <i>Ni₂AlM</i>	63
Tableau III.14 : Représentation des énergies de formation en fonction des phases Heusler en fonction du nombre atomique <i>Z</i> selon leur disposition dans le tableau périodique.	63
Tableau III.15 : Valeurs du paramètre de désaccord de maille entre la <i>B2-NiTi</i> et le précipité <i>Ni₂AlM</i>	65

Introduction Générale

L'unique route ouverte au progrès humain est le développement optimum de toutes nos potentialités physiologiques, intellectuelles et spirituelles. Seule cette appréhension de la réalité totale peut nous sauver. Il faut donc abandonner les systèmes philosophiques et mettre notre confiance dans les concepts scientifiques.

L'homme cet inconnu, Alexis CARREL

Introduction générale

La nécessité de développer de nouveaux matériaux susceptibles de remplir des fonctions de plus en plus complexes, surtout dans des conditions extrêmes, stimule les recherches sur les matériaux adaptatifs ou intelligents. Ces nouveaux matériaux ont des fonctions et des capacités spéciales par rapport aux matériaux traditionnels. Depuis plusieurs décennies sont développés des matériaux dits *actifs* ou *intelligents* pour lesquels il existe une corrélation entre les grandeurs mécaniques et les excitations appliquées comme : un champ électrique (matériaux piézo-électriques), un champ magnétique (magnétostrictifs et *AMF* magnétiques) ou la température (Alliages à Mémoire de Forme). Ces matériaux peuvent être utilisés pour réaliser des structures mécaniques passives, mais le couplage multi-physique présent dans ces matériaux leur confère des propriétés actives. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au dernier type de ces alliages à savoir les alliages à mémoire de forme à base de Nickel-Titane (*NiTi*).

Le nom d'Alliage à Mémoire de Forme (*AMF*) est donné aux matériaux métalliques qui, après une déformation apparemment plastique, possèdent la capacité de retrouver la configuration initiale par simple variation de température (chauffage ou refroidissement). Le phénomène a pour origine une transformation de phase réversible, appelée *transformation martensitique*. Cette évolution de la microstructure du matériau induit également des propriétés mécaniques intéressantes telles que la superélasticité et de fortes capacités d'amortissement.

C'est en 1963 que la découverte de la mémoire de forme dans les alliages à base de NiTi (50/50 %) attira, sur ce phénomène, l'attention et la curiosité des scientifiques dans le monde entier. Depuis, la liste des *AMF* s'est considérablement développée et leur intérêt fondamental ou pratique n'a fait que croître. Effectivement, ces vingt dernières années, ils commencent à quitter le laboratoire pour entrer dans le monde industriel et apportent de nouvelles applications très diverses.

Les alliages à base de *NiTi* sont depuis lors reconnus pour leurs propriétés thermomécaniques remarquables, comme l'effet mémoire de forme, les effets pseudoélastique et pseudoplastique ou encore l'effet mémoire double sens et leur forte capacité d'amortissement lors de la transformation ainsi qu'en phase martensitique. De plus, leur potentiel d'application est important en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de la bonne stabilité de leur effet mémoire, mais également grâce à leur biocompatibilité. C'est pourquoi de nombreuses applications du *NiTi* ont vu le jour depuis les années 1980, notamment dans les secteurs de l'aéronautique, de la robotique et du biomédical. C'est également pour ces raisons, que cet alliage est le sujet de beaucoup de travaux partout dans le monde depuis environ 20 ans.

Si l'utilisation des alliages à mémoire de forme semble difficile à envisager dans le cadre de gros systèmes pour lesquels des solutions moins coûteuses existent déjà, il existe un vaste domaine d'applications dans le cadre des microsystèmes où ces alliages peuvent fonctionner comme actionneurs. Ils apportent alors de nombreuses qualités, comme une puissance au carré par unité de volume, de grandes amplitudes de déformation et de forces qu'ils peuvent produire, ainsi que la simplicité du mécanisme qui se prête bien à la miniaturisation.

Le premier chapitre de notre étude fait l'objet de la présentation des alliages à mémoire de forme à base de *NiTi* et de la transformation martensitique ainsi qu'une analyse microstructurale des différentes phases et des précipités apparaissant dans leur diagramme de phases binaire.

Si la connaissance des propriétés des alliages à mémoire de forme de grandes dimensions sont actuellement bonnes, il n'est pas certain que ces connaissances soient encore valables à l'échelle microscopique ou électronique. Actuellement, une préoccupation importante consiste donc à caractériser et comprendre comment se comporte et comment évolue la transformation martensitique à cette échelle, quels sont les effets physico-chimiques et quantiques responsables de cette transformation et enfin comment peut-on améliorer les propriétés de ces alliages.

Pour bien répondre à toutes ces questions, des études expérimentales paraissent assez insuffisantes, surtout dans des conditions extrêmes de pression et de température. Les méthodes du premier principe dites *ab initio* constituent une alternative incontournable pour expliquer ceci, sans avoir recours à aucun paramètre expérimental. En effet, ces méthodes sont basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (*DFT*), qui cherche à obtenir une résolution approchée de l'équation de Schrödinger pour l'obtention d'une fonction d'onde des systèmes à N électrons. Ces méthodes ont

eu un grand écho dans la physique de l'état solide. La méthode de calcul, basée sur l'approche *DFT*, que nous avons utilisée dans notre travail est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à tout potentiel (*FP-LAPW*), implémentée dans le code *Wien2k*, qui est très efficace dans le calcul des structures électroniques. Nous consacrons donc le deuxième chapitre à présenter le cadre théorique de notre travail dont nous rappelons et exposons les fondements de la *DFT* et les principes de la méthode *FP-LAPW*. L'accent portera sur le potentiel d'échange et de corrélation et ses différentes approximations, qui conditionnent de manière cruciale la qualité des résultats qui seront obtenus. Nous discutons également les aspects mathématiques et techniques associés au développement de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LPAW*).

Pour contribuer à une meilleure compréhension des alliages à mémoire de forme *NiTi*, nous exposons et discutons, dans le troisième chapitre, les différents résultats de nos calculs. Ces calculs consistent, en premier lieu, en l'étude des propriétés structurales et électroniques des différentes structures de l'alliage binaire *NiTi* en différentes compositions, puis la prédiction d'un diagramme de phases binaire en étudiant la stabilité relative de chaque structure en calculant leurs énergies de formation. En deuxième lieu, nous étudions l'effet d'addition des éléments ternaires, dans le composé *NiTi*, sur le paramètre de maille et la stabilité de la structure ainsi que la préférence de site de chaque élément. Le dernier point que nous abordons dans ce chapitre concernera l'étude du paramètre de désaccord de maille entre les phases *Heusler*, qui précipitent après l'addition d'un élément ternaire, et la matrice mère sans défauts puis avec défauts.

Nous terminons ce mémoire par des conclusions générales qui résumeront l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions, qui feront apparaître à l'horizon de nouvelles perspectives de modélisations et de calculs pour améliorer et mieux comprendre les différentes propriétés qui serviront au développement des technologies des alliages à mémoire de forme à base de *NiTi*.

Chapitre I

Alliages à Mémoire de Forme NiTi

*Je ne cherche pas à comprendre
pour croire, je crois pour comprendre.*

Saint Anselme

I-1 Historique et présentation des alliages à mémoire de forme

C'est en 1938 que des chercheurs américains, qui travaillaient sur des alliages or-cadmium, découvrirent, pour la première fois, le phénomène des alliages à mémoire de forme (AMF). Cet effet mémoire de forme est resté pendant longtemps une curiosité des laboratoires. L'appellation (AMF) ne correspond en fait qu'à l'un des aspects du comportement complexe que présentent ces alliages. En effet, lorsqu'un alliage ordinaire est soumis à une sollicitation extérieure supérieure à sa limite élastique, il se déforme et cette déformation persiste après suppression de la contrainte. Les alliages à mémoire de forme comme *NiTi*, *CuAlZn* et *CuNiAl* échappent à ce comportement. A basse température, un échantillon d'un alliage à mémoire de forme peut subir une déformation apparemment plastique de quelques pourcents (%) et récupérer intégralement sa forme initiale de haute température par simple chauffage. C'est vers le début des années soixante (1963) que les recherches reprirent et que des applications industrielles et médicales sont apparues suite à la découverte de cet effet dans les alliages à base de nickel-titane appelé aussi *NiTiNOL* (*Nickel Titane Naval Ordnance Laboratory*). Cependant, c'est en 1969 qu'apparut la première application industrielle avec l'utilisation de manchons en alliages *NiTi* pour raccorder des tuyauteries sur des chasseurs *F14*.

Il existe, en effet, de nombreux alliages à mémoire de forme, que l'on peut classer actuellement pour l'essentiel en trois grandes familles : les alliages à base de *Ni-Ti* (*NiTiCu*, *NiTiFe*, *NiTiAl*, *NiTiHf*, etc.), les alliages à base de *Cu* (*CuZnAl*, *CuAlNi*, *CuAlBe*, etc.) et les alliages à base de *Fe* (*FePt*, *FeMnSi*, etc.).

La caractéristique principale de ces alliages réside dans le fait qu'ils possèdent un effet mémoire, mais ce n'est pas leur seule spécificité. Toutes leurs propriétés sont dues à une transformation de phase thermoélastique au cours de laquelle, une phase mère appelée (*austénite*), à haute température, donne naissance, de façon réversible, à une phase appelée à son tour *martensite*, à basse température, sous l'effet d'une variation de température et/ou sous l'application d'une contrainte mécanique.

Cette transformation confère cinq propriétés exceptionnelles qui sont explicitées en détail dans l'annexe A :

- Effet de mémoire simple
- Effet de mémoire double
- Effet superélastique
- Effet caoutchoutique
- Effet d'amortissement

Dans le paragraphe suivant, nous allons évoquer la définition et les principales caractéristiques de la transformation martensitique qui est à l'origine des propriétés des AMF.

I-2 La transformation martensitique

I-2-1 Historique

La martensite doit son nom au métallurgiste allemand *Adolphe MARTENS*. A l'origine ce nom est donné à l'apparition d'une microstructure extrêmement fine lors de la trempe d'un acier. La martensite de l'acier est obtenue à partir de l'austénite par une transformation de phase sans diffusion. En effet, les atomes arrangés dans la structure cubique à faces centrées dans l'austénite effectuent des déplacements inférieurs à la distance interatomique pour s'arranger dans la structure tétragonale centrée. Des transformations de phases sans diffusion et présentant des caractéristiques pareilles aux aciers sont aujourd'hui connues dans d'autres alliages. Bien que les structures cristallines avant et après transformation soient différentes de celles des aciers, on les appelle transformations martensitiques, et les phases sont appelées à leur tour martensite et austénite [1].

I-2-2 Définition

La transformation martensitique est définie par *Cohen et al.* (1979) [2] et *Guenin* (1986) [3], comme une transformation structurale *displacive* du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallographique, principalement constituée par un cisaillement.

« *A martensitic transformation is a lattice-distortive, virtually diffusionless structural change having a dominant deviatoric component and associated shape change such that the strain energy dominates the kinetics and morphology during the transformation* », *Cohen, Olson et Clapp* (1979)[2].

Elle est dite du premier ordre car il existe une interface séparant les phases martensitique et austénitique, c'est-à-dire, qu'il y a coexistence de deux phases durant la transformation.

Elle est dite aussi *displacive*, autrement dit sans diffusion atomique, car elle agit par déplacement coopératif des atomes sur des distances relativement faibles par rapport aux paramètres de maille du réseau cristallin (un dixième du paramètre de réseau) [4]. Elle présente également une déformation homogène du réseau cristallographique. Le changement microstructural est constitué principalement par un cisaillement.

Cette définition a été légèrement modifiée par *Christian et al.* en 1995 [5] qui stipule que c'est une transformation sans diffusion atomique se produisant par germination et croissance, caractérisée par une déformation homogène du réseau constituée par un cisaillement [6].

La transformation martensitique possède cinq caractéristiques principales :

- Il s'agit d'un changement de phase à l'état solide dû à une déformation du réseau cristallin. Cette déformation n'est pas due à un mouvement de diffusion des atomes mais à un déplacement collectif et coopératif des atomes sur des distances relativement faibles par rapport aux paramètres de maille.

- L'absence de diffusion rend la transformation martensitique quasiment instantanée (10^3 m.s^{-1}), avec des vitesses comparables à la vitesse du son dans un solide. Lors de l'avancement de la réaction, il y a coexistence des deux phases.
- Lors de la transformation, un élément de volume subit une déformation caractérisée par une faible variation de volume (pour les *AMF*) et un cisaillement important selon un plan et une direction bien définis.
- Afin de minimiser l'énergie entre la martensite formée et l'austénite encore présente, les domaines constitués de martensite ont la forme de plaquettes aplaties dont le plan principal est appelé plan d'habitat ou d'accolement. Ce plan est le plan de cisaillement de la martensite. Du fait de la symétrie cristalline de la phase mère (austénite), de multiples plans d'habitat peuvent coexister dans un monocristal d'austénite au cours de la transformation. L'ensemble des plaquettes ayant un même plan d'habitat et une même direction de cisaillement est appelé variante de martensite (Fig. I.1).
- Les variables thermodynamiques externes qui ont une action sur la transformation martensitique sont la température et la contrainte. C'est la déformation associée à la transformation martensitique des *AMF* qui permet, en jouant sur la contrainte et la température, de conférer une forme haute et basse température à un matériau et de le déformer de façon réversible de plusieurs pourcents (5 à 10 %) [7].

Dans les transformations martensitiques, la distorsion (déformation) du réseau est prédominante par rapport au réarrangement atomique souvent appelé *Shuffle*. La déformation du réseau est décrite par une transformation dite de *BAIN* (*Nishiyama* 1978) [8], suivie d'une déformation laissant le réseau invariant, et d'une rotation rigide du cristal conduisant à l'existence d'un plan commun aux deux phases, qui est le plan d'habitat. L'existence d'un plan non déformé, au cours de la transformation de phases, place les transformations martensitiques dans la catégorie des transformations de phases sans diffusion pour lesquelles la composante de cisaillement, plutôt que la composante de dilatation, est dominante au cours de la transformation du réseau. Dans ces transformations, le cisaillement est suffisamment important pour que la cinétique et la morphologie de l'apparition de la martensite soient dominées par l'énergie de déformation [9].

Bien que cette description semble satisfaisante, le problème de la définition de la transformation martensitique n'est pas résolu, tant la diversité des transformations des phases appartenant à cette catégorie est grande. Il est donc difficile de trouver une définition qui soit suffisamment générale pour ne pas restreindre cette définition à un cas particulier, mais suffisamment précise pour que ce genre de transformation puisse être reconnu sans peine [9].

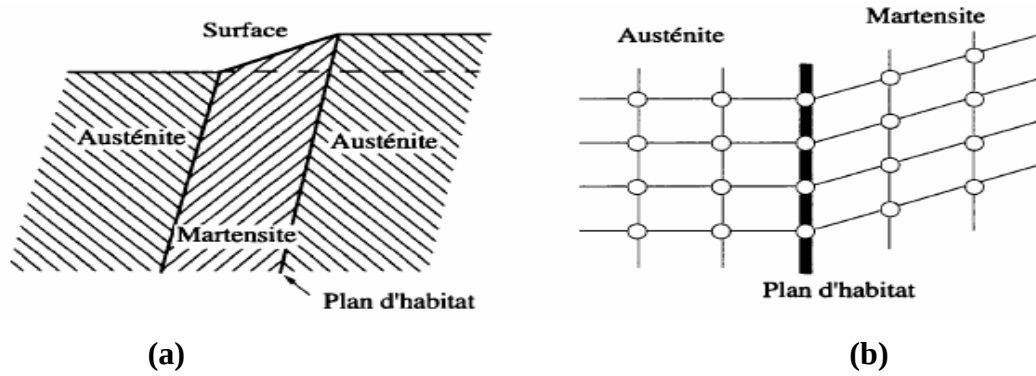


Figure I.1 : Représentation schématique du relief de surface et du plan d'habitat entre les phases austénitique et martensitique. **a)** Echelle microscopique, **b)** Echelle atomique.

I-2-3 Thermodynamique de la transformation martensitique

La nouvelle phase (martensite) apparaît spontanément à une température donnée M_s , accompagnée d'une diminution de l'énergie de Gibbs (G) du système. En effet, la phase stable à haute température (austénite) ne se transformera que si le système minimise son énergie en changeant de phase. La force motrice chimique qui est à l'origine des transformations de phases du premier ordre est la différence entre les énergies libres de Gibbs des deux phases martensitique et austénitique (G^M et G^A respectivement). Voici un schéma (Fig. I.2) représentant la fraction volumique de martensite transformée en fonction de la température.

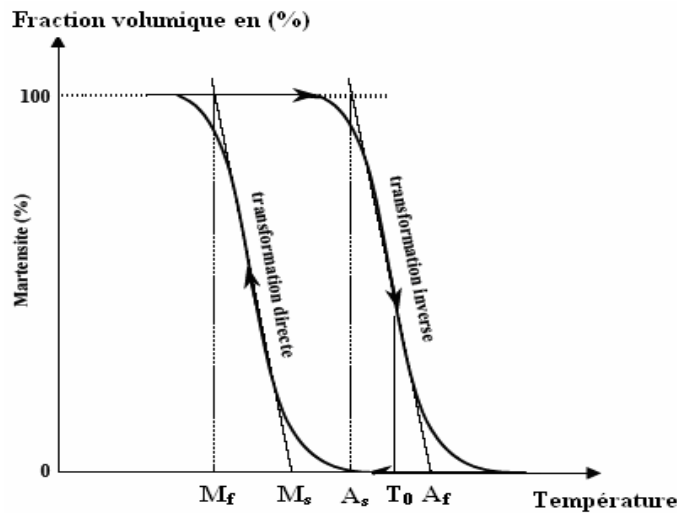


Figure I.2 : Evolution de la fraction volumique de martensite transformée en fonction de la température.

Il y a quatre valeurs de température caractérisant cette transformation :

- M_s : température de début de la transformation directe (Martensite start)
- M_f : température de fin de la transformation directe (Martensite finish)
- A_s : température de début de la transformation inverse (Austénite start)

- A_f : température de fin de la transformation inverse (Austénite finish)
- T_0 : température d'équilibre chimique entre l'austénite et la martensite

L'hystérésis de transformation trouve son origine dans les différences de température entre le début et la fin de transformation au cours du refroidissement et au cours du réchauffement ($A_s \rightarrow M_f$ et $A_f \rightarrow M_s$), elles mêmes pouvant être dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée (Li et al. 1988) [6,10].

La transition de phase ne démarre pas exactement à la température T_0 pour laquelle les énergies libres des deux phases sont égales, mais elle débute à une température M_s inférieure, car un certain sur-refroidissement est nécessaire à la germination de la martensite. Cette transformation n'étant pas activée thermiquement ; pour qu'elle progresse, il faut diminuer la température afin de compenser les effets liés à des contributions non chimiques, notamment à l'énergie de déformation associée à la transformation, qui s'opposent à la transition. La transformation se termine donc à une température M_f plus basse que M_s . Lors du réchauffement, on assiste au même processus, c'est-à-dire, que la transformation débute à une température A_s différente de T_0 et se termine à A_f .

Les différences de température ($M_s - M_f$) ou ($A_f - A_s$) qui caractérisent les intervalles de la transformation sont dues à l'existence d'une énergie élastique stockée au cours de la transformation, laquelle sera restituée lors du réchauffement (effet thermoélastique), tandis que les différences entre les températures de début et de fin de la transformation au cours du refroidissement et au cours du réchauffement ($A_s - M_f$) ou ($A_f - M_s$) sont dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est à l'origine de l'hystérésis de transformation [9].

I-2-4 Transformations martensitiques thermoélastique et non-thermoélastique

La différence entre les transformations martensitiques thermoélastique et non-thermoélastique se manifeste essentiellement au niveau des mécanismes de croissance de la martensite.

Dans les transformations non-thermoélastiques, lorsqu'une plaquette de martensite s'est formée jusqu'à une certaine taille, elle ne croît plus, même si le refroidissement continue, car l'interface est devenue immobile. La transformation inverse se produit par germination de l'austénite dans la martensite, l'austénite ne retrouvera pas nécessairement son orientation d'origine.

Dans le cas de la transformation thermoélastique, celle-ci se produit par une croissance continue de la phase martensitique pendant le refroidissement. Si celui-ci s'arrête, la transformation et la croissance des plaquettes s'arrêtent à leur tour. Dès que l'on continue le refroidissement, la

croissance de la martensite reprend. Au chauffage, la transformation inverse est obtenue par un mouvement de retour des interfaces, et la phase mère sera totalement restituée [1, 9].

I-2-5 Effet d'une contrainte appliquée

Si la contrainte est absente pendant le refroidissement on obtient des ensembles de plaquettes de martensites auto-accommodées et la transformation s'effectue sans déformation macroscopique. En revanche, si on applique une contrainte sur la martensite (Fig. I.3), il y aura croissance des variantes favorisées dans le sens de la contrainte. Le matériau présente alors une déformation macroscopique importante. On observe également que la transformation martensitique d'un échantillon contraint se produit à des températures supérieures à celles d'un échantillon non soumis à une contrainte. Autrement dit, plus la contrainte appliquée à l'alliage est importante, plus les températures de transformation de phases sont élevées. Les températures de transformation de phases augmentent de façon linéaire avec la contrainte. Par ailleurs, à une température supérieure à A_f , l'application d'une contrainte peut induire la transformation martensitique. Dans ce cas, le terme couramment employé est martensite induite par la contrainte [6].

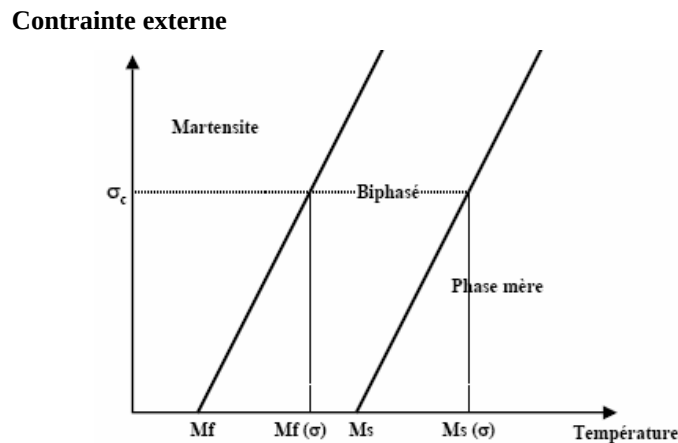


Figure I.3 : Variation de la température de transformation avec l'application d'une contrainte.

I-3 Diagramme de phases binaire de l'alliage NiTi

Les alliages *Ti-Ni* sont des composés intermétalliques proches de la composition équiatomique. D'après les diagrammes de phases présentés sur la figure I.4 (a), (b) et (c), ce composé est stable jusqu'à la température ambiante et aucune trempe ne paraît nécessaire contrairement aux alliages à base de cuivre pour éviter toute décomposition dans d'autres phases aux températures intermédiaires. Tous les auteurs sont à peu près d'accord sur la partie supérieure du diagramme ($T > 800^\circ\text{K}$). Cependant, à des basses températures, l'intervalle stoechiométrique est assez controversé. En effet, trois versions différentes ont été proposées dans la littérature. Ainsi, l'intervalle est très étroit et un léger écartement de la composition équiatomique peut induire des précipités.

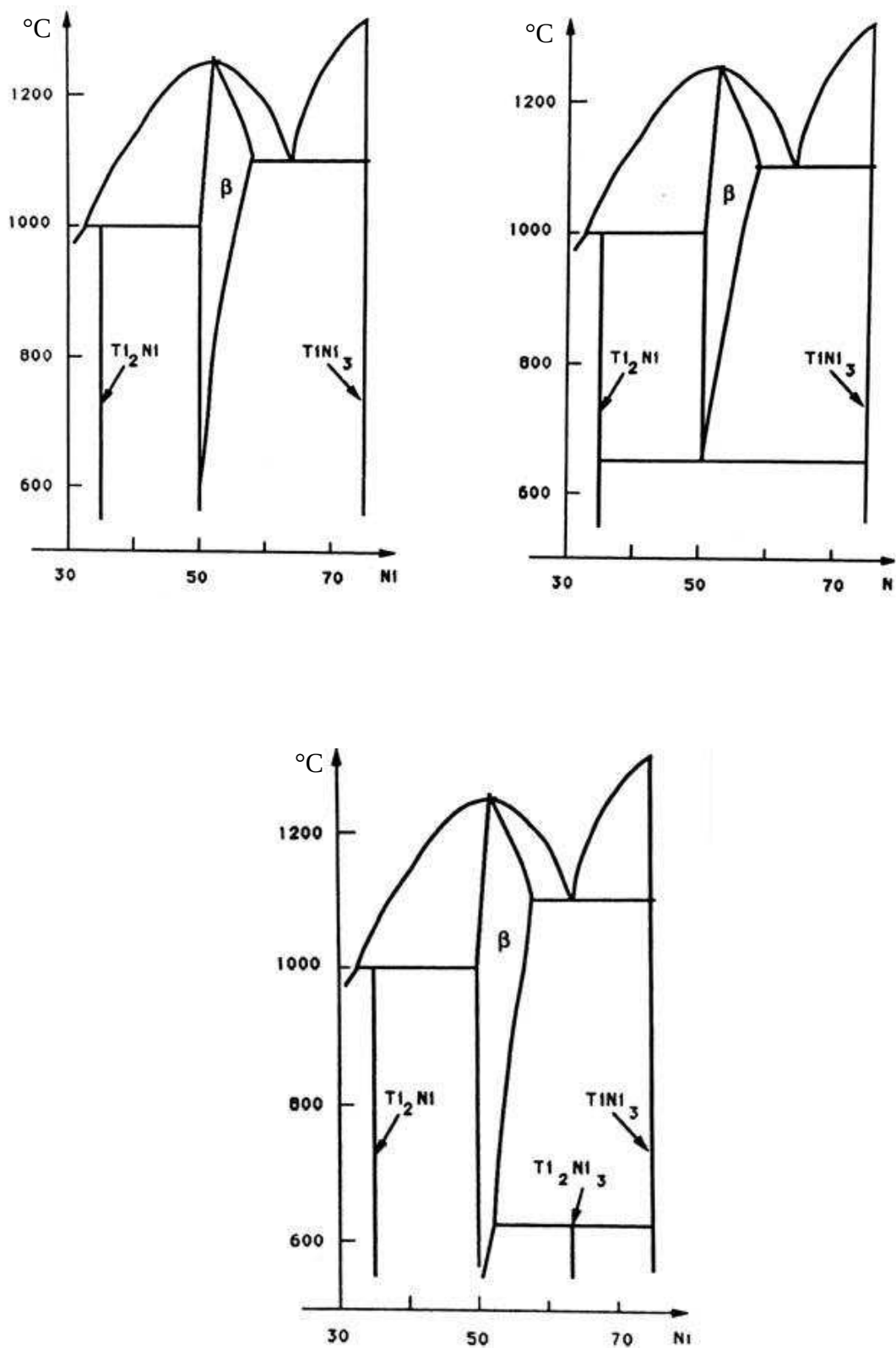


Figure I.4 : Différentes versions de diagramme d'équilibre du Ti-Ni proposés dans la littérature [1,11].

