

N° D'ORDRE : 22/012-M/PH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie
Houari Boumediene
Faculté de Physique



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : **PHYSIQUE**

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : **Mr HAMMOUDA MOHAMMED**

Sujet :

***DETERMINATION DES PROPRIETES THERMIQUE
ET ELASTIQUES DES METAUX ET DES
INTERMETALLIQUES : ÉTUDE AB-INITIO ET
MODELE QUASI-HARMONIQUE DE DEBYE***

Soutenu publiquement le 27/09/2012, devant le Jury composé de :

Mr. N.HAINE	Maitre de Conférences/A	à l'USTHB/FPHP	Président.
Mr. A. KELLOU	Professeur	à l'USTHB/FPHP	Directeur de mémoire.
Melle Lyakout DJELLAL	Maitre de Conférences/A	à l'USTHB/FPHP	Examinatrice.
Mr. N. BENREKAA	Maitre de Conférences/A	à l'USTHB/FPHP	Examineur.

Détermination des propriétés thermique et élastiques des métaux et des intermétallique : Étude Ab-initio et Modèle quasi-harmonique de Debye

Sommaire

CHAPITRE

I. METAUX ET INTERMETALLIQUES	5
I.1. INTRODUCTION	5
I.1. L'ÉTAT METALLIQUE :	5
I.1.1. Liaison métallique	6
I.1.2. Les structures cristallines des métaux.....	6
I.1.3. STRUCTURES CRISTALLINES PRINCIPALES DES METAUX PURS :	7
I.1.4. Réseau réciproque	7
I.1.4.1. Rappel sur la cellule de Wigner Seitz.....	7
I.1.4.2. Les zones de Brillouin	8
I.2. L'ALLIAGE INTERMETALLIQUES	10
I.3. LES ALLIAGES INTERMETALLIQUES FeAl (B2)	11
I.3.1. Structure cristallographique du FeAl (B2)	12
I.3.2. Diagramme d'équilibre des phases du système binaire FeAl.....	12
II. PROPRIETES ELASTIQUES ET THERMIQUES	15
II.1. PROPRIETES MECANIQUES (MODULES D'ELASTICITE)	15
II.1.1. Concepts macroscopiques.....	15
II.1.2. Tenseur des contraintes.....	16
II.1.3. Tenseur des déformations.....	17
II.1.4. Loi de Hooke.....	17
II.1.5. Les autres modules élastiques	19
II.1.6. Module de rigidité (compressibilité) B	20
II.1.7. Les relations entre les constants élastiques.....	20
II.1.8. Relation entre les coefficients d'élasticité et les coefficients de rigidité.....	20
II.1.9. Déformation isotrope, Module de Voigt	21
II.1.10. Contrainte isotrope, Module de Reuss.....	21
II.1.11. Sens physique de ces modules de rigidité	22
II.1.12. Les critères de stabilité.....	23
II.1.13. Le paramètre d'anisotropie	23
II.2. METHODE DE CALCUL DES CONSTANTES ET MODULES ELASTIQUES	23
II.2.1. L'équation d'état (Murnaghan)	23
II.2.2. Expressions de l'équation d'état	25
II.2.3. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44}	26
II.2.4. Calcul des autres paramètres d'élasticités.....	28
II.2.5. La température de Debye Θ_D	29
II.3. PROPRIETES THERMIQUES DES METAUX (SOLIDES)	30
II.3.1. La chaleur spécifique :.....	30
II.3.2. Modèle d'Einstein :.....	31

II.3.3. <i>Modèle de Debye</i> :	32
II.3.3.1. Limite à des basses températures :	33
II.4. MODELE QUASI HARMONIQUE DE DEBYE	34
III. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DENSITE (DFT)	37
III.1. INTRODUCTION	37
III.2. GENERALITES ET CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE	37
III.2.1. <i>L'équation de Schrödinger</i>	37
III.2.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :	39
III.2.1.2. Approximation de Hartree	40
III.2.1.3. Approximation de Hartree-Fock	40
III.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	41
III.3.1. <i>L'approche de Kohn et Sham</i>	42
III.3.2. <i>Fonctionnelle d'échange et corrélation</i>	44
III.4. METHODE DE PSEUDOPOTENTIEL	46
III.4.1. <i>Une base d'onde plane</i>	49
IV. DETAILS DU CALCUL ET LES RESULTATS	51
IV.1. DETAILS DU CALCUL	51
IV.2. CALCUL DES CONSTANTES C_{11} , C_{12} ET C_{44}	57
IV.3. LES PROPRIETES THERMIQUES	67
IV.3.1. <i>L'Aluminium Al</i>	67
IV.3.2. <i>Cuivre Cu</i>	70
IV.3.3. <i>Fer (Fe)</i>	73
IV.3.4. <i>Niobium (Nb)</i>	76
IV.3.5. <i>L'alliage Intermétallique FeAl B2</i>	80
V. CONCLUSION GENERALE	87

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Une des grandes clefs de l'avancement de la technologie est le développement de nouveaux matériaux qui ont des propriétés pour l'application souhaitée. La technologie des matériaux est conditionnée par l'amélioration des propriétés physiques et chimiques des matériaux existants ou par l'apparition de matériaux nouveaux. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature de liaison chimique, l'arrangement atomique et la microstructure. La compréhension du comportement des matériaux consiste à déterminer ses propriétés.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. Cette dernière est utile à la fois pour comprendre et pour interpréter les résultats expérimentaux et pour servir comme moyen de prédiction. En moins d'un siècle, l'homme est passé du problème de prouver l'existence des atomes à celui de les manipuler un par un et de les assembler en fonction de ses besoins pour créer des matériaux nouveaux aux propriétés étonnantes. L'utilisation de simulations numériques permet désormais de comprendre des systèmes de plus en plus proches du réel. Plus encore, leur caractère prédictif est aujourd'hui utilisé par la communauté expérimentale.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits: Ab-initio basés sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermique des molécules et des matériaux Solides.

Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Nous appelons ces outils les calculs ab-initio de par leur particularité à ne dépendre d'aucuns paramètres expérimentaux.

L'objectif de ce mémoire est la détermination des propriétés thermiques et élastiques des métaux et des intermétalliques en utilisant les méthodes ab-initio et Modèle quasi-harmonique de Debye tels que les constantes élastiques, le module de compressibilité, la température de Debye, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation pour quelques métaux simples et pour l'intermétallique FeAl (B2) et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Le présent travail, s'inscrit dans la continuité des études entreprises déjà au sein de notre équipe sur les alliages intermétalliques FeAl [2,3, 4]. Ces alliages adoptent la structure cristalline cubique B2 qui est stable dans le domaine de concentration allant de 34 à 52 % d'aluminium.

Tous les calculs de ce travail seront réalisés à l'aide de la méthode de calcul ab-initio, dite des pseudopotentiels, implémentée dans le code PWSCF [5] (Plane Waves Self Consistent Field) qui est très efficace dans l'étude des propriétés physiques des matériaux, ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye pour l'étude des propriétés thermiques.

Cette étude a pour but la détermination par des calculs ab-initio des propriétés élastiques de certains métaux : Al, Cu, Fe, Nb et de l'intermétallique FeAl. En plus, l'évolution en température des paramètres structuraux a été prédite en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. On a utilisé l'approche de Mehl [6] pour le calcul des constantes élastiques, par la détermination de l'énergie totale de la structure sous déformations.

Les structures des systèmes étudiés étant toutes cubiques, le tenseur des constantes élastiques comporte uniquement trois modules : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour la détermination de

C_{11} et C_{12} une déformation orthorhombique a été appliquée. Pour le C_{44} une déformation monoclinique a été appliquée. Ainsi toutes les constantes élastiques des éléments : Al, Cu, Fe, Nb et de l'intermétallique FeAl ont été déterminées avec succès. Les anisotropies ont été déterminées par l'approche de Reuss, Hill et Voigt. La vitesse du son dans le matériau, la température de Debye ainsi que les coefficients de Poisson et de Young ont été prédits. Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants et assez proches des valeurs expérimentales.

Le présent travail s'articule sur quatre chapitres :

Le premier est consacré aux considérations théoriques et généralités sur les métaux et intermétalliques ainsi que sur leurs structures cristallines.

Le deuxième chapitre traite les propriétés élastiques et thermiques en général.

Le troisième chapitre est consacré à la méthode de calcul utilisée où nous rappelons les principes et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la méthode de pseudopotentiel.

Le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autre méthode de calcul et certains travaux expérimentaux. Ce chapitre est composé de deux parties. La première partie est destinée à l'étude des propriétés élastiques (les constantes élastiques, les modules et les coefficients élastiques). La deuxième partie est dédiée à l'étude des propriétés thermiques.

Finalement, nous terminerons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE I

Métaux et intermétalliques



CHAPITRE I

Métaux et intermétalliques

I.1. Introduction

Dans ce chapitre on va étudier en général les métaux et les intermétalliques avec leur liaison métallique et enfin leurs structures cristallines.

Les métaux et les intermétalliques sont des matériaux assez particuliers vu leur bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Il est bien connu que ces propriétés sont souvent altérées par les additions et les précipités. Parfois on ne peut améliorer une propriété sans modifier l'autre. Il est donc nécessaire de trouver un bon compromis. Par exemple, les propriétés mécaniques sont étroitement liées aux défauts de structures et à la microstructure. Les propriétés élastiques par contre sont une propriété intrinsèque de la structure en question.

Donc pour mieux comprendre le rôle des propriétés élastiques, il est primordial de déterminer les tenseurs contrainte-déformation en en déduire les propriétés élastiques.

I.1. L'état métallique :

Quand des éléments chimiques ont 1, 2 ou 3 électrons sur leur couche externe on dit qu'ils sont métalliques et possèdent un ensemble de propriétés mécaniques, électriques, thermiques ... qui résultent entre autre du caractère de liaison appelée liaison métallique.

Parmi ces propriétés il y a la conductivité électrique élevée, l'éclat métallique, une plasticité élevée. Les propriétés particulières sont au fond dues à la présence dans les métaux des électrons libres. Dans un métal les électrons de valence externes sont mis en commun et forment un gaz ou un fluide qui remplit l'espace inter ionique.

Dans le réseau d'un métal, la liaison apparait à la suite de l'interaction des ions positifs avec le gaz électroniques.

Les métaux ne sont pas cassables mais ils sont malléables et résistants à l'effort mécanique (ténacité). Ils résistent à l'effort mécanique car les liaisons entre particules existent dans tous les sens. Le métal se prête à la déformation, car les plans de forte densité peuvent glisser les uns sur les autres, sans que les liaisons ne soient rompues. Les métaux les plus malléables sont les métaux qui ont une structure CFC ou HC.

I.1.1. Liaison métallique

Les métaux sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et une faible électronégativité. Dans un métal les électrons de valence, sont peu nombreux et faiblement liés au noyau, et par conséquent, le métal peut être considéré comme un ensemble d'ions positifs entourés par un nuage d'électrons.

Cet état permet aux métaux de s'ioniser facilement en mettant en commun un ou plusieurs électrons. Le nuage délocalisé, forme la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans une mer d'électrons, ces électrons délocalisés sont les porteurs de charge et d'énergie du métal et sont aussi responsables de la conduction électrique et thermique.

La liaison métallique est une liaison forte qui agit de manière isotrope, elle favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. Elle assure la cohésion d'un agrégat comportant des milliards d'atomes.

I.1.2. Les structures cristallines des métaux

La connaissance des structures cristallines des métaux est nécessaire pour interpréter les propriétés de l'état métallique. La totalité des métaux ont une structure cubique. On peut considérer le métal comme un empilement d'ions positifs entourés d'un nuage d'électrons. Cet empilement d'ions conduit à des structures compactes représentées par un empilement régulier de sphères dures. On rappelle d'abord la maille élémentaire :

La maille élémentaire est le plus petit édifice d'atomes permettant de reconstituer le cristal par répétition périodique du motif dans les trois directions de l'espace. L'ensemble des mailles superposées constitue le réseau cristallin. La maille peut être décrite par:

- les longueurs des arêtes a , b , c ;
- les angles α , β , γ ;
- la nature, le nombre et les positions des atomes formant cet édifice.

I.1.3. STRUCTURES CRISTALLINES PRINCIPALES DES METAUX PURS :

À l'état solide, les métaux purs cristallisent presque tous dans un des trois systèmes suivants ; le cubique centré (C.C.), le cubique à faces centrées (C.F.C.) et le système hexagonal compact (H.C.)

La structure cubique centrée est très fréquente dans les métaux alcalins (Na, K, Li ...) et les métaux de transition de groupes V et VI (Cr, Mo, Nb, ...) avec une compacité égale à 0.68 soit 32 % de vide.

La structure cubique à faces centrées est dite COMPACTE avec une compacité égale à 0.74 Soit 26 % de vide. Exemples de métaux cristallisant dans les structures CFC : Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Fe

Et enfin la structure hexagonale compacte caractérisée par les paramètres a , coté de l'hexagonal et c hauteur du prisme. Il est parfois utile de considérer cette structure comme l'association de 3 prismes à base losange d'angle $\pi/3$, La compacité est la même que pour la structure CFC. Exemples de métaux cristallisant dans les structures HC : Be, Hg, Ca, La Zn, Cd

I.1.4. Réseau réciproque

I.1.4.1. *Rappel sur la cellule de Wigner Seitz*

La cellule de Wigner Seitz est une cellule primitive, elle possède de plus la symétrie du réseau de Bravais. On l'obtient en traçant des lignes qui connectent le point du réseau considéré à tous les autres et en traçant les plans bissecteurs de chaque ligne. Le plus petit polyèdre contenant le point considéré et limité par les plans bissecteurs est la cellule de Wigner-Seitz. Nous donnons dans la Fig. (I.1) un exemple à deux dimensions.

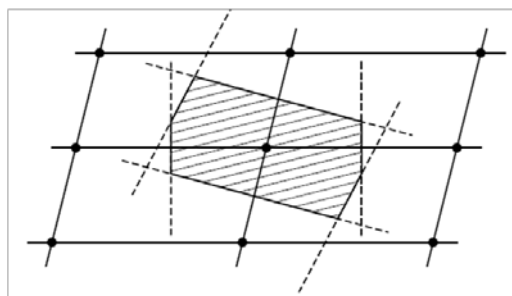


Figure I-1 La cellule de Wigner Seitz 2D

1.1.4.2. Les zones de Brillouin

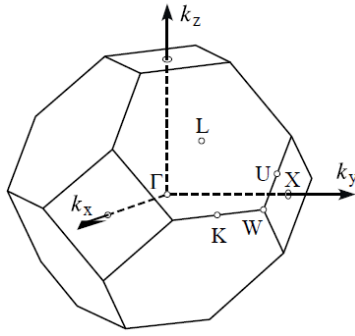
La notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés mécaniques, thermiques ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel ; et dans ce travail le calcul se fait dans la 1^{ère} zone de Brillouin (ZB).

La 1^{ère} zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont plus proches d'un point G_0 du réseau réciproque (généralement $G_0 = (0, 0, 0)$)

A priori le nombre de vecteurs $\mathbf{k}$ appartenant à la zone de Brillouin (ZB) est très grand car il correspond au nombre de cellules du cristal de l'ordre du nombre d'Avogadro. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand.

Dans un milieu périodique, pour obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc. · · · on est amené à intégrer sur la ZB. Cette somme est déterminée grâce à un échantillonnage des points $\mathbf{k}$ qui consiste à diviser la ZB en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour pratiquer l'intégration dans la zone de Brillouin. Nous utiliserons un échantillonnage $n_1 \times n_2 \times n_3$ (constituée d'un échantillonnage dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin) dont certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la cellule.

La 1^{ère} zone de Brillouin d'un cristal C.F.C à la même forme que la cellule de Wigner-Seitz d'un cristal C.B.C. En effet le réseau réciproque d'un cristal C.F.C est C.B.C. Nous la représentons sur la Figure suivante où nous avons aussi noté les points de symétrie élevée par les lettres Γ , L, X, etc.



$$b_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{y} + \hat{z} + \hat{x})$$

$$b_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{z} + \hat{x} + \hat{y})$$

$$b_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

Figure I-2 La 1^{ère} zone de Brillouin d'un cristal C.F.C

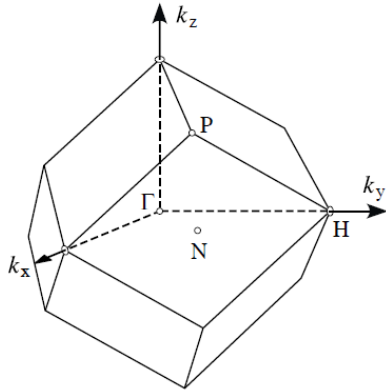
$$\text{Le long de } \Gamma X: k_x = k_z = 0, k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

$$\text{Le long de } \Gamma L: k_x = k_z = k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$$

$$\text{Le long de } \Gamma K: k_z = 0, k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{3}{4}$$

$$\text{Le long de } \Gamma W: k_z = 0, k_x = \frac{1}{2} \mu \frac{2\pi}{a}, k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

La 1^{ère} zone de Brillouin d'un cristal C.B.C a la même forme que la cellule de Wigner-Seitz C.F.C., elle est donnée sur la Figure suivante où nous avons aussi notée les points de symétrie élevée.



$$b_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{y} + \hat{z})$$

$$b_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{z} + \hat{x})$$

$$b_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{x} + \hat{y})$$

Figure I-3 La 1^{ère} zone de Brillouin d'un cristal C.B.C

$$\text{Le long de } \Gamma H: k_x = k_z = 0, k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

$$\text{Le long de } \Gamma N: k_z = 0, k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$$

$$\text{Le long de } \Gamma P: k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a}, k_z = \mu' \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}, 0 \leq \mu' \leq \frac{\sqrt{2}}{2}$$

I.2. L'alliage Intermétalliques

Lorsque deux éléments A et B sont mélangés de façon homogène en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des substructures. Les composés A_3B , AB , AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné.

D'ailleurs, cet état ordonné peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé, définissant ainsi une distinction supplémentaire.

Une phase d'alliage est ordonnée si deux ou plusieurs sous réseaux sont exigés pour décrire sa structure atomique. Cette structure ordonnée est avantageuse puisqu'elle possède un ordre à longue portée accompagné par des difficultés dans le mouvement des dislocations.

La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion, une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation et une bonne tenue mécanique jusqu'aux températures élevées. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué, leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité)

En tant que classe de matériaux, les intermétalliques présentent certaines propriétés spécifiques (i.e. les caractéristiques mécaniques rapportées à la densité) très intéressantes, notamment pour remplacer les superalliages utilisés en aéronautique dans les applications à hautes températures.

Lorsque l'on regarde une maille sans prêter attention à la nature chimique, on voit ressortir une structure cristalline ; cependant, du fait de l'alternance chimique, la structure réelle peut être différente.

I.3. Les alliages intermétalliques FeAl (B2)

Les alliages intermétalliques FeAl [3,4] ont été découverts en 1932 [3], ils adoptent la structure cristalline cubique B2 qui est stable dans le domaine de concentration allant de 34 à 52 % at d'aluminium (voir figure I-5).