La figure I.5 montre le diagramme de phases le plus récent pour le système d'alliage *NiTi*, donné par *Massalski et al.* [12]. Les problèmes majeurs sont la présence ou l'absence de la décomposition eutectoïde de la séquence $NiTi \rightarrow NiTi_2 + Ni_3Ti$ à 630°C [13,14], et l'évaluation de la nature des phases Ni_4Ti_3 et Ni_3T_2 qui apparaissent quand l'alliage *NiTi* riche en *Ni* subit un traitement thermique sous des conditions adéquates. Cependant, l'hypothèse de la présence de la réaction eutectoïde a été écartée puisque aucune évidence expérimentale n'est obtenue pour affirmer son existence dans de récentes études.

Ainsi, le diagramme de phases du système d'alliage *NiTi* est établi comme le montre la Fig. I.5, cependant une légère modification a été ajoutée. Le diagramme de phases original est légèrement modifié de telle façon que la ligne pointillée à 630°C correspondant à la décomposition eutectoïde a été supprimée et une ligne pointillée est ajoutée à 1090°C pour la transition ordre-désordre dans *NiTi* dans celui obtenu par *Massalski et al.*

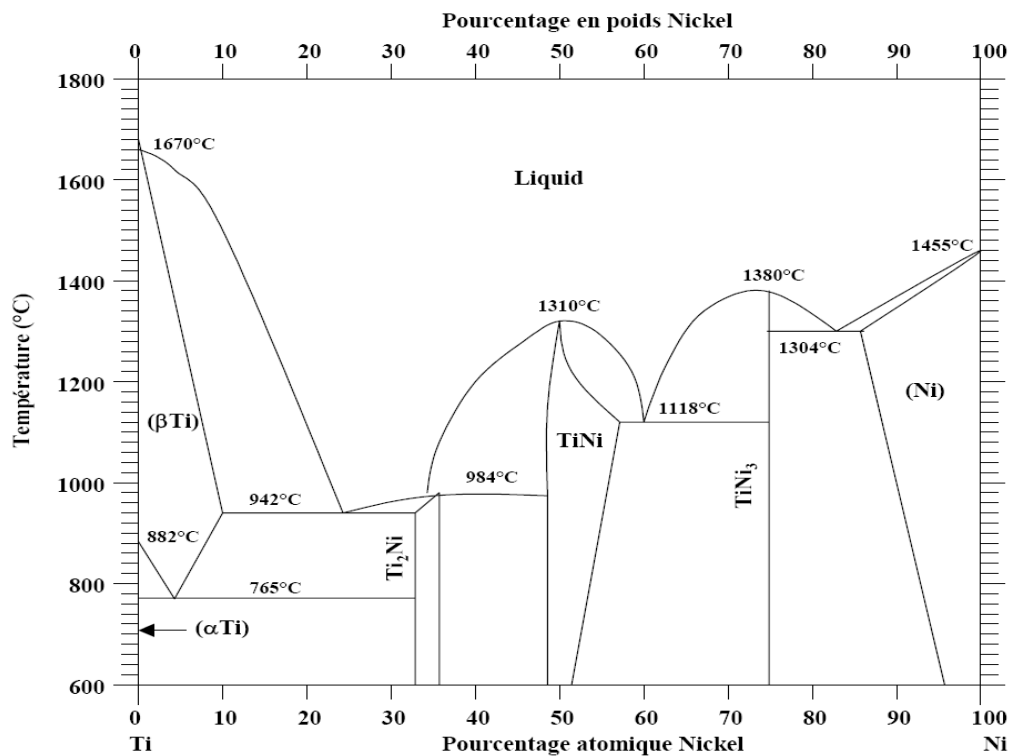
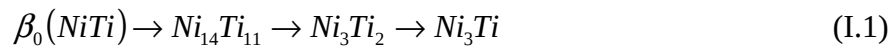


Figure I.5 : Diagramme de phases de l'alliage NiTi par Massalski et al. [12].

I-4 Précipitation et microstructure

La précipitation est très liée aux effets de composition. Les alliages surstoechiométriques en nickel sont particulièrement sensibles aux phénomènes de précipitation. En effet, *Nishida* et *Honma* ont mis en évidence les phénomènes de précipitation dans cinq types d'alliages de *Ti-Ni* dont la composition nominale est Ti-50.1, 50.3, 50.6, 51.0 et 51.8at%Ni [15]. *Miyazaki* et *Otsuka* ont confirmé ce phénomène dans un alliage contenant 50.6at%Ni [16].

Nishida et al. [17,18] ont confirmé dans une étude détaillée sur un alliage à Ti-52at. %Ni, qu'il n'y a aucune évidence des réactions eutectoïde ou péritectoïde au voisinage de la composition équiatomique des alliages *NiTi*. Ils ont montré aussi que les phases Ni_4Ti_3 et Ni_3T_2 sont métastables. Cependant les transformations diffusionnelles décrites par la séquence (I.1) ont lieu au-dessus de 400°C dans les alliages *NiTi* riches en *Ni*. Et ce processus de précipitation apparaît dans cet ordre avec le temps de traitement jusqu'à l'obtention de la phase stable Ni_3Ti .



Sur la base de ces résultats, un diagramme Température-Temps-Transformation 'TTT' a été déterminé décrivant le comportement au cours des traitements thermiques (*Nishida et al.* 1986) [18] comme le montre la Fig. I.6.

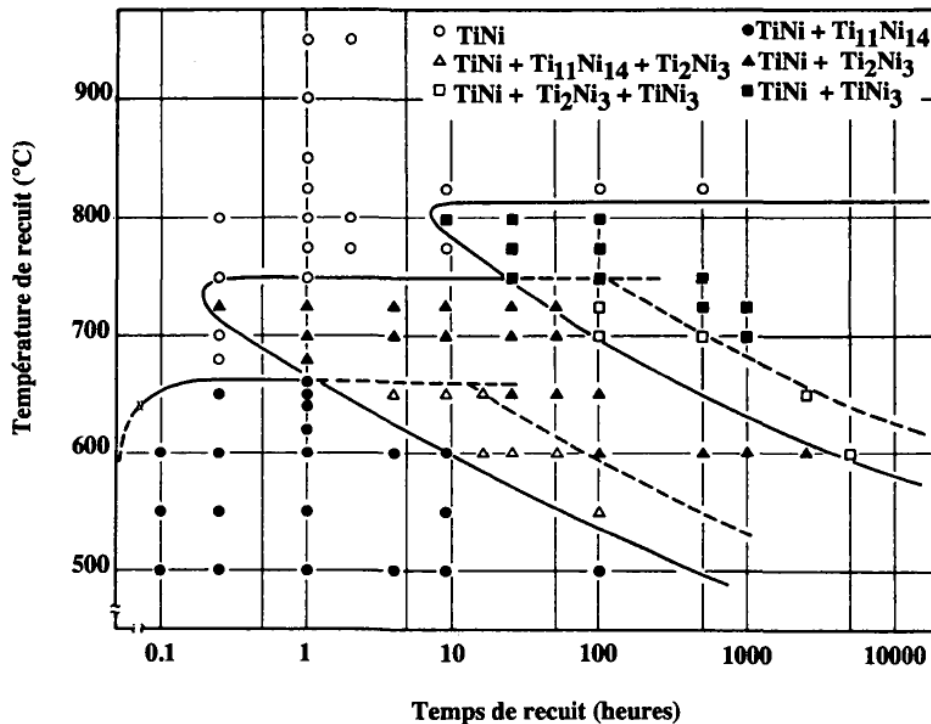


Figure I.6 : Diagramme TTT décrivant le comportement au cours des traitements thermiques dans un alliage Ti-52at. %Ni (*Nishida*, 1986a) [19]

La phase $Ni_{14}Ti_{11}$ a une structure rhomboédrique et sa forme est comme un plateau ovale avec des lamelles croisées ayant une forme de feuilles de bambou plutôt que des disques circulaires. Le plan d'habitat est le plan $\{111\}_{B2}$. Il y a huit variantes pour le changement impliqué par la précipitation cohérente de la structure $B2$ vers la structure rhomboédrique, qui peuvent être divisées en quatre groupes avec le même plan d'habitat. La température du solvus de $Ni_{14}Ti_{11}$ dans l'alliage Ti-52%Ni s'étend dans l'intervalle $670\pm 20^\circ\text{C}$.

La phase Ni_3Ti_2 possède une structure monoclinique. La matrice est en relation miroir avec le plan (120) de la structure monoclinique.

La phase Ni_3Ti a une structure hexagonale et un défaut d'empilement peut être observé dans le plan de base comme un défaut interne.

Le phénomène de précipitation a des conséquences sur le comportement de l'alliage $Ti-Ni$. En effet, Wu et al. ont montré que pour l'alliage en solution solide ou lors des premiers stades de vieillissement, la transformation de la phase martensitique apparaît à basse température en favorisant l'apparition d'une deuxième phase dite phase R (Wu et al., 1990) [20]. Un recuit à 600°C favorise la formation de précipité $TiNi_3$ ou Ti_2Ni_3 et appauvrit donc la matrice en Ni. Ainsi, la phase β évolue vers la composition stoechiométrique [11], ce qui restaure un comportement proche de celui du Ti-50at%Ni. Une étude a notamment été effectuée sur ce sujet par Bataillard (1996) [9].

En effet, lorsque la température de recuit est inférieure à la température de recristallisation, la transformation en phases R est complète et les températures de transformation augmentent avec la température de recuit. D'autre part, lorsque le temps de recuit à 520°C est prolongé, il apparaît des précipités incohérents de type Ni_4Ti_3 et Ni_3Ti_2 , et les températures de transformation augmentent de façon importante. En revanche, lorsque le traitement est effectué au-dessus de la température de recristallisation, les températures de transformation restent stables. [9]

Lorsqu'un recuit d'homogénéisation est préalablement effectué, une évolution des températures de transformation est néanmoins observée suite à un second traitement. Celle-ci peut être expliquée par une évolution de la microstructure. En effet, des observations par microscopie électronique à transmission *MET* ont mis en évidence une évolution importante de la microstructure, caractérisée par l'apparition de précipités de type Ni_4Ti_3 . Ils apparaissent de façon cohérente dans une matrice parfaitement recristallisée et ont une forme de sphéroïde aplatie. Ce phénomène de précipitation n'apparaît que lorsque le second traitement est effectué au-dessous de la température 600°C , et lorsque le temps de ce second recuit est augmenté, les précipités croissent en gardant leur forme mais deviennent incohérents.

Les précipités cohérents sont à l'origine de deux phénomènes. Le premier est un déplacement global des températures de transformation vers des températures plus élevées, dû au changement de composition de la matrice qui s'appauvrit en nickel lors de la précipitation.

Le second effet est l'apparition d'une transformation multiple, caractérisée par le dédoublement de la transformation $R \rightarrow M$. L'étude de ce phénomène par analyse thermique différentielle *ATD*, résistance électrique et *MET in-situ* a permis de mettre en évidence la séquence de transformation suivante :



La martensite $M1$ est identique à la martensite $M2$, c'est-à-dire, qu'il s'agit de la martensite monoclinique $B19'$, excepté qu'elle apparaît à plus haute température de façon locale autour des précipités de type Ni_4Ti_3 .

I-5 Références bibliographiques du chapitre I

- [1] PATOOR, E ; BERVEILLER, M. Paris: Ed. HERMES, 1994. 286p.
- [2] COHEN, M; OLSON, G.B; CLAPP, P.C. Cambridge USA: Ed. Massachusetts Institute of Technology Press, 1979, 1.
- [3] GUENIN, G ; GOBIN, P.F. M530 1986.
- [4] DUERING, T.W. et *al.* Eds. 1990.
- [5] CHRISTIAN, J.W; OLSON, G.B; COHEN, M. Lausanne -Suisse, 1995. J. de physique IV, colloque C8, supplément au Journal de physique III, Vol.5, pp.3-10.
- [6] CHOI, Y. K. Thèse de doctorat, Matériaux polymères et composites, Ecole Centrale de Lyon, 2002-14, 2002.
- [7] CENTRE D'ANIMATION REGIONAL EN MATERIAUX AVANCES (C.A.R.M.A.), Alliages à mémoire de forme, 2001.
- [8] NISHIYAMA, Z. Ed. Academic Press Inc. New York, 1978.
- [9] BATAILLARD, L. EPFL, N°1518, 1996.
- [10] LI, L; ABRNOUDT, E; DELAEY, L. Scripta Metallurgica, Vol.22, pp.1435-1440, 1988.
- [11] PATOOR, E ; BERVEILLER, M. Paris : Ed. HERMES, 1990. ISBN : 2686601-236-4.
- [12] MASSALSKI, T.B; OKAMOTO, H; SUBRAMANIEN, P.R. et *al.* Ohio:ASM International Kacprzak L. editors, 2nd ed. Vol. 3, 1990:2875, 1986.
- [13] DUEZ, P; TAYLOR, J.L. Trans AIME, 1950; 188 : 1173.
- [14] OTSUKA, Kazuhiro; XIAOBING, Ren. Intermetallics 7, pp. 511-528, 1999.
- [15] NISHIDA, M; HONMA, T. Scripta Met. 18, 1293, 1984.
- [16] MIYAZAKI, S; OUSUKA, K; WAYMAN, C.M. Acta Metallica materials, 37 1873, 1989.
- [17] NISHIDA, M; WAYMAN, C.M. Materials Science and Engineering, 93 191-203, 1987.
- [18] NISHIDA, M; WAYMAN, M; KAINUMA, R. et *al.*, Scripta METALLURGICA, 1986. Vol. 20, pp. 899-904.
- [19] NISHIDA, M; WAYMAN, C.M; HONMA, T. Met. Trans. A, 17A, 1505, 1986a.
- [20] WU, S.K; LIN, H.C; CHOU, T.S. Acta metal. Mater., 38, 1990.

Chapitre II

Méthode de Calcul

Si l'on considérait une théorie comme parfaite et si l'on cessait de la vérifier par l'expérience scientifique, elle deviendrait une doctrine.

Claude BERNARD

... toute théorie, y compris scientifique, ne peut épuiser le réel, et enfermer son objet dans ses paradigmes.

Le paradigme perdu (1973), Edgar MORIN

II-1 Introduction

L'étude à l'échelle quantique des propriétés physico-chimiques d'un cristal périodique est l'un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. A présent, beaucoup de systèmes théoriques ont été proposés pour interpréter les mesures expérimentales, prédire de nouveaux effets et modéliser de nouveaux matériaux à partir des calculs du premier principe dit aussi *ab initio*. Le calcul est dit *ab initio* car il débute des équations de mouvement de base (équations de *Schrödinger* ou de *Dirac*) sans utiliser aucun paramètre empirique.

II-2 Systèmes à plusieurs corps

Du point de vue microscopique un solide peut être vu comme un ensemble de particules lourdes chargées positivement à savoir les noyaux (n) et de particules légères chargées négativement qui sont les électrons (e). Les noyaux et les électrons sont traités comme des charges interagissant électromagnétiquement. Et l'hamiltonien non relativiste exact à plusieurs corps pour ce système est :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.1})$$

M_i est la masse des noyaux aux positions R_i , m_i est la masse des électrons aux positions r_i . Le premier et le second terme correspondent aux énergies cinétiques des noyaux et des électrons respectivement, le troisième, le quatrième et le cinquième correspondent, quant à eux, aux interactions coulombiennes entre, premièrement, les électrons et les noyaux, deuxièmement, entre les électrons eux-mêmes et troisièmement entre les noyaux.

Pour connaître l'état de ce système, l'équation de Schrödinger suivante doit être résolue :

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

Malheureusement, dû à son haut degré de complexité, il est impossible de résoudre cette équation sans introduire certaines approximations.

II-3 Approximation de Born-Oppenheimer

Du fait que la masse des noyaux est plus grande ($M_N 1830 \text{ fois} > m_e$) que celle des électrons, cela rend leur mouvement plus lent que celui des électrons, alors, on peut supposer que les noyaux sont figés et les électrons sont instantanément en équilibre entre eux par rapport aux noyaux. Ainsi

les mouvements des électrons et des noyaux sont découplés. En conséquence, l'énergie cinétique des noyaux vaut zéro, donc le premier terme disparaît et le dernier devient une constante dans l'équation (II.1). L'hamiltonien se réduit alors au terme de l'énergie cinétique des électrons, le potentiel dû à l'interaction électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés. Ceci est formellement écrit comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.3})$$

II-4 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le reste de ce problème demeure encore plus complexe à résoudre pour de larges systèmes. Pour tenir compte des matériaux réalistes, relevant de la physique de l'état solide, d'autres approximations ont été faites. Historiquement, la plus importante méthode d'approximation est celle d'*Hartree-Fock* (*HF*). Elle donne une meilleure solution qui satisfait la contrainte (problématique), qui peut être écrite sous forme de déterminant de Slater et qui peut ainsi être étendue à la solution exacte. La méthode *HF* est, cependant, très complexe à résoudre numériquement pour les solides. Dans notre étude, la méthode *HF* n'a pas été utilisée. Par contre une autre percée des calculs physiques a été abordée avec le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory, DFT*) par *Hohenberg et Kohn* [1] et *Kohn et Sham* [2] au milieu des années soixante (1964 et 1965).

II-4-1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, *Hohenberg* et *Kohn* énoncèrent deux théorèmes dans lesquels la *DFT* a été construite :

Le premier théorème montre qu'il y a une et une seule correspondance entre la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ pour un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) et le potentiel extérieur V_{ext} [1] ; une conséquence immédiate ressort et est que la valeur probable de l'état fondamental de n'importe quelle observable physique $\hat{O}$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{II.4})$$

Le second théorème annonce que pour une observable $\hat{O}$ donnée et l'hamiltonien $\hat{H}$, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$ est de la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.5})$$

Où la fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

$E_{V_{ext}}[\rho]$ (énergie totale de l'état fondamental) atteint sa valeur minimale pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} .

Dans ce qui suit nous allons clarifier, sans démontrer, la signification de ce que nous avons avancé. La correspondance univoque entre la densité de l'état fondamental et le potentiel extérieur a quelques implications importantes. Il est évident que, étant donné le potentiel extérieur du système, il est possible de trouver l'unique densité de l'état fondamental pour ce système. La résolution de l'équation de Schrödinger nous donne la fonction d'onde de l'état fondamental pour laquelle la densité de cet état fondamental peut être calculée. Intuitivement, la densité de l'état fondamental semble contenir peu d'informations que la fonction d'onde de l'état fondamental. Si c'était vrai, la réciproque, c'est-à-dire à partir de la densité de l'état fondamental vers le potentiel extérieur, ne tient pas raison. Le premier théorème de *Hohenberg et Kohn* formule, cependant, que ceci correspond assez bien.

Comme conséquence du deuxième théorème, et plus précisément du fait que la densité de l'état fondamental minimise $E_{V_{ext}}[\rho]$, la méthode variationnelle de *Rayleigh–Ritz* peut être utilisée pour obtenir la densité de l'état fondamental. Il est important de noter que $E_{V_{ext}}[\rho]$, déterminée pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} , est égale à l'énergie de l'état fondamental. Seule cette valeur de $E_{V_{ext}}[\rho]$ a une signification physique.

Finalement, dans le second théorème, la fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn* $F_{HK}[\rho]$ ne contient aucune information concernant les noyaux et leurs positions. Par conséquent, la fonctionnelle est la même pour tous les systèmes à plusieurs électrons. Malheureusement $F_{HK}[\rho]$ n'est pas connue et, à ce niveau, la DFT reste formellement une théorie exacte inutilisable. Le second terme de l'équation (II.2) est trivial.

II-4-2 Les équations de Kohn et Sham

Une étape importante vers l'application de la DFT a été réalisée par Kohn et Sham lorsqu'ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ comme suit :

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + \underbrace{(V_x[\rho] + V_c[\rho])}_{V_{xc}[\rho]} \quad (\text{II.6})$$

Où $T_0[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour les électrons sans interaction et $V_H[\rho]$ est la contribution d'Hartree, qui décrit l'interaction avec le champ obtenu en moyennant sur les positions des autres électrons. Bien qu'aucun site de l'interaction électron-électron n'est tenu en compte, $V_H[\rho]$ est déjà une bonne approximation pour l'interaction électronique. Supposons que nous connaissons la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$, nous pouvons maintenant écrire :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.7})$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissant entre elles, soumises à deux potentiels extérieurs $V_{xc}[\rho]$ et $V_{ext}[\rho]$, avec l'hamiltonien de Kohn et Sham correspondant.

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} = -\hbar^2 / 2m_e \nabla_i^2 + e^2 / 4\pi\epsilon_0 \int \rho(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'| d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.8})$$

Avec l'opérateur de l'échange-corrélation donné par la fonctionnelle dérivative :

$$\hat{V}_{xc} = \partial V_{xc}[\rho] / \partial \rho \quad (\text{II.9})$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit :

La densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ pour un système à N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

Où les fonctions d'onde d'une seule particule $\Psi_i(\vec{r})$ sont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham

$$\hat{H}_{KS} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.11})$$

Pour obtenir la densité de l'état fondamental pour n'importe quel système à plusieurs corps, l'équation de Schrödinger pour une seule particule doit être résolue. L'unique contribution non connue pour ce problème est la fonctionnelle d'échange-corrélation. Quelques approximations de cette fonctionnelle seront traitées dans la section suivante.

Deux remarques additionnelles à mentionner : la première est que les fonctions d'onde $\Psi_i(\vec{r})$, aussi bien que les énergies ϵ_i , d'une seule particule sont des fonctions d'onde et des

énergies non électroniques. Seule la densité totale de l'état fondamental calculée à partir des ces quasi-particules égale la vraie densité de l'état fondamental. Quant à la seconde, l'hamiltonien de *Kohn* et *Sham* dépend de la densité électronique à travers les termes d'Hartree et celui de l'échange-corrélation, pendant que cette densité dépend, à son tour, des Ψ_i qui sont à calculer. Cela veut dire que nous avons affaire au problème de l'autocohérence (self-consistence) : les solutions déterminent l'équation originelle. Une procédure itérative est donc nécessaire pour résoudre ce problème. Dans la première itération, une estimation approximative sera injectée pour la densité de départ. La dernière, quant à elle, permet la construction de l'hamiltonien initial de *Kohn* et *Sham*. De la résolution de cette équation découle un ensemble de fonctions Ψ_i et une nouvelle densité électronique avec laquelle un nouveau H_{KS} peut être déterminé et ainsi de suite. La nouvelle densité diffère forcément de la précédente. Vers la fin, les densités convergent, aussi bien que les hamiltoniens, et une solution compatible avec l'hamiltonien serait atteinte. L'équation de Kohn et Sham se révèle comme un outil très pratique pour résoudre des problèmes à plusieurs corps. Tout ceci est schématisé dans la Fig. II.1.

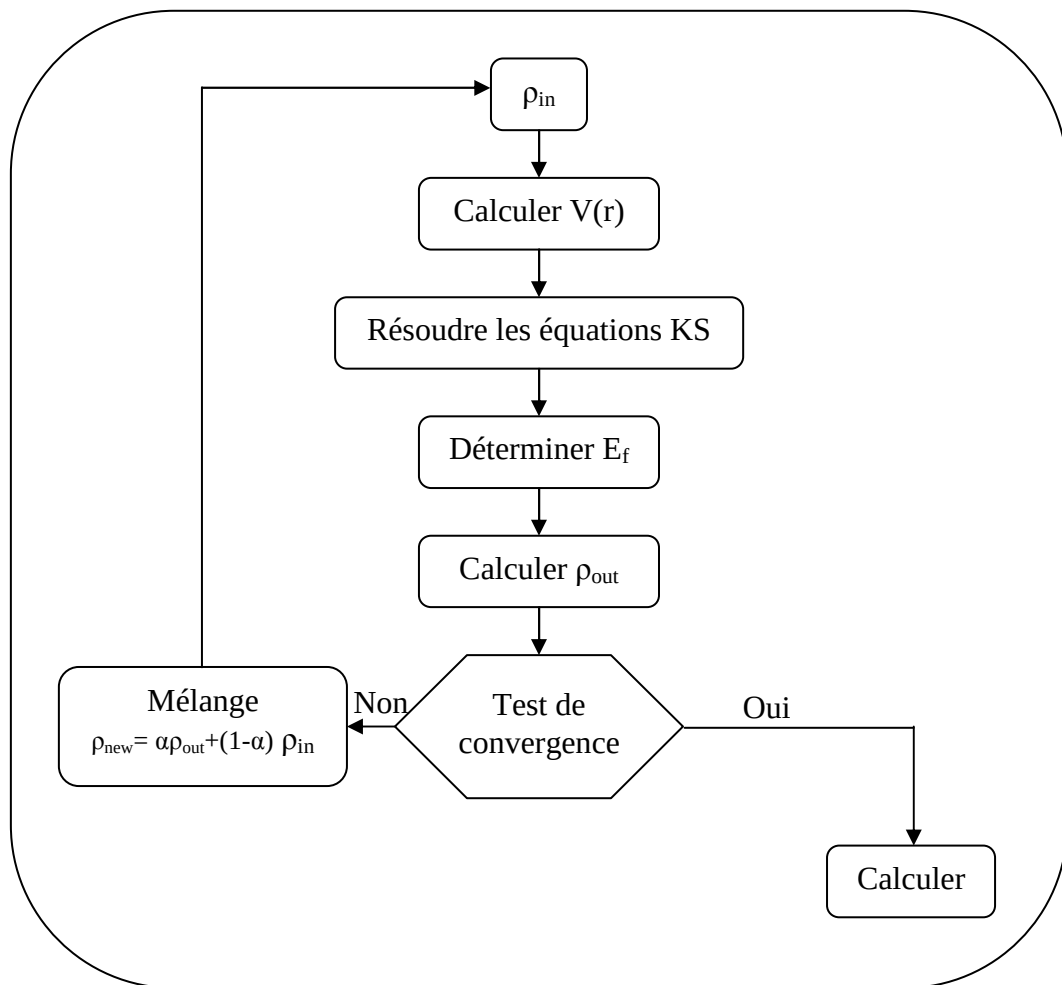


Figure II.1 : Cycle d'autocohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-4-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme il a été mentionné dans la section précédente, l'équation de *Kohn et Sham* peut être résolue si la fonctionnelle d'échange-corrélation est connue. Etant donné le fait qu'aucune expression exacte n'est connue, l'introduction de certaines approximations serait nécessaire.