L'importance de cet alliage repose sur plusieurs facteurs. D'abord Ils sont bon marché et peuvent acquérir des propriétés très variées notamment en recourant aux traitements thermiques et à l'addition d'éléments d'alliages. Ce qui permet de les adapter aux exigences de fabrication et de les utiliser dans divers domaines

En plus des propriétés communes aux autres intermétalliques, (point de fusion élevé, bonne tenue mécanique jusqu'aux températures élevées...), les alliages FeAl présentent l'avantage indéniable d'être composés de métaux non stratégiques. Ils sont abondants et peu chers, c'est probablement ce qui a motivé les nombreuses recherches menées sur ces alliages

Depuis les années soixante, en vue d'application dans le nucléaire, jusqu'à plus récemment pour des applications comme matériaux structurels pour l'aéronautique, l'automobile ainsi que les échangeurs de chaleur et les turbines à gaz [7]. Toutefois les principales raisons qui limitent leur application sont leur fragilité à température ambiante et la forte diminution de leur résistance pour des températures supérieures à 600 °C.

Ces insuffisances que l'on peut surmonter via l'ajout des éléments d'alliage et la mise au point de procédés spéciaux d'élaboration. En effet, il a été révélé que l'addition de bore améliore légèrement la ductilité en renforçant les joints de grains par ségrégation inter granulaire ainsi que d'autres éléments tel que le Mo, le Ni et le Zr qui augmentent aussi la ductilité à température ambiante ainsi que la résistance mécanique aux températures élevées [4].

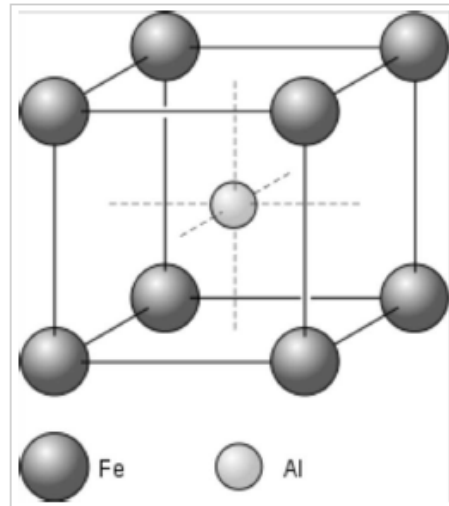


Figure I-4 Structure du FeAl B2

I.3.1. Structure cristallographique du FeAl (B2)

Le FeAl se cristallise dans un système cristallographique appelé B2. Cette structure ordonnée peut être décrite comme une maille cubique simple avec un motif de deux atomes $(0, 0, 0)$ pour Fe et Al à $(1/2, 1/2, 1/2)$. Voir figure (I-4).

I.3.2. Diagramme d'équilibre des phases du système binaire FeAl

Ce diagramme est présenté sur la figure (I-5), on peut constater à côté gauche la solubilité de l'aluminium en fer est dans la gamme de plusieurs pour cent, à partir de 12 % d'Al des phases intermétalliques se produisent. Selon la teneur en aluminium les phases Fe_3Al , FeAl, FeAl_2 , Fe_2Al_5 et FeAl_3 sont formées, respectivement, ces phases ont une résistance élevée pour des températures supérieures à 600 °C et qui augmente avec le contenu d'aluminium.

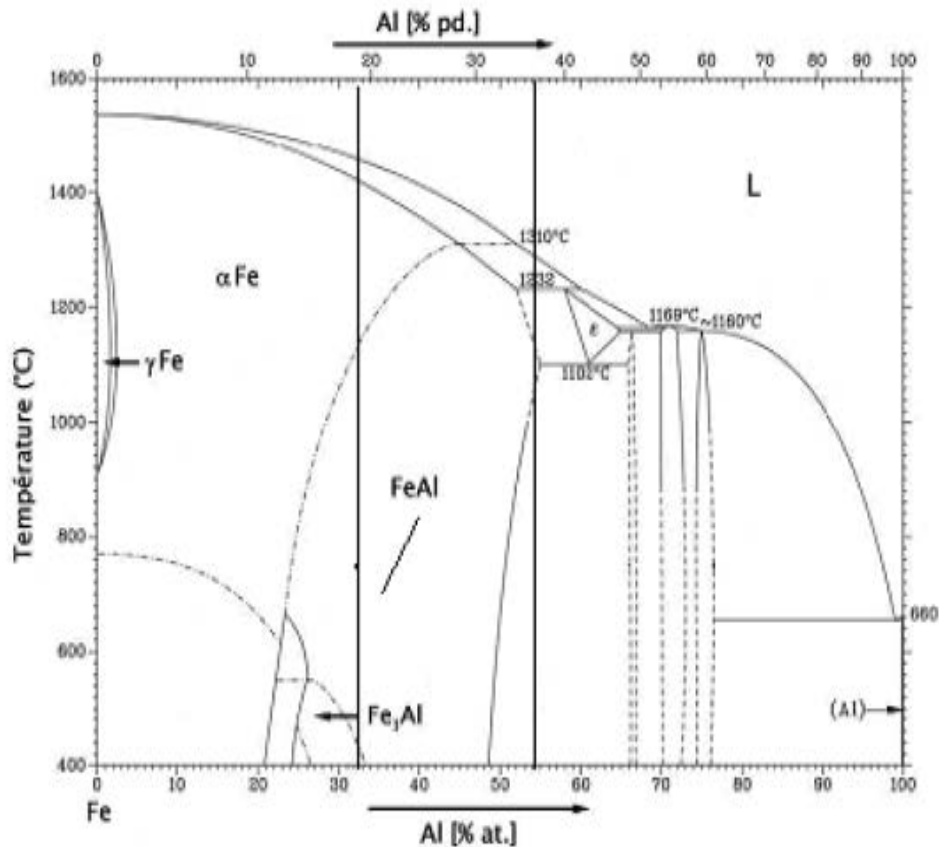


Figure I-5 Diagramme de phases FeAl [8],

Les alliages Fe-Al riches en fer peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B2 ou DO_{19}) ou désordonnée (A2), la structure cristallographique et/ou la proportion entre les deux phases étant fonction de la composition, de la température, et éventuellement des traitements thermiques. La phase ordonnée FeAl de structure B2 est présente entre 23 et 52 % d'Al, la phase ordonnée Fe_3Al de structure DO_{19} entre 23 et 36 %.

CHAPITRE II

Propriétés élastiques et thermiques



CHAPITRE II

Propriétés élastiques et thermiques

Les métaux et les intermétalliques sont des matériaux assez particuliers vu leur bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques

II.1. Propriétés mécaniques (Modules d'élasticité)

Les propriétés mécaniques permettent la connaissance du comportement mécanique des matériaux pour tout type d'effort (nature de contrainte) (traction, compression, flexion, torsion, cisaillement ...

Dans le but d'évaluer les propriétés élastiques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques dans l'esprit de la méthode développée par Mehl *et al* [6].

Les modules d'élasticité d'un cristal décrivent sa "raideur" lorsqu'il est soumis à une déformation externe. Dans le cas d'un cristal de structure cubique (Nos éléments), ils se divisent en deux catégories : la première comprend le module de compressibilité B et la seconde compte les deux modules de cisaillement G' et C_{44} . Le module de compressibilité est lié à la courbure de l'énergie en fonction du volume $E(V)$ et peut être déduit en utilisant l'équation d'état de Murnaghan. Le module de cisaillement nécessite l'évaluation de la dérivée de l'énergie par rapport à la déformation appliquée. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la déformation appliquée est choisie de telle sorte à maintenir le volume de la maille primitive constant. Les formules de déformations sont développées dans le 4^{ème} Chapitre.

II.1.1. Concepts macroscopiques

Pour des petites déformations ($\varepsilon_0 < 0,1\%$) il y a des relations de linéarités entre les contraintes et les déformations (Loi de Hooke).

$\sigma = E\varepsilon$	E: Module d'Young.	}	Modules élastiques
$\tau = GJ$	G : Module de Coulomb (cisaillement)		
$P = B \Delta$	B : Module de Compressibilité		

II.1.2. Tenseur des contraintes

La force s'exerçant sur une surface peut toujours se décomposer en :

2 composantes tangentielles (//)

Une composante normale ($\perp$)

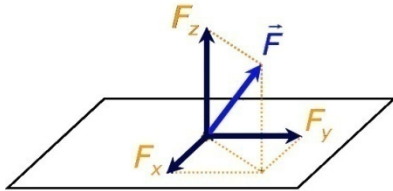


Figure II-1 Les trois composantes de la force

Considérons un élément de volume solide, de forme parallélépipédique (Figure II-2)

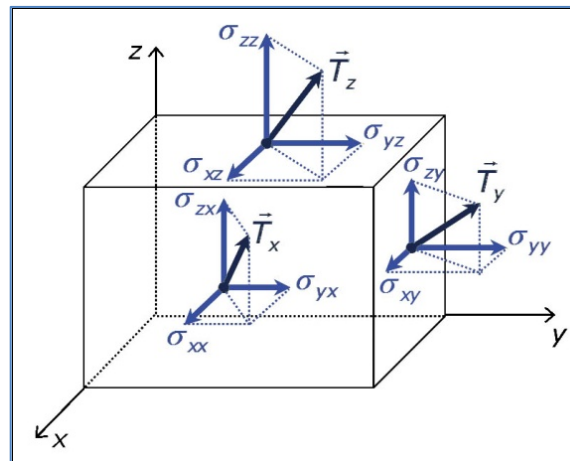


Figure II-2 les contraintes s'exerçant sur les différentes faces

$\vec{T}_x, \vec{T}_y, \vec{T}_z$ Sont les contraintes s'exerçant sur les différentes faces (Pression). la contrainte est la Force sur unité surface et chacune des contraintes est repérée par 3 composantes on a donc 9 composante, notées σ_{ij} qui peuvent se regrouper sous la forme d'un tenseur

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (II-1)$$

σ_{ii} : contraintes normales, σ_{ij} ($i \neq j$): contraintes tangentielles .

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \text{ (Symétrique)} \quad (II-2)$$

II.1.3. Tenseur des déformations

L'application d'une contrainte provoque alors une déformation de l'élément de volume solide, cette déformation peut également être décrite par un tenseur :

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \text{ Tenseur des déformations} \quad (\text{II-3})$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \text{ (Symétrique).}$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), \varepsilon_{xx} = \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right), \varepsilon_{yy} = \left(\frac{\partial u_y}{\partial y} \right), \varepsilon_{zz} = \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \quad (\text{II-4})$$

Où u est la vibration, Les éléments diagonaux définissent les déformations d'élongation.

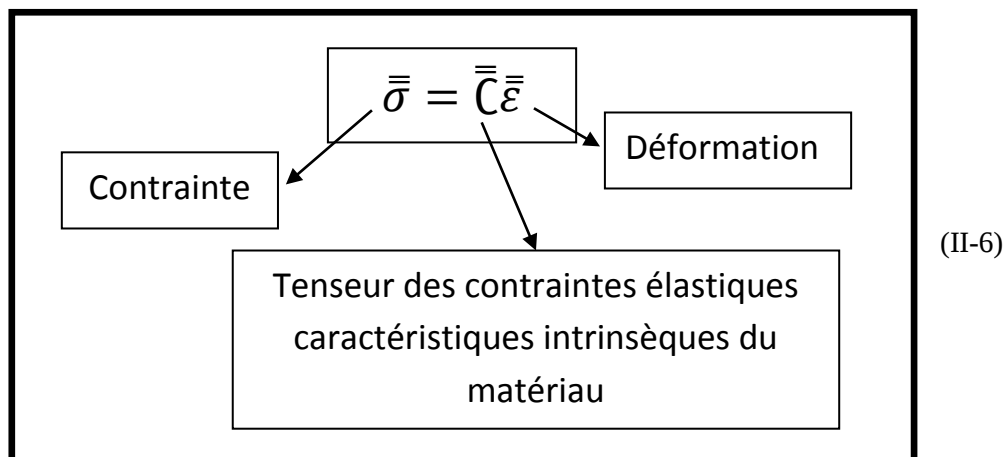
La somme de 3 éléments diagonaux correspond alors à la dilatation.

$$\theta = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{dV}{V} \quad (\text{II-5})$$

(Variation relative de volume les autres sont les déformations de cisaillement).

II.1.4. Loi de Hooke

Les déformations résultent des contraintes appliquées, Il existe une relation entre les deux :



$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{ij} \rightarrow \text{Tenseur de range 2} \\ \varepsilon_{ij} \rightarrow \text{Tenseur de range 2} \end{array} \right\} \rightarrow \sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

C_{ijkl} de rang 4

C_{ijkl} Contient 3^4 composantes soit 81 composantes.

$$\sigma_{xx} = C_{xxxx}\varepsilon_{xx} + C_{xxxy}\varepsilon_{xy} + C_{xxxz}\varepsilon_{xz} + C_{xxyx}\varepsilon_{yx} + \dots \quad (\text{II-7})$$

Mais les propriétés de symétrie du matériau, ainsi que la symétrie du tenseurs vont permettre de diminuer considérablement le nombre de composantes indépendante à manipuler.

Astuce : Afin de simplifier l'écriture des tenseurs et des relations qui les lient, on utilise l'astuce suivante :

Un tenseur symétrique $\bar{\sigma}$ de rang 2 on associe un vecteur à 6 composantes

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II-8})$$

σ_α Tenseur de rang 1

On peut procéder de même pour $\bar{\varepsilon}$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \varepsilon_\beta \quad (\text{II-9})$$

$$\sigma_\alpha = C_{\alpha\beta}\varepsilon_\beta \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ et } 6 \quad (\text{II-10})$$

$C_{\alpha\beta}$ Matrice de 6 X 6 $\sigma_\alpha = C_{\alpha\beta}\varepsilon_\beta$

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II-11})$$

Par Exemple :

$$\sigma_4 = C_{14}\varepsilon_1 + C_{24}\varepsilon_2 + C_{34}\varepsilon_3 + C_{44}\varepsilon_4 + C_{54}\varepsilon_5 + C_{64}\varepsilon_6 \quad (\text{II-12})$$

Comme le tenseur $\bar{\sigma}$ est symétrique, $C_{\alpha\beta}$ ne compte que 21 composants indépendantes.

Si le milieu présente une symétrie cubique, alors il ne reste plus 3 composants indépendants.

$$\bar{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II-13})$$

II.1.5. Les autres modules élastiques

Les autres modules élastiques caractérisent la rigidité (résistance à la déformation) d'un matériau sont :

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

Le module de rigidité B permet de quantifier la réponse du solide à un changement de volume, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état, donc B mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

II.1.6. Module de rigidité (compressibilité) B

La compressibilité est le changement de volume par rapport au changement de la pression donc [9]

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (\text{II-14})$$

$$\text{Le module de Rigidité est l'inverse de } K \Rightarrow B = \frac{1}{K} = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{II-15})$$

Du 1^{er} principe de la thermodynamique on a

$$dE = dQ - dW = TdS - PdV \quad \text{à } 0^\circ\text{K} \quad S = \text{Constante} \Rightarrow dE = -PdV$$

$$dE = -PdV \Rightarrow P = -\frac{dE}{dV} \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{d^2E}{dV^2}$$

$$\text{Donc } B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{II-16})$$

II.1.7. Les relations entre les constants élastiques

On donne ici les relations entre différentes constantes élastiques, Voir la référence [9]

$$B = \frac{EG}{3(3G-E)} = \frac{E}{3(1-2\nu)} = \frac{2G(1+\nu)}{3(1-2\nu)} \quad (\text{II-17})$$

$$G = \frac{3BE}{9B-E} = \frac{E}{2(1-\nu)} = \frac{2B(1-2\nu)}{2(1+\nu)} \quad (\text{II-18})$$

Le coefficient de Poisson ν et le module de Young E peuvent être calculés à partir des équations suivantes

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - (\frac{2}{3})G)}{(B + (\frac{1}{3})G)} \right] \quad (\text{II-19})$$

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (\text{II-20})$$

La maille cubique a 3 constants élastiques indépendant C_{11} , C_{12} , C_{44} ces constants sont reliée à B [10]

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3; \quad (\text{II-21})$$

II.1.8. Relation entre les coefficients d'élasticité et les coefficients de rigidité

Pour le système cubique, on a les relations suivantes [9]

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} + S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})} \quad (\text{II-22})$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}$$

II.1.9. Déformation isotrope, Module de Voigt

On peut calculer B en imposant une déformation isotrope [11]. Nous prenons donc :

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon \delta_{kl} \quad (\text{II-23})$$

Où δ_{kl} est le symbole de Kronecker. Ce qui donne

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} = \sum_k C_{ijkk} \varepsilon \quad (\text{II-24})$$

$$\text{Par définition de P: } P = -\frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii} \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Donc } P = -\frac{1}{3} \sum_{ik} C_{iikk} \varepsilon \quad (\text{II-26})$$

$$\text{On a } V = V_0(1 + \sum_i \varepsilon_{ii}) \quad (\text{II-27})$$

$$\text{Ce qui donne } V = V_0(1 + 3\varepsilon) \quad \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} = 3V_0 \quad (\text{II-28})$$

On en déduit que

$$B = V_0 \frac{\partial P}{\partial V} = V_0 \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} \quad (\text{II-29})$$

Ce module de rigidité est appelé module de Voigt et on le note :

$$B_V = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} \quad (\text{II-30})$$

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (\text{II-31})$$

Pour un cristal cubique

$$B_V = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-32})$$

II.1.10. Contrainte isotrope, Module de Reuss

On peut aussi calculer B en imposant une contrainte isotrope [11]:

$$\sigma_{kl} = -P\delta_{kl} \quad (\text{II-33})$$

Comme il existe une relation linéaire donnée par la matrice C entre σ et ϵ on peut trouver en inversant la matrice C une relation entre ϵ et σ . Soit $S = C^{-1}$, S est appelée matrice des compliances

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \sigma_{kl} = -P \sum_{kl} S_{ijkk} \quad (\text{II-34})$$

$$V = V_0 \left(1 + \sum_{kl} \epsilon_{ii}\right) = V_0 \left(1 - P \sum_{kl} S_{iikk}\right)$$

On trouve donc pour le module de rigidité :

$$\frac{1}{B} = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{1}{V_0} \sum_{ik} S_{ijkk} \quad (\text{II-35})$$

Ce module de rigidité est appelé module de Reuss et on le note :

$$\frac{1}{B_R} = \sum_{ik} S_{iikk} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{II-36})$$

Pour un cristal cubique

$$\frac{1}{B_R} = 3S_{11} + 6S_{12} \quad (\text{II-37})$$

II.1.11. Sens physique de ces modules de rigidité

B permet de décrire la réponse d'un solide polycristallin à un changement de pression ou de volume. En effet, dans un solide polycristallin les différentes réponses sont moyennées.

Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [12] a montré que le B d'un solide polycristallin est forcément compris entre les deux, le module de Voigt [13] étant la limite supérieure et le module de Reuss [14] la limite inférieure:

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (\text{II-38})$$

Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de B_V et B_R : (Relation de Hill)

$$G = (B_V + B_R)/2 \quad (\text{II-39})$$

II.1.12. Les critères de stabilité

Les critères de stabilité des matériaux solide sont [15] ;

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0, C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (\text{II-40})$$

II.1.13. Le paramètre d'anisotropie

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A [16] donné par l'expression :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{II-41})$$

Pour un cristal isotopique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope

II.2. Méthode de calcul des constantes et Modules élastiques

Pourquoi les constantes élastiques C_{ij} ? A partir de ces constantes on peut calculer facilement le module de compression B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , en utilisant les méthodes de Voigt, Reuss et Hill.

Ces modules et constantes jouent un rôle important pour déterminer les propriétés mécaniques et élastiques des matériaux, telles que la dureté, la rigidité, en plus on peut déduire les propriétés thermiques comme la température de Debye.

II.2.1. L'équation d'état (Murnaghan)

Pour calculer les paramètres de maille et le module de rigidité du matériau solide on a besoin d'une équation d'état qui relie l'énergie en fonction du volume afin de tracer $E = f(V)$ en utilisant les méthodes ab-initio.