L'humble approximation pour la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (*LDA, Local Density Approximation*) [3,4]. L'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, c'est-à-dire un système avec une densité électronique constante, est connue numériquement à partir des calculs *Monte Carlo* [4]. Dans la *LDA*, cette énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons est utilisée aussi pour des situations non homogènes. En d'autres termes, en chaque point de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène peut être obtenue en utilisant la même densité du gaz d'électrons homogène approximées localement en ce point.

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Bien qu'elle soit simple, la *LDA* fournit de bons résultats pour beaucoup de systèmes réels avec une densité électronique variant lentement. Mais pour des systèmes fortement inhomogènes, tels que des atomes, des molécules ou des réactions en surface, la *LDA* ne concorde pas avec certains résultats comme la surestimation des énergies de liaison et de cohésion qui sont plus larges comparativement aux résultats expérimentaux. Cette surestimation mène à de petites valeurs, pour les paramètres de maille et la largeur de bande, par rapport à celles trouvées expérimentalement. Il a été trouvé aussi que le fer est de structure *fcc* au lieu de *bcc*.

Une amélioration de la *LDA* est l'approximation du gradient généralisé (*GGA : Generalised Gradient Approximation en anglais*) [5-7]. Dans cette approximation, le gradient de la densité est incorporé dans l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

Plusieurs représentations de la fonctionnelle d'échange-corrélation existent dans la *GGA*, elles diffèrent uniquement dans la détermination des coefficients du gradient de la densité. Cette fonctionnelle est souvent scindée en deux termes ; le premier est celui de l'échange V_x^{GGA} , le deuxième est celui de la corrélation V_c^{GGA} , qui sont développés séparément. Des considérations théoriques concernant le comportement exact connu, mais les fonctionnelles non connues, jouent un rôle dans le développement, mais parfois des paramètres empiriques sont utilisés.

De nombreuses défaillances ont été perçues dans la *DFT* telles que les forces de *Van Der Waals*, qui ne sont pas décrites d'une manière explicite. Le potentiel de Kohn et Sham diminue exponentiellement au lieu qu'il soit proportionnel à $1/r$, le gap est sous-estimé de 50% dans les semiconducteurs, et par la *LDA* et par la *GGA*. Les énergies de cohésion sont surestimées dans la *LDA* et sous-estimées dans la *GGA*, les matériaux fortement corrélés (tels que *NiO*) sont prédits comme étant des métaux et non pas comme des isolants antiferromagnétiques.

Une étape importante pour la résolution des équations de *Kohn et Sham* est d'étendre les fonctions d'onde d'une seule particule dans une base appropriée.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \Psi_m(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

$$\Psi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (\text{II.15})$$

En principe cette base est infinie ($P = \infty$). Mais en pratique elle doit, bien sûr, être finie. Notons cependant que l'usage de bases limitées ne décrit pas les fonctions d'onde Ψ_m d'une manière exacte voire impossible. Il est donc important de chercher une base convenable pour laquelle de bonnes approximations de ces fonctions d'onde peuvent être construites. L'une des bases incontournables pour décrire les Ψ_m est la base d'ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*).

II-5 La méthode APW

Cette méthode est proposée par Slater en 1937 [8], elle n'est pas pratique de nos jours, mais il est important d'en parler car elle fait l'objet d'une introduction à d'autres bases qui seront discutées ci-dessous.

L'une des puissances de l'utilisation de la base d'ondes planes, selon le théorème de *Bloch*, est que les fonctions propres de l'hamiltonien périodique peuvent être étendues dans cette base. En outre, nous pouvons écrire les Ψ_m avec les nombres quantiques du théorème de *Bloch* $\Psi_m = \Psi_k^n$. Cependant, beaucoup de fonctions d'onde à base d'ondes planes sont nécessaires pour décrire le comportement oscillatoire rapide des fonctions propres au voisinage des noyaux, ce qui prend un énorme temps de calcul, et donc cette méthode semble inefficace dans la pratique. C'est pour cette raison qu'une autre approche est nécessaire dans la région autour du noyau atomique.

La méthode *APW* est basée sur le fait que la forte variation du potentiel sphérique et ainsi des fonctions d'onde, au voisinage du noyau atomique, est très similaire à celle d'un atome isolé. Dans la région entre les atomes, le potentiel est quasiment constant, où les fonctions d'onde sont parfaitement décrites par les ondes planes qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En se basant sur cette observation, l'espace est divisé en deux régions où différentes bases sont utilisées. Centrées autour du noyau atomique α , des sphères muffin-tin (*MT*) de rayons $R_{MT,\alpha}$ sont construites, la région entre ces sphères est appelée la région interstitielle (*RI*) (voir Fig. II.2). On peut maintenant définir la base de fonctions *APW* comme suit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in RI \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(r_i, E) Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (II.16)$$

Où $\vec{k}$ est un vecteur dans la première zone de Brillouin, $\vec{K}$ est le vecteur du réseau réciproque et V le volume de la maille élémentaire. Les $Y_m^l(r_i)$ sont les harmoniques sphériques avec $\{l, m\}$ les moments angulaires et $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$ où $\vec{r}_{\alpha}$ est la position atomique dans la maille élémentaire de l'atome α . $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont les coefficients de développement et $u_l^{\alpha}(r_i, E)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique cristallin moyen, à l'énergie E donnée.

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r u_l^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (II.17)$$

La continuité imposée de $u_l^{\alpha}(r, E)$ et l'onde plane correspondante dans les sphères muffin-tin détermine les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$.

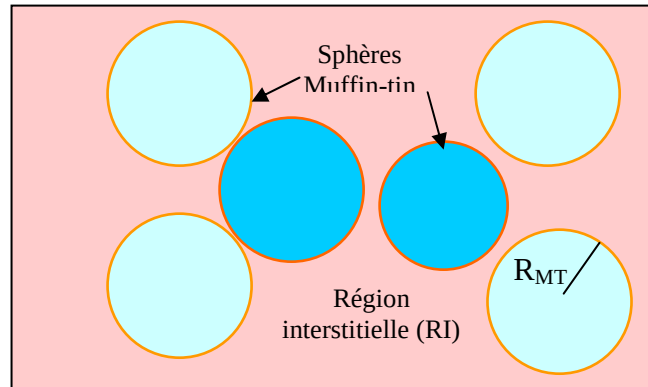


Figure II.2 : Représentation du solide dans la méthode APW

Malheureusement, la méthode *APW* a un important inconvénient : la dépendance de l'énergie des $u_l^\alpha(r, E)$. Pour décrire proprement les fonctions propres Ψ_m de l'équation de *Kohn* et *Sham*, la valeur propre ε_m correspondante doit être utilisée pour E . Comme ε_m n'est pas encore connue, la supposition doit être faite pour la valeur E . Pour cette valeur, la base *APW* peut être construite et l'équation de *Kohn* et *Sham* peut être résolue. La valeur supposée de E devrait être une racine de cette équation. Sinon, la nouvelle valeur de E sera réinjectée jusqu'à ce qu'elle soit une valeur propre de cette équation. Cette procédure doit être répétée pour chaque valeur propre, ce qui consomme un temps de calcul assez grand.

La solution générale de ce problème consiste en une sorte de renforcement de la base dans les sphères muffin-tin afin de supprimer la dépendance de l'énergie.

II-6 La méthode LAPW

Dans la méthode *APW*, il faudrait construire les fonctions $u_l^\alpha(r, E)$ par l'utilisation des valeurs propres inconnues ε_m des états propres recherchés Ψ_k^n pour E . Ces fonctions de base manquent de liberté variationnelle pour traiter avec mêmes de petites variations de la bande d'énergie ε_k^n de la valeur d'essai pour E .

Une solution pour ce problème consiste en la construction des énergies indépendantes de *APW* dans une certaine région d'énergie, comme cela se fait dans la *LAPW* [9-11], où les points linéarisés, dans l'équation séculaire résultante, seront linéaires en E . Une fonction de base *LAPW* a la même forme qu'une fonction de base *APW*, mais la partie de la fonction de base dans la région muffin-tin, c'est-à-dire l'augmentation, serait adaptée :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in RI \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_0)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

L'augmentation *APW* serait remplacée par une combinaison linéaire de la fonction originelle u_l^α et sa dérivée d'énergie $\dot{u}_l^\alpha \equiv \frac{\partial u_l^\alpha(r_i, E)}{\partial E}$ évaluée à l'énergie de linéarisation fixée E_0 . On peut interpréter le nouveau terme entre crochets comme un développement de *Taylor* de premier ordre autour de l'énergie fixée E_0 :

$$u_l^\alpha(r_i, E) = u_l^\alpha(r_i, E_0) + (E - E_0) \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_0) + O(E - E_0)^2 \quad (\text{II.19})$$

Si l'énergie E_0 diffère légèrement de la vraie bande d'énergie E , une telle combinaison linéaire reproduira la fonction radiale APW à cette bande d'énergie. Cela produit une base qui est assez inflexible pour représenter tous les états propres dans la région autour de E_0 .

Les coefficients restants $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ peuvent être déterminés en imposant la continuité de $LAPW$ dans les sphères muffin-tin, et dans la valeur et dans la dérivée. On ne peut pas fixer les coefficients par le développement de Taylor parce que ceci introduirait la dépendance de l'énergie.

A ce stade, E_0 est encore la même pour toutes les valeurs de l . Nous pouvons avancer d'un pas en choisissant une valeur différente E_0 , appelée E_l^α , pour chaque valeur l de l'atome α . Dans ce cas, E_l^α est normalement choisie au centre de la bande correspondante avec les indices l correspondants. Ceci donne la définition finale pour une $LAPW$:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in RI \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_0)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (II.20)$$

Si les paramètres d'énergie E_l^α sont minutieusement choisis pour chaque valeur du moment angulaire, une simple diagonalisation produira un ensemble entier de bandes d'énergie exactes pour les k points correspondants. C'est l'amélioration majeure comparativement à la méthode APW , où la diagonalisation est nécessaire pour chaque bande d'énergie.

La base $LAPW$ définie dans la formule (1.20) est néanmoins peu pratique pour son usage, parce que la base aussi bien que les fonctions sont infiniment larges que deux paramètres additionnels seront à introduire pour limiter ces largeurs. Le premier paramètre est $l_{\max}$ qui contrôle l'augmentation de $LAPW$ qui consiste en une somme infinie sur les moments angulaires l . Cette sommation sera tronquée à $l_{\max}$. Le second est $K_{\max}$, l'onde plane du cutoff, qui détermine la taille de cette base. Seules les fonctions de base, avec $\vec{K}$ satisfaisant la condition $|\vec{K}| \leq K_{\max}$, sont incluses dans cette base. Par conséquent, $l_{\max}$ et $K_{\max}$ contrôlent la précision des calculs (état complet et qualité). De bons choix de ces paramètres sont donc très importants.

En outre, $l_{\max}$ et $K_{\max}$ ne sont complètement pas indépendants ; en raison des conditions aux limites imposées. $l_{\max}$ et $K_{\max}$ doivent être ajustés de telle façon que les troncations s'assortissent encore aux frontières. Cela peut être fait en notant que pour un $l_{\max}$ donné, $Y_m^{l_{\max}}$ a, tout au plus, $2l_{\max}$ nœuds, le long du cercle étendu autour des sphères muffin-tin, c'est-à-dire, sur le cercle

avec un contour égal à $2\pi R^{MT}$. Ce qui correspond à $\frac{l_{\max}}{(\pi R^{MT})}$ nœuds par unité de longueur. De l'autre côté $K_{\max}$ décrit l'onde plane avec $\frac{K_{\max}}{\pi}$ nœuds par unité de longueur. En comparant les deux termes supposés, on aura $R^{MT} K_{\max} = l_{\max}$. Une bonne valeur pour $l_{\max}$ peut être choisie si $K_{\max}$ est connu. En pratique, $l_{\max}$ est fixé à la valeur de 10 et une bonne base convergente est obtenue pour $R^{MT} K_{\max} \approx 7-9$ pour la plupart des systèmes.

II-6-1 Etats de semi-core

Dans la méthode *LAPW*, il y a uniquement une seule énergie de linéarisation ε_0 pour chaque nombre quantique l . Cela mène à un problème dans des systèmes avec des états ayant le même nombre quantique l , mais de nombres quantiques n différents et donc également des énergies différentes. Le problème apparaît essentiellement pour des systèmes avec ces prétendus états de semi-core, qui ne sont pas étendus dans la région de valence, mais pas aussi faible en énergie comme les états de cœur, les états de semi-core sont traités par l'introduction des orbitales locales dans la méthode *LAPW*. Les orbitales locales ne dépendent pas des $\vec{k}$ et $\vec{K}$, mais appartiennent uniquement à un seul atome et ont un caractère spécifique l . Elles sont appelées locales car elles sont restreintes aux sphères muffin-tin et valent zéro dans la région interstitielle.

$$\phi^{LO} = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in RI \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r_i, E_0) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l^{\alpha}(r_i, E_0) + C_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r_i, E_1)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (II.21)$$

A l'intérieur des sphères muffin-tin, les orbitales locales comportent une fonction radiale additionnelle évaluée à la nouvelle énergie de linéarisation E_2 . Deux des coefficients sont déterminés par les conditions dont la valeur et la première dérivée des orbitales locales convergent vers zéro aux limites des sphères. La troisième peut être établie pour un quelconque nombre fixé, par exemple l'unité (la modification est utilisée pour des réseaux avec inversion de symétrie). La base résultante *LAPW+LO* peut être utilisée pour décrire convenablement la région de valence et les états de semi-core déjà entièrement localisés.

II-7 La méthode APW+lo

Une méthode alternative pour linéariser la méthode *APW* est la méthode des *APW+lo* [12, 13]. Dans celle-ci, le problème des valeurs propres est aussi linéarisé en choisissant l'énergie de linéarisation fixée ε_0 . Cependant, le gain nécessaire en flexibilité n'est pas obtenu par l'ajout d'un

terme additionnel aux fonctions de base originales *APW*, mais par un ensemble complémentaire des orbitales locales.

$$\phi^{lo_0} = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in RI \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r_i, E_0)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (II.22)$$

Chaque orbitale locale est égale à la valeur zéro à la limite sphérique et n'ayant aucune restriction sur les dérivées aux limites muffin-tin. Ainsi, le terme de surface pour l'énergie cinétique doit être pris en compte. La base *APW+lo* complète consiste donc en deux types différents de fonctions de base, les *APWs* à l'énergie de linéarisation fixée ε_0 et les *lo*, elle est alors définie comme suit :

$$\phi_i = \begin{cases} \phi_i^{APW} & i \leq N_{APW} \\ \phi_i^{lo_1} & i > N_{APW} \end{cases} \quad (II.23)$$

Ici, N_{APW} est un nombre entier quelconque, qui dépend de la taille de la base totale et le nombre des orbitales locales incluses. L'avantage de cette alternative de linéarisation, comparativement à la méthode *LAPW*, est que la forme optimale des fonctions de base à l'intérieur des sphères muffin-tin est conservée, ce qui mène à une meilleure description des états propres et donc à une petite taille de la base pour atteindre une telle précision.

II-7-1 Les états de semi-core

Juste comme dans la méthode *LAPW*, il y a uniquement une seule énergie de linéarisation ε_0 par nombre quantique l , qui conduit au problème dans la description des états de semi-core. Dans la méthode *APW+lo*, ces états de semi-core sont traités par l'ensemble des orbitales locales.

$$\phi^{lo_1} = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in RI \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r_i, E_0) + C_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r_i, E_1)] Y_m^l(\hat{r}_i) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (II.24)$$

Là encore l'orbitale locale est introduite avec la seconde énergie de linéarisation, qui peut être choisie pour s'étaler dans la région de semi-core, donc les états propres, avec le même nombre quantique l mais de différents principaux nombres quantiques n peuvent être traités correctement.

Ces orbitales locales sont aussi égales à la valeur zéro à la limite sphérique sans aucune restriction sur la première dérivée.

II-8 Augmentation mixée

Il a été démontré par *Madsen et al.* [14] que la méthode *APW+lo* converge usuellement beaucoup plus rapide que la méthode *LAPW*. Cela veut dire qu'une telle précision dans, par exemple, l'énergie totale est déjà atteinte dans *APW+lo* avec une petite base comparativement à celle obtenue par la méthode *LAPW*. Normalement, les *lo* additionnelles sont uniquement nécessaires pour le développement suivant les nombres quantiques physiques l (i.e. les nombres quantiques l contenus dans la configuration électronique de l'élément correspondant) alors que les plus grands nombres quantiques l sont suffisamment traités par la simple méthode *APW*. Cependant, pour des cas semblables, ces plus grands nombres quantiques l nécessitent des *lo* supplémentaires dans la base complémentaire qui réduit le gain dans la taille de la base. D'autres part, les fonctions radiales des l caractères, sans signification physique, n'ont aucun avantage particulier de l'exacte forme des u_l . En conséquence, l'augmentation mixée a été proposée là où les nombres quantiques l , physiquement importants, sont traités par *APW+lo* et les plus grands nombres quantiques l sont augmentés en utilisant *LAPW*.

II-9 La méthode FP-(L)APW+lo

La précision de la méthode *(L)APW+lo* peut, davantage, être améliorée en utilisant le full potential (*FP*) (potentiel total), i.e. le potentiel muffin-tin est remplacé par un potentiel non constant dans la région interstitielle et une partie non sphérique à l'intérieur des sphères muffin-tin.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot r} & \vec{r} \in RI \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Ces corrections sont également appelées des corrections non-muffin-tin. Le choix des fonctions de base dans la région interstitielle n'est pas effectué par ces susdites corrections, mais les fonctions radiales u_l définies dans l'équation (1.17) ne sont plus les solutions exactes à l'intérieur des sphères muffin-tin. En principe, les fonctions u_l seraient évaluées en utilisant le vrai potentiel cristallin de la région muffin-tin, qui n'est, toutefois, prévu pour améliorer grandement les résultats, ainsi les corrections non-muffin-tin représentent seulement un modeste changement du potentiel muffin-tin. En plus, les fonctions de base dans les méthodes *APW* linéarisées devraient être suffisamment flexibles pour décrire les états propres altérés par les corrections non-muffin-tin aussi bien que ceux dans le potentiel muffin-tin.

II-10 Intégration sur la zone de Brillouin

Pour déterminer la densité électronique, une sommation sur tous les états occupés doit être effectuée. Pour un solide cela veut dire qu'une intégration sur la zone de *Brillouin* (*BZ*) ou sa partie irréductible, quand la symétrie est comptabilisée, doit être faite numériquement, une intégration est résolue en transformant une intégrale en une somme sur un nombre fini de k points.

$$\int_{BZ} \frac{1}{V_{BZ}} dk \rightarrow \sum_k w_k \quad (\text{II.26})$$

Les deux méthodes prédominantes utilisées pour choisir les k points dans la zone de Brillouin sont la méthode tétraédrique et la méthode des points spéciaux.

II-11 Le calcul en supercellule

Une conséquence de l'utilisation des conditions aux limites périodiques est que la maille élémentaire (cellule unitaire) est répétée infiniment dans chacune des trois directions spatiales x , y et z . Cela simplifie les calculs pour tout solide, puisque on s'intéresse uniquement à la composition de la maille élémentaire et l'utilisation de la symétrie totale du système.

En allant du volume en surface, cela conduit à une cassure de symétrie. Les calculs de surface peuvent être établis en introduisant une région vide dans la maille élémentaire. Il y a deux manières de faire ceci. Premièrement, si la région vide est introduite dans chaque direction de l'espace, on termine par un cluster, qui devrait ainsi représenter le solide avec une telle surface. Cependant, dans cette approche les propriétés de la surface dépendent beaucoup de la taille du cluster. Pour pouvoir donner une bonne description, d'énormes clusters de surface de plusieurs atomes dans la maille élémentaire doivent être utilisés, ce qui induit un temps de calcul très coûteux.

La deuxième description de surface est donnée par l'approche supercellule. Dans celle-ci, la région vide est introduite juste dans une seule direction, par exemple z . Ceci divise la maille élémentaire en régions où il y a le solide et d'autres régions vides. Les conditions aux limites périodiques assurent que le solide est infini dans les directions x et y , mais aussi, qu'il est répété infiniment dans la direction z . Pour éviter les effets fallacieux dus à l'interaction entre les solides consécutifs, on doit s'assurer que la région vide entre ceux-ci est suffisamment grande. Comme on le constate dans la Fig. II.3. Le solide a deux faces. Celui-ci doit être assez épais, donc cette interaction surface-surface sera négligeable pour des quantités intéressantes. Idéalement, le solide devrait être très épais. Les épaisseurs de la région vide et celle du solide seront à tester pour assurer une meilleure description des propriétés de surfaces.

Les atomes ou les molécules sont usuellement adsorbés sur les surfaces simultanément. Cela assure que la moindre inversion de symétrie sera conservée, si possible. La présence de l'inversion de symétrie réduit l'effort de calcul par un facteur de quatre, ainsi, les calculs améliorés seront dans l'espace réel (et non dans l'imaginaire). L'adsorption des atomes ou molécules sur juste un côté du solide peut aussi engendrer un énorme moment dipolaire. La correction à cela est simple [15], mais elle n'est pas implémentée dans le code Wien.

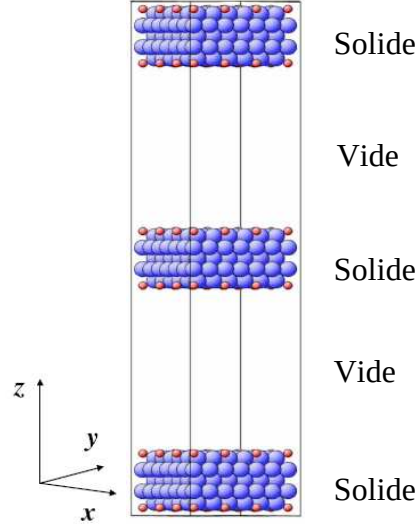


Figure II.3 : Représentation schématique de la supercellule

II-12 Les forces dans la méthode LAPW

La détermination des forces agissant sur les atomes, c'est-à-dire le changement dans l'énergie dû aux déplacements des atomes, offre une bonne possibilité pour déterminer la géométrie de l'état fondamental. En supposant que le potentiel externe dépend paramétriquement des positions des noyaux $v(\vec{r}_i, \{\vec{R}_i\})$, il suit de l'équation (I.7) que le gradient de l'énergie de l'état fondamental est donné par :

$$\frac{\partial E_v}{\partial R_i} = - \int \frac{\partial v(r_i, \{R_i\})}{\partial R_j} \rho(r_i, \{R_i\}) dr - \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} \frac{\partial \rho(r_i, \{R_i\})}{\partial R_i} dr \quad (\text{II.27})$$

Le premier terme est la force de *Hellmann-Feynman*, qui décrit l'interaction électrostatique pure de la densité de charge électronique $\rho(r_i, \{R_i\})$ et le potentiel des ions $v(\vec{r}_i, \{\vec{R}_i\})$. Le deuxième terme est dû à la base incomplète donnant lieu à des imprécisions dans la densité électronique calculée. Ce terme devrait disparaître si le problème variationnel était résolu exactement. De ce fait, les fonctions de base dans la méthode *LAPW* sont discontinues dans leurs secondes dérivées, ce qui

conduit à une discontinuité dépendante des positions dans l'énergie cinétique qui nécessite une correction supplémentaire pour les forces de *Hellmann-Feynman* [16]. Le calcul des forces est possible dans *Wien2k*. Ceci est très important pour la détermination des relaxations en surfaces.

II-13 Le code Wien2k

Tous les calculs *DFT* présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant le code *Wien2k*. Il est basé sur la méthode $(L)APW+lo$, et a été développé pour être utilisé essentiellement dans la physique de l'état solide. Depuis, les calculs sont uniquement possibles en utilisant les conditions aux limites périodiques.

Le code *Wien2k* est composé de deux parties, l'initialisation et le cycle autocohérent. Chaque partie est de nouveau composée de plusieurs programmes indépendants, qui sont reliés par le shell-script. Ajoutant à cela, beaucoup d'outils analytiques sont implémentés pour calculer par exemple les structures de bande, les densités d'état, les densités de charge, etc.

Depuis lors, la méthode *FP-LAPW+lo* est considérée comme l'une des méthodes les plus précises dans la *DFT*, les résultats obtenus par cette méthode sont souvent considérés de référence. Cependant le prix de cette haute précision est comparable au coût de calcul trop élevé. Pour l'ensemble des systèmes, le code *Wien2k* est plutôt bien performant, mais pour les calculs de surfaces, en utilisant le calcul en supercellule, il devient dévorant en terme de temps. L'organigramme du paquetage *Wien2k* est donné dans l'annexe C.

II-14 Références Bibliographiques du chapitre II

- [1] HOHENBERG, P; KOHN, W. Phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [2] KOHN, W; SHAM, L. Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [3] VON BARTH, U; HEIDIN, L. J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 1629, 1972.
- [4] CEPERLEY, D. M; ALDER, B. J. Phys. Rev. Lett. 45, 566, 1980.
- [5] PERDEW, J.P; WANG, Y. Phys. Rev. B 33 8800, 1986.
- [6] PERDEW, J.P; WANG, Y. Phys. Rev. B 45 13244, 1992.
- [7] PERDEW, J.P; BURKE, K; ERNZERHOF, M. Phys. Rev. Lett. 77 3865, 1996.
- [8] SLATER, J. C. Phys. Rev. 51 846, 1937.
- [9] ANDERSON, O. K. Phys. Rev. B 12 3060, 1975.
- [10] SINGH, D. J. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [11] KOELLING, D.D; ARBMAN, G. O. J.Phys. F: Met. Phys. 5 2041, 1975.
- [12] SJÄOSTEDT, E; NORDSTRÄOM, L; SINGH, D. J. Solid State Commun. 114 15, 2000.
- [13] SCHWARZ, K; BLAHA, P; MADSEN, G. K. H. Comp.Phys. Commun. 147 71, 2002.
- [14] MADSEN, G. K. H; BLAHA, P; SCHWARZ, K. et *al.* Phys. Rev.B 64 195134, 2001.
- [15] NEUGEBAUER, J; SCHEFFLER, M. Phys. Rev. B 46, 16067, 1992.
- [16] YU,R; SINGH, D; KRAKAUER, H. Phys. Rev. B. 43, 6411 1991.

Chapitre III

Résultats et Discussions

*Il faut avoir la vue bien nette pour
voir tous les principes, et ensuite l'esprit juste
pour ne pas raisonner faussement sur des
principes connus.*

Pensées, Blaise PASCAL

III Résultats et discussion

III-1 Détails de calcul

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode *FP-LAPW*, que nous avons choisis et fixés pour nos calculs. Pour l'énergie d'échange-corrélation nous avons opté pour la paramétrisation de *Perdew et al* de l'approximation de la densité locale (*LDA-GGA*) (1996) [1], les fonctions d'onde électroniques sont représentées dans la base des ondes planes avec une énergie de coupure (cutoff) de 8 Ry. Dans la zone de Brillouin, nous avons pris 400 points pour les optimisations des volumes et des rapports b/a et c/a ; 800 points pour les calculs self-consistent (*SCF*), c'est-à-dire, les calculs des énergies totales. Le rayon muffin-tin dans la région sphérique est de 2.0 u.a. pour tous les atomes des éléments du tableau périodique utilisés dans notre étude.

III-2 Diagramme de phases binaire

La plupart des matériaux qui sont substantiellement utilisés dans l'industrie et dans la technologie se composent de plusieurs éléments du tableau périodique. L'aptitude et l'habilité d'adapter ces matériaux à nos besoins dépendent grandement de la connaissance et de la compréhension des relations entre leurs différentes propriétés, leurs structures et leurs compositions où plusieurs éléments sont associés ou combinés. Dans ce sens, les diagrammes de phases sont parmi les outils les plus importants pour concevoir et développer efficacement les matériaux. On peut dire qu'un diagramme de phases est une carte schématisant et montrant les phases qui sont stables dans la composition spatiale-température à pression constante. Ceci est une précieuse information pour prédire la microstructure finale d'un alliage après traitement.

La détermination expérimentale des diagrammes de phases est usuellement une tâche assez ardue voire très difficile. Les mesures sont souvent incommodées par les cinétiques lentes ou les températures extrêmes ainsi que d'autres conditions. D'un autre côté, en utilisant les lois de la physique, il est possible d'obtenir ces diagrammes de phases en utilisant uniquement la contribution des nombres atomiques et les masses des différents éléments qui sont mixés. Cette approche, pour calculer les propriétés des matériaux, est appelée *ab initio* ou du premier principe.

III-3 Energie de formation

L'énergie de formation est l'un des paramètres thermodynamiques importants pour l'établissement des diagrammes de phases, donc, en étudiant la stabilité relative des différentes structures, il est commode de calculer leurs énergies de formation. L'énergie de formation est responsable de la stabilité relative des phases aux basses températures où les contributions entropiques ne sont pas importantes. La phase à l'équilibre est déterminée par le dessin des lignes

tangentes moyennes entre les courbes des énergies libres, à l'état fondamental, des composés voisins.

L'énergie de formation d'un composé Ni_xTi_{1-x} est déterminée par l'équation :

$$E_{Formation}^{Ni_xTi_{1-x}} = E_{Totale}^{Ni_xTi_{1-x}} - xE_{Totale}^{Ni} - (1-x)E_{Totale}^{Ti} \quad (III.1)$$

Où $E_{Totale}^{Ni_xTi_{1-x}}$ est l'énergie totale à l'état fondamental de l'alliage Ni_xTi_{1-x} , E_{Totale}^{Ni} et E_{Totale}^{Ti} sont les énergies totales stables des éléments simples *fcc-Ni* et *hcp-Ti* respectivement, x et $(1-x)$ se réfèrent aux concentrations des éléments constitutants.

Comme nous l'avons soulevé dans le premier chapitre, le diagramme de phases des alliages *NiTi*, expérimentalement obtenu, présente une ambiguïté au niveau de la composition équiatomique 50/50 dont les phases aux basses températures ne sont pas définitivement identifiées. Pour cela nous avons étudié le diagramme de phases de ces alliages en différentes proportions suivant la valeur de la concentration x en *Ni* (Ni_xTi_{1-x}) ($0 \leq x \leq 1$).

Les structures auxquelles nous nous sommes intéressés sont la DO_3 , la $L1_2$ et la DO_{24} à 25% de *Ni*, la $B2$, la $B19$ et la $B19'$ à 50% de *Ni* et la DO_3 , la $L1_2$ et la DO_{24} à 75% de *Ni*. Nous avons d'abord procédé à l'optimisation de ces structures en calculant leurs volumes à l'état d'équilibre, puis nous avons déterminé les paramètres du réseau et les modules de compressibilité correspondant à ces volumes pour chaque structure. Nous avons, par la suite, prédit et tracé le diagramme de phases de l'alliage binaire *NiTi* par l'étude de la stabilité de ces phases, et cela en calculant leurs énergies de formation.

III-4 Propriétés structurales

Certaines des propriétés les plus importantes sont déduites de la dépendance de la fonction de l'énergie totale du volume de la maille primitive. Le volume d'équilibre V_0 (et ainsi les paramètres de mailles à l'équilibre) est déterminé par la minimisation de la fonction de l'énergie totale $E(V)$. Dans notre étude, nous avons déterminé et tracé l'énergie totale en fonction du volume pour chaque structure à $T = 0K$. L'ajustement des courbes obtenues à l'équation d'état de *Murnaghan* [2], nous a permis de déterminer le volume et les paramètres d'équilibre pour chaque structure ainsi que leurs modules de compressibilité.

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B_0' (B_0' - 1)} \right] * \left[B_0' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (III.2)$$

Où :

E_0 : Energie totale de l'état fondamental

B_0 : Module de compressibilité

B'_0 : Dérivée du module de compressibilité

Le module de compressibilité qui reflète l'inflexion des courbes de l'énergie ou des courbes P - V au volume d'équilibre V_0 est défini par la relation suivante :

$$B = -V_0 \left(\frac{dP}{dV} \right) = V_0 \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.3})$$

Nous allons détailler dans ce qui suit tous nos résultats obtenus concernant les propriétés structurales de toutes les susdites structures, et cela en fonction de la valeur de la concentration x en Ni. Nous précisons que les calculs effectués pour les différentes valeurs de x sont non magnétiques.

III-4-1 Pour $x=0$ (hcp-Ti)

Le titane métallique se présente sous plusieurs formes solides. La phase α est la phase stable à température et pression ambiantes, elle est de structure hexagonale compacte. La phase β de haute température est de structure cubique centrée, obtenue par la transition de la phase α à 1155 K [3]. La phase ω découverte pour la première fois en 1963 par Jamieson [4], apparaît lors de la transition de la phase α sous pression (2 à 17 GPa). Elle possède une structure hexagonale à trois atomes peu courante pour un élément pur. En raison de sa stabilité, la phase α est celle utilisée dans notre étude. Les paramètres structuraux obtenus, lors de l'optimisation de cette structure, sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés structurales de la structure hcp- Ti.

Structure	Groupe spatial	Paramètres de réseau	Module de compressibilité (GPa)
Ti-hcp Calculé	$P6_3 / mmc$	$a=2.95 \text{ \AA}$	112
		$c=4.68 \text{ \AA}$	
		$\gamma=120^\circ$	
Ti-hcp Expérimental [5]	$P6_3 / mmc$	$a=2.95 \text{ \AA}$ $c=4.68 \text{ \AA}$ $\gamma=120^\circ$	110

III-4-2 Pour $x=0.25$ (NiTi_3)

Les composés intermétalliques AB_3 cristallisent généralement dans les structures $L1_2$, DO_3 , DO_{19} , DO_{22} et DO_{24} . Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux structures DO_3 , $L1_2$ et DO_{24} pour le composé NiTi_3 (voir figures (a), (b) et (c). Annexe B). Ce sont des structures cubiques, de groupes spatiaux $Fm\bar{3}m$ et $Pm\bar{3}m$ et $P6_3/mmc$ et de nombres atomiques par maille élémentaire $Z=4$, 4 et 16 pour la DO_3 , la $L1_2$ et la DO_{24} respectivement.

Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume sont données dans la figure III.1. Notons que pour la DO_{24} , nous avons d'abord optimisé le rapport c/a avant de procéder à l'optimisation du volume. Les différents résultats tirés de celles-ci sont présentés dans le tableau III.2.

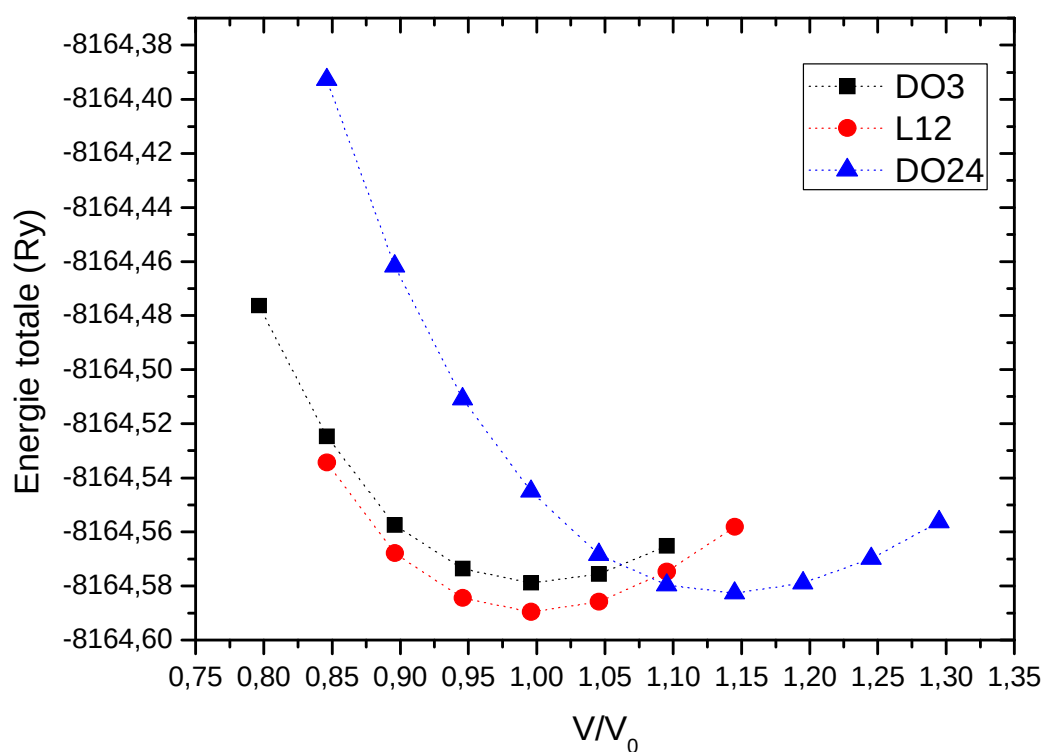


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des structures DO_3 , $L1_2$ et DO_{24} .

Tableau III.2 : Propriétés structurales des structures DO_3 , $L1_2$ et DO_{24} pour le composé $NiTi_3$.

Phase	Groupe spatial	Z	Paramètres de réseau	Volume V/at ($\text{\AA}^3$)	Positions Atomiques	Energie de formation KJ/Mol
DO_3	$Fm\bar{3}m$	4	$a=6.22 \text{ \AA}$	28.37	Ni1 : (0, 0, 0) Ti1 : $\pm (0.25, 0.25, 0.25)$ Ti2 : (0.5, 0.5, 0.5)	-4.92
$L1_2$	$Pm\bar{3}m$	4	$a=3.94 \text{ \AA}$	28.90	Ni : (0, 0, 0) Ti1 : (0.5, 0.5, 0) (0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)	-7.94
DO_{24}	$P6_3/mmc$	16	$a=5.32 \text{ \AA}$ $c=8.71 \text{ \AA}$ $\gamma=120^\circ$	25.22	Ti1 : 6(0.5, 0, 0) Ti2 : 6(x, 2x, 0.25) $x=-1/6$ Ni1 : 2(0, 0, 0) Ni2 : 2(x', 2x', 0.25) $x'=1/3$	+29.8

Les valeurs des paramètres de maille à l'état d'équilibre sont $a=6.22 \text{ \AA}$ pour la DO_3 et $a=3.94 \text{ \AA}$ pour la $L1_2$. En ce qui concerne les propriétés structurales de la phase $NiTi_3$, nous ne disposons pas de données expérimentales auxquelles nous pourrions confronter les valeurs que nous avons obtenues. Néanmoins, nous pouvons les comparer avec quelques données issues des calculs (J.H. Li et al. [5]), où le paramètre de maille de la DO_3 est de $6.211 \text{ \AA}$ et celui de la $L1_2$ est de $3.937 \text{ \AA}$. Nous pouvons conclure que nos valeurs sont proches de celles-ci. Notons que les résultats de J.H. Li sont obtenus avec le code *CASTEP*. Les valeurs des modules de compressibilité sont de 121.7 GPa pour la DO_3 et de 128.2 GPa pour la $L1_2$, ces valeurs sont relativement les mêmes avec les nôtres qui sont de 130 pour la DO_3 et de 129 pour la $L1_2$.

Les énergies de formation sont calculées par l'équation (III.1), nous remarquons que celle de la DO_{24} est positive, donc elle ne se forme même pas. Tandis que celles de la DO_3 et la $L1_2$ sont de -4.92 KJ/Mol et de -7.94 KJ/Mol respectivement. Nous concluons donc que la $L1_2$ est plus stable (favorable) que la DO_3 dans cette composition.

III-4-3 Pour $x = 0.5$ (NiTi)

La stabilité de l'alliage NiTi dans cette composition est très intéressante, surtout aux basses températures. Pour cela nous avons étudié les structures *B2* (type *CsCl*), *B19* (type *AuCd*) et *B19'*. Nous avons procédé d'abord à l'optimisation de la géométrie de chaque structure et la détermination des paramètres de réseau et les modules de compressibilité à l'équilibre puis au calcul des énergies de formation de chacune d'elles pour étudier leur stabilité. Ces structures sont montrées dans les figures (d), (e) et (f) dans l'annexe B avec les groupes spatiaux $Pm\bar{3}m$, $Pmma$ et $P2_1/m$ et de nombres atomiques par maille élémentaire Z égale 2, 4 et 4 pour la *B2*, la *B19* et la *B19'* respectivement.

Avant de procéder à l'optimisation de la géométrie de ces structures, nous avons d'abord débuté par la relaxation des paramètres internes (i.e. les positions atomiques) des structures *B19* et *B19'*, et cela en utilisant la méthode de *Newton* qui consiste à apporter une correction aux forces de *Hellmann-Feynman* et ainsi la détermination des positions d'équilibres des atomes individuels de n'importe quelle structure.

Pour la structure *B19'*, nous avons d'abord optimisé l'angle monoclinique γ , puis les rapports b/a et c/a et enfin le volume d'équilibre, figures III.2 et III.3. La même procédure a été suivie pour la structure *B19*, sauf que les paramètres angulaires de celle-ci sont droits, donc ne nécessitant pas d'optimisation (figures III.3). La structure *B2* est une structure cubique donc l'optimisation du volume suffit pour déterminer les paramètres d'équilibre. Ainsi, les courbes de variation des énergies totales en fonction du volume pour les trois structures *B2*, *B19* et *B19'* sont représentées dans la figure III.4.

Les paramètres de réseau, les positions atomiques ainsi que les énergies de formation à l'état fondamental des trois phases étudiées pour le composé stoechiométrique NiTi sont donnés dans le tableau III.3. La valeur expérimentale du paramètre de réseau a de la *B2* est de 3.011 Å [6], la valeur obtenue par calcul est d'une différence insignifiante (0,03%) par rapport à celle-ci. Aucune valeur expérimentale concernant les paramètres de maille de la *B19* n'a été trouvée dans la littérature. Néanmoins, nous pouvons dire que les valeurs que nous avons obtenues sont comparables à celles trouvées par d'autres calculs *ab initio* tels que ceux de *Ye et al.* [7], et de *Lu et al.* [8] (voir tableau III.6). Celles calculées pour la *B19'* diffèrent à leur tour de 1.25%, 0.97% et -1.80% pour a , b et c respectivement, par rapport aux valeurs expérimentales [9] (voir tableau III.6). Les positions atomiques des structures *B19* et *B19'* après relaxation sont proches de celles trouvées expérimentalement.

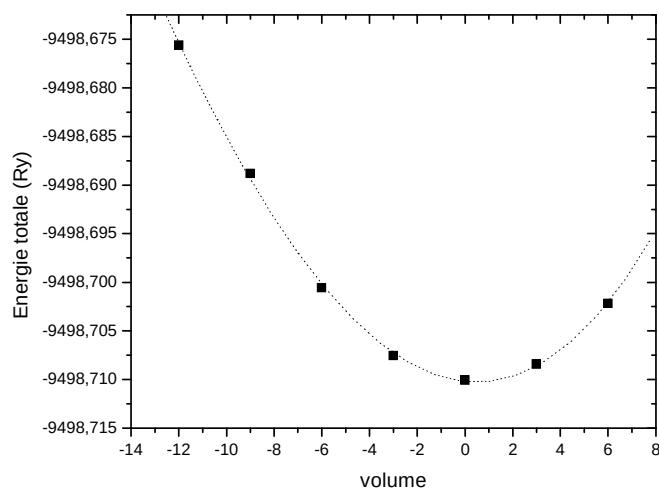
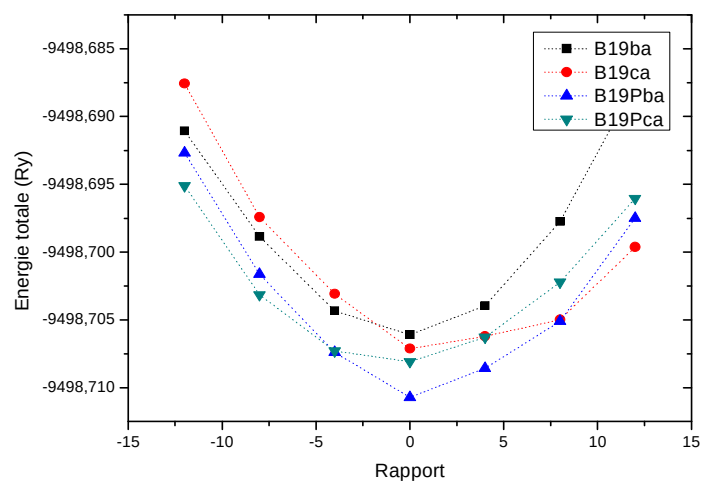
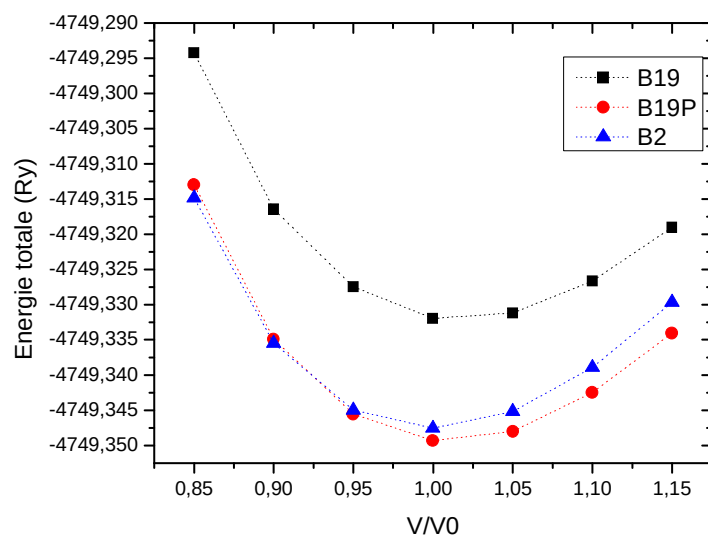
Figure III.2 : Optimisation de l'angle γ pour la structure $B19'$.Figure III.3 : Optimisation des rapports b/a et c/a pour les structures $B19$ et $B19'$.Figure III.4 : Optimisation des volumes des structures $B2$, $B19$ et $B19'$.

Tableau III.3 : Propriétés structurales des structures *B2*, *B19* et *B19'*.

Phase	Groupe spatial	Z	Paramètres de réseau	Volume V/at ($\text{\AA}^3$)	Positions Atomiques	Energie de formation KJ/Mol
<i>B2</i>	$Pm\bar{3}m$	1	$a = 3.012 \text{\AA}$	27.287	Ni : (0.0, 0.0, 0.0) Ti : (0.5, 0.5, 0.5)	-34.56
<i>B19</i>	$Pmma$	2	$a = 2.859 \text{\AA}$ $b = 4.613 \text{\AA}$ $c = 4.199 \text{\AA}$	27.689	Ni : (0.0, 0.818782, 0.25) Ti : (0.5, 0.276223, 0.25)	-37.11
<i>B19'</i>	$P2_1/m$	2	$a = 2.921 \text{\AA}$ $b = 4.667 \text{\AA}$ $c = 4.046 \text{\AA}$ $\gamma = 98.30^\circ$	27.289	Ni : (0.042262, 0.174293, 0.25) Ti : (0.411238, 0.716667, 0.25)	-38.68

La transformation de l'austénite vers la martensite induit une augmentation de 1.47% pour le volume, lors du passage de la *B2* vers la *B19*, par contre nous constatons une diminution de 1.4% lors du passage de la *B19* vers la martensite *B19'*. Notons que la différence entre les volumes de la *B2* et celui de la *B19'* est de 0.36%, ce qui nous mène à dire que la transformation martensitique est isochore.

Dans la dernière colonne du tableau nous avons présenté les énergies de formation de chaque structure, nous pouvons voir que l'énergie la plus basse est celle de la structure *B19'*, pendant que celle de la *B19* prend la valeur intermédiaire. Cependant la différence entre les deux valeurs des énergies de formation de ces deux phases est très faible. Nous pouvons donc dire que la phase la plus favorable de la martensite est bien la *B19'*, ce qui concorde parfaitement avec les résultats donnés dans la littérature [9] (voir Tableau III.6).

La valeur expérimentale du module de compressibilité du composé *NiTi* est de 140 *GPa* [10]. Les valeurs que nous avons obtenues dans nos calculs sont de 167 *GPa* pour la *B2* et la *B19*. Celle de la *B19'* est de 162 *GPa*, avec une erreur moyenne de 17%, ceci coïncide relativement avec les résultats expérimentaux.

III-4-4 Pour $x = 0.75$ (Ni_3Ti)

Le composé stoechiométrique Ni_3Ti a une structure *hcp* ordonnée, appelée la structure DO_{24} . Il a été montré expérimentalement que la précipitation de Ni_3Ti en équilibre, à partir de la solution solide sursaturée de Ni aux basses températures, est précédée par une phase métastable appelée γ' avec une structure $L1_2$ [11]. Donc l'étude de la stabilité structurale relative du composé Ni_3Ti inclut les structures $L1_2$, DO_{24} et DO_3 .

Ces structures sont les mêmes que celles présentées dans le composé $NiTi_3$, voir figures (g), (h) et (i) dans l'annexe B. La même procédure d'optimisation a été suivie pour ces structures, les courbes d'optimisation sont données dans les figures III.5 et III.6 suivantes.