Comme pour l'équation d'état du gaz parfait ($PV = nRT$) et gaz réel ($(P + a/V^2)(V-b) = RT$), l'équation d'état du solide est une relation qui lie le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis et la température.

C'est-à-dire des relations liant les différents paramètres qui définissent l'état de la matière : le volume (ou la densité), la température et la pression, ou l'énergie en fonction du volume $E = f(V)$.

Parmi les équations utilisées dans le domaine faible compression (la réduction de volume reste faible, i.e. pour V/V_0 supérieur à 90 % environ) L'équation d'état de Murnaghan [17] proposée en 1944 afin de rendre compte sur une gamme de pressions aussi large que possible d'un fait expérimentalement établi c'est une des nombreuses équations d'état qui ont été utilisées en sciences de la matière condensée pour modéliser le comportement de la matière dans certaines conditions.

L'équation de Murnaghan est déduite, moyennant certaines hypothèses, Elle fait intervenir deux paramètres ajustables qu'on identifie au module de compression B_0 et à sa dérivée première par rapport à la pression, B'_0 , tous deux pris à pression ambiante. En général, on détermine ces deux coefficients par une régression sur les valeurs du volume V en fonction de la pression P obtenues expérimentalement, le plus souvent par diffraction des rayons X.

La régression peut également être effectuée sur les valeurs de l'énergie en fonction du volume obtenue par calcul ab-initio.

L'équation de Murnaghan permet de modéliser avec une précision satisfaisante les données expérimentales. De plus, à la différence de la plupart des nombreuses équations d'état proposées, elle donne une expression explicite du volume en fonction de la pression $V(P)$, mais son domaine de validité reste trop limité, et son interprétation physique insatisfaisante. On a plus souvent recours, pour l'analyse des données de compression, à d'autres équations d'état plus élaborées dont la plus utilisée est l'équation de Birch-Murnaghan.

II.2.2. Expressions de l'équation d'état

De manière générale, à température constante, le module de compression (Rigidité) est défini par[17] :

$$B = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T \quad (\text{II-42})$$

L'hypothèse de Murnaghan est de supposer que le module de compression est une fonction linéaire de la pression:

$$B = B_0 + PB'_0 \text{ avec } B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P}$$

L'équation de Murnaghan est le résultat de l'intégration de cette équation différentielle :

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{II-43})$$

Dans notre cas, C'est-à-dire en lien avec les calculs *Ab-initio*, on préférera l'expression de l'énergie en fonction du volume, qui peut s'obtenir en intégrant l'équation précédente selon la relation

$$P(V, T, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{II-44})$$

A $T = 0$, $P = - dE / dV$. Elle peut s'écrire, pour B'_0 différent de 1,

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] + C \quad (\text{II-45})$$

Les paramètres, E_0 , B'_0 , B_0 sont définis par :

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée.

B'_0 : La valeur de la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre.

B_0 : Le module de compression qui mesure la rigidité du cristal, il est donné au zéro absolu par la relation :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{II-46})$$

II.2.3. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44}

Le réseau cristallin de tous nos éléments est cubique donc, on ne trouve que trois valeurs distinctes du tenseur des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} ou S_{11} , S_{12} , S_{44} .

Les constantes élastiques peuvent être obtenues par calcul de l'énergie totale en fonction des contraintes, pour des petites déformations (<10%) la loi de Hooke est applicable et l'énergie élastique est donnée par :

$$E = V \sum_{i,j=1}^6 \frac{1}{2} C_{ij} e_i e_j \quad (\text{II-47})$$

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale reposent sur la méthode développée par M. Mehl,[6] qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Pour un cristal cubique, le module de compression est lié aux constantes C_{ij} selon l'équation suivant

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-48})$$

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer ses paramètres structuraux afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience.

Les constantes élastiques peuvent être calculées à partir de la variation de l'énergie totale en fonction de la déformation. Pour de petites déformations (e), dans un solide, la loi de Hook reste applicable, et l'énergie élastique ΔE est une fonction quadratique de la déformation.

$$\Delta E = V \sum_{i,j=1}^6 \frac{1}{2} C_{ij} e_i e_j \quad (\text{II-49})$$

C_{ij} les constants élastiques et V le volume total de la cellule, e_i , e_j sont les composantes de la déformation suivante :

$$(e) = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_5/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-50})$$

Après cette déformation, les vecteurs de réseau déformés sont liés aux vecteurs originaux par la relation: $a_{\text{def}} = (a + I)a$ (II-51)

Avec I est la matrice identité $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ (II-52)

Pour un réseau cubique, seul trois constantes élastiques existent ; qui sont C_{11} C_{12} et C_{44}

Pour les déterminer, nous avons besoin de trois relations qui peuvent être obtenus en considérant trois types de déformation et par conséquent trois types de tenseurs de déformation.

Dans notre cas nous avons utilisé les deux tenseurs suivants :

1) Une déformation orthorhombique : (Volume conservé)

$$(e) = \begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & e & 0 \\ 0 & 0 & (1 + e)^{1/2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II-53})$$

2) Une déformation Monoclinique

$$(e) = \begin{pmatrix} 0 & e/2 & 0 \\ e/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{e^2}{4-e^2} \end{pmatrix} \quad (\text{II-54})$$

Et la relation bien connue :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-55})$$

D'après la relation (II-47), pour chacun de ces deux déformations correspond une forme de l'énergie élastique :

$$\Delta E(e) = \Delta E(-e) = V(C_{11} - C_{12})e^2 + O(e^4) \quad (\text{II-56})$$

$$\Delta E(e) = \Delta E(-e) = \frac{1}{2}VC_{44}e^2 + O(e^4) \quad (\text{II-57})$$

Nous calculons l'énergie totale de chaque déformation en utilisant les vecteurs de réseau après déformation et pour différentes valeurs de (e) : les résultats obtenus vont être fitter

par des polynômes d'ordre 2 et à partir de la résolution des trois équations en fonction des trois constantes élastiques, ces dernières peuvent être déterminées.

Tous nos résultats sont groupés dans les tableaux (IV-3), (IV-4), (IV-5), (IV-6) et (IV-7) dans le chapitre IV

II.2.4. Calcul des autres paramètres d'élasticités

On peut obtenir facilement les autres propriétés élastiques importantes en utilisant les relations suivantes :

Module de compressibilité (Voigt)

$$B_V = 1/3(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-58})$$

$$G_V = 1/5(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{II-59})$$

Module de compressibilité (Reuss)

$$B_R = 1/3(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-60})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{II-61})$$

Module de compressibilité (Hill)

$$B = 1/2(B_V + B_R) \quad (\text{II-62})$$

$$G = 1/2(G_V + G_R) \quad (\text{II-63})$$

Module d'Young

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{II-64})$$

Coefficient de Poisson

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{II-65})$$

Tous les résultats pour les modules et constantes des cinq éléments (Al, Cu, Fe Nb, FeAl) sont consignés sur les tableaux (IV-3), (IV-4), (IV-5), (IV-6) et (IV-7), dans le chapitre IV et comparés aux données de la littérature et expérimental dont nous disposons.

II.2.5. La température de Debye Θ_D

On peut calculer La température de Debye à partir de constantes élastiques C_{ij} Puisque Θ_D peut être estimé à partir de la valeur moyenne de vitesse de son v_m par la relation:[49]

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{II-66})$$

Et v_m Calculé approximation par la relation

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II-67})$$

$$\text{Avec } v_l = \left[\left(B + \frac{4G}{3} \right) / \rho_0 \right]^{1/2}, \quad v_s = \left(\frac{G}{\rho_0} \right)^{1/2} \quad (\text{II-68})$$

II.3. Propriétés Thermiques des Métaux (Solides)

A température différente de 0 K les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon. Dans cette partie, nous allons présenter les modèles d'Einstein et le modèle de Debye afin de déterminer la capacité calorifique d'un solide cristallin. Ensuite nous présentons le modèle quasi harmonique de Debye

II.3.1. La chaleur spécifique :

La chaleur spécifique à volume constant C_v d'un solide se définit comme la dérivée de son énergie interne U par rapport à la température. Généralement, il est plus facile de travailler expérimentalement à pression constante. Pour un solide, comme le volume varie peu, on peut considérer que $C_v \approx C_p$.

La chaleur spécifique, ou capacité calorifique, d'un solide est liée à sa structure atomique.

Dans le courant du XIX^e siècle, on avait observé que la chaleur spécifique des cristaux monoatomiques à la température ambiante était, pour une môle de matière, généralement très proche de $3R$ (loi de Dulong-Petit). L'explication fut fournie par Boltzmann, en 1871, à partir du principe d'équipartition de l'énergie.

Donc : $U = 3N_a k_B T = 3RT$ ce qui conduit à la relation de Dulong-Petit :

$$C_v = 3R \quad (II-69)$$

Toutes les capacités calorifiques sont nulles pour $T = 0$ K. Elles augmentent ensuite comme T^3 pour finalement saturer. Ceci se produit au voisinage d'une température θ_D connue sous le nom température de Debye.

Il n'est pas possible de reproduire, à basse température, l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température dans le cadre d'une approche où chaque atome du réseau est supposé se comporter comme un oscillateur harmonique classique. Si l'on tient compte de la quantification des vibrations, on trouve que $C_v \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$, ce qui est en accord avec l'expérience. Toutefois, C_v tend vers zéro de manière exponentielle. La théorie de Debye, qui raffine l'approche du modèle d'Einstein. Permet de calculer, de manière satisfaisante, la capacité calorifique de nombreux solides. On retrouve, à haute

température, la loi de Dulong et Petit ; à basse température, on obtient une variation de la capacité calorifique en T^3 conforme à l'expérience.

II.3.2. Modèle d'Einstein :

En Physique du solide, le modèle d'Einstein est un modèle permettant de décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité calorifique d'un solide cristallin. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- chaque atome de la structure est un oscillateur harmonique quantique ,
- les atomes vibrent à la même fréquence,.

Dans ce contexte, l'énergie interne de vibration prend la forme particulière :

$$U = 3N\bar{\epsilon} = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E}-1} \quad (\text{II-70})$$

et la chaleur spécifique :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3N\hbar^2\omega_E^2}{K_B T^2} \cdot \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E}-1)^2} = (\beta\hbar\omega_E)^2 \cdot \frac{3NK_B e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E}-1)^2} \quad (\text{II-71})$$

On peut définir la température d'Einstein comme $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{K_B}$. Tout cela nous donne :

$$C_v(T) = 3NK_B \cdot \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1 \right]^2} \quad (\text{II-72})$$

La capacité calorifique obtenue à l'aide du modèle d'Einstein est une fonction de la température. La valeur expérimentale de $3Nk$ est retrouvée pour des températures élevées.

Le modèle d'Einstein retrouve la loi de Dulong et Petit, pour les hautes températures :

Cependant, à basse température, ce modèle concorde moins avec les mesures expérimentales, Lorsque T tend vers 0 C_v tend vers 0

Cette discordance avec l'expérience peut être s'expliquée en abandonnant l'hypothèse selon laquelle les oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence.

II.3.3. Modèle de Debye :

La formule de la chaleur spécifique obtenue par Einstein s'accorde bien avec l'expérience pour $T \approx \theta_E$, mais ce n'est pas le cas pour les températures plus basse. Alors que le modèle d'Einstein négligeait la dispersion des phonons, le modèle de Debye en tient compte d'une manière simplifiée. Il considère le solide comme un ensemble de $3N$ oscillateurs pour lesquels la dispersion, pour chaque polarisation, est de la forme

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad (\text{II-73})$$

Où n est un entier naturel non-nul.

Or l'énergie d'un phonon est donnée par :

$$E_n = \hbar\omega = \frac{\hbar v_s}{\lambda_n} = \frac{\hbar v_s}{2L} n \text{ avec } \omega = v_s |\vec{K}| \quad (\text{II-74})$$

Où $\vec{K}$ le vecteur d'onde du phonon, et v_s sa vitesse.

Cela correspond, à trois dimensions, à l'expression :

$$E^2 = \hbar^2 (v_s |\vec{K}|)^2 = \left(\frac{\hbar v_s}{2L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{II-75})$$

Il est alors possible de faire la somme de ces énergies pour tous les phonons présents. Pour cela, il faut utiliser la statistique de Bose-Einstein, donnant la distribution des énergies dans l'ensemble des phonons, à la température T . On obtient finalement l'expression suivante de l'énergie totale U des phonons :

$$U = 9NK_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad (\text{II-76})$$

Où N est le nombre d'atomes dans le solide considéré, k_B est la constante de Boltzmann, et θ_D est la température de Debye donnée par :

$$\theta_D = \frac{\hbar v_s}{2Lk_B} \sqrt[3]{\frac{6N}{\pi}} \quad (\text{II-78})$$

La capacité thermique molaire est alors, par définition, la dérivée de U par rapport à T , on obtient :

$$C_V = 9NK_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II-79})$$

II.3.3.1. Limite à des basses températures :

Lorsque la température est faible devant θ_D , l'expression de C_V se simplifie :

$$C_V = 9NK_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II-80})$$

Cette intégrale peut être calculée, ce qui donne :

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} NK_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (\text{II-81})$$

Les relevés expérimentaux correspondent bien à ce comportement.

Limite des hautes températures :

Lorsque la température est grande devant θ_D , l'expression de C_V se simplifie une fois encore :

$$C_V = 9NK_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx \quad (\text{II-82})$$

$$\text{D'où : } C_V = 3NK_B \quad (\text{II-83})$$

On retrouve ainsi la loi de Dulong et Petit, qui est relativement bien vérifiable par l'expérience, sauf lorsque l'anharmonicité des vibrations fait remonter la valeur de C_V . De plus, il peut être intéressant d'ajouter la contribution des électrons à cette capacité thermique.

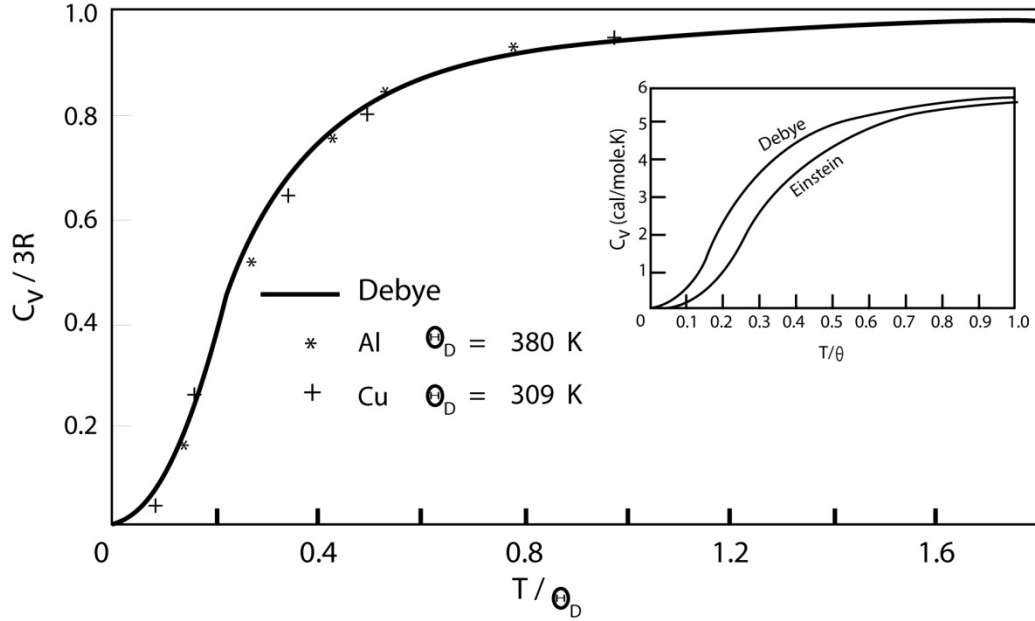


Figure II-3 Evolution de la chaleur spécifique des solides cristallins, comme décrite par le modèle de Debye.

Bien que ce modèle et celui d'Einstein interpolent tous deux entre les valeurs zéro et $3R$, la décroissance est moins rapide dans l'approximation de Debye et suit à basse température la loi en T^3 observée expérimentalement.

II.4. Modèle quasi harmonique de Debye

L'étude des propriétés thermiques des matériaux peut être obtenue en considérant les vibrations du réseau comme étant quantifiées (Phonons). Dans notre travail, le modèle quasi harmonique de Debye a été utilisé pour restaurer les effets de la température négligés par l'approximation de Born Oppenheimer, sans inclure le calcul très coûteux de la dynamique du réseau. L'approximation isotopique permet la détermination de la température de Debye comme suit :

$$\Theta_D(V) = \hbar (6\pi^2 V^{1/2} n)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{k_B^2 M}} \quad (\text{II-84})$$

Où V , M , n , B_S , $f(\sigma)$ et k_B représentent respectivement le volume et la masse molaire, le nombre d'atomes par une formule unité, le module de compression adiabatique, une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson du solide isotrope et enfin, la constante de Boltzmann. La seconde étape est de considérer le module de compression adiabatique B_S égal au module de compression isothermique B_T ce qui nous donne l'équation suivante :

$$B_S \approx B_T = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{II-85})$$

Le modèle quasi harmonique de debye est bien fondé et plusieurs publications sont apparues durant les dernières années. Le module de compression B peut être évalué en fonction de la température à plusieurs valeurs de pression, la fonction de Gibbs non-équilibre du cristal $G^*(V; P, T)$ est donnée par : [18]

$$G^*(V, P, T) = E(V) + pV + A_{vib}(\Theta(V), T) \quad (\text{II-86})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par une formule unité, le deuxième terme pV sont la condition de pression de constante hydrostatique, $\Theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie libre vibrationnelle de Helmholtz qui peut être écrire sous la forme [19, 20]

$$A_{vib}(\Theta(V), T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta_D}{T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{II-87})$$

Où Θ_D est la température de Debye, $D(\Theta_D/T)$ représente l'intégrale de Debye, n est le nombre d'atome par une formule unité. Par la solution de l'équation

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (\text{II-88})$$

On peut obtenir le module de compression isothermique B_T

$$B_T(p, T) = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \quad (\text{II-89})$$

Selon le modèle quasi harmonique de debye, la capacité calorifique C_v et le coefficient de la dilatation thermique α peuvent être obtenue par :

$$C_V = 9NK_B \left[4D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \frac{3\frac{\Theta_D}{T}}{e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1} \right] \quad (\text{II-90})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{II-91})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen. Pour plus de détail voir [21, 22].

En utilisant cette méthode nous pouvons obtenir avec succès les propriétés thermiques de nos cinq éléments.

$$\gamma = \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}$$

CHAPITRE III

La théorie de la fonctionnelle densité (DFT)



CHAPITRE III

La théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

III.1. Introduction

Dans cette partie, nous considérons un système constitué de N_N noyaux et N_e électrons en interaction. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a) qui reposent sur le choix : $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1)

III.2. Généralités et calcul de la structure électronique

La compréhension des propriétés complexes des Métaux et intermétallique nécessitent une connaissance à la fois macroscopique et microscopique des états électroniques régissant leurs mouvements et leurs interactions mutuelles. Le calcul de la structure électronique des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années, parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs. De nombreux théoriciens physiciens et chimistes ont contribué à cet essor depuis l'avènement de la mécanique jusqu'au prix Nobel de chimie de W.Kohn en 1998. Le point de départ de tous ces développements est l'équation de Schrödinger.