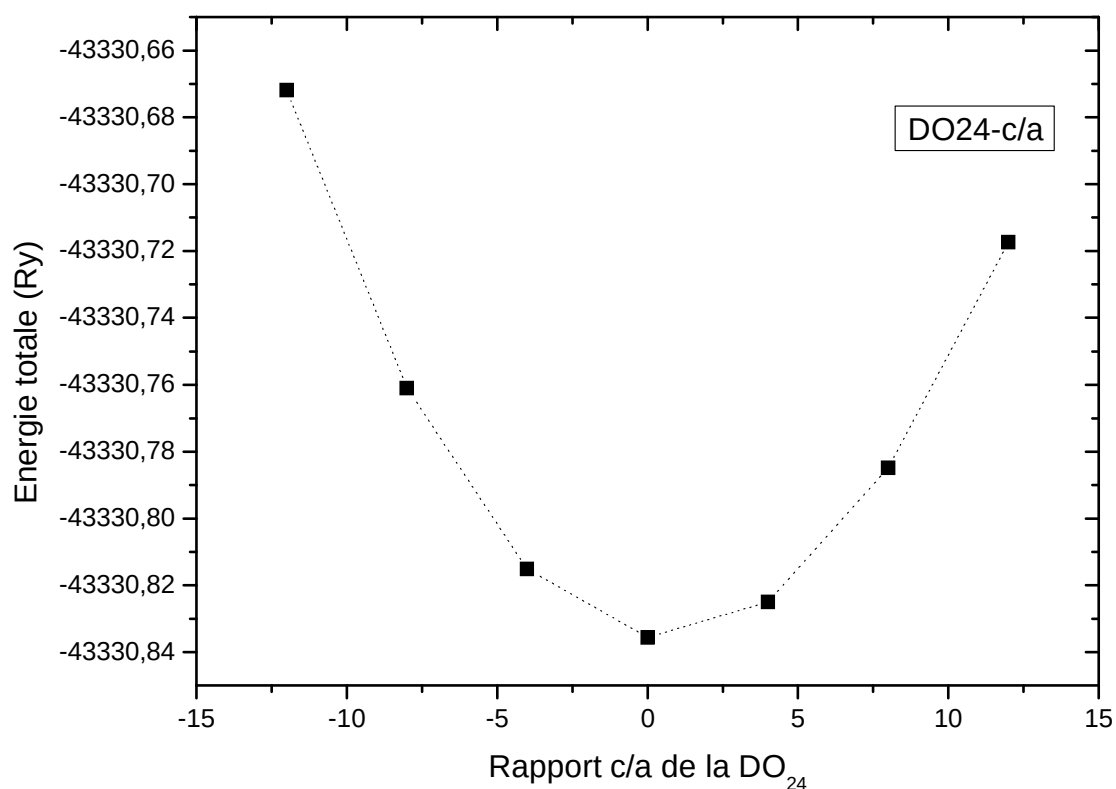


Figure III.5 : Optimisation du rapport c/a de la DO_{24} .

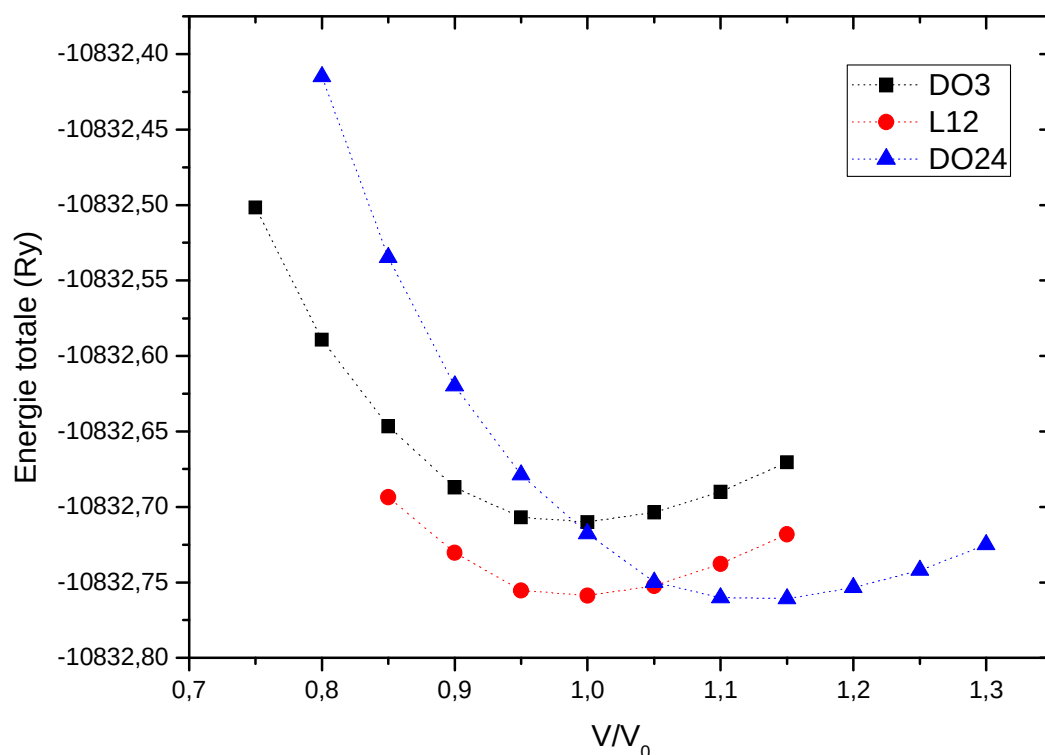


Figure III.6 : Optimisation des volumes des structures DO_3 , $L1_2$ et DO_{24} .

Les énergies totales sont calculées en variant les paramètres de réseau et par conséquent les volumes pour déterminer la stabilité relative entre ces structures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4. Ceux-ci concordent parfaitement avec ceux trouvés dans la littérature [12] (voir Tableau III.6). La structure DO_{24} possède l'énergie de formation la plus basse avec une différence légère de 1.06 KJ/Mol au-dessous de celle de la $L1_2$. Ceci apparaît assez consistant du fait que la $L1_2$ est observée comme une phase métastable. La structure DO_3 apparaît comme une phase instable car son énergie de formation montre un écart assez prononcé avec celle de la DO_{24} .

Tableau III.4 : Propriétés structurales des structures DO_3 , $L1_2$ et DO_{24} pour le composé Ni_3Ti .

Phase	Groupe spatial	Z	Paramètres de réseau	Volume V/at ($\text{\AA}^3$)	Positions atomiques	Energie de formation KJ/Mol
DO_3	$Fm\bar{3}m$	4	$a= 5.76 \text{ \AA}$	90.69	Ti1 : (0, 0, 0) Ni1 : $\pm (0.25, 0.25, 0.25)$ Ni2 : (0.5, 0.5, 0.5)	-29.72
$L1_2$	$Pm\bar{3}m$	4	$a=3.616 \text{ \AA}$	89.38	Ti : (0, 0, 0) Ni 1 (0.5, 0.5, 0) (0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)	-45.49
DO_{24}	$P6_3/mmc$	16	$a=4.89 \text{ \AA}$ $c=8.014 \text{ \AA}$ $\gamma=120^\circ$	90.56	Ni1 : 6(0.5, 0, 0) Ni2 : 6(x, 2x, 0.25) $x=-1/6$ Ti1 : 2(0, 0, 0) Ti2 : 2(x', 2x', 0.25) $x'= 1/3$	-46.55

III-4-5 Pour $x=1$ ($fcc-Ni$)

Le Nickel cristallise dans la structure cubique face centrée (fcc). Les différents résultats obtenus lors de l'optimisation de cette structure sont donnés dans le tableau III.5. Ces résultats sont pratiquement les mêmes avec ceux obtenus expérimentalement.

Tableau III.5 : Paramètres structuraux de la phase $fcc-Ni$.

Structure	Groupe spatial	Paramètres de réseau ($\text{\AA}$)	Module de compressibilité (GPa)
$fcc-Ni$ Calculé	$Fm\bar{3}m$	$a=3.524$	186
$fcc-Ni$ Expérimental [5]	$Fm\bar{3}m$	$a=3.523$	180

La comparaison de nos résultats obtenus en utilisant la méthode $FP-LAPW$, avec ceux trouvés dans la littérature [5, 7, 8, 13, 14] (voir tableau III.6), issus des autres méthodes de calcul *ab initio*, telles que les pseudopotentiels ($USPP$) et les orbitales locales des sphères muffin-tin ($LMTO$), montre que la méthode $FP-LAPW$ est la plus précise et la plus efficace dans le calcul des structures électroniques.

Tableau 6 : Comparaison de nos résultats avec l'expérimental et d'autres méthodes de calcul.

Structure	Méthode	a(Å)	B(Å)	c(Å)	angles	Module de compressibilité (GPa)	Energie de formation (KJ/Mol)	Ref.
DO_3 $NiTi_3$	Nos résultats	6.216	-	-	-	130	-4.92	
	Potentiel interatomique	6.211	-	-	-	122	-	[5]
	PWPP (CASTEP)	6.739	-	-	-	149	-	[5]
$L1_2$ $NiTi_3$	Nos résultats	3.94	-	-	-	129	-7.94	
	Potentiel interatomique	3.937	-	-	-	128	-	[5]
	PWPP (CASTEP)	4.003	-	-	-	128	-	[5]
$B2$ $NiTi$	Nos résultats	3.012	-	-	-	167	-34.56	
	expérimental	3.011	-	-	-	140	-34	[10]
	Potentiel interatomique	3.016	-	-	-	158	-	[5]
	PWPP (CASTEP)	2.976 3.024	-	-	-	163	- -35.22	[5] [8]
	MB	2.976	-	-	-	156	-31.84	[7]
	FP-LMTO LMTO-ASA						-36 -38.1	[13]
$B19$ $NiTi$	Nos résultats	2.859	4.613	4.199	-	167	-37.11	
	PWPP (CASTEP)	2.742	4.653	4.301	-		-38.11	[8]
	USPP GGA	2.776	4.631	4.221	-	-	-	[14]
	FP-LMTO LMTO-ASA				-		29.2 -34.5	[13]
$B19'$ $NiTi$	Nos résultats	2.921	4.667	4.046	$\gamma = 98.30^\circ$	162	-38.68	
	expérimental	2.884	4.665	4.110	98.10			[9]
	PWPP (CASTEP)	2.942	4.682	4.090	97.8 Fixé		-39.56	[8]
	USPP GGA	2.929	4.686	4.048				[14]
	FP-LMTO LMTO-ASA						-37.8 -39.8	[13]
DO_3 Ni_3Ti	Nos résultats	5.768	-	-	-	198	-29.72	
$L1_2$ Ni_3Ti	Nos résultats	3.616	-	-	-	207	-45.49	
	Potentiel interatomique	3.625	-	-	-	186		[5]
	PWPP (CASTEP)	3.553	-	-	-	179		[5]
	FP-LMTO LMTO-ASA						-47.1 -46.7	[13]
DO_{24} Ni_3Ti	Nos résultats	4.89	-	8.14	-	208	-46.55	
	expérimental	5.109	-	8.299			-42.9	[12]
	FP-LMTO LMTO-ASA						-47.6 -47.1	[13]

III-4-6 Détermination du diagramme de phases binaire *Ni-Ti*

Les valeurs calculées des énergies de formation pour les trois composés de l'alliage binaire *NiTi*, dans les structures étudiées, sont tracées en fonction de la fraction de *Ni* ajoutée (figure III.7). Parmi les structures étudiées précédemment, les phases intermétalliques énergétiquement favorables sont la *L1₂-NiTi₃*, la *B19'-NiTi* et la *DO₂₄-Ni₃Ti*, qui concordent avec les résultats expérimentaux. Les structures *B2* et *B19* sont instables à 50% de *Ni*, pendant que la *DO₃* et la *L1₂* sont instables à 75% de *Ni*.

Cependant, pour expliquer la transformation martensitique apparaissant à température ambiante, l'apport d'entropie doit être consistant puisque les variations de température, dans ce cas, sont très faibles. Ainsi l'entropie due aux vibrations atomiques est vraisemblablement la première contribution à l'entropie totale ΔS . Toutefois, nous n'avons pas fait une étude concernant les entropies, donc nous avons présenté uniquement l'effet de la température pour tracer le diagramme de phases binaire *NiTi* prédictif. Ainsi nous avons relié uniquement les phases stables par des lignes tangentes comme le montre la figure III.7. Les différences légères des énergies de formation entre la *B19* et la *B19'* dans le composé équiatomique *NiTi* d'une part, et entre la *L1₂* et la *DO₂₄* dans le composé *Ni₃Ti* de l'autre part, montrent qu'un effet de température est aussi révélateur pour la stabilité de ces phases. Pour que la martensite (*NiTi*) et le composé intermétallique *Ni₃Ti* puissent cristalliser et figer dans les structures *B19* et *L1₂* respectivement, il faudrait que la cinétique de transformation de phases soit très rapide. Il y a une grande controverse expérimentale concernant la réaction eutectoïde $NiTi \rightarrow Ni_2Ti + Ni_3Ti$ à 903 K. Nous remarquons qu'il y a une asymétrie par rapport à la composition stoechiométrique entre les énergies de formation des structures des composés *NiTi₃* et *Ni₃Ti*, ce qui veut dire que les composés surstoechiométriques en *Ni* sont plus favorables que ceux riches en *Ti*.

Nous constatons aussi que $E_{Formation}^{NiTi} < (E_{Formation}^{NiTi_3} + E_{Formation}^{Ni_3Ti})/2$. Sur la figure III.7, nous pouvons voir que les valeurs des énergies de formation des phases du composé *NiTi* se situent au-dessous de la ligne tracée en pointillés entre les valeurs des énergies de formation de la phase stable du composé *NiTi₃* (*L1₂*) et la phase stable du composé *Ni₃Ti* (*DO₂₄*), cela signifie que, dans l'alliage binaire *NiTi*, les composés stoechiométriques sont plus favorables à se former que les autres composés riches en *Ni* ou en *Ti*. Cependant les résultats obtenus sont calculés à $T = 0$ K, ils sont donc insuffisants et limités pour apporter certaines indications et confirmations aux hautes températures. Dès lors, il est important d'inclure correctement les effets thermiques.

Les minima des courbes des énergies totales en fonction des volumes sont dans la même ligne verticale pour les phases *B2*, *B19* et *B19'*. Nous pouvons donc dire qu'aucun effet de pression n'est constaté ; par contre un effet de température semble avoir une influence sur la stabilité des

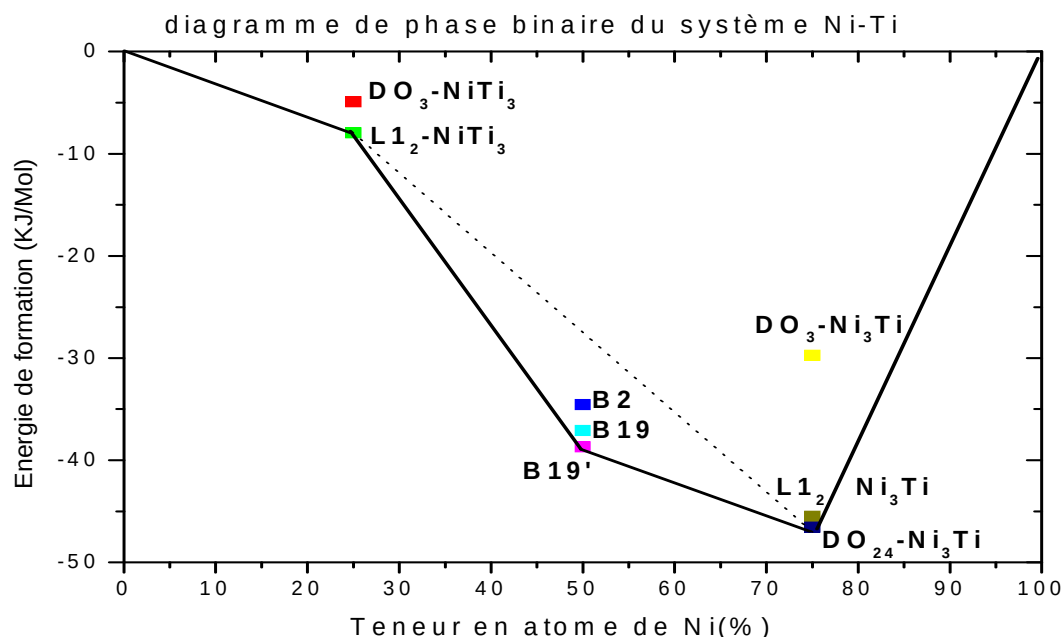


Figure III.7 : Diagramme de phases binaire du système Ni-Ti.

structures, ce qui confirme que la transformation martensitique et par conséquent l'effet mémoire peuvent avoir lieu par un changement de température causé par un simple chauffage ou un refroidissement, en passant de l'austénite vers la martensite et vice-versa.

Dans le composé Ni_3Ti , le minimum de l'énergie totale en fonction du volume est décalé vers la droite par rapport à ceux de la DO_3 et la $L1_2$, ainsi nous précisons qu'un effet de pression, ou plus exactement une dilatation de volume, est nécessaire pour la stabilité de la phase DO_{24} .

III-4-7 Evolution du paramètre de maille et du module de compressibilité

Pour calculer les modules de compressibilité et les paramètres de maille des différentes structures, nous avons considéré une série d'expansion et de compression de volume dans un intervalle de 20% de part et d'autre du volume d'équilibre pour les structures étudiées, avec des pas de 5% pour lesquels l'énergie totale est calculée. Les modules de compressibilité sont évalués autour du volume d'équilibre en ajustant les courbes des énergies totales à l'équation d'état de *Murnaghan*. Cette procédure nous permet de déduire les paramètres structuraux à l'équilibre. Pour le composé équiatomique $NiTi$, la valeur prédite du module de compressibilité la plus proche de la valeur expérimentale est celle de la $B19'$. L'écart constaté est dû au fait que les calculs sont obtenus à $T = 0\text{ K}$, que les effets de température ne sont pas pris en compte et que les mesures expérimentales sont faites à partir de matériaux polycristallins. Nous remarquons dans la Figure III.8 (a et b) que l'évolution du module de compressibilité et du volume, en fonction de la teneur en Ni, n'est pas linéaire. Cette variation n'obéit pas à la loi de *Végard*, faute de continuité dans la

géométrie des structures étudiées. Par exemple, on passe, en augmentant la teneur en *Ni*, d'une structure hexagonale *hcp-Ti* à une structure cubique $DO_3\text{-NiTi}_3$, puis à une structure orthorhombique *B19'-NiTi*.

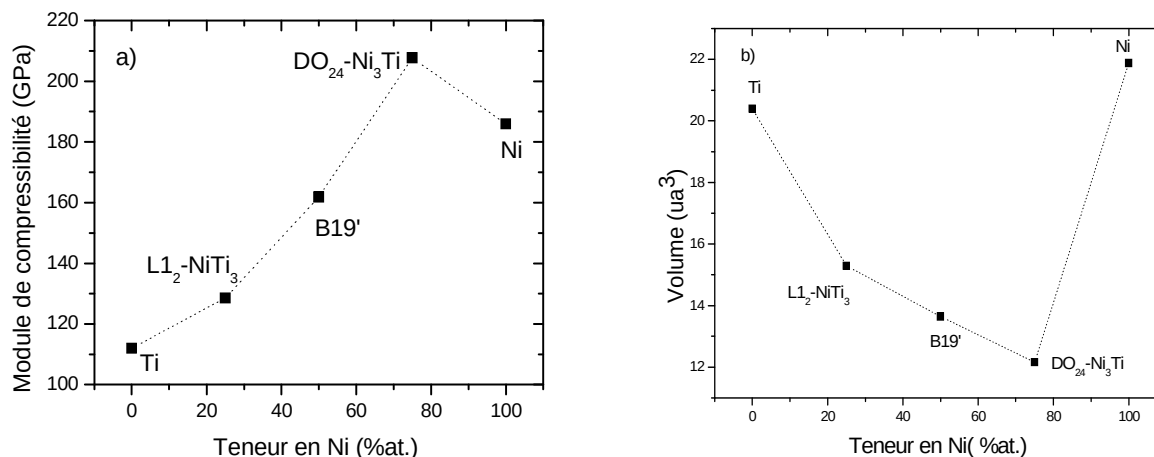


Figure III.8 : Evolution du module de compressibilité et du volume en fonction de la teneur en atome de *Ni*.

III-4-8 Propriétés électroniques des phases stoechiométriques ($x=0.5$)

Pour montrer le caractère métallique de ces matériaux, nous avons jugé utile d'étudier uniquement les structures électroniques des phases stoechiométriques en calculant leurs densités d'états totales (*DOS*). Nous avons tracé les densités d'états (*DOS*) des différentes structures en fonction des nombres d'états par atome dans un intervalle d'énergie comme le montre la figure III.9. En effet pour les trois structures, les *DOS* ne sont pas nulles au niveau de Fermi et ressemblent à celles d'un métal qui consistent en deux ensembles de pics séparés par un pseudogap qui correspondent, dans le côté gauche, aux bandes de valences et aux bandes de conduction dans le côté droit. Nous constatons que ce pseudogap est beaucoup plus prononcé dans la structure *B19'* et, en général, les pics dans la *B19* et la *B19'* tendent à s'élargir par rapport à ceux de la *B2*. Ceci est principalement dû au fait que la combinaison entre les états de *Ti* et les états de *Ni* est réduite dans la phase martensitique que dans la phase cubique en raison de la faible symétrie.

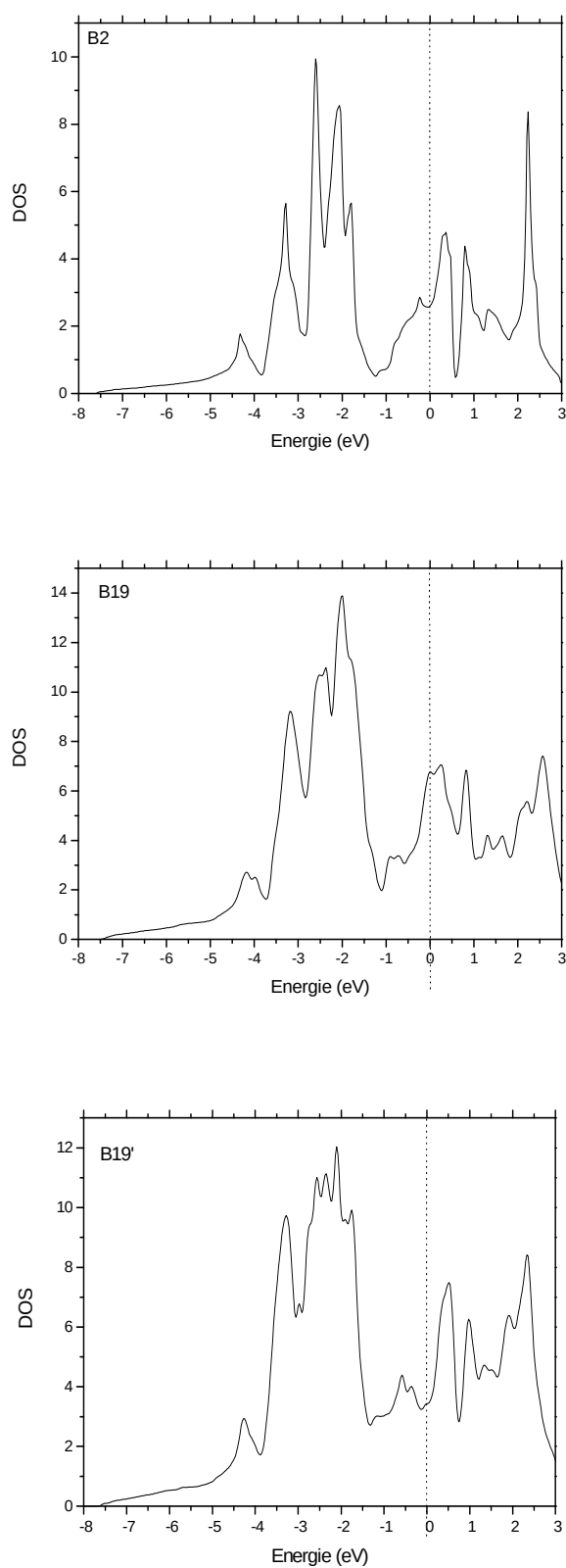


Figure III.9 : Densités d'état totales des structures B2, B19 et B19'.

III-5 Etude des phases ternaires $NiTiM$ dans la structure $B2-NiTi$ ($x=0.5$) (M : Li, C, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Sn, Hf, Ta, Pt)

III-5-1 La supercellule $B2-NiTi$

Les calculs *DFT* peuvent fournir des informations utiles concernant les structures électroniques des structures cristallines ordonnées. Les résultats dépendent du choix du potentiel d'échange-corrélation qui est utilisé dans les calculs. En comparaison avec des systèmes réels, il est à souligner que toutes sortes d'imperfections sont ignorées. Cependant quelques unes parmi elles peuvent être simulées. Par exemple, il est possible de représenter des défauts tels que les impuretés par une étude en supercellule qui consiste, dans un simple cas, à reproduire la maille élémentaire originale deux fois ($2 \times 2 \times 2$) dans les trois directions cartésiennes. Quand un atome, dans cette large maille, est remplacé par un atome d'impureté, les atomes voisins peuvent relaxer les nouvelles positions en équilibre. Ceci peut induire un changement dans les paramètres de réseau et donc affecter les propriétés structurales.

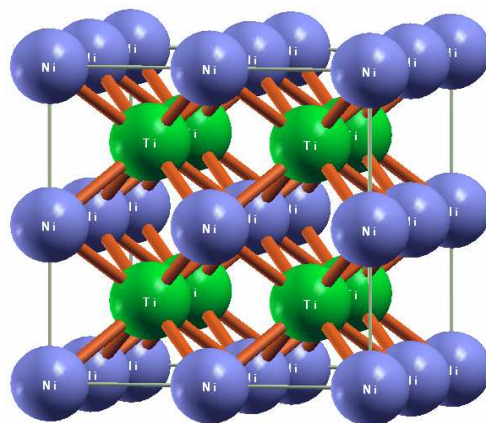


Figure III.10 : La B2 supercellule pure ($2 \times 2 \times 2$)

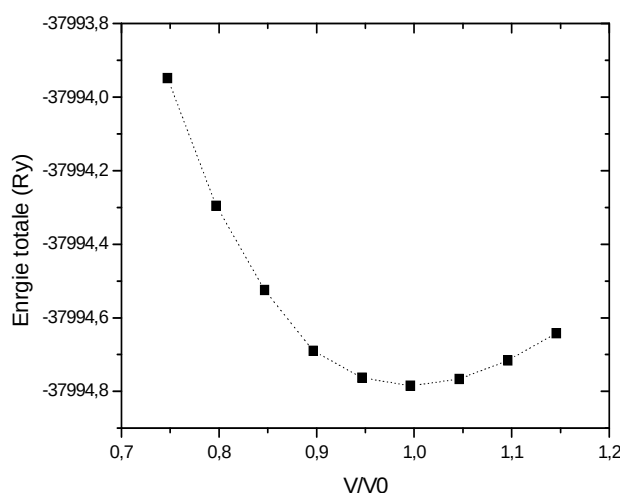


Figure III.11 : Energie totale en fonction du volume de la supercellule $B2-NiTi$.