Les calculs des structures électroniques et de l'énergie totale en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [23, 24] devient aujourd'hui un outil théorique très puissant pour comprendre l'état physique et chimique des différents systèmes moléculaires liquides et solides à l'échelle atomique. La DFT a pour objectif l'étude des systèmes en considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme variable de base [23]. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ de dimension 3 au lieu de l'espace de la fonction d'onde Ψ de dimension $3n$.

III.2.1. L'équation de Schrödinger

La structure électronique d'un système physique se déduit de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{III-1})$$

Avec, E et Ψ désignent respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde du système, et H l'opérateur Hamiltonien du système.

Sous l'apparente simplicité de l'équation (III. 1) se cache en fait plusieurs problèmes difficiles à résoudre. Ces problèmes entraînent différentes approximations et méthodes ayant pour but l'obtention de la fonction d'onde d'un système à N corps.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{III-2})$$

$r_i, i = 1 \dots N_e$ Représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons
 $R_i, i = 1 \dots N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad \text{Avec } m \text{ la masse de l'électron.} \quad (\text{III-2-1})$$

2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) \quad \text{Avec } M_\alpha \text{ la masse du noyau.} \quad (\text{III-2-2})$$

3) L'énergie d'interaction électrons-électrons:

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{U}_{ij} \quad (\text{III-2-3})$$

4) L'énergie d'interaction noyaux-noyaux:

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{U}_{\alpha\beta} \quad (\text{III-2-4})$$

Avec Z_α et Z_β sont la charge des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$\hat{U}_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{U}_{i\alpha} \quad (\text{III-2-5})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{III-3})$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations.

III.2.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

De ce fait le mouvement des électrons légers est beaucoup plus rapide que celui du noyau lourd. Cette situation fait que les électrons réagissent instantanément au mouvement des noyaux, alors que ces derniers de par leur inertie ne ressentent que le mouvement moyen des électrons. En ce sens, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_z des noyaux (2^{ème} terme de l'équation III.3) et l'énergie potentiel noyau-noyau devient une constante. Par conséquent, l'hamiltonien se réduit aux termes 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.

Compte tenu de ce que $\hat{T}_z = 0$ et $\hat{U}_z = 0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez} \quad (\text{III-4})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$\hat{H}_e \Psi(r, R_\alpha^0)_e = E_e \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{III-5})$$

E_e Représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes. Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation

de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. On a ainsi recours à des **approximations supplémentaires**.

III.2.1.2. Approximation de Hartree

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme

$$h_i \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-6})$$

Avec :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_{n_e}(\vec{r}_{n_e}) \quad (\text{III-7})$$

Où l'hamiltonien h_i d'un électron s'écrit $h_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + v_i(\vec{r})$

Où : $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel des interactions noyaux –noyaux et celles des autres électrons- noyaux dans le système, et

$$v_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-8})$$

Le potentiel de Hartree $v_i(\vec{r})$, qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques $\Psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (III-7). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ *autocohérent*.

III.2.1.3. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 on a montré que l'approximation de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons

quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{III-9})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un «déterminant de Slater»

III.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons accessible au calcul. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides

Au cours des premiers développements de la mécanique quantique, Thomas (1927) et Fermi (1927,1928) ont proposé, pour traiter le problème électronique à plusieurs corps, un modèle dont l'idée principale est d'utiliser la densité électronique comme grandeur fondamentale. Ce modèle souffre d'un manque de rigueur et constitue la forme primitive de la théorie de la DFT utilisée actuellement. La théorie moderne de la DFT vint avec l'apparition des deux articles de Hohenberg et Kohn (1964) [1] et Kohn et Sham (1965) [25] qui fondèrent les bases de cette théorie. Ils introduisent une expression formelle de l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique.

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un

nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental, démontré par Hohenberg-Kohn [26]

Ainsi les deux théorèmes de base de la DFT sont :

Théorème 1 : L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$. Cette fonctionnelle peut s'écrire, donc, sous la forme :

$$E = E(\rho) \quad (\text{III-10})$$

Théorème 2 : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électron N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III-11})$$

Les conséquences des deux théorèmes fondamentaux de la DFT sont que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité.

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

III.3.1. L'approche de Kohn et Sham

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamentales de tout système par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ .

Les équations de Kohn- Sham [25]

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-coherente.

L'équation est donnée par:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-12})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: la fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: représente le terme de *HARTREE* donné par :

$$V_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{III-13})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{III-14})$$

Donc les équations de KOHN –SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-15})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{III-16})$$

Les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{III-17})$$

$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne

H et de chevauchement S sont construits, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{III-18})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

Les équations de Kohn-Sham, doivent être résolues de façon autocohérente, c'est-à-dire les solutions des équations de Kohn-Sham vont être obtenues par une procédure itérative. L'énergie totale de l'état fondamental du système :

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes. Ce terme $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations dont nous allons parler maintenant.

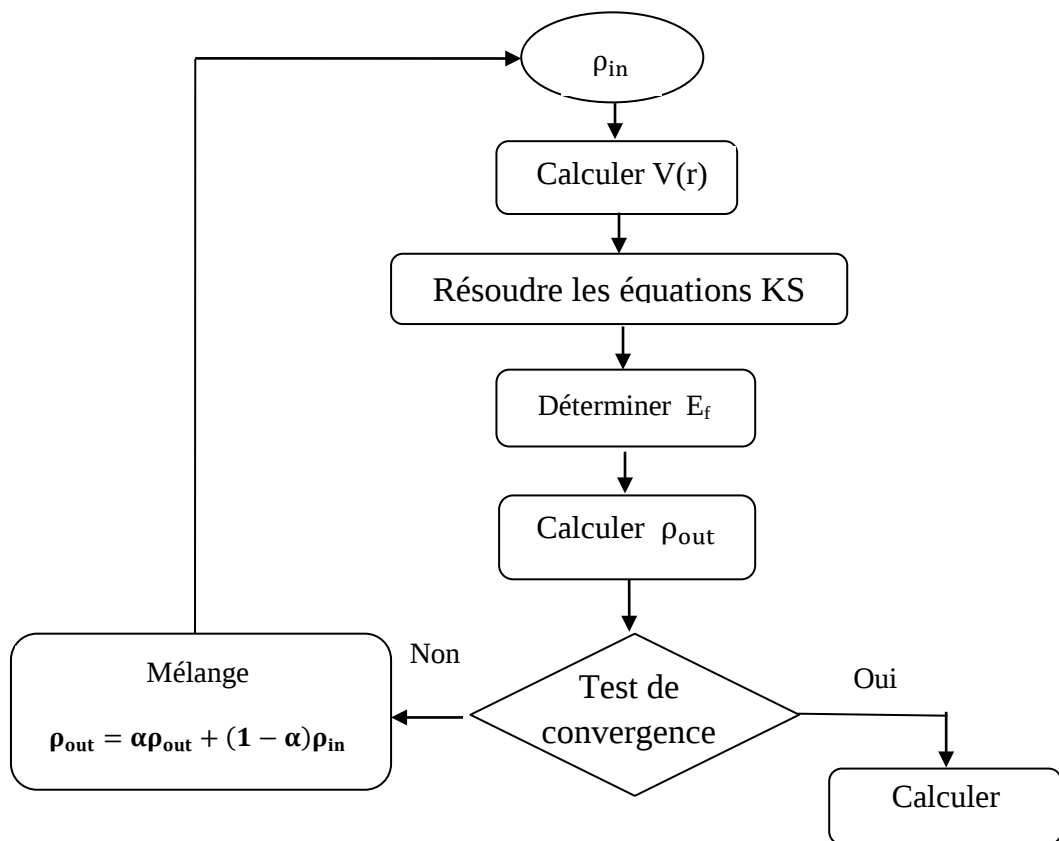


Figure III-1 Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III.3.2. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Dans le cadre de la DFT, la détermination des propriétés physiques d'un système à l'état fondamental passe par la résolution de l'équation de Kohn et Sham correspondante,

qui ne peut se faire que si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est déterminée. La forme explicite exacte de cette fonctionnelle étant théoriquement non connue elle doit être approximée.

L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple et la plus couramment utilisée de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est celle dite : « approximation de la densité locale » (LDA) [27, 28] qui stipule que les effets d'échange et de corrélations dans un gaz d'électrons en interaction sont localement identiques à ceux d'un gaz électronique uniforme de même densité.

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{III-19})$$

Avec ε_{xc} désignant l'énergie d'échange et de corrélations par électron. Elle s'exprime en fonction des contributions séparées d'échange ε_x et des corrélations ε_c , par une simple superposition comme suit :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{III-20})$$

Dans la LDA, cette énergie d'échange et 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 approximée localement en ce point.

L'approximation LDA fournit des résultats assez satisfaisants dans l'évaluation de la densité électronique, l'énergie et bien d'autres grandeurs physiques de plusieurs systèmes moléculaires et cristallins ; cela malgré que ces systèmes aient des variations accentuées de densité ce qui est très différent du gaz d'électrons uniforme. Par exemple pour des systèmes fortement inhomogènes tels que les molécules ou les réactions en surface, la LDA ne concorde pas avec certains résultats comme la surestimation des énergies de liaison et de cohésion (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30 % et peuvent atteindre 50% [29] et prédit ainsi des paramètres de maille à l'équilibre plus courts que ceux déterminés expérimentalement.

D'autres fonctionnelles ont été proposées pour l'amélioration de l'évaluation de la fonctionnelle au-delà de ce que fait la LDA.

L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette amélioration consiste à considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est à dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles du type GGA (Generalised Gradient Approximation en anglais) permettent de mieux s'approcher de la prise en considération de ces deux effets [30, 31].

L'approximation du gradient généralisé consiste à rendre la fonctionnelle d'échange corrélation dépendante non seulement de la densité électronique, mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$.

$$V_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}) |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (\text{III-21})$$

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}) |\nabla\rho(\vec{r})|)$ représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Les travaux de Perdew et ces collaborateurs [30] appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique. Expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de la GGA. Ces travaux montrent que la GGA apporte des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux de la LDA.

III.4. Méthode de pseudopotentiel

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiels est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine

A l'aide des concepts développés jusqu'à présent, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque. Le problème étant que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d des métaux de transition [29]. En conséquence, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Or dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [32]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel [33, 34].

Par construction, un pseudopotentiel doit être additif : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques, et d'autre part, le potentiel effectif total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Ces exigences constituent le fil directeur de la construction des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation.

Les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentiels). Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau). D'autres classes de pseudopotentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée comme le cas des pseudopotentiels de Vanderbilt [35] appelé également pseudopotentiel «ultra soft (USPP)». Le grand avantage des pseudopotentiels Ultra soft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (figure (III-2)). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [16].

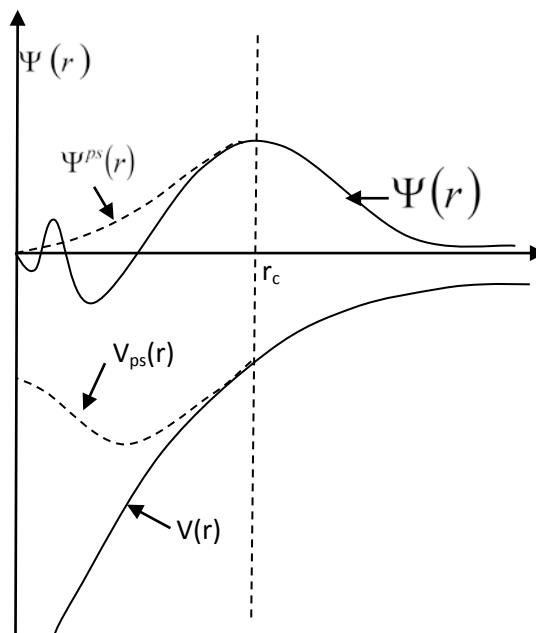


Figure III-2 Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme des pseudopotentiels est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel.

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses.

III.4.1. Une base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, deux difficultés majeures doivent être surmontées : les fonctions d'onde φ_m doivent être calculées pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits.

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la PZB et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points k . c'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points k .

Pour résoudre le deuxième problème, on ne s'intéresse qu'aux fonctions d'onde planes d'énergie cinétique $E_k = \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2$ inférieure, en particulier, à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{1}{2}G_{cut}^2$. Cela revient à sélectionner une sphère de rayon G_{cut} dans le réseau réciproque. La valeur de l'énergie de coupure E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix des pseudopotentiels pour la description de l'interaction cœur-valence. Pour un pseudopotentiel donné, le choix de E_{cut} détermine la fiabilité des calculs.

CHAPITRE IV

Détails du calcul et les résultats



CHAPITRE IV

Détails du calcul et les résultats

IV.1. Détails du calcul

D'abord nous énonçons le cadre et les paramètres de ce travail. Tous nos calculs ont été effectués en utilisant le code PWSCF (**Plane Wave Self-Consistent Field**). Il est basé sur la méthode des pseudopotentiels (pseudopotentiels à norme conservée et ultra soft) ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques est remplacée par le pseudopotentiel ultra soft de Vanderbilt [35]. Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous avons opté pour l'approximation GGA (P.B.E). Les fonctions d'ondes électroniques sont représentées dans la base des ondes planes avec une énergie de coupure (E_{cutoff}) de 30 Ry.

Dans la zone de Brillouin, nous avons calculé l'énergie en fonction de k afin de déterminer la grille de points pour les mailles primitives pour le calcul self-consistent (scf), c'est-à-dire le calcul des énergies totales. Nos résultats sont représentés sur les figure (IV-1) à (IV-5), nous avons pris une grille de points dans la 1^{ère} zone de Brillouin comme suit :

Al	Cu	Fe	Nb	FeAl
12x12x12	16x16x16	12x12x12	16x16x16	16x16x16

Comme dans toutes les méthodes de calcul ab-initio basées sur la DFT, nous n'avons besoin que de quelques données d'entrée pour nos calculs. Nous devons seulement introduire les numéros atomiques des éléments constituant la structure à étudier et leurs arrangements dans l'espace; positions et vecteurs de translation. L'énergie est minimisée par rapport au volume de la cellule, sans aucune autre restriction à part, celle imposée par le groupe de symétrie.

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'un autre modèle. Les données

.structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T=0K$) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [17]

Nous allons détailler dans ce qui suit tous nos résultats obtenus concernant les propriétés élastiques et thermiques pour les éléments simple Al, Cu, Fe, Nb et l'alliage intermétallique FeAl.

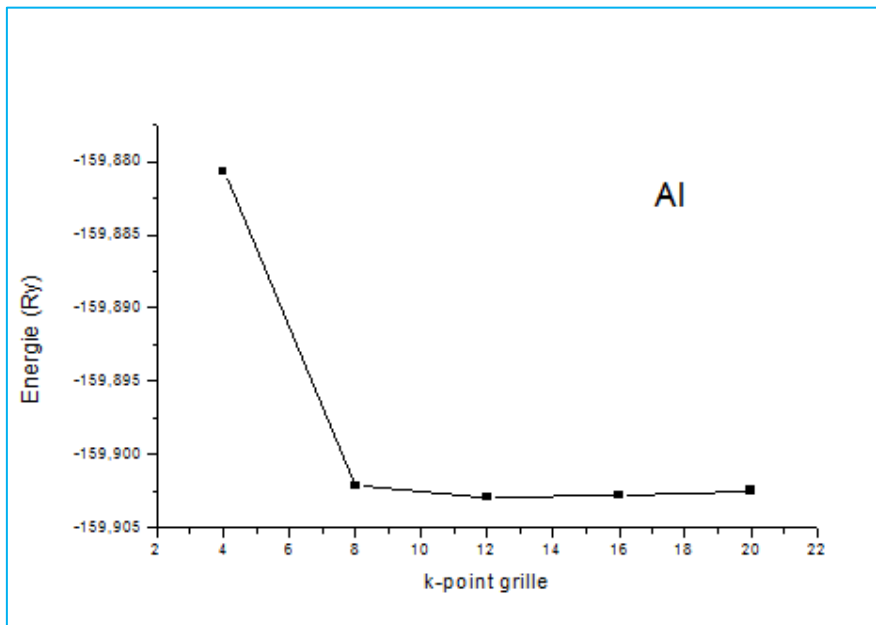


Figure IV-1
Convergence de l'énergie totale d'Al en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA

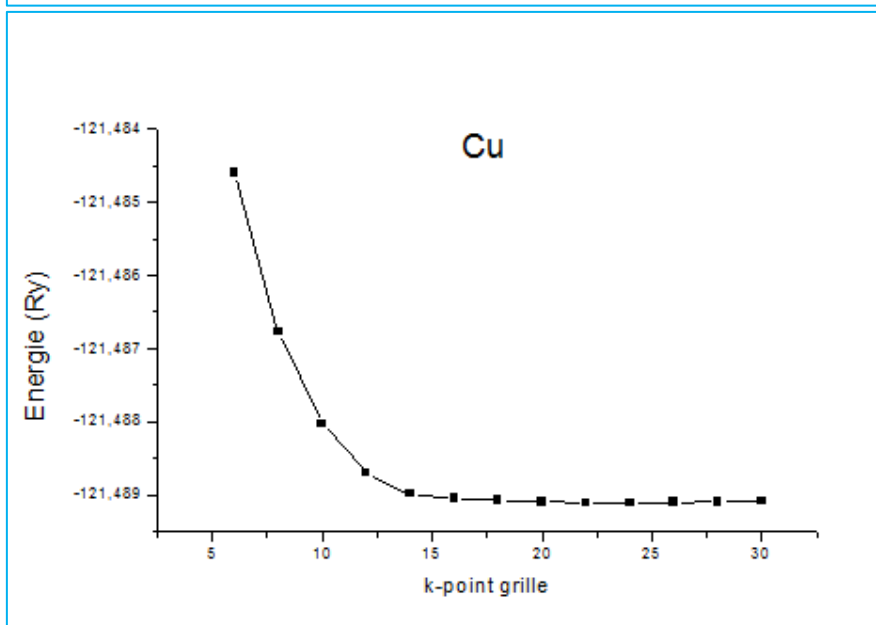


Figure IV-2
Convergence de l'énergie totale de Cu en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA

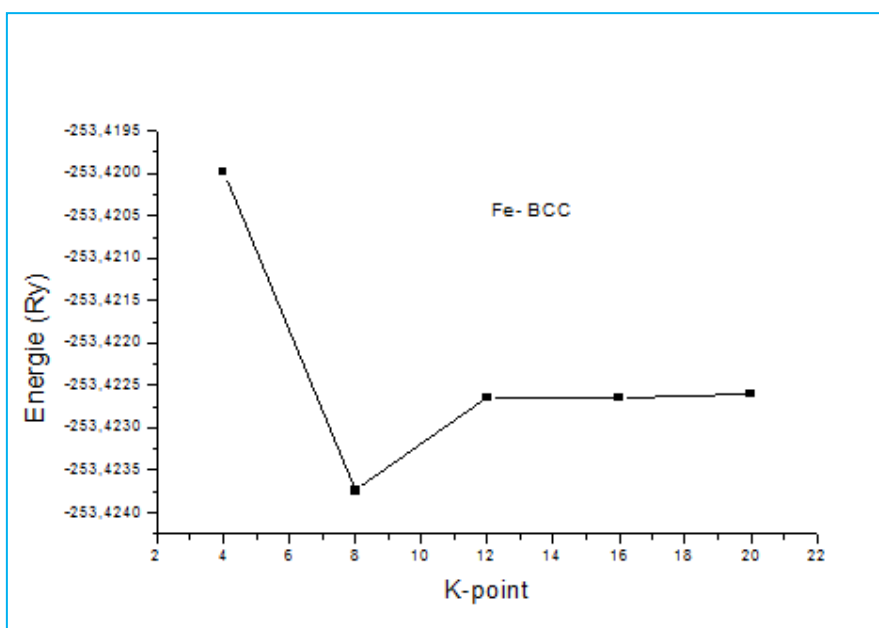


Figure IV-3
Convergence de l'énergie totale de Fe en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA

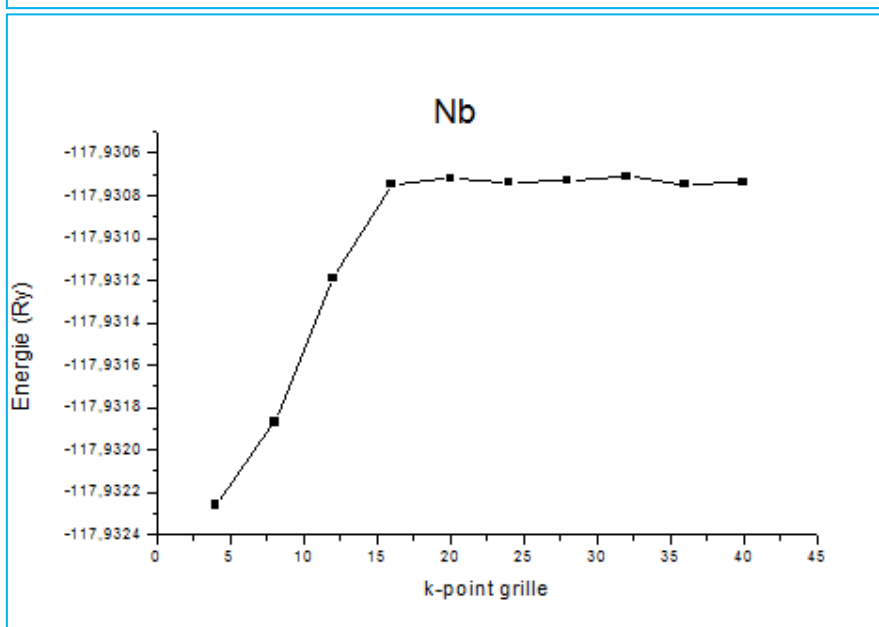


Figure IV-4
Convergence de l'énergie totale de Nb en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA

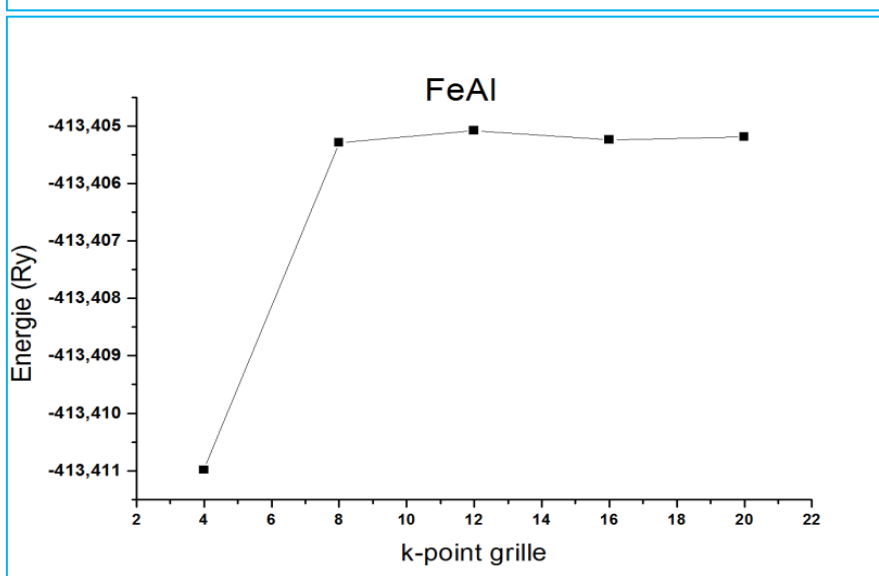


Figure IV-5
Convergence de l'énergie totale de FeAl en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.

Pour chaque élément l'Aluminium Al, Le cuivre Cu, Le fer Fe, le Niobium Nb, et le FeAl, nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, sachant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse. Les courbes d'optimisation des différents éléments simples sont reportées sur la figure (IV-6) à (IV-10)

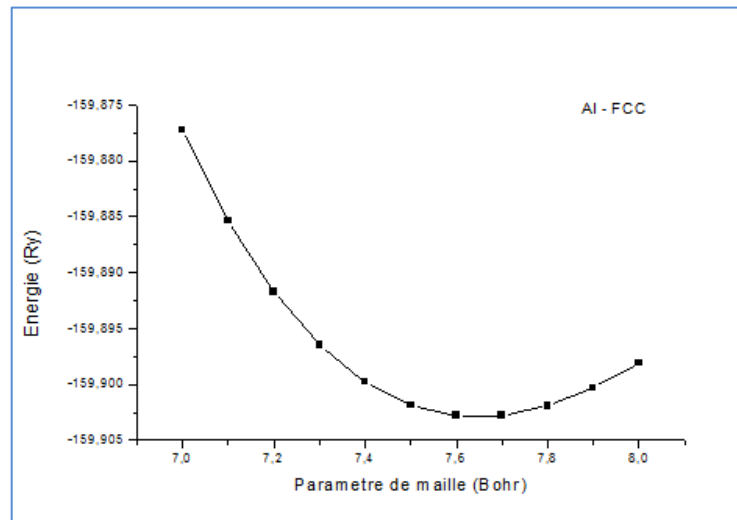


Figure IV-6 Variation de l'énergie totale en fonction du Paramètre de la maille élémentaire d'Al.

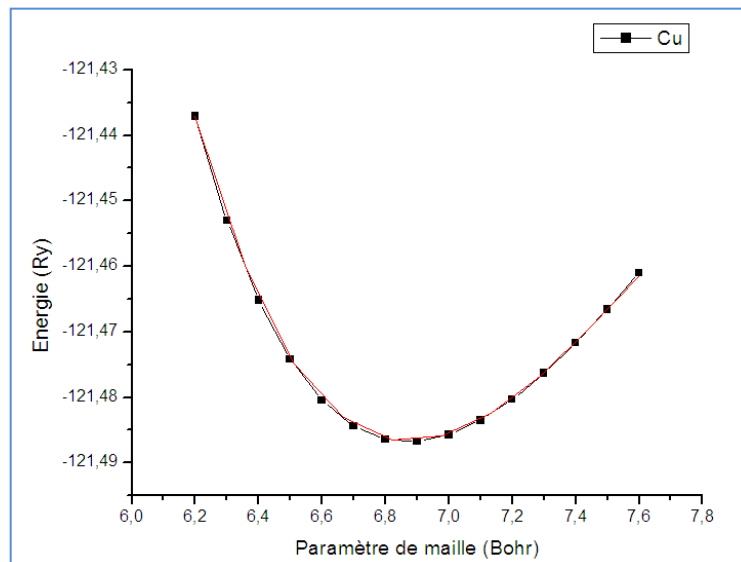


Figure IV-7 Variation de l'énergie totale en fonction du Paramètre de la maille élémentaire de Cu.

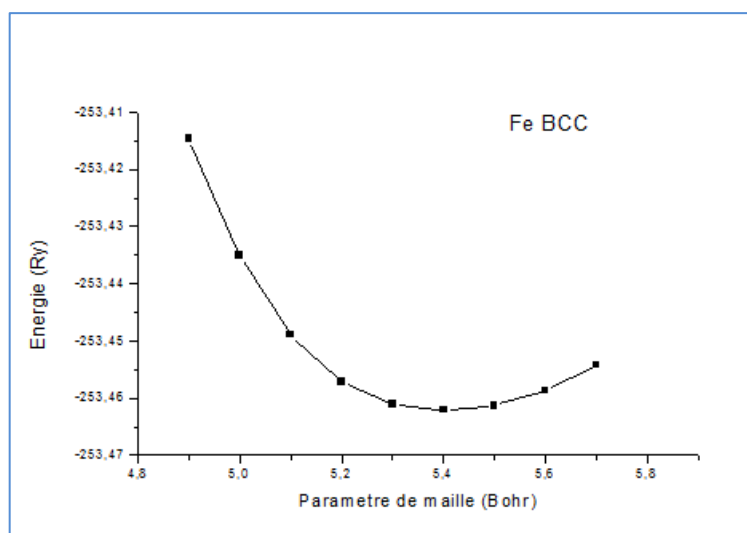


Figure IV-8 Variation de l'énergie totale en fonction du Paramètre de la maille élémentaire de Fe.

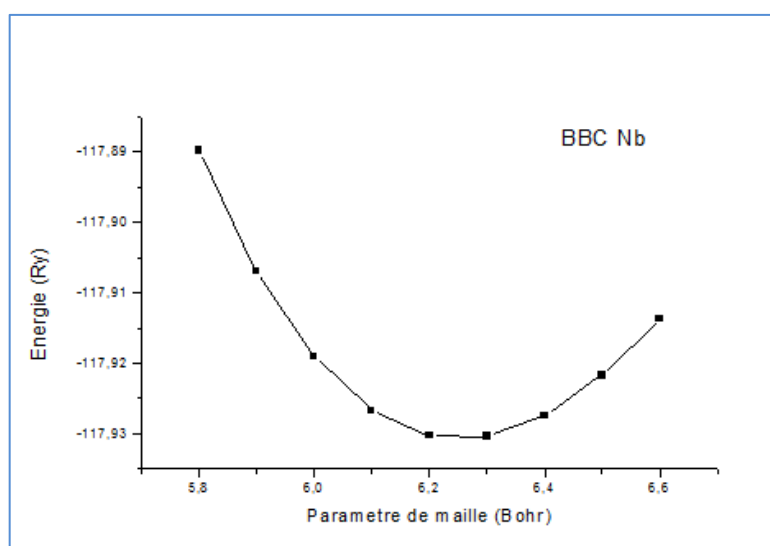


Figure IV-9 Variation de l'énergie totale en fonction du Paramètre de la maille élémentaire de Nb.

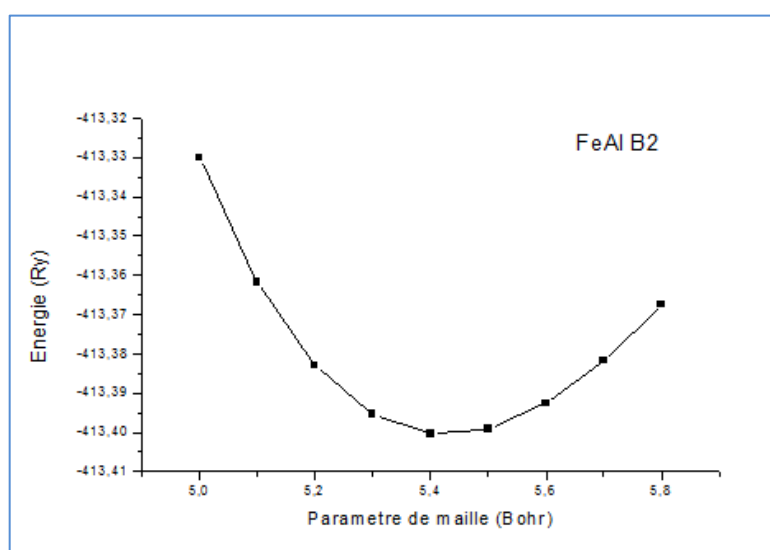


Figure IV-10 Variation de l'énergie totale en fonction du Paramètre de la maille élémentaire de FeAl.

Pour ces courbes, nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé à la température $T = 0$ K qui peut être déterminé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan ainsi que le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre. Les résultats pour ces éléments simples Al, Cu, Fe, et Nb sont donnés sur les tableaux ci-dessous et comparés aux données expérimentales et d'autres calculs dont nous disposons.

Eléments	structure cristalline	Notre calcul GGA		L'expérimentale		Autres calculs	
		$a(A^0)$	$B_0(GPA)$	$a(A^0)$	$B_0(GPA)$	$a(A^0)$	$B_0(GPA)$
Al	BCC	4.04	77	4.05 [44]	72.20 [44]	4.05 [36]	77 [36]
Cu	FCC	3.63	139	3.61 [44]	137 [44]	3.50 [44]	150
Fe	BCC	2.85	154.40	2.87 [42]	168.30 [44]	2.87 [36]	171 [36]
Nb	BCC	3.31	169.50	3.23 [44]	168 [39]	/	174 [40]

Tableau IV-1 Propriétés structurales des Al, Cu, Fe et Nb

Pour ces éléments, nos résultats sont en bon accord avec l'expérience, ainsi que l'autre méthode citée dans la littérature.

Pour le FeAl, et en raison de la présence du fer, élément ferromagnétique, nous avons effectué deux types de calcul ; calcul (magnétique) ou spin polarisé et un calcul non-magnétique (ou spin non polarisé) afin d'étudier l'état magnétique de l'alliage.

Les paramètres structuraux de l'alliage calculés pour les deux états magnétiques sont portés sur le tableau suivant :

		a_0 (Å)	B (GPa)	Energie totale (Ry)	Moment magnétique (μ_B /atome)
Spin Polarisé (sp)	Calcul	2.88	135.20	-413.40	0.40
	Expérimental		152 [41]	/	/
	Autres calculs	2.87 [36]	172 [36]	/	0.36 [36]
Spin non polarisé (np)	Calcul	2.87	175.40	-413.40	/
	Expérimental	2.91 [42]	152	/	/
	Autres calculs	2.86 [36]	179 [36]	/	/

Tableau IV-2 Propriétés structurales de FeAl

A partir de ce tableau on peut facilement tirer deux remarques importantes :

L'alliage FeAl est très stable dans l'état magnétique étant donné que l'énergie totale de l'état magnétique est inférieure à celle de l'état non magnétique.

Le paramètre de maille, le module de compression ainsi que le moment magnétique prédit par notre méthode dans les deux cas, (magnétique et non magnétique) sont comparables à ceux issus de l'expérience et des autres méthodes.

IV.2. Calcul des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44}

Comme mentionné dans le titre II.2.3, On donne à e (Contrainte) les valeurs 0.00 ; 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, et 0.05 ensuite nous introduisons ces matrices dans le code PWSCF, nous obtenons l'énergie en fonction de Contrainte e , ensuite nous traçons ces données et nous les fittons, les Traces de ces données sont reportées sur les figures suivantes :

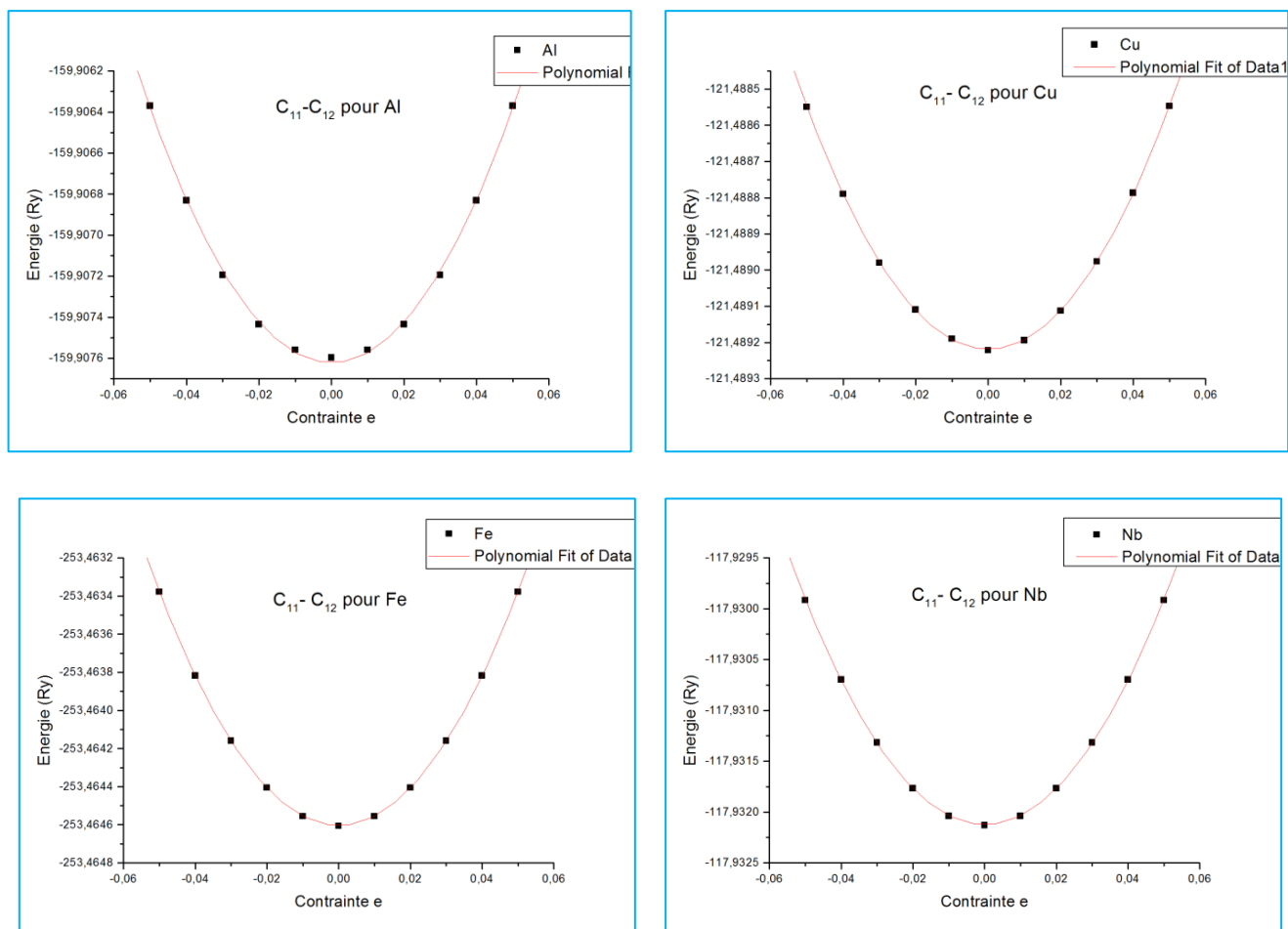


Figure IV-11 Variation de l'énergie en fonction de la contrainte pour calculer $C_{11} - C_{12}$ Pour les éléments simples Al, Cu, Fe et Nb

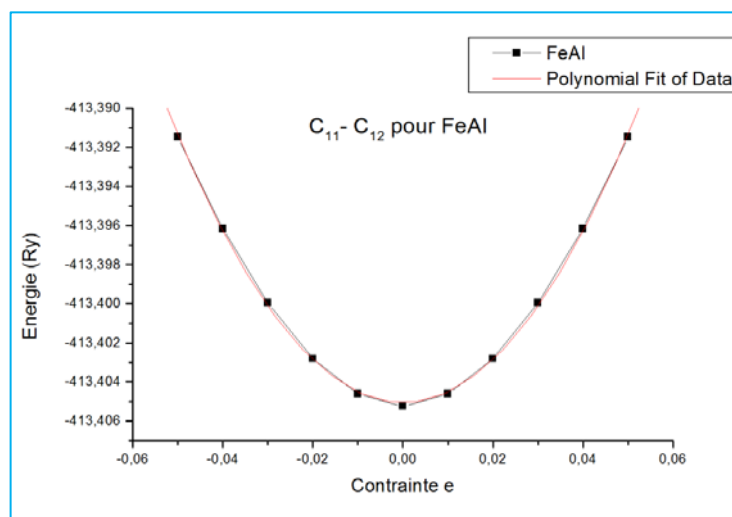


Figure IV-12 Variation de l'énergie en fonction de la contrainte pour calculer $C_{11} - C_{12}$ du système binaire FeAl

Afin de calculer la constante C_{44} , on donne les mêmes valeurs à la contrainte e dans le code PWSCF, nos résultats sont représentés sur les figures suivantes :

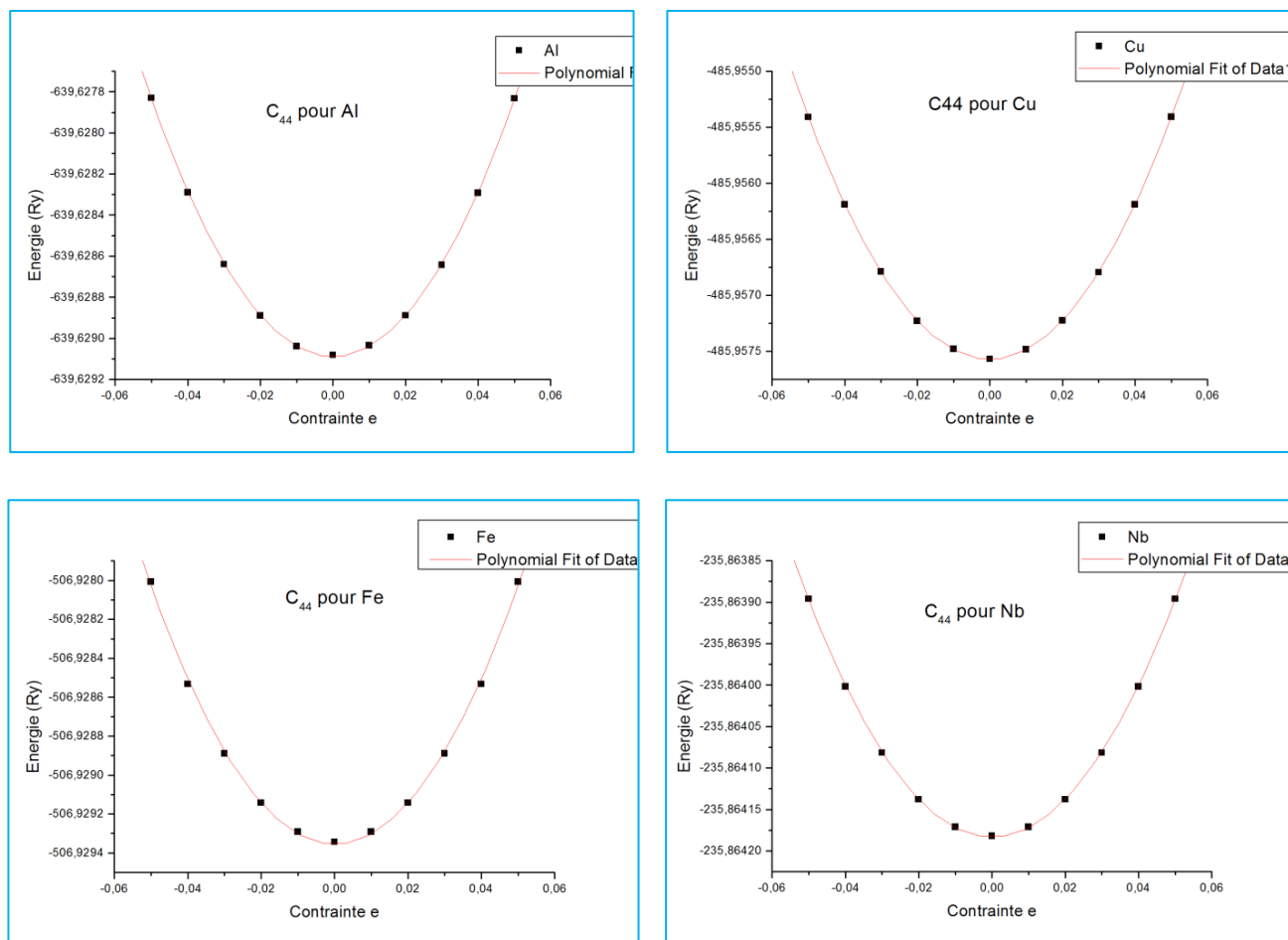


Figure IV-13 Energie en fonction de la contrainte pour calculer C_{44} pour les éléments simples Al, Cu, Fe, et Nb

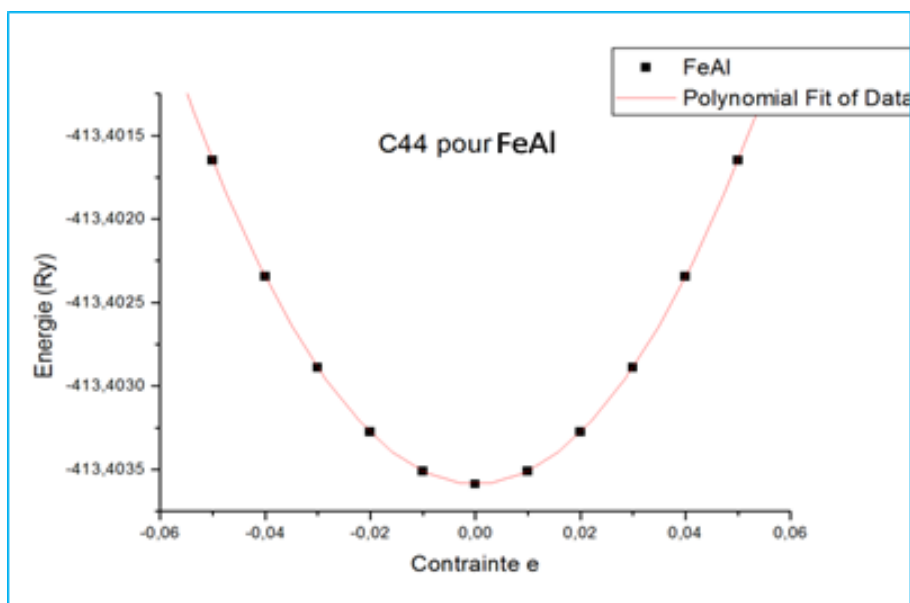


Figure IV-14 Energie en fonction de la contrainte pour calculer C_{44} FeAl

En utilisant les équations de (II-59) à (II-66), nous groupons tous nos résultats obtenues dans les tableaux suivants :

Tableau IV-3 Les différentes valeurs des paramètres et constantes élastiques du Cu

Le cuivre Cu				
	Notre calcul	Autres calculs	Expérimental	Comparaison/Exp
a_0 (Å)	3.63	3.50	$3.610^{[44]}$	1%
B_0 (GPa)	139	150	$137^{[44]}$	1%
C_{11} (GPa)	171,60	$176^{[43]}$	$176,20^{[44]}$	3%
C_{12} (GPa)	122,70	$124,90^{[43]}$	$125^{[44]}$	2%
C_{44} (GPa)	78,68	$81,80^{[43]}$	$80^{[44]}$	2%
S_{11} (Gpa ⁻¹)	144,33			
S_{12} (Gpa ⁻¹)	-6017,30			
S_{44} (Gpa ⁻¹)	127,09			
B (GPa)	139		$140^{[53]}$	1%
G (GPa)	49,34		$47,30^{[53]}$	4%
E (GPa)	132,36		$137,70^{[53]}$	4%
ν	0,34		$0,34^{[53]}$	0%
A	3,22			
v_s (m/s)	2350,21			
V_l (m/s)	4788,00			
v_m (m/s)	2639,29			
Θ_D (K)	345,18	$314.6^{[42]}$	$343^{[44]}$	1%

Tableau IV-4 Les différentes valeurs des paramètres et constantes élastiques de Al

l'Aluminium Al				
	Notre calcul	Autres calculs	Expérimental	Comparaison/Exp
a0 (Å)	4.05	4.05 ^[36]	4.05 ^[44]	0,0%
B0 (GPa)	77	77 ^[36]	72,20 ^[44]	7%
C11 (GPa)	120,50	114 ^[36]	114 ^[44]	6%
C12 (GPa)	55,25	47 ^[36]	62 ^[44]	11%
C44 (GPa)	32,96	36 ^[36]	31,60 ^[44]	4%
S11 (Gpa ⁻¹)	116,6			
S12 (Gpa ⁻¹)	-3665,60			
S44 (Gpa ⁻¹)	303,39			
B (GPa)	77	74.85 ^[52]	76 ^[51]	1%
G (GPa)	32,82	24,64 ^[52]	26 ^[51]	26%
E (GPa)	86,22	66,61 ^[52]	70 ^[51]	23%
v	0,31	0,352 ^[52]	0,35 ^[51]	11%
A	1,01		1,22	17%
vs(m/s)	3488,10			
vl(m/s)	6690,45			
vm(m/s)	3902,80			
ΘD(K)	455,64	389.9 ^[42]	423 ^[42]	8%

Tableau IV-5 Les différentes valeurs des paramètres et constantes élastiques de Fe

Le fer Fe				
	Notre calcul	Autres calculs	Expérimental	
a0 (Å)	2.86	2.86 ^[36]	2.87 ^[44]	0%
B0 (GPa)	154,40	171 ^[36]	168,30 ^[44]	9%
C11 (GPa)	212,31	249 ^[36]	233 ^[44]	8%
C12 (GPa)	130,54	164 ^[36]	135 ^[44]	3%
C44 (GPa)	99,30	73 ^[36]	117 ^[44]	18%
S11 (Gpa ⁻¹)	8857,10			
S12 (Gpa ⁻¹)	-3372,30			
S44 (Gpa ⁻¹)	100,70			
B (GPa)	157,80		170 ^[53]	7%
G (GPa)	69,56		82 ^[53]	15%
E (GPa)	181,95		211 ^[53]	14%
v	0,31		0,29 ^[53]	7%
A	2,43		2,46	1%
vs(m/s)	2972,44			
VI(m/s)	5641,21			
vm(m/s)	3323,46			
ΘD(K)	435,07		470 ^[44]	7%

Tableau IV-6 Les différentes valeurs des paramètres et constantes élastiques de Nb

le Niobium Nb				
	Notre calcul	Autres calculs	Expérimental	
a0 (Å)	3.31		3.230 ^[44]	2,4%
B0 (GPa)	169,50	174 ^[44]	168 ^[44]	0,9%
C11 (GPa)	240,56	247 ^[44]	284 ^[50]	15%
C12 (GPa)	133,96	138 ^[44]	164 ^[50]	18%
C44 (GPa)	13,76	10,3 ^[44]	30,9 ^[50]	58%
S11 (Gpa ⁻¹)	6909,10			
S12 (Gpa ⁻¹)	-2471,20			
S44 (Gpa ⁻¹)	726,74			
B (GPa)	169,50		170 ^[53]	0%
G (GPa)	24,57		38 ^[53]	35%
E (GPa)	70,31		105 ^[53]	33%
v	0,43		0,4 ^[53]	8%
A	0,26			
vs(m/s)	1692,48			
vl(m/s)	4855,78			
vm(m/s)	1923,92			
ΘD(K)	218,72	241 ^[42]	301.90 ^[42]	20%

Tableau IV-7 Les différentes valeurs des paramètres et constantes élastiques de FeAl

FeAl (np)				
	Notre calcul	Autres calculs	Expérimental	
a_0 (Å)	2.87	2.86 [36]	2.91 [41]	1%
B_0 (GPa)	175,40	179 [36]	152 [41]	15%
C_{11} (GPa)	250,00	270 [36]	290 [41]	14%
C_{12} (GPa)	120,41	105 [36]	130 [41]	7%
C_{44} (GPa)	142,72	152 [36]	165 [41]	14%
S_{11} (Gpa ⁻¹)	5483,90			
S_{12} (Gpa ⁻¹)	-1680			
S_{44} (Gpa ⁻¹)	7002,80			
B (GPa)	156,94		152	3%
G (GPa)	107,14	82	55	95%
E (GPa)	261,83		260	1%
ν	0,22	0,27	0,37	40%
A	2,05	3.032		
v_s (m/s)	4378,90			
V_l (m/s)	7324,93			
v_m (m/s)	4845,85			
Θ_D (K)	496,18			

Pour les constantes élastiques de l'alliage FeAl spin polarisé calculées sont portées sur le tableau suivant :

		C_{11} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{44} (Gpa)
Spin polarisé	Nos Calcule	192.53	106.53	132
	Expérimental	181.1	113.7	127.1

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0, C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

Sont satisfaits pour tous nos éléments ; par conséquent ces composés sont élastiquement stables.

Les constantes élastique C_{11} C_{12} et C_{44} sont bien estimées pour tous les éléments sauf pour le C_{44} de Nb qui est loin comparé au résultat de l'expérience (La méthode utilisé GGA ne convient pas ; le pseudopotentiel est très soft).

Les valeurs de température de debye sont assez bien calculer comparé aux résultats expérimentaux surtout pour le Cu.

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A donné par l'expression :

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right)$$

De cet paramètre d'anisotropie A, nous pouvons conclure que Al est presque isotrope mais les autres sont anisotropies.

IV.3. Les propriétés Thermiques

Jusqu'à ce point, nous avons fait un calcul statique, c'est à dire que les vibrations des atomes n'étaient pas prises en compte. La simulation par la méthode Ab-initio est bien adaptée à l'étude des propriétés atomistiques à une température égale à 0 K, pour prendre en considération l'effet de la température, nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye pour l'étude des propriétés thermiques de nos éléments étudiés précédemment c'est-à-dire l'évolution des plusieurs paramètres en fonction de la température : le module de compression B , la capacité calorifique C_v , le coefficient de dilatation α , le paramètre de Grüneisen γ , la température de Debye, L'entropie, le volume ainsi que l'énergie libre de Gibbs dans la gamme de température allant de 0 à très grande valeur là où ce modèle reste entièrement applicable.

Pour tous ces paramètres, nous avons étudiés l'évolution pour trois valeurs de la pression (0Gpa, 10Gpa, et 20Gpa)

Dans tous les calculs nous avons utilisé un coefficient de Poisson égale à 0.33, aussi nous avons étudié tous nos éléments dans leur états stable

Nos résultats sont portés sur les figures suivantes:

IV.3.1. L'Aluminium Al

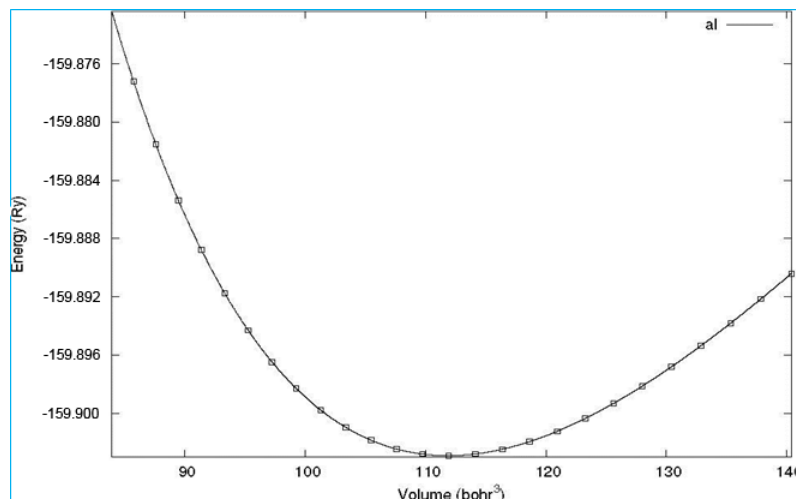


Figure IV-15 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue Pour Aluminium Al

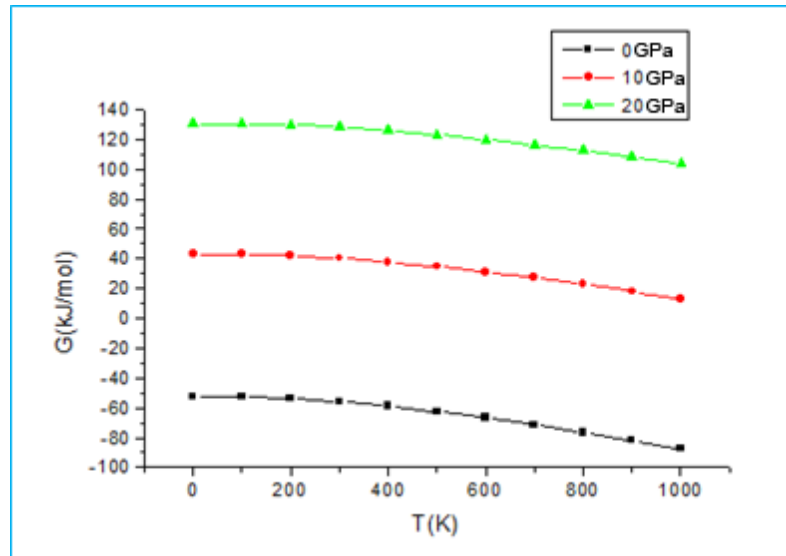


Figure IV-16 L'évolution l'énergie libre de Gibbs G en fonction de T à trois valeur de pression (0Gpa, 10Gpa, et 20Gpa)

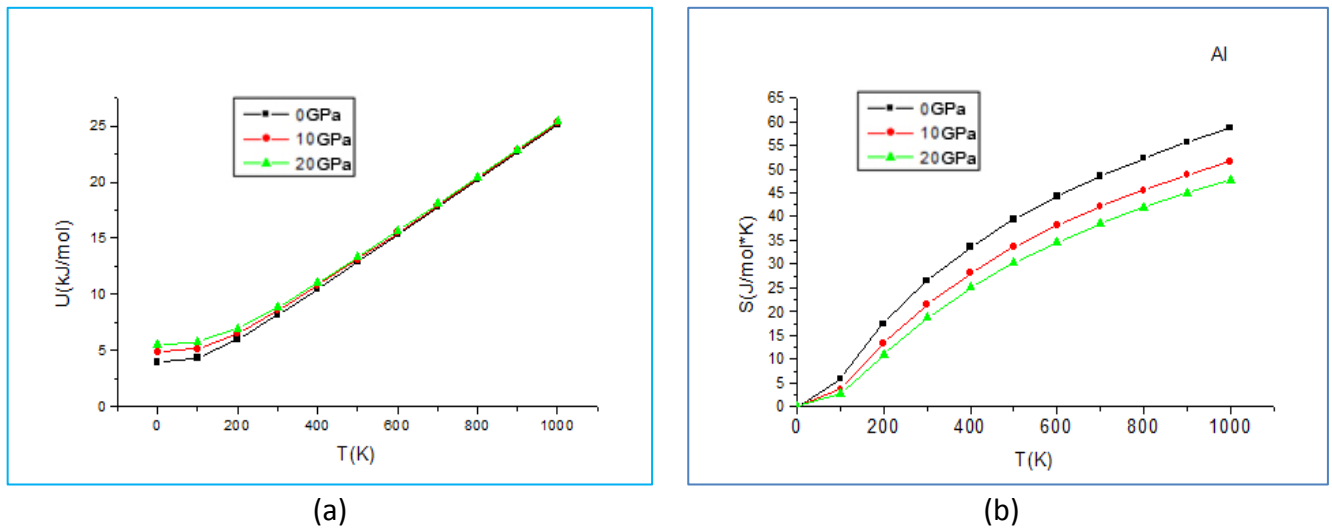


Figure IV-17 L'évolution l'énergie Interne U et l'entropie S en fonction de T à trois valeur de pression ($P = 0\text{Gpa}$, $P = 10\text{Gpa}$, $P = 20\text{Gpa}$)