L'ajout d'un élément ternaire dans l'alliage à mémoire de forme binaire *NiTi* peut affecter considérablement ses propriétés, plus particulièrement l'effet mémoire de forme qui est lié directement aux paramètres de réseau et aux énergies de formation. Ceci est constaté dans le changement apporté par ces éléments d'addition dans les températures de la transformation martensitique A_s , A_f , M_s et M_f définies dans le chapitre I.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux changements apportés par quelques éléments métalliques du tableau périodique dans la phase à haute température, c'est-à-dire, l'austénite. Nous avons étudié la préférence de site de chaque élément ainsi que l'évolution du paramètre de maille entre la matrice *B2-NiTi* pure et la supercellule avec défauts *NiTiM* (M : Li, C, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Sn, Hf, Ta, Pt).

Pour cela nous avons construit une supercellule de la structure *B2*, en multipliant par 2 la maille élémentaire dans les trois directions spatiales (voir figure III.10). Nous avons substitué, dans cette supercellule, soit un atome de *Ni*, soit un atome de *Ti* par l'élément ternaire *M*. Ceci donne une concentration de 1/16, soit 6.25% d'impuretés.

La courbe de l'énergie totale en fonction du volume de la supercellule *B2-NiTi* est montrée dans la figure III.11. Les différents résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.7.

La différence entre les valeurs des résultats obtenus pour la *B2* supercellule et ceux de la *B2* simple consiste dans la représentation du potentiel d'échange-corrélation. Ce potentiel est mieux reproduit en supercellule, ce qui explique, par exemple, que la valeur de l'énergie de formation de la *B2*-supercellule est plus proche de la valeur expérimentale que celle de la *B2* simple.

Tableau III.7 : Paramètres structuraux calculés pour les structures *B2* simple et *B2* supercellule.

Structure	Nombre d'atomes	Paramètre de maille (Å)	Module de compressibilité (GPa)	Energie de formation (KJ/Mol)
<i>B2-NiTi</i> supercellule	16	6.025	168	-34.43
<i>B2-NiTi</i> Simple	2	3.012	167	-34.56

III-5-2 Etude des propriétés structurales des structures $NiTiM$

Les paramètres de réseau et les énergies totales des éléments simples, que nous avons additionnés, sont donnés dans le tableau III.8.

La supercellule a été construite en plaçant un atome de substitution M dans un site de Ni puis dans un site de Ti (voir Figure III.12). Pour ne pas altérer la symétrie de la structure, nous avons choisi de positionner l'atome M dans le site de coordonnées (0, 0, 0), aussi bien pour Ni que pour Ti . Nous avons optimisé le volume et calculé les énergies de formation de chaque structure. Le tableau III.9 présente les résultats de calcul obtenus des différentes structures.

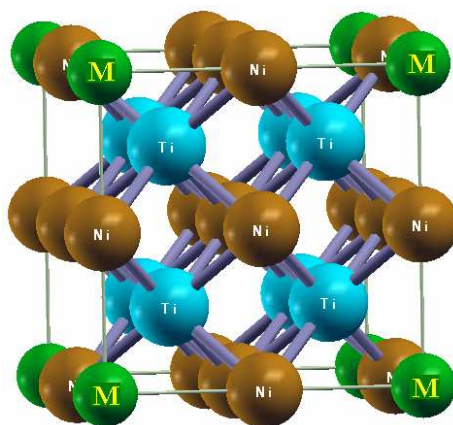


Figure III.12 : La B2 supercellule avec un atome d'impureté M en (0, 0, 0)

Tableau III.8 : Paramètres structuraux calculés des éléments simples.

Elément	Nombre atomique Z	a (Å)	c (Å)	Angle gamma	Structures	Energie (Ry)
Li	3	3.51			Bcc	-15.043854
C	6	2.46	6.71	120°	Hcp	-75.788836
Al	13	4.05			Fcc	-485.640842
Ca	20	5.59			Fcp	-1360.800843
Ti	22	2.95	4.68	120°	Hcp	-1707.634334
V	23	3.03			Bcc	-1898.644275
Cr	24	2.91			Bcc	-2101.775470
Mn	25	2.78			Bcc	-2317.297726
Fe	26	2.86			Bcc	-2545.600957
Co	27	2.51	4.07	120°	Hcp	-2786.951075
Ni	28	3.52			Fcc	-3041.6618
Cu	29	3.61			Fcc	-3310.058482
As	33	3.76	10.55	120°	Hcp	-4522.031811
Zr	40	3.23	5.15	120°	Hcp	-7198.43183
Nb	41	3.30			Bcc	-7640.946668
Mo	42	3.15			Bcc	-8099.174842
Tc	43	2.73	4.39	120°	Hcp	8573.330525
Ru	44	2.71	4.28	120°	Hcp	-9063.709005
Rh	45	3.80			Fcc	-9570.524966
Sn	50	5.83	3.18		Bct	-49430.566877
Hf	72	3.20	5.05	120°	Hcp	-30195.63757
Ta	73	3.30			Bcc	-31252.208969
Pt	78	3.92			Fcc	-36893.418789

Tableau III.9 : Paramètres structuraux calculés des phases $B2\text{-NiTiM}$.

Structure	Paramètre de réseau a (ua)	Module de compressibilité (GPa)	Energie de formation (KJ Mol^{-1})
Ni ₈ Ti ₇ Li	11.31	149	-31.03
Ni ₇ Ti ₈ Li	11.41	152	-25.93
Ni ₈ Ti ₇ C	11.23	167	-38.62
Ni ₇ Ti ₈ C	11.26	178	-55.79
Ni ₈ Ti ₇ Al	11.32	164	-38.71
Ni ₇ Ti ₈ Al	11.48	162	-31.24
Ni ₈ Ti ₇ V	11.34	171	-29.29
Ni ₇ Ti ₈ V	11.43	165	-31.20
Ni ₈ Ti ₇ Cr	11.31	172	-25.20
Ni ₇ Ti ₈ Cr	11.39	168	-32.31
Ni ₈ Ti ₇ Mn	11.28	198	-26.77
Ni ₇ Ti ₈ Mn	11.37	170	-35.38
Ni ₈ Ti ₇ Fe	11.29	170	-29.07
Ni ₇ Ti ₈ Fe	11.34	168	-34.67
Ni ₈ Ti ₇ Co	11.29	167	-28.97
Ni ₇ Ti ₈ Co	11.37	170	-34.45
Ni ₈ Ti ₇ Cu	11.29	170	-31.08
Ni ₇ Ti ₈ Cu	11.40	159	-30.49
Ni ₈ Ti ₇ As	11.35	194	-45.92
Ni ₇ Ti ₈ As	11.47	161	-50.58
Ni ₈ Ti ₇ Zr	11.5	168	-32.58
Ni ₇ Ti ₈ Zr	11.57	153	-23.39
Ni ₈ Ti ₇ Nb	11.44	173	-29.97
Ni ₇ Ti ₈ Nb	11.51	164	-29.53
Ni ₈ Ti ₇ Mo	11.39	176	-27.01
Ni ₇ Ti ₈ Mo	11.47	169	-33.31
Ni ₈ Ti ₇ Tc	11.36	177	-28.72
Ni ₇ Ti ₈ Tc	11.44	173	-37.49
Ni ₈ Ti ₇ Ru	11.35	178	-30.51
Ni ₇ Ti ₈ Ru	11.44	174	-38.32
Ni ₈ Ti ₇ Rh	11.34	175	-33.85
Ni ₇ Ti ₈ Rh	11.45	173	-38.50
Ni ₈ Ti ₇ Sn	11.46	172	-82.56
Ni ₇ Ti ₈ Sn	11.61	158	-74.18
Ni ₈ Ti ₇ Hf	11.50	168	-33.98
Ni ₇ Ti ₈ Hf	11.57	157	-22.95
Ni ₈ Ti ₇ Ta	11.44	170	-30.92
Ni ₇ Ti ₈ Ta	11.53	160	-28.37
Ni ₈ Ti ₇ Pt	11.37	177	-36.45
Ni ₇ Ti ₈ Pt	11.50	166	-39.06

III-5-3 Etude de préférence de site

Nous avons déterminé la préférence de site des éléments d'addition en calculant l'énergie de préférence de site par l'équation (III.4) :

$$E_{PS} = E_{Totale}^{Ni_7Ti_8M} - E_{Totale}^{Ni_8Ti_7M} + E_{tot-fcc}^{Ni} - E_{tot-hcp}^{Ti} \quad (III.4)$$

Si E_{ps} est supérieure à zéro donc l'élément M préfère substituer un atome de Ti . Si elle est inférieure à zéro, dans ce cas un atome de Ni sera remplacé par l'atome de l'élément ternaire M . Le tableau III.10 et la figure III.13 montrent la préférence de site de chaque élément ajouté.

Tableau III.10 : Valeurs calculées des énergies de préférence de site des éléments ternaires.

Elément ternaire M	Energie de préférence de site (Ry)	Site préféré	
		Ni	Ti
Li	0.062		*
C	-0.209	*	
Al	0.091		*
Ca	0.206		*
Ti	0.077		*
V	-0.023	*	
Cr	-0.087	*	
Mn	-0.105	*	
Fe	-0.068	*	
Co	-0.067	*	
Ni	-0.036	*	
Cu	0.007		*
As	-0.057	*	
Zr	0.112		*
Nb	0.094		*
Mo	-0.077	*	
Tc	-0.107	*	
Ru	-0.095	*	
Rh	-0.057	*	
Sn	0.102		*
Hf	0.134		*
Ta	0.031		*
Pt	-0.032	*	

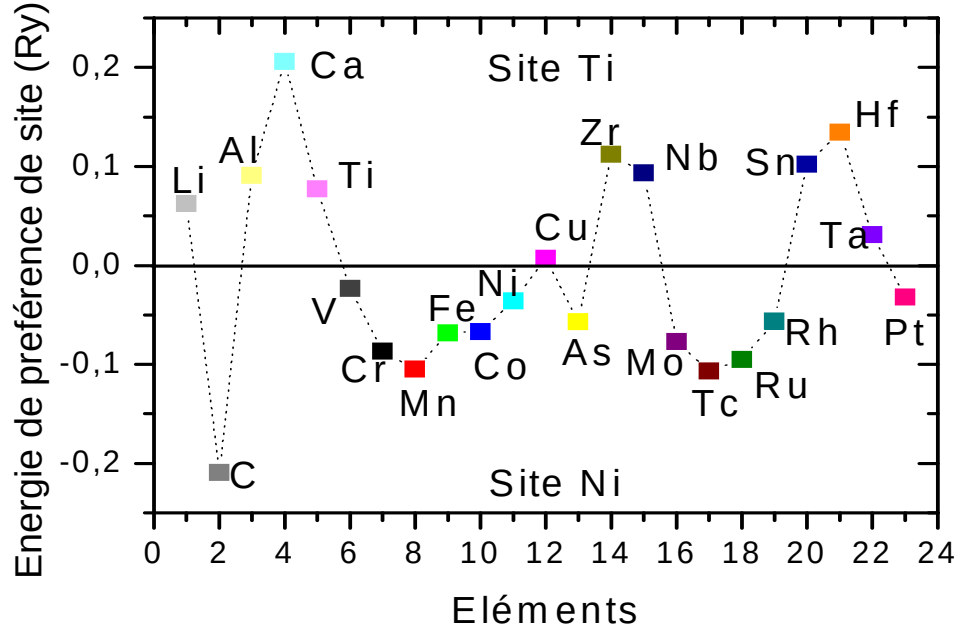


Figure III.13 : Préférence de site des éléments d'addition ternaires.

III-5-4 Etude de l'évolution du paramètre de maille entre la matrice pure $B2\text{-NiTi}$ et la matrice avec défauts NiTiM

Pour étudier l'évolution du paramètre de maille entre la matrice $B2\text{-NiTi}$ et la matrice avec défauts NiTiM , nous avons d'abord calculé le paramètre de maille et le module de compressibilité moyens des matrices $\text{Ni}_8\text{Ti}_7\text{M}$ et $\text{Ni}_7\text{Ti}_8\text{M}$ en utilisant les probabilités de préférence de site $P(\text{Ni})$ et $P(\text{Ti})$, calculées à partir des énergies de formation, par les relations (III.5 et III.6), dont les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.11. Ensuite, nous avons calculé la différence entre le paramètre de réseau de la matrice pure $B2\text{-NiTi}$ et celui de la matrice avec défauts NiTiM .

$$a_{\text{moy}} = P(\text{Ti}) * a(\text{Ni}_8\text{Ti}_7\text{M}) + P(\text{Ni}) * a(\text{Ni}_7\text{Ti}_8\text{M}) \quad (\text{III.5})$$

$$B_{\text{moy}} = P(\text{Ti}) * B(\text{Ni}_8\text{Ti}_7\text{M}) + P(\text{Ni}) * B(\text{Ni}_7\text{Ti}_8\text{M}) \quad (\text{III.6})$$

Où :

$$P(\text{Ti}) = \frac{E_{\text{Formation}}^{\text{Ni}_8\text{Ti}_7\text{M}}}{E_{\text{Formation}}^{\text{Ni}_8\text{Ti}_7\text{M}} + E_{\text{Formation}}^{\text{Ni}_7\text{Ti}_8\text{M}}} \quad (\text{III.7})$$

$$P(\text{Ni}) = \frac{E_{\text{Formation}}^{\text{Ni}_7\text{Ti}_8\text{M}}}{E_{\text{Formation}}^{\text{Ni}_8\text{Ti}_7\text{M}} + E_{\text{Formation}}^{\text{Ni}_7\text{Ti}_8\text{M}}} \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Et } P(\text{Ni}) + P(\text{Ti}) = 1 \quad (\text{III.9})$$

Tableau III.11 : Probabilité de préférence de site et paramètres structuraux moyens des phases

NiTiM.

Structure	Energie de formation (KJmol ⁻¹)	Probabilité	Paramètre <i>a</i> moyen (Ry)	Module de compressibilité moyen (GPa)
Ni ₈ Ti ₇ Li Ni ₇ Ti ₈ Li	-31.03	0.54	11.36	150
Ni ₈ Ti ₇ C Ni ₇ Ti ₈ C	-38.62 -55.79	0.41 0.59	11.25	173
Ni ₈ Ti ₇ Al Ni ₇ Ti ₈ Al	-38.71 -31.24	0.55 0.45	11.39	163
Ni ₈ Ti ₇ Ca Ni ₇ Ti ₈ Ca	-22.21 -5.31	0.81 0.19	11.52	165
Ni ₇ Ti ₉	-28.07	-	11.48	163
Ni ₈ Ti ₇ V Ni ₇ Ti ₈ V	-29.29 -31.20	0.48 0.52	11.39	168
Ni ₈ Ti ₇ Cr Ni ₇ Ti ₈ Cr	-25.20 -32.31	0.44 0.56	11.35	170
Ni ₈ Ti ₇ Mn Ni ₇ Ti ₈ Mn	-26.77 -35.38	0.43 0.57	11.33	182
Ni ₈ Ti ₇ Fe Ni ₇ Ti ₈ Fe	-29.07 -34.67	0.46 0.54	11.32	169
Ni ₈ Ti ₇ Co Ni ₇ Ti ₈ Co	-28.97 -34.45	0.46 0.54	11.33	168
Ni ₉ Ti ₇	-31.48	-	11.29	171
Ni ₈ Ti ₇ Cu Ni ₇ Ti ₈ Cu	-31.08 -30.49	0.50 0.50	11.345	165
Ni ₈ Ti ₇ As Ni ₇ Ti ₈ As	-45.92 -50.58	0.48 0.52	11.41	177
Ni ₈ Ti ₇ Zr Ni ₇ Ti ₈ Zr	-32.58 -23.39	0.56 0.44	11.53	161
Ni ₈ Ti ₇ Nb Ni ₇ Ti ₈ Nb	-29.97 -29.53	0.50 0.50	11.475	168
Ni ₈ Ti ₇ Mo Ni ₇ Ti ₈ Mo	-27.01 -33.31	0.45 0.55	11.43	172
Ni ₈ Ti ₇ Tc Ni ₇ Ti ₈ Tc	-28.72 -37.49	0.43 0.57	11.41	175
Ni ₈ Ti ₇ Ru Ni ₇ Ti ₈ Ru	-30.51 -38.32	0.44 0.56	11.40	176
Ni ₈ Ti ₇ Rh Ni ₇ Ti ₈ Rh	-33.85 -38.50	0.47 0.53	11.40	174
Ni ₈ Ti ₇ Sn Ni ₇ Ti ₈ Sn	-82.56 -74.18	0.53 0.47	11.53	165
Ni ₈ Ti ₇ Hf Ni ₇ Ti ₈ Hf	-33.98 -22.95	0.60 0.40	11.53	163
Ni ₈ Ti ₇ Ta Ni ₇ Ti ₈ Ta	-30.92 -28.37	0.52 0.48	11.48	165
Ni ₈ Ti ₇ Pt Ni ₇ Ti ₈ Pt	-36.45 -39.06	0.48 0.52	11.44	171

La différence entre les paramètres de maille, appelée d , entre celui de la matrice pure $B2\text{-NiTi}$ et celui de la matrice dopée NiTiM est calculée par la relation suivante :

$$d = \frac{a_{\text{NiTiM}} - 2a_{B2\text{-NiTi}}}{2a_{B2\text{-NiTi}}} \quad (\text{III.10})$$

Où : a_{NiTiM} est le paramètre de maille de la phase NiTiM , et $a_{B2\text{-NiTi}}$ est celui de la phase $B2\text{-NiTi}$ pure. Notons que : $2a (B2\text{-NiTi}) = a (B2\text{-NiTi supercellule})$.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.12 ci-dessous :

Tableau III.12 : Valeurs des différences entre les paramètres de réseau de la structure $B2\text{-NiTi}$ et les structures $B2\text{-NiTiM}$.

Structure	Paramètre a moyen(Ry)	d
B2-NiTi	11.39	
NiTiLi	11.36	-0,2634
NiTiC	11.25	-1,2291
NiTiAl	11.39	0
NiTiCa	11.52	1,1413
Ni ₇ Ti ₉	11.29	0,7902
NiTiV	11.39	0
NiTiCr	11.35	-0,3512
NiTiMn	11.33	-0,5268
NiTiFe	11.32	-0,6146
NiTiCo	11.33	-0,5268
Ni ₉ Ti ₇	11.48	-0,8780
NiTiCu	11.345	-0,4390
NTAs	11.41	0,1756
NiTiZr	11.53	1,2291
NiTiNb	11.475	0,7024
NiTiMo	11.43	0,3512
NiTiTc	11.41	0,1756
NiTiRu	11.40	0,0878
NiTiRh	11.40	0,0878
NiTiSn	11.53	1,2291
NiTiHf	11.53	1,2291
NiTiTa	11.48	0,7902
NiTiPt	11.44	0,4390

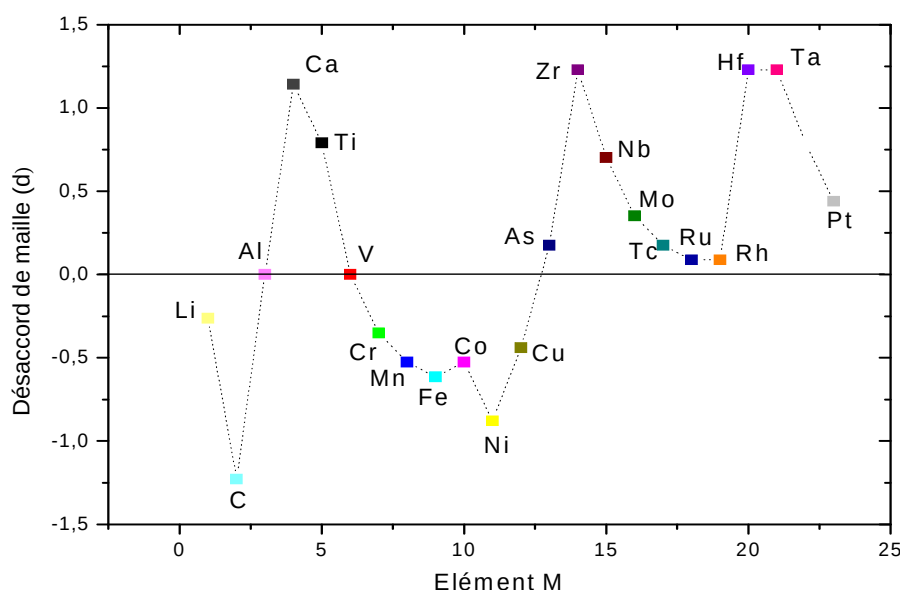


Figure III.14 : Evolution du paramètre de réseau de la B2 en fonction de l'élément M.

La figure III.14 montre l'évolution de la différence de paramètre de maille d en fonction de l'élément ternaire additionné dans la structure mère B2. Nous constatons que les éléments qui réduisent ce désaccord entre la matrice $B2\text{-NiTi}$ et les phases NiTiM sont Al et V. Par contre un écart important est constaté pour C, Ca, Zr, Hf et Ta. Les anti-sites de Ti et de Ni contribuent, eux aussi à leur tour, à une grande distorsion entre la matrice pure $B2\text{-NiTi}$ et celle avec défaut $B2\text{-NiTiM}$.

Du tableau III.12, nous remarquons que le phase NiTiAl est le plus énergétiquement favorable à se former. Ajoutant à cela que le module de compressibilité de ce cet alliage est presque le même que celui de la matrice B2. Nous pouvons donc dire que l'aluminium constitue une meilleure alternative pour être ajouté comme élément ternaire, dont le but est de former de nouveaux alliages, qui joueront le rôle de barrières pour freiner le mouvement de dislocations et augmenter la résistance à la fatigue, et par conséquent améliorer l'effet mémoire et la superélasticité de ces alliages à mémoire de forme.

Il a été montré que l'ajout de Al fait apparaître de nouvelles phases cohérentes telles que la $B2\text{-NiAl}$ et les phases Heusler $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ et $L1_2\text{-Ni}_2\text{TiAl}$ qui sont énergétiquement très stables [15]. En effet, *Ohishi et al.* [16] ont observé une distribution uniforme entre la matrice $B2\text{-NiTi}$ et la phase Heusler Ni_2TiAl durant un traitement thermique (recuit) dans un alliage Ni-43Ti-7Al (at%) à 800°C . *Koizumi et al.* [16] ont démontré que la précipitation de cette phase Heusler augmente le paramètre de rupture de la limite élastique dans l'alliage $50.71\text{Ni-40.86Ti-8.43Al}$ (at%) par un ordre de grandeur supérieur à 2300 MPa . La connaissance des relations existant entre la phase $B2\text{-NiTi}$ et la phase Heusler $L1_2\text{-Ni}_2\text{TiAl}$ est indispensable pour concevoir de nouveaux alliages à mémoire de

forme technologiquement importants, surtout aux températures inférieures à 800°C. Cependant, d'après les paramètres de réseau des deux structures, nous constatons l'existence d'un désaccord de maille entre elles. Ceci peut affecter la forme des précipités, la distribution spatiale et le grossissement des grains [17]. Pour favoriser l'homogénéisation de la précipitation, retenir la cohérence entre les phases et réduire le travail de frottement pour la germination de la martensite et la croissance des variantes, il est nécessaire voire indispensable de réduire le paramètre de désaccord de maille entre la matrice $B2\text{-NiTi}$ et la phase Heusler $L1_2\text{-Ni}_2\text{TiAl}$. Pour remédier à ceci, nous avons consacré la dernière partie de notre travail à l'étude de l'effet de l'élément ternaire dans la structure Ni_2AlM en remplacement de Ti pour voir l'évolution du paramètres de désaccord de maille entre, premièrement, la matrice $B2\text{-NiTi}$ et les phases Heusler Ni_2AlM et, deuxièmement, entre les phases $B2\text{-NiTiM}$ et Ni_2AlM .

III-6 Etudes des phases ternaires Ni_2AlM dans le composé NiTi ($x=0.5$) (M : Li, C, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Sn, Hf, Ta, Pt)

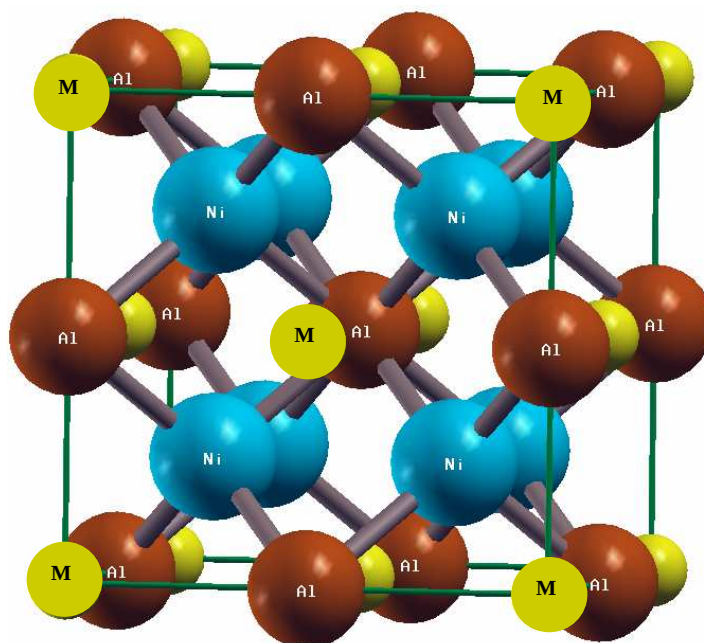
III-6-1 Etude des propriétés structurales

Les calculs ont été fait dans la structure Heusler $L1_2\text{-Ni}_2\text{AlM}$, cette structure possède 4 atomes par maille élémentaire. Nous avons placé l'atome M (M : Li, C, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Sn, Hf, Ta, Pt) dans le site (0, 0, 0), l'atome Al, quant à lui, a été positionné dans le site de coordonnées (0.5, 0.5, 0.5). Les deux restants sont occupés par les atomes de Ni dont les coordonnées sont (0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.75), comme le montre la figure III.15.

Nous avons optimisé le volume de chaque structure pour déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre et le module de compressibilité. Les énergies de formation ont été calculées par l'équation (III.11) ci-dessous. Le tableau III.13 montre les différents résultats obtenus.

$$E_{\text{Formation}}^{\text{Ni}_2\text{AlM}} = E_{\text{Totale}}^{\text{Ni}_2\text{AlM}} - 2E_{\text{fcc-Ni}} - E_{\text{fcc-Al}} - E_{\text{Totale}}^M \quad (\text{III.11})$$

Nous avons représenté dans le tableau III.14 les énergies de formation des phases Heusler Ni_2AlM selon la disposition de l'élément ternaire M dans le tableau périodique. Nous remarquons que les énergies de formation des structures dont les éléments M se situent dans la même colonne du tableau périodique baissent en valeur lorsque nous passons d'un élément de nombre atomique Z petit à un autre élément de nombre atomique plus grand sauf pour la colonne de Co et Rh. Nous pouvons donc dire qu'un effet de taille semble avoir une influence sur l'apparition et la stabilité de ces phases Heusler.

Figure III.15 : La structure L12 des phases Heusler Ni_2AlM Tableau III.13 : Paramètres structuraux calculés des phases Heusler Ni_2AlM .

Structure	Paramètre de réseau a (ua)	B module de compressibilité (Gpa)	Energie de formation (KJ/Mole)
Ni_2AlLi	10.74	118	-38.77
Ni_2AlC	10.35	175	-72.48
Ni_2Al_2	10.93	161	-65.04
Ni_2AlCa	11.89	93	-14.83
Ni_2AlTi	11.16	174	-61.61
Ni_2AlV	10.98	182	-38.44
Ni_2AlCr	10.85	192	-16.11
Ni_2AlMn	10.78	193	-14.74
Ni_2AlFe	10.84	174	-31.33
Ni_2AlCo	10.74	189	-61.18
Ni_3Al	10.70	196	-36.96
Ni_2AlCu	10.78	172	-36.43
Ni_2AlAs	11.17	138	-74.64
Ni_2AlZr	11.61	147	-104.47
Ni_2AlNb	11.35	181	-43.13
Ni_2AlMo	11.19	192	-20.27
Ni_2AlTc	11.10	199	-73.34
Ni_2AlRu	11.06	195	-73.15
Ni_2AlRh	11.06	190	-30.93
Ni_2AlSn	11.48	144	-227.11
Ni_2AlHf	11.55	162	-112.56
Ni_2AlTa	11.34	185	-43.69
Ni_2AlPt	11.16	187	-40.79

Tableau III.14 : Représentation des énergies de formation des phases Heusler en fonction du nombre atomique Z de l'élément M selon sa disposition dans le tableau périodique.

Li (3) -38.77											C (6) -72.48	
										Al (13) -65.04		
	Ca (20) -14.83	Ti (22) -61.61	V (23) -38.44	Cr (24) -16.11	Mn (25) -14.74	Fe (26) -31.33	Co (27) -61.18	Ni (28) -36.96	Cu (29) -36.43			As (33) -74.64
		Zr (40) -104.47	Nb (41) -43.13	Mo (42) -20.27	Tc (43) -73.34	Ru (44) -73.15	Rh (45) -30.93				Sn (50) -227.11	
		Hf (72) -112.56	Ta (73) -43.69					Pt (78) -40.79				

III-6-2 Etude du paramètre de désaccord de maille (Misfit) entre la matrice $B2\text{-NiTi}$ pure et la phase précipitée Ni_2AlM

Les valeurs du paramètre de désaccord de maille η , entre la $B2\text{-NiTi}$ et les phases Heusler Ni_2AlM déterminé par l'équation (III.12), sont montrées dans le tableau III.15 ci-dessous :

$$\eta = \frac{a_{Ni_2AlM} - 2a_{B2-NiTi}}{2a_{B2-NiTi}} \quad (\text{III.12})$$

Où : a_{Ni_2AlM} est le paramètre de maille de la phase Heusler Ni_2AlM , et $a_{B2-NiTi}$ est celui de la phase $B2\text{-NiTi}$ pure

Dans la littérature, c'est le précipité Ni_2AlTi qui est évoqué comme phase cohérente et homogène avec la matrice $B2\text{-NiTi}$. Néanmoins, nous pouvons voir sur la figure III.16 qu'il y a une large gamme d'éléments concurrents et candidats, pour remplacer le Ti et former ainsi des précipités cohérents Ni_2AlM dont le paramètre de désaccord de maille entre eux et la matrice $B2$ est plus au moins réduit. Les précipités Ni_2AlM , dont l'élément ternaire est As, Zr, Sn ou Hf, sont énergétiquement plus favorables et plus stables que le précipité Ni_2AlTi . Cependant leurs propriétés mécaniques sont affectées, vu que les modules de compressibilité de ces précipités sont très réduits par rapport à celui de Ni_2AlTi . Par contre pour les précipités Ni_2AlM , avec Nb, Mo, Ta ou encore Pt comme éléments d'addition, les modules de compressibilité sont notamment appréciables et plus importants que celui de Ni_2AlTi . Malheureusement, ils sont brutalement défavorisés du point de vue énergétique.

Bien que la valeur du paramètre de désaccord de maille, entre le précipité Ni_2AlTc et la $B2-NiTi$, est légèrement supérieure à celle du paramètre de désaccord de maille entre le précipité Ni_2AlTi et $B2-NiTi$, nous pouvons dire que le Tc est la seule alternative pour remplacer le Ti, car l'énergie de formation et le module de compressibilité de la phase Ni_2AlTc sont nettement supérieurs à ceux de la phase Ni_2AlTi . Le cas du carbone est très intéressant car il présente le plus grand misfit entre la matrice $B2-NiTi$ et le précipité Ni_2AlC , ceci montre bien l'aspect cohésif du carbone, déjà connu, et sa tendance à former des liaisons covalentes avec les atomes voisins.

Tableau III.15 : Valeurs du paramètre de désaccord de maille entre la $B2-NiTi$ et le précipité Ni_2AlM .

Structure	Paramètre a moyen (Ry)	η
B2-NiTi	11.39	
Ni_2AlLi	10.74	-5.7068
Ni_2AlC	10.35	-9.1308
Ni_2Al_2	10.93	-4.0386
Ni_2AlCa	11.89	4.3898
Ni_2AlTi	11.16	-2.0193
Ni_2AlV	10.98	-3.5996
Ni_2AlCr	10.85	-4.7410
Ni_2AlMn	10.78	-5.3556
Ni_2AlFe	10.84	-4.8288
Ni_2AlCo	10.74	-5.7068
Ni_3Al	10.70	-6.0580
Ni_2AlCu	10.78	-5.3556
Ni_2AlAs	11.17	-1.9315
Ni_2AlZr	11.61	1.9315
Ni_2AlNb	11.35	-0.3512
Ni_2AlMo	11.19	-1.7559
Ni_2AlTc	11.10	-2.5461
Ni_2AlRu	11.06	-2.8973
Ni_2AlRh	11.06	-2.8973
Ni_2AlSn	11.48	0.7902
Ni_2AlHf	11.55	1.4047
Ni_2AlTa	11.34	-0.4390
Ni_2AlPt	11.16	-2.0193

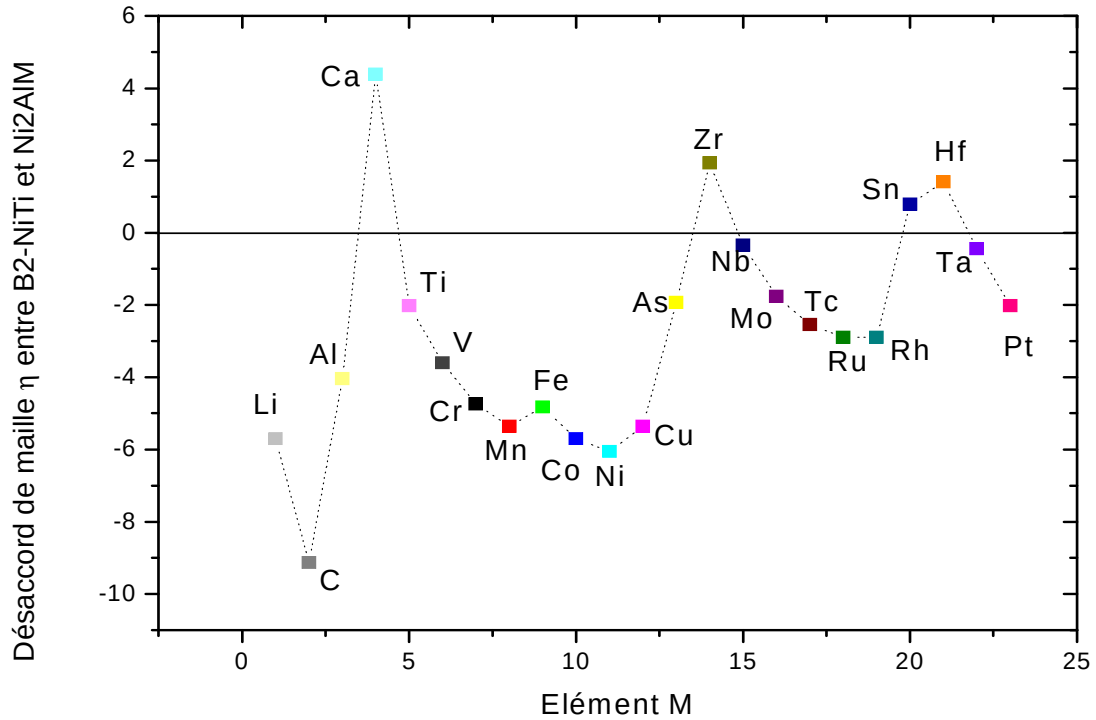


Figure III.16 : Evolution du paramètre de désaccord de maille entre la $B2\text{-NiTi}$ et le précipité Ni_2AlM en fonction de l'élément ternaire M .

III-7 Etude comparative du paramètre de désaccord de maille (Misfit) entre les phases précipitées NiTiM et les phases Heusler $\text{Ni}_2\text{AlM}'$

Le paramètre de désaccord de maille ξ entre les structures des précipités NiTiM et les structures Heusler $\text{Ni}_2\text{AlM}'$ a été calculé par la relation (III.13) suivante :

L'indice « ' » signifie que chaque élément M du tableau périodique lui correspond le même ou un autre élément M .

$$\xi = \frac{a_{\text{Ni}_2\text{AlM}'} - a_{\text{NiTiM}}}{a_{\text{NiTiM}}} \quad (\text{III.13})$$

Où : a_{NiTiM} est le paramètre de maille de la phase NiTiM , et $a_{\text{Ni}_2\text{AlM}'}$ est celui du précipité $\text{Ni}_2\text{AlM}'$.

Dans la figure III.17, nous avons présenté, sous forme d'un contour, le paramètre de désaccord de maille entre les matrices NiTiM et les phases Heusler $\text{Ni}_2\text{AlM}'$. Nous avons porté sur l'axe des abscisses le nombre Z de l'élément M dans l'alliage NiTiM . Sur l'axe des ordonnées celui des phases Heusler $\text{Ni}_2\text{AlM}'$. La bande de couleurs à droite de la figure représente, pour chaque couleur, les valeurs du paramètre de désaccord de maille entre les structures NiTiM et les phases $\text{Ni}_2\text{AlM}'$. Le vert correspond au désaccord de maille le plus petit, le jaune représente à un désaccord

de maille plus au moins faible, quant à l'orange, il se rapporte à un grand désaccord de maille. La dernière couleur, qui est le bleu, montre un désaccord de maille trop important.

Nous remarquons sur cette figure que le désaccord de maille est très sensible pour les éléments légers dont le nombre atomique Z varie entre 10 et 50. Nous soulignons aussi qu'il y a six bandes de couleur verte pour lesquelles le désaccord de maille est très réduit (intéressant). Ces bandes correspondent en fait aux éléments Al, Ti, As, Mo, Sn, Ta, etc. Ceci concorde d'une autre manière avec ce qui a été avancé auparavant, c'est-à-dire, les éléments qui réduisent le désaccord de maille entre la matrice B2 pure et les phases Heusler Ni_2AlM .

Nous constatons que le paramètre évolue d'une manière lisse et linéaire en fonction de l'élément d'addition dans les phases Heusler, c'est-à-dire, que le passage d'un domaine de couleur à un autre se fait progressivement et continuellement et aucune variation brutale (ni augmentation, ni diminution) n'est constatée, cela veut dire que nous ne pouvons pas rencontrer deux domaines de couleurs qui ne sont pas voisins. En effet, si nous choisissons un quelconque précipité Ni_2AlM' , nous remarquons que l'intervalle du paramètre de désaccord de maille est partout le même pour la matrice $B2-NiTiM$ avec n'importe quel élément d'addition. Nous concluons donc que le désaccord de maille est plutôt sensible au précipité qu'à l'élément d'addition dans le composé $NiTi$. D'ailleurs, les bandes horizontales uniformes montrent bien cette tendance.

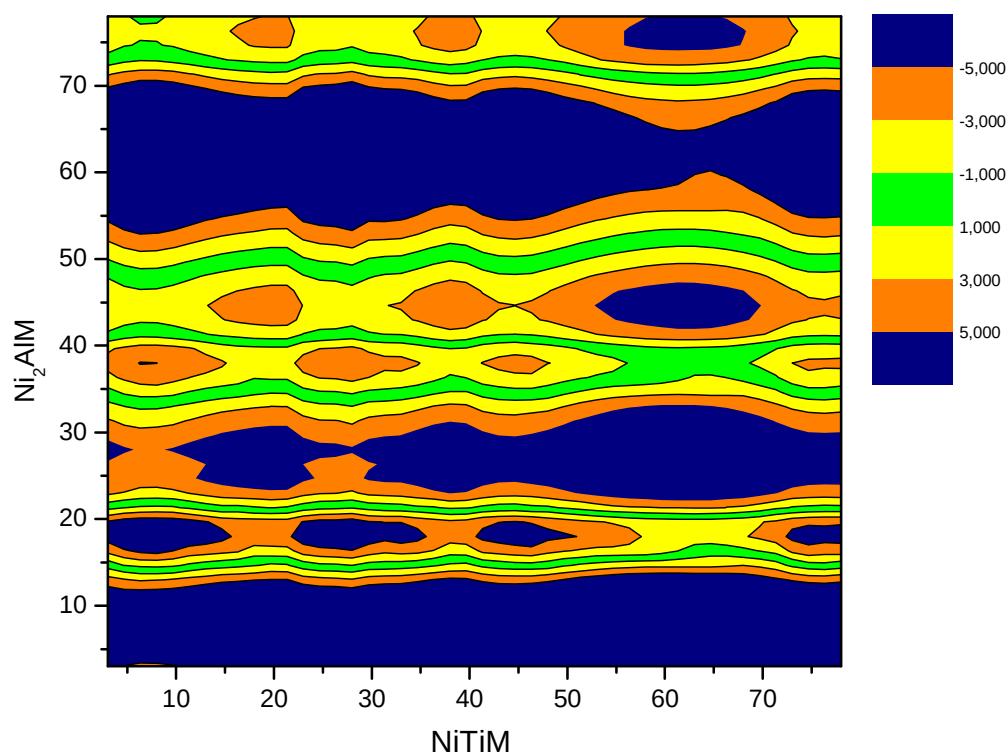


Figure III.17 : Evolution du désaccord de maille entre les structures $B2\text{-NiTiM}$ et les phases Heusler. Ni_2AlM en fonction des éléments M du tableau périodique.

III-11 Références bibliographiques du chapitre III

- [1] PERDEW, J.P; BURKE, K; ERNZERHOF, M. Phys. Rev. Lett. 77 3865, 1996.
- [2] MURNAGHAN, F.D; Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 1944.
- [3] AHUJA, R; WILLS, J; JOHANSSON, B. et *al.* Phys. Rev. B **48**, 16269, 1993.
- [4] J. Jamieson, Sciences **140**, 72 (1963).
- [5] LI, J.H. DAI, X. D. J. Phys. : Condens. Matter 19 086228 2007, 14pp.
- [6] GOO, E; SINCLAR, R; Acta Metallica. 33, 1717, 1985.
- [7] YE, Y. Y. Physical Review B 56, 1997.
- [8] LU, J. M. Physical Review B 75, 094108 2007.
- [9] BÜHRER, W; GOTTHARDT, A; KULIK, O. et *al.* J. Phys. F: Met. Phys. 13, L77-L81, 1983.
- [10] GACHON, J. C; NOTIN, M; HERTZ, J. Thermochim. Acta 48, 155 1981.
- [11] OBLAK, J. M. Acta Metallurica, Vol. 19, Avril 1971.
- [12] ESIN, Y. O; VALISHEV, M. G; ERMAKOV, A. F; GEL'D, O. V. et *al.* Russ. J. Phys. Chem. 55, 421 1981.
- [13] PASTUREL, A; COLINET, C. Physical Review Volume 52, Number 21 1995.
- [14] HUANG, X; GRAEME, J; ACKLAND et *al.* Nat. Mater. 2, 307 2003.
- [15] HUNEAU, B. Intermetallics 7 1337-1345, 1999.
- [16] OHISHI, K; HORITA, Z; NEMOTO, M. Mater. T. JIM, vol. 38, pp. 99-106, 1997.
- [17] JOHNSON, W.C; VOORHEES, P.W. Solid State Phenom. Vol. 23, pp. 87-104, 1992.

Conclusions Générales et Perspectives

*Je ne prétends pas détenir la vérité, ou la solution, mais
simplement inciter les scientifiques à garder une attitude
prudente en toute chose, en ne concluant pas à la hâte ...*

Le Mystère des Ummites, Jean-Pierre PETIT

IV-1 Conclusions générales

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude des alliages à mémoire de forme à base de *NiTi* à l'échelle atomique et électronique. Pour tous nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et de projeter les fonctions d'ondes sur une base. Ainsi, nous avons eu recours aux ondes planes augmentées linéarisées à tout potentiel (*FP-LAPW*). Cette méthode a fait ses preuves tant au niveau des résultats que dans la souplesse de mise en œuvre et de calcul, et constitue la base même des calculs des structures électroniques.

Notre travail a été centré, dans sa première partie, sur la détermination et l'analyse des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des différentes structures figurant dans le système *Ni-Ti* pour différentes concentrations en *Ni* allant de 0 à 100% avec un pas de 25%. L'étude de la stabilité relative des différentes structures en fonction de la composition est déterminée par le calcul de leurs énergies de formation. Elles nous ont permis la prédiction du diagramme de phase binaire du système *NiTi*. En effet, nous avons investi et conduit l'optimisation des géométries de manière à accéder aux structures d'équilibre. Les paramètres d'équilibre et les modules de compressibilité trouvés concordent largement avec la littérature pour toutes les structures.

Sur la base des considérations structurales (optimisation des géométries), les énergies de formation des différentes phases ont été calculées. Nous avons trouvé que la *L1₂* est la plus stable à 25% de *Ni* pour le composé *NiTi₃*. Nous avons également confirmé que la *B19'* et la *DO₂₄* sont les plus énergétiquement favorables dans les composés *NiTi* (50% *at.Ni*) et *Ni₃Ti* (75% *at.Ni*), respectivement. En accord avec les calculs de type *DFT* (ab initio) effectués auparavant, nos résultats sont les plus proches de ceux obtenus expérimentalement. En conséquence, le diagramme de phases *NiTi* calculé, a été déterminé en traçant les énergies de formation en fonction de la concentration de *Ni*.

Nous avons exploré les propriétés électroniques, ainsi, nous avons confirmé, par l'analyse des densités d'état totales (*DOS*), l'aspect conducteur et donc métallique des alliages à mémoire de forme *NiTi*.

La deuxième partie de notre travail comprenait l'étude en supercellule de l'effet des additions ternaires dans la phase *B2-NiTi*, ainsi que le désaccord de maille et la cohérence entre cette phase et les phases Heusler *Ni₂AlM* apparaissant comme des précipités.

Contrairement aux autres éléments, il a été montré que l'aluminium et le vanadium, lorsqu'ils sont introduits comme éléments ternaires, gardent le paramètre de réseau de la *B2* presque inchangé. Cependant le vanadium rend énergétiquement le composé *NiTi* moins stable.

L'étude de la préférence de site a également montré que l'aluminium préfère substituer le titane dans la matrice *B2-NiTi*. Ajoutant à ceci l'importante stabilité de la phase *Ni₂AlTi* et son considérable module de compressibilité, nous confirmons, par conséquent et en comparant avec ce qui a été avancé

dans la littérature, que l'aluminium est la meilleure option pour former une phase précipitée cohérente et homogène avec le composé $NiTi$.

Le calcul du paramètre de désaccord de maille, sous forme d'un contour, entre la matrice $B2-NiTiM$, c'est-à-dire avec défauts, et les phases Heusler Ni_2AlM a révélé une évolution lisse de ce paramètre en fonction du nombre atomique Z pour le précipité Ni_2AlM . Et pour chaque précipité, nous avons constaté la même valeur pour le paramètre pour n'importe quel élément d'addition M . Nous concluons donc que le désaccord de maille est plutôt sensible au précipité qu'à l'élément d'addition.

IV-2 Perspectives

Bien que nous ayons réalisé nos calculs avec un grand soin, un certain nombre d'améliorations pourra être apporté ou envisagé. Il est en effet fort possible de confirmer la stabilité relative des structures cubiques en calculant leurs constantes élastiques. Les calculs ont été faits à $T=0$ K, néanmoins, l'accès aux effets de la température pourrait constituer un atout majeur dans la prédiction du diagramme de phases binaire du système $Ni-Ti$.

Pour réduire le désaccord de maille entre le composé $NiTi$ et les phases Heusler Ni_2AlM , il est important d'envisager l'étude de l'effet d'addition d'un élément quaternaire.

Dans le premier chapitre, nous avons mentionné que l'application et l'usage des alliages à mémoire de forme $NiTi$ dépendent essentiellement de leur hystérésis, qui dépend à son tour des températures M_s , M_f , A_s et A_f . Ainsi, nous proposons l'étude de l'effet des additions ternaires, voire quaternaires, dans la phase martensitique, c'est-à-dire, l'ajout d'un élément ternaire ou quaternaire dans la structure $B19'$, bien que ceci semble très difficile en raison de la faible symétrie de cette structure, donc un temps de calcul trop important.

ANNEXES

ANNEXE A : Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme

I Effet mémoire simple sens

Dans l'état complètement martensitique ($T < M_f$), l'AMF peut subir une déformation apparemment plastique de quelques pourcents (jusqu'à 8%), lors de l'application d'une contrainte externe. Après annulation de cette contrainte et avec un simple réchauffement, jusqu'à une température $T > A_f$, celui-ci retrouvera intégralement sa forme initiale en phase mère. En effet, la phase basse température est constituée de plaquettes (variantes) de martensite aléatoirement orientées. Par application de cette contrainte externe, on assiste à un mouvement des interfaces entre ces variantes qui s'orientent suivant la direction de celle-ci (contrainte) dont un changement de forme est observé. Lors du réchauffement, après décharge, le matériau subit la transformation de phase inverse (martensite-austénite) entre les températures A_s et A_f . Les variantes de martensite auxquelles est associé le changement de forme disparaissent, ce qui conduit au retour vers la forme initiale. Cette transformation peut être qualifiée par de transformation thermoélastique. Elle se produit par cisaillement macroscopique homogène parallèle au plan d'accrolement que constitue l'interface entre la phase mère (austénite) et la martensite.

Ce comportement est illustré par la figure 01.

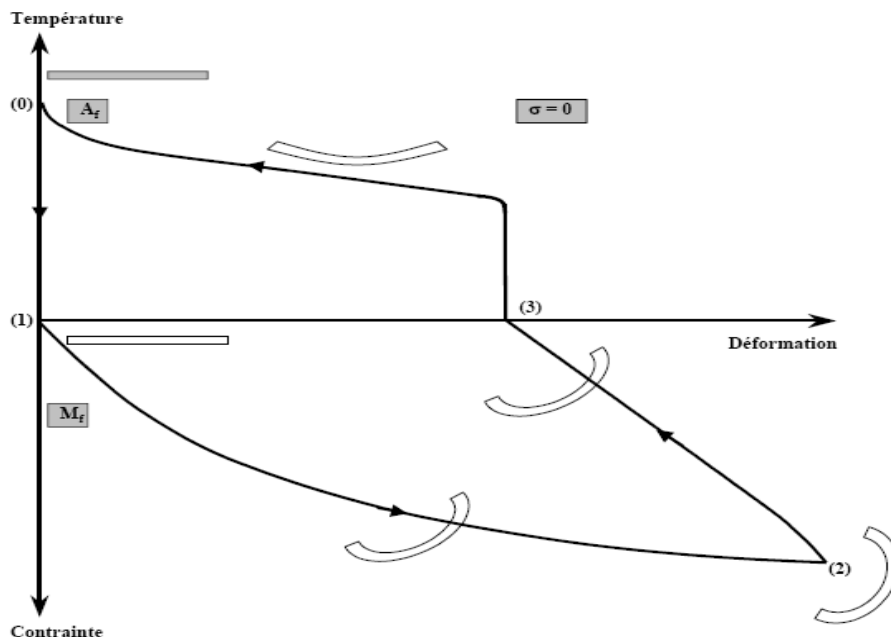


Figure 01 : Effet mémoire de forme simple sens.

II Effet mémoire double sens

L'effet de mémoire double sens correspond à l'aptitude pour le matériau de posséder deux formes stables, une forme haute température (dans l'état austénitique) et une autre forme basse température (dans l'état martensitique). Le passage de l'état haute température à l'état basse température et inversement entraîne un changement de forme qui est réversible. Il existe deux types de mémoire de forme.

II-1 Effet mémoire double sens assisté

A $T > A_f$, on applique une contrainte constante qui produit une déformation purement élastique. Au refroidissement, il apparaît des variantes orientées par la contrainte appliquée. Ces variantes provoquent une déformation importante (jusqu'à quelques %) dans le même sens de la contrainte. Au réchauffage, en phase austénitique, cette déformation disparaît.

Au refroidissement, la martensite apparaît à la température M_s croissante avec la contrainte. Ce comportement est appelé effet mémoire double sens assisté ou superthermoélastique.