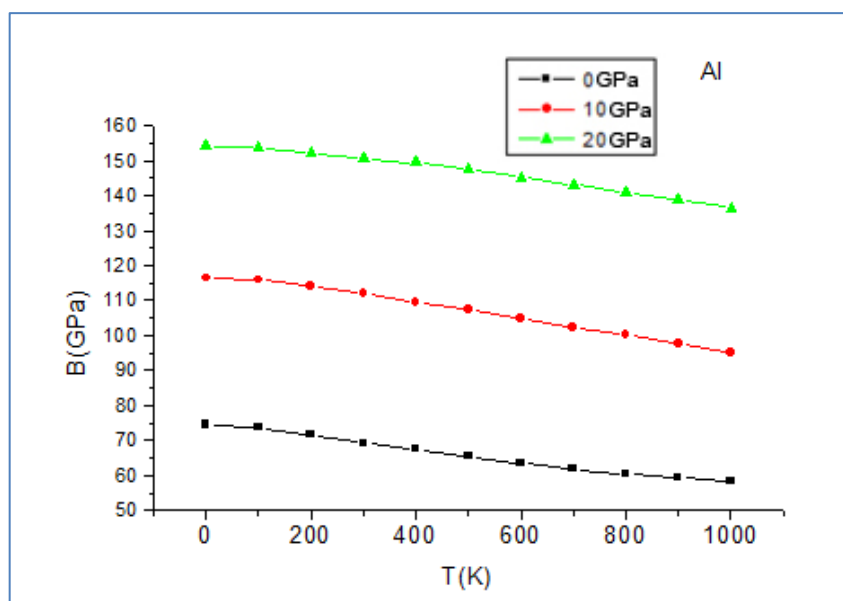


Figure IV-18 Variation du module de compression B en fonction de T pour trois valeurs différentes de Pression

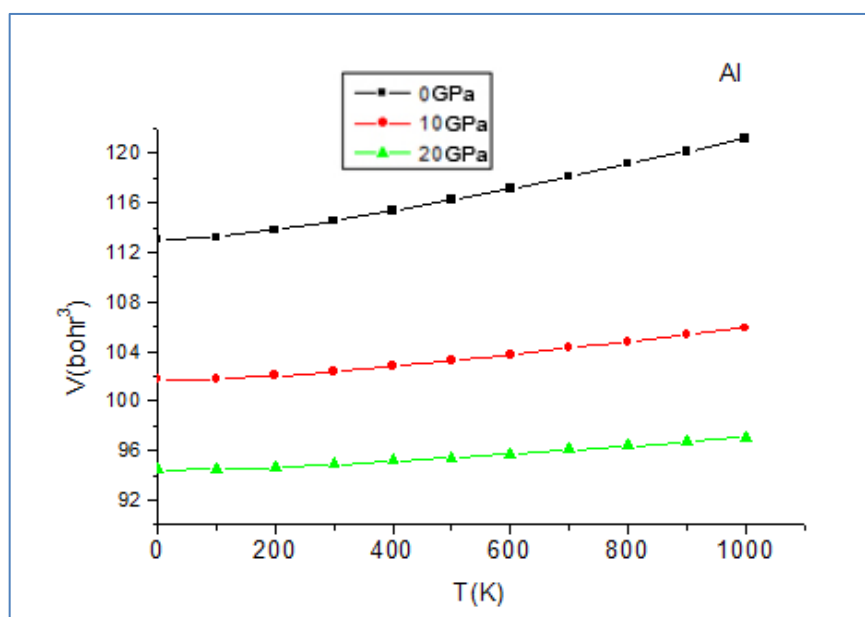


Figure IV-19 La Variation du Volume de la maille élémentaire V en fonction de T pour trois valeurs différentes de Pression

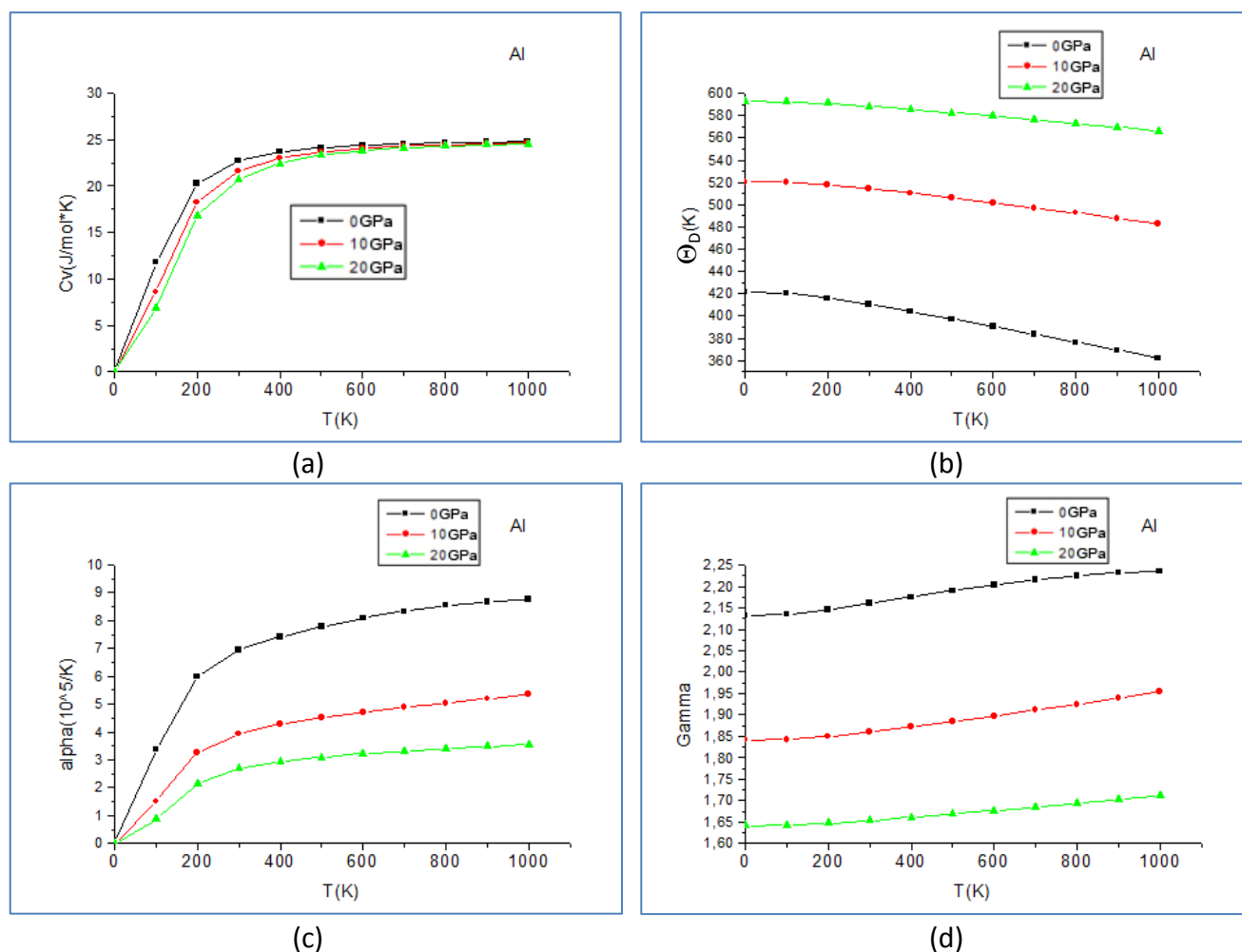


Figure IV-20 L'évolution de la capacité calorifique C_v , de la température de Debye Θ_D , Coefficient de la dilatation thermique α , paramètre de Grüneisen γ en fonction de T pour trois valeurs de pression (0Gpa, 10Gpa, et 20Gpa) pour le Al

IV.3.2. Cuivre Cu

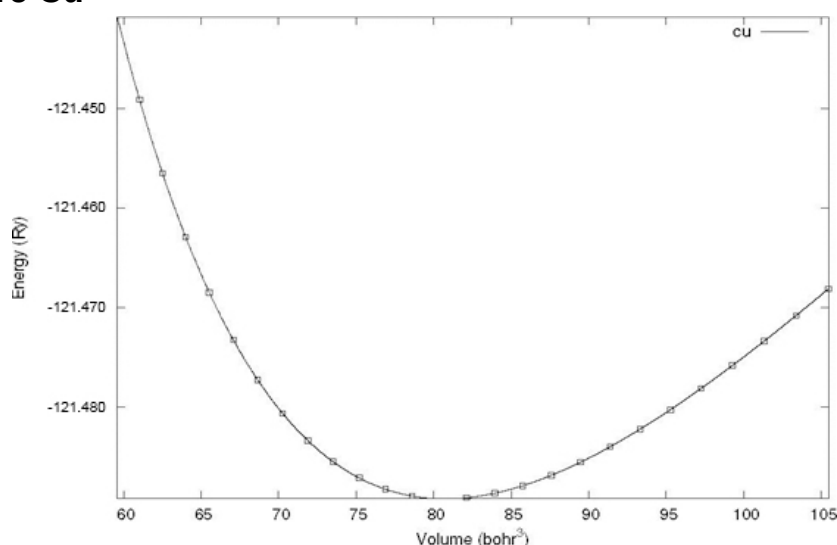


Figure IV-21 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue pour le Cu

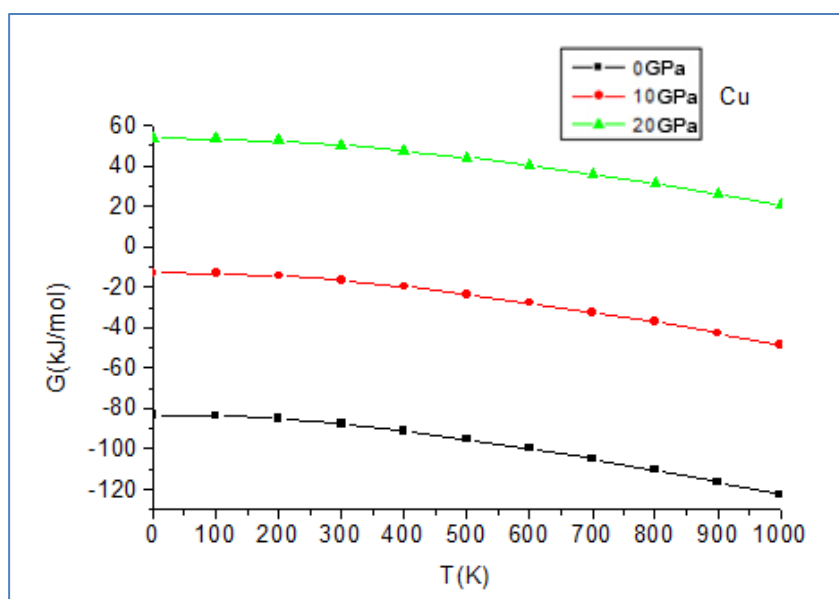


Figure IV-22 L'évolution l'énergie libre de Gibbs G en fonction de T à trois valeurs de pression

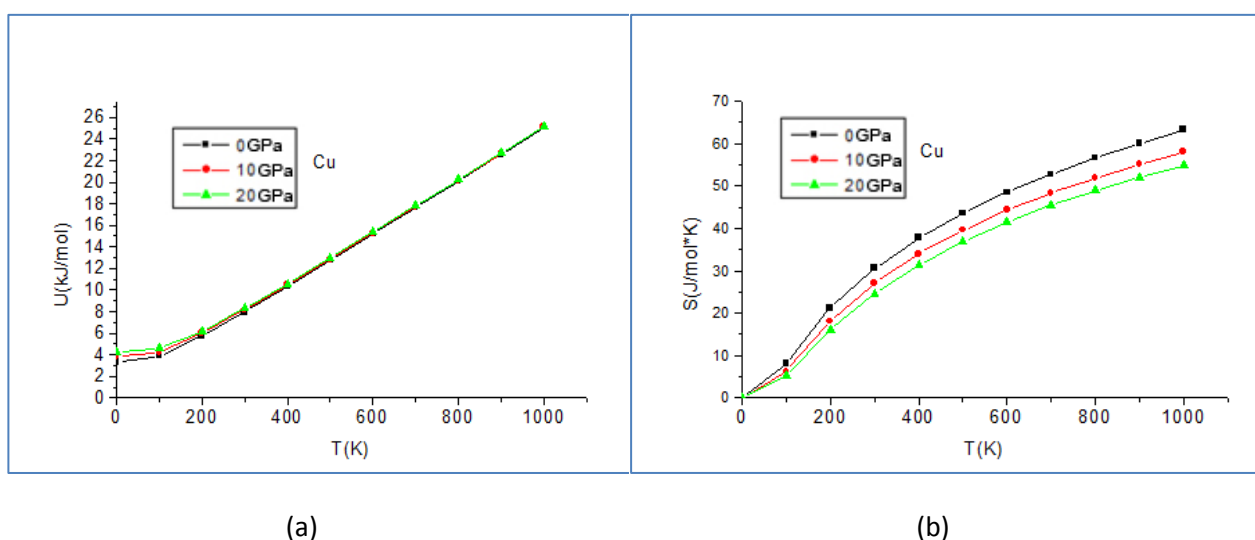


Figure IV-23 L'évolution l'énergie Interne U et l'entropie S en fonction en fonction de T à trois valeurs de pression (0Gpa, 10Gpa, et 20Gpa) obtenue pour le Cu

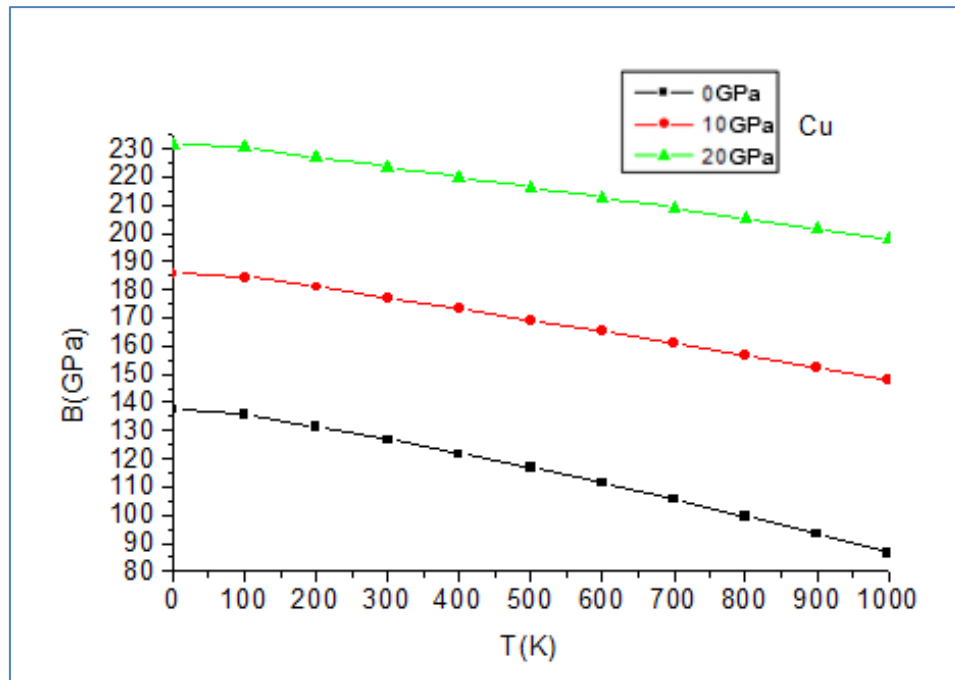


Figure IV-24 Variation du module de compression B en fonction de T à trois valeurs différentes de Pression

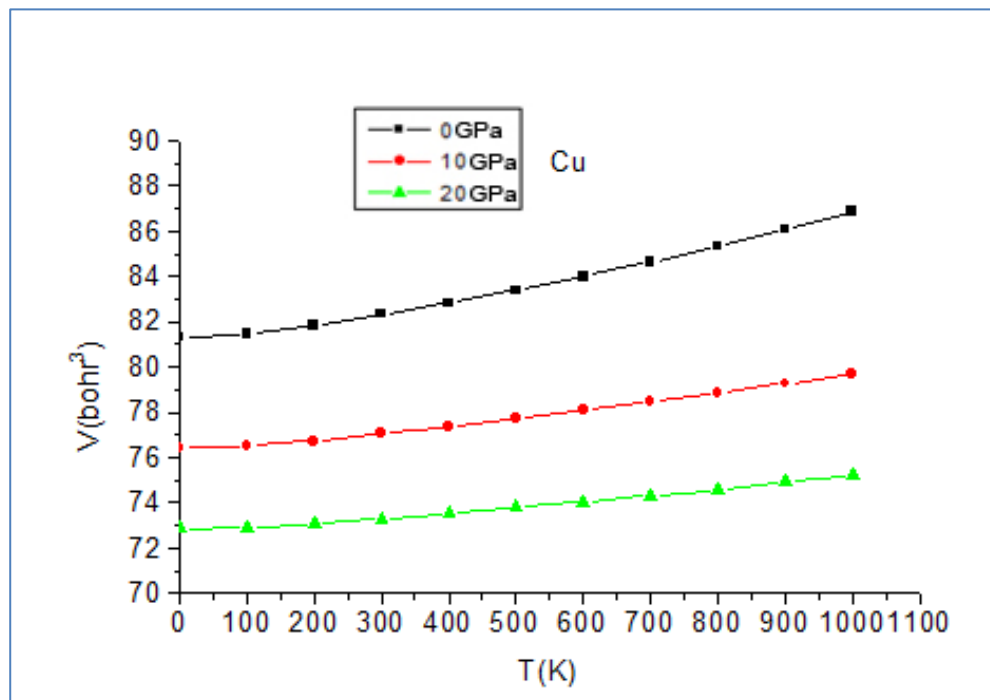


Figure IV-25 La Variation du Volume de la maille élémentaire V en fonction de T pour trois valeurs différentes de Pression

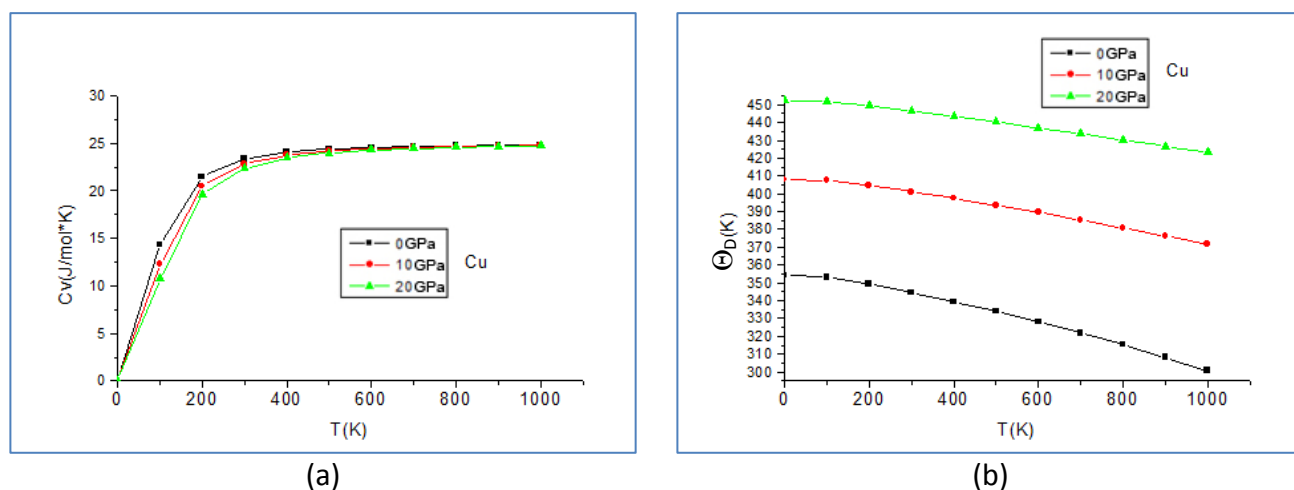


Figure IV-26 L'évolution de la capacité calorifique C_v et la température de Debye Θ_D en fonction de T pour trois valeurs de pression (0Gpa, 10Gpa, et 20Gpa) pour le Cu

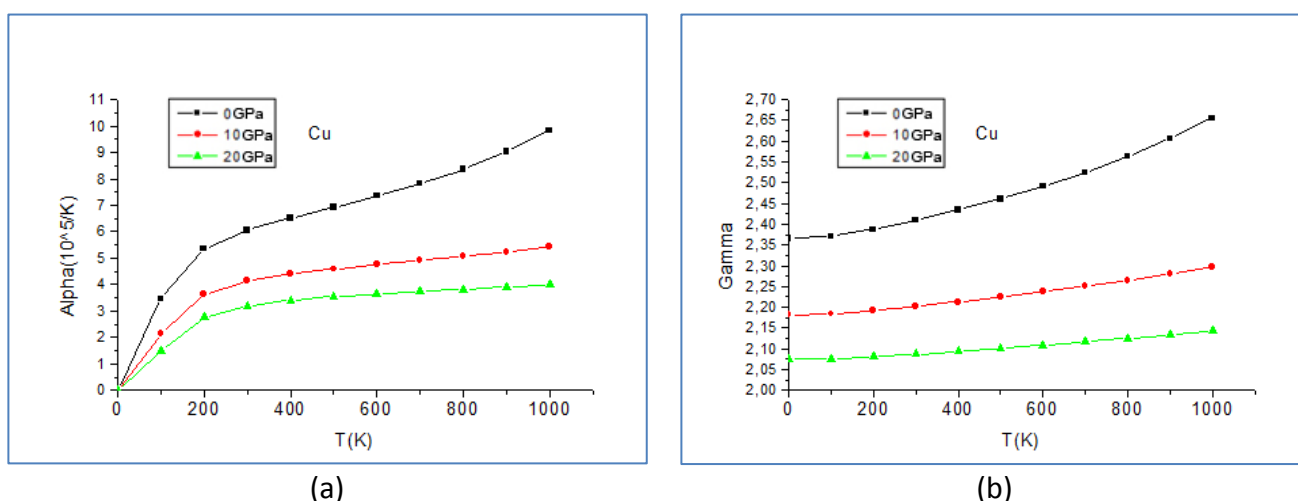


Figure IV-27 L'évolution de Coefficient de la dilatation thermique α et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de T pour trois valeurs de pression (0Gpa, 10Gpa, et 20Gpa) pour le Cu

IV.3.3. Fer (Fe)

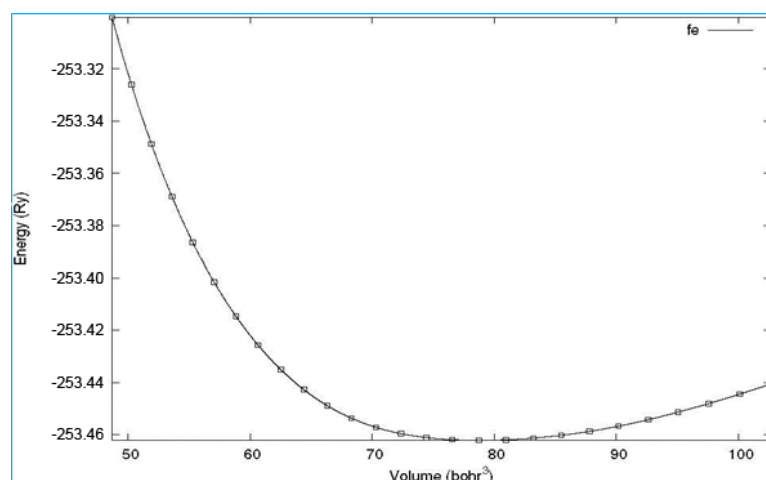


Figure IV-28 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue Pour le fer (Fe)

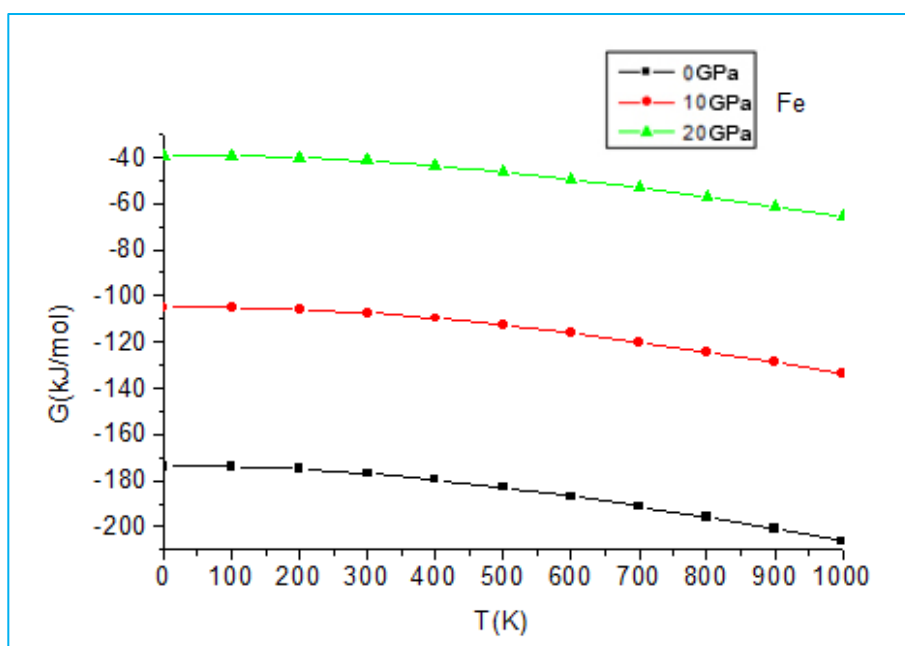
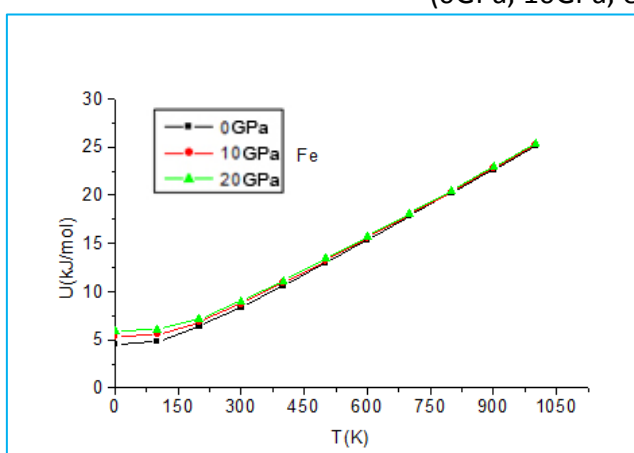
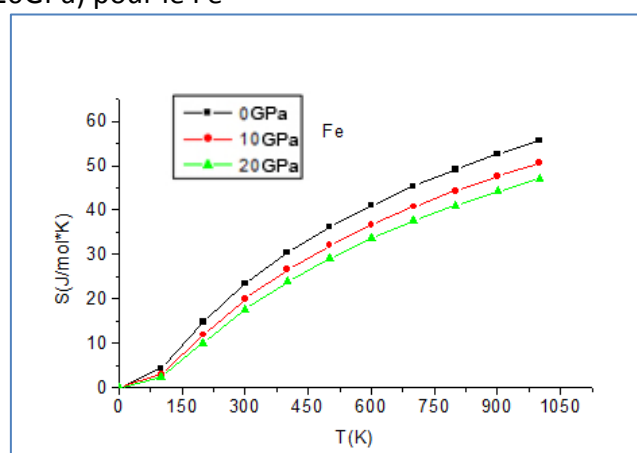


Figure IV-29 L'évolution l'énergie libre de Gibbs G en fonction de T à trois valeurs de pression (0 GPa, 10 GPa, et 20 GPa) pour le Fe



(a)



(b)

Figure IV-30 L'évolution l'énergie Interne U et l'entropie S en fonction de T à trois valeurs de pression pour le Fe

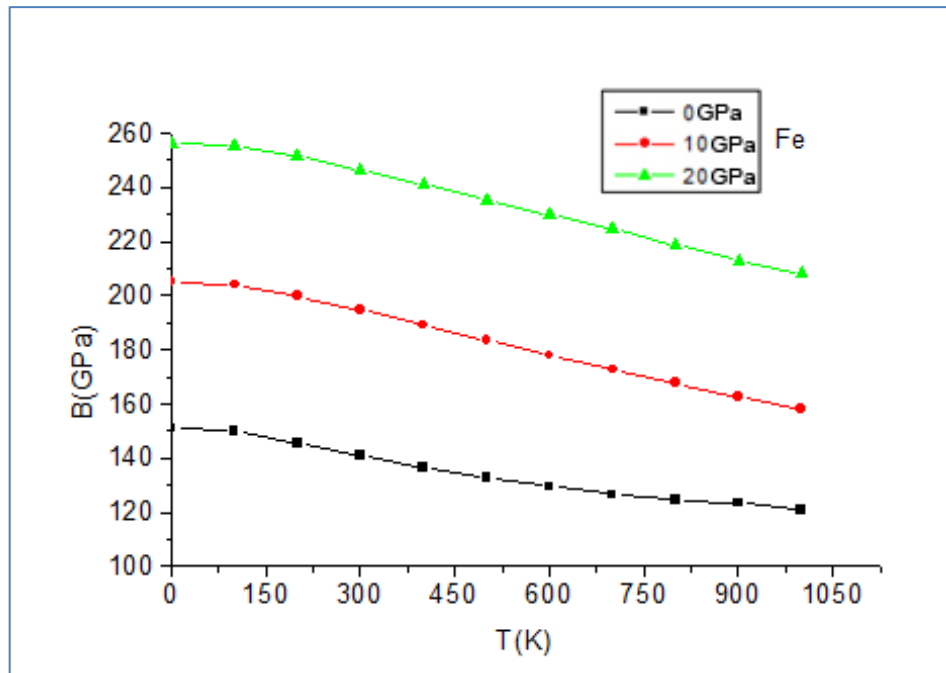


Figure IV-31 Variation du module de compression B en fonction de T à trois valeurs différentes de Pression

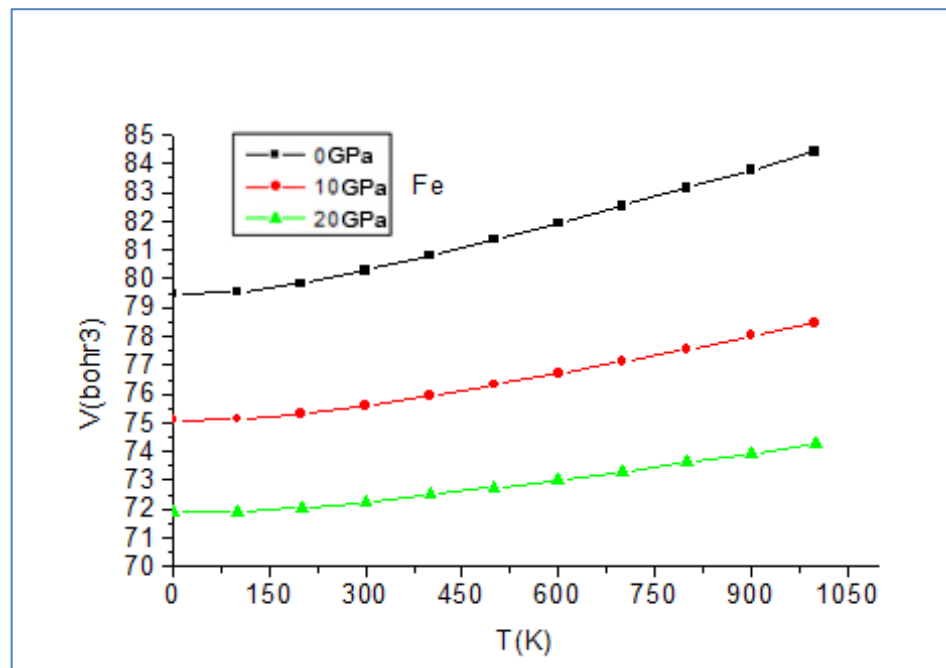


Figure IV-32 La Variation du Volume de la maille élémentaire V en fonction de T pour trois valeurs différentes de Pression (0 GPa, $P = 10$ GPa, $P = 20$ GPa)

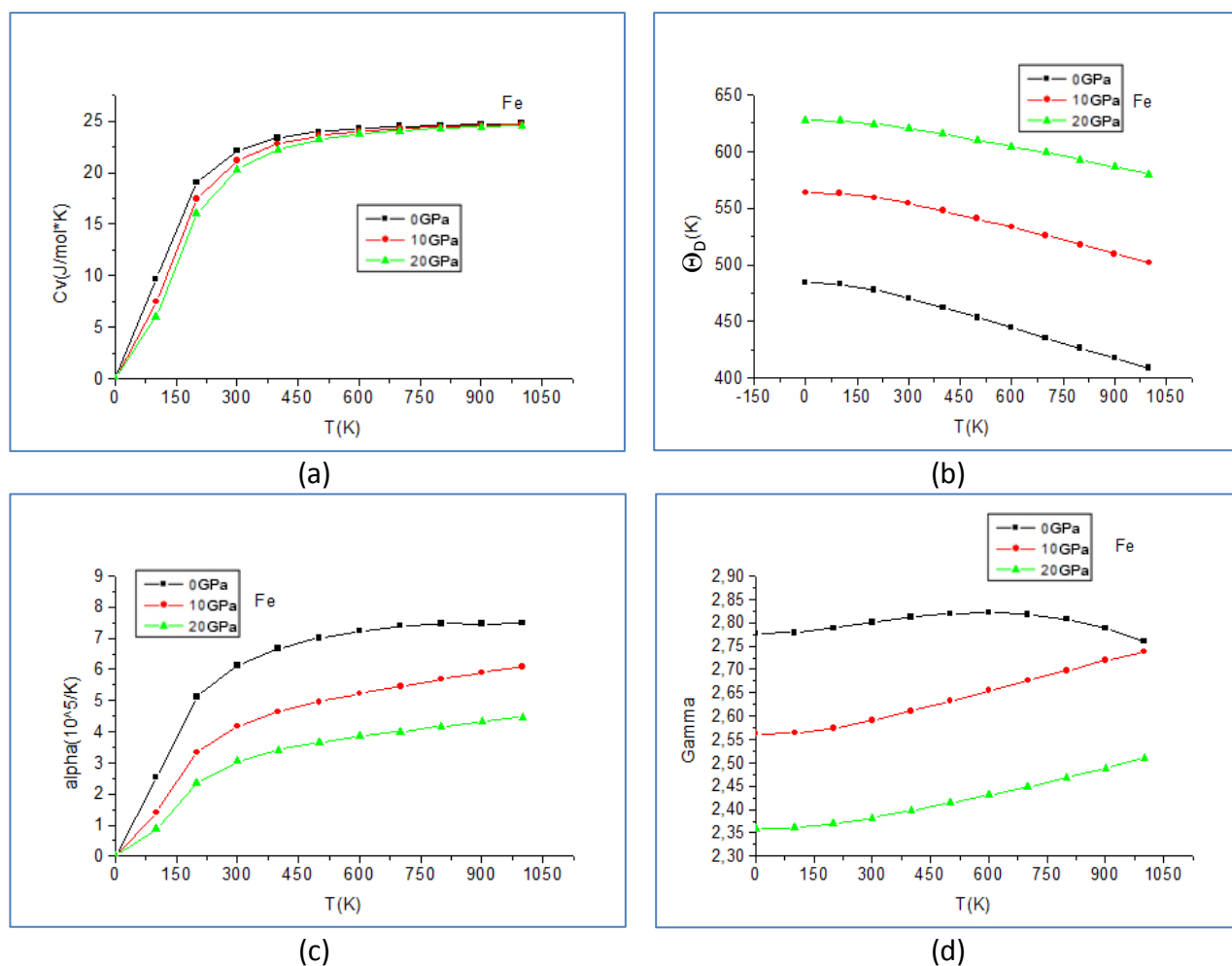


Figure IV-33 L'évolution de la capacité calorifique C_v , de la température de Debye Θ_D , Coefficient de la dilatation thermique α , paramètre de Grüneisen γ en fonction de T à trois valeurs de pression (0 GPa, 10 GPa, ET 20 GPa) pour le Fe

IV.3.4. Niobium (Nb)

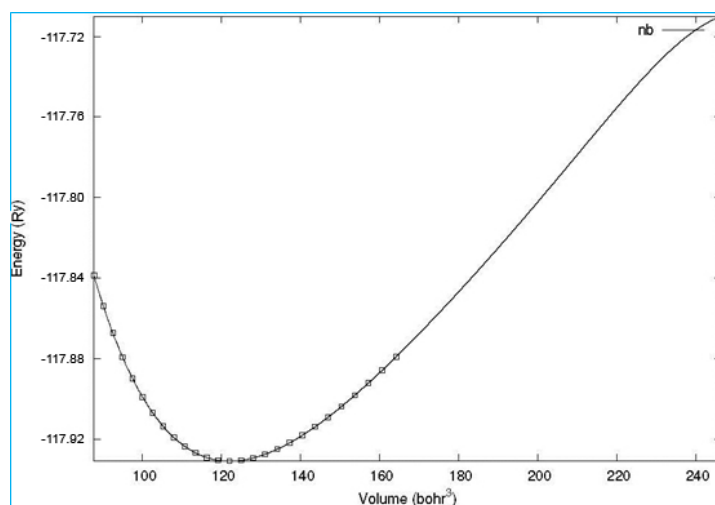


Figure IV-34 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue Pour Nb

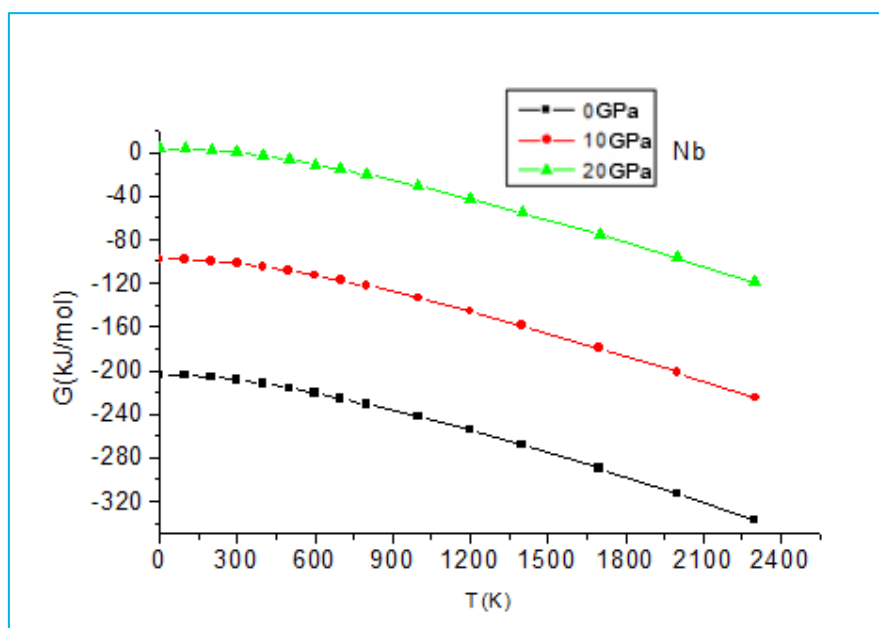