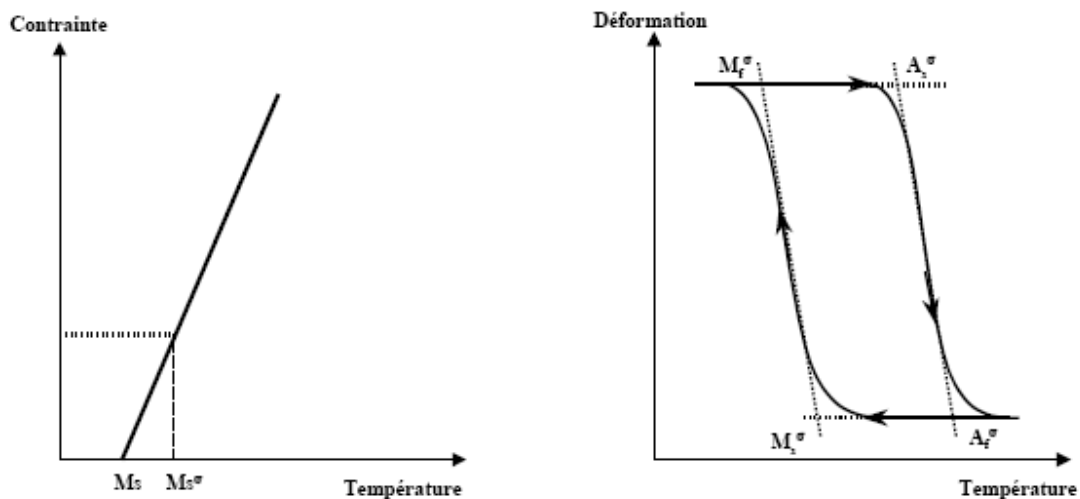


Figure 02 : Effet mémoire double sens assisté (EMDSA).

III-2 Effet mémoire double sens non assisté

En réalité on observe, après un cycle, une recouvrance incomplète de la déformation maximale du cycle. Une déformation résiduelle subsiste après décharge thermomécanique complète. Si on effectue plusieurs cycles thermomécaniques, on constate que la déformation résiduelle cumulée augmente puis se sature. On dit que le matériau a été éduqué.

Cette déformation non réversible est associée à des changements de l'état interne du matériau (martensite résiduelle, augmentation de la densité de dislocations ...).

A cet effet interne, hors d'équilibre thermodynamique, est associé un champ de contraintes internes spécifique du traitement particulier d'éducation appliquée au matériau. Ce champ de contraintes internes a pour effet d'orienter les variantes qui se forment lors d'un refroidissement sans contraintes appliquées. On obtient ainsi une déformation par simple refroidissement et sans contraintes externes appliquées (Fig.03). Cet effet mémoire double sens correspond à l'effet superthermique dans lequel les contraintes appliquées ont été remplacées par les contraintes internes créées par l'éducation.

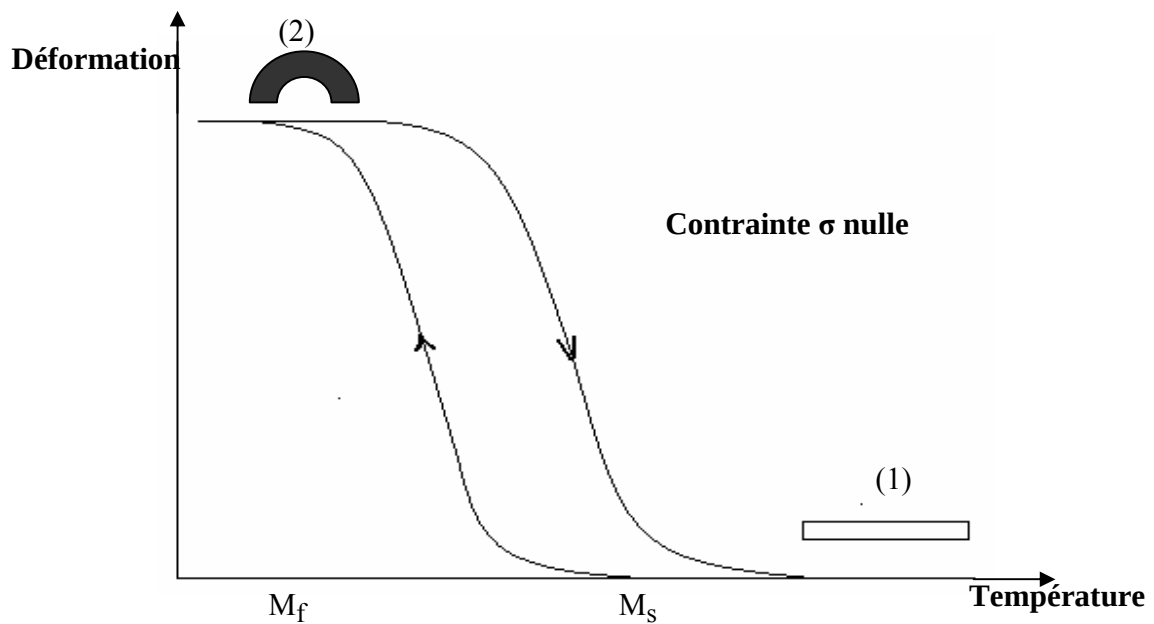


Figure 03. Effet mémoire double sens non assisté des AMF.

(1) : état non déformé

(2) : état déformé

III Effet superélastique

Suivant la température initiale, on distingue deux types de superélasticité.

III-1 Superélasticité par transformation

Dans un certain domaine de température où le matériau est austénitique ($T > A_f$), la transformation martensitique va être induite par l'application d'une contrainte provoquant une déformation. La courbe des propriétés mécaniques (Fig.04) présente un allongement élastique normal jusqu'à une valeur critique de la contrainte. A partir de cette contrainte, des plaquettes de martensite commencent à se former et la déformation continue comme s'il s'agissait d'un allongement plastique. Quand la contrainte est relâchée, la martensite formée disparaît et l'alliage revient à sa forme austénitique en reprenant sa dimension première.

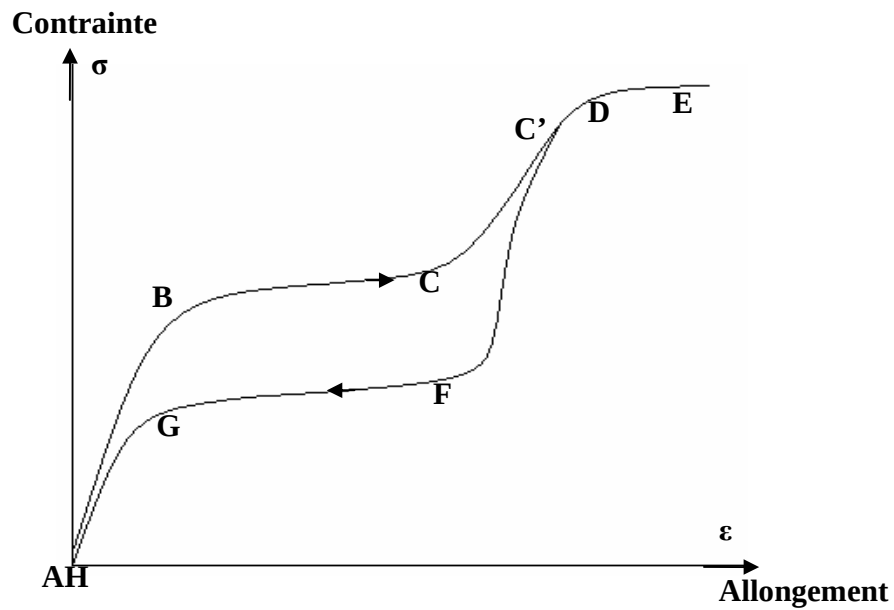


Figure 04 : Effet superélastique des AMF (par transformation)

III-3-2-Superélasticité par réorientation

L'échantillon est initialement dans la phase martensitique et sa courbe de déformation est analogue à celle de la figure 04. La déformation est essentiellement assurée cette fois-ci par un mouvement des interfaces intervariantes et par la croissance des variantes les plus favorablement orientées au détriment des autres. Ce mouvement microstructural peut conduire à la formation d'un monocristal de martensite.

Les deux processus de déformation (transformation et réorientation) peuvent se combiner et on obtient la courbe de déformation de la figure 05. La formation de la martensite commence au point A et continue jusqu'au point B. la section BC représente la déformation élastique de la phase martensitique. La déformation entre C et D est provoquée par le processus de la réorientation de la phase martensitique.

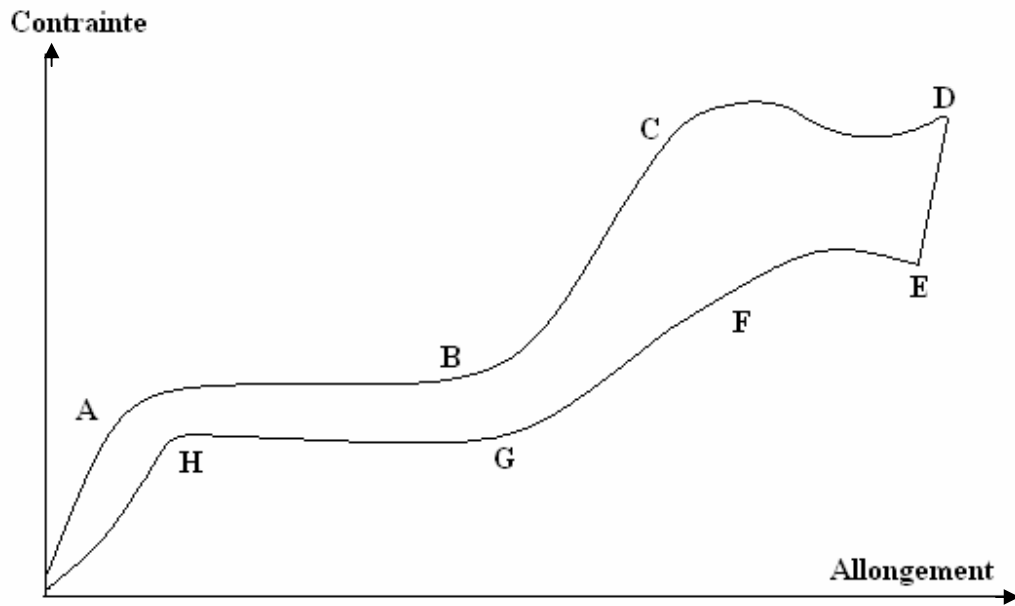


Figure 05 : Effet superélastique des AMF (par transformation et réorientation)

III-4-Effet caoutchoutique

Dans les paragraphes précédents, les différents aspects du comportement des AMF ont été reliés à la formation ou à la transformation de la martensite par mouvement des interfaces austénite-martensite et martensite-martensite. De telles interfaces existent également à l'intérieur de la martensite lorsque celle-ci est maclée.

Le déplacement de ces interfaces peut avoir un caractère réversible ou irréversible.

Lorsque le mouvement des interfaces est réversible (par exemple lorsque les contraintes sont inférieures à leur seuil de réversibilité), la déformation macroscopique résulte d'une déformation élastique et d'une déformation réversible associée au mouvement réversible des interfaces. Pour une contrainte donnée, la déformation totale réversible est nettement supérieure à la déformation élastique. La module sécant est donc largement inférieur au module d'élasticité. Cet effet est désigné par effet caoutchoutique (Fig.06) ou, dans certains cas (par analogie avec la superthermoélasticité), par pseudo-élasticité par réorientation.

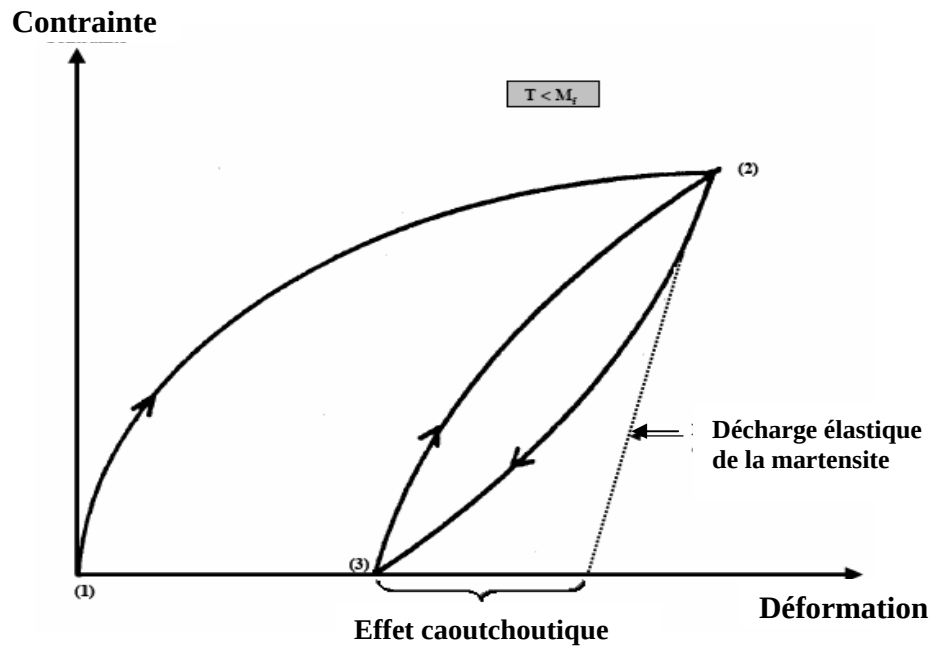


Figure 06 : Effet caoutchoutique

III-5-Effet d'amortissement

Appelé encore frottement interne, l'amortissement mécanique des matériaux est le résultat d'une transformation irréversible d'énergie mécanique en énergie thermique dissipée. On observe, par exemple, lors d'oscillations mécaniques, une diminution d'amplitude de ces oscillations en fonction du temps.

Le frottement intérieur dépend de la température, de la fréquence, du niveau de déformation et bien sur, du matériau et de son état interne. Dans le cas des alliages à mémoire de forme, on constate, en fonction de la température, trois domaines dans lesquels le frottement intérieur prend des valeurs très différentes (Fig.07).

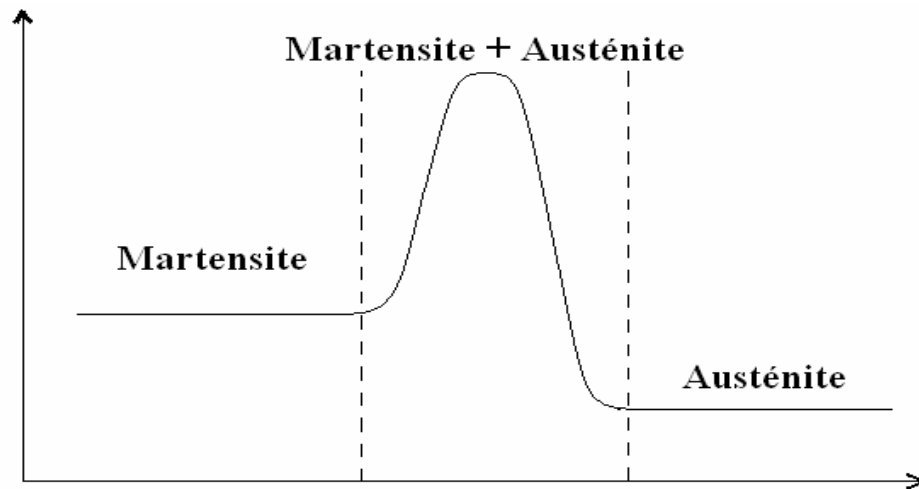
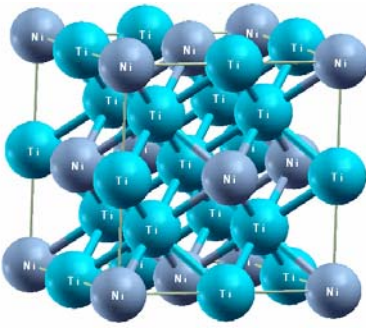
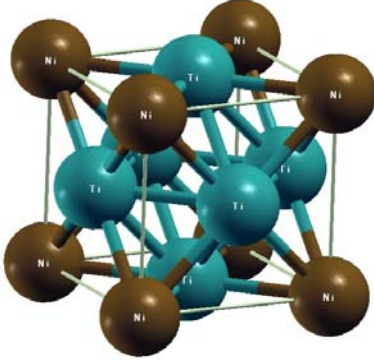
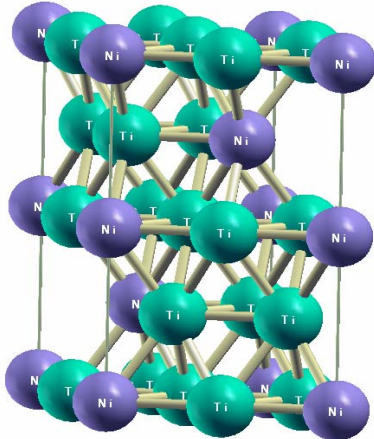
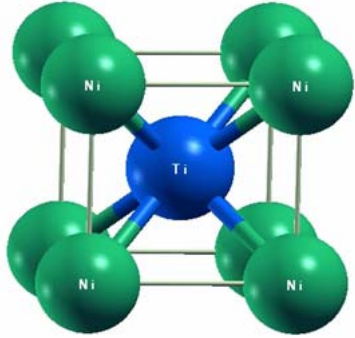
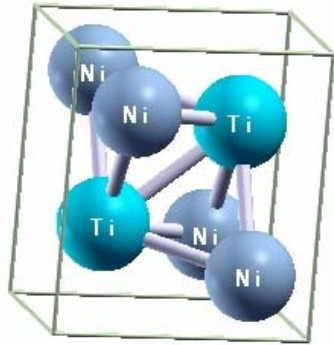
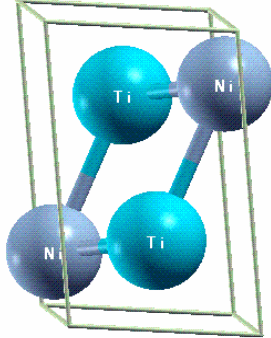


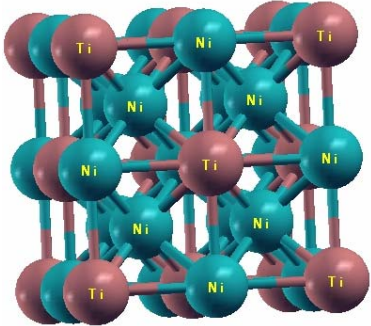
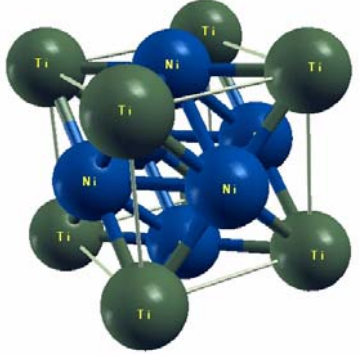
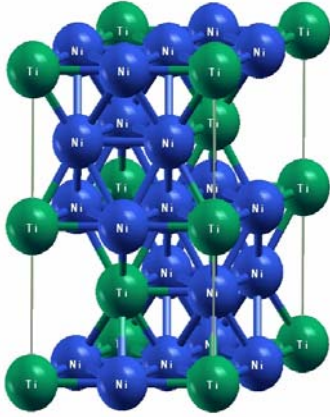
Figure 07 : Effet d'amortissement

- Lorsqu'on est dans l'état austénitique, le frottement intérieur est dû au mouvement réversible des dislocations et défauts ponctuels est faible.
- Dans l'état martensitique, l'alliage présente des capacités importantes d'amortissement des chocs ou d'atténuation de vibrations mécaniques. Le frottement intérieur important est associé au mouvement réversible des interfaces entre variantes de martensite.
- C'est durant la transformation de phase que le frottement interne est le plus important. A ce stade, il est associé au mouvement des interfaces austénite-martensite.

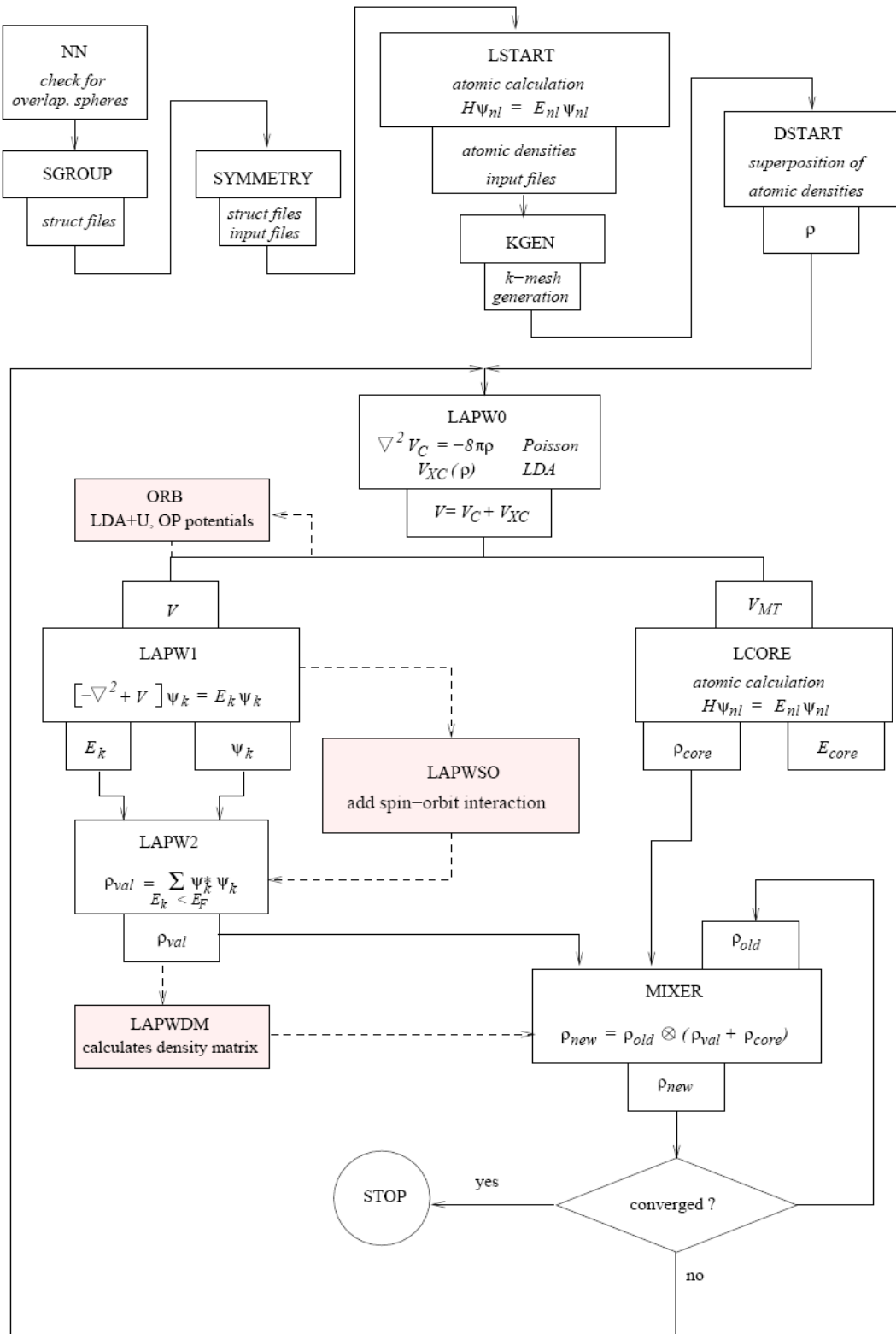
ANNEXE B : Structures utilisées dans nos calculs

Structure et type	Groupe spatial	Paramètres de réseau	Positions atomiques	Figure
NiTi ₃ DO ₃	$Fm\bar{3}m$	$a = 6.216 \text{ \AA}$	Ni1 : (0, 0, 0) Ti1 : $\pm (0.25, 0.25, 0.25)$ Ti2 : (0.5, 0.5, 0.5)	 (a)
NiTi ₃ L1 ₂	$Pm\bar{3}m$	$a = 3.94 \text{ \AA}$	Ni : (0, 0, 0) Ti 1 : (0.5, 0.5, 0) (0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)	 (b)
NiTi ₃ DO ₂₄	$P6_3/mmc$	$a = 5.32 \text{ \AA}$ $c = 8.71 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$	Ti1 : 6(0.5, 0, 0) Ti2 : 6(x, 2x, 0.25) x=-1/6 Ni1 : 2(0, 0, 0) Ni2 : 2(x', 2x', 0.25) x'= 1/3	 (c)

NiTi B2	$Pm\bar{3}m$	$a=3.012 \text{ \AA}$	Ni : (0.0, 0.0, 0.0) Ti : (0.5, 0.5, 0.5)	 (d)
NiTi B19	$Pmma$	$a=2.859 \text{ \AA}$ $b=4.613 \text{ \AA}$ $c=4.199 \text{ \AA}$	Ni : (0.0, 0.818782, 0.25) Ti : (0.5, 0.276223, 0.25)	 (e)
NiTi B19'	$P2_1/m$	$a=2.921 \text{ \AA}$ $b=4.667 \text{ \AA}$ $c=4.046 \text{ \AA}$ $\gamma=98.3^\circ$	Ni : (0.042262, 0.174293, 0.25) Ti : (0.411238, 0.716667, 0.25)	 (f)

Ni_3Ti DO_3	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.768 \text{ \AA}$	Ti1 : (0, 0, 0) Ni1 : $\pm (0.25, 0.25, 0.25)$ Ni2 : (0.5, 0.5, 0.5)	 (g)
Ni_3Ti L_{12}	$Pm\bar{3}m$	$a = 3.616 \text{ \AA}$	Ti : (0, 0, 0) Ni 1 : (0.5, 0.5, 0) (0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)	 (h)
Ni_3Ti DO_{24}	$P6_3/mmc$	$a = 4.89 \text{ \AA}$ $c = 8.014 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$	Ni1 : $6(0.5, 0, 0)$ Ni2 : $6(x, 2x, 0.25) \text{ } x = -1/6$ T1 : $2(0, 0, 0)$ Ti2 : $2(x', 2x', 0.25) \text{ } x' = 1/3$	 (i)

Annexe C



Organigramme du paquetage du code Wien2K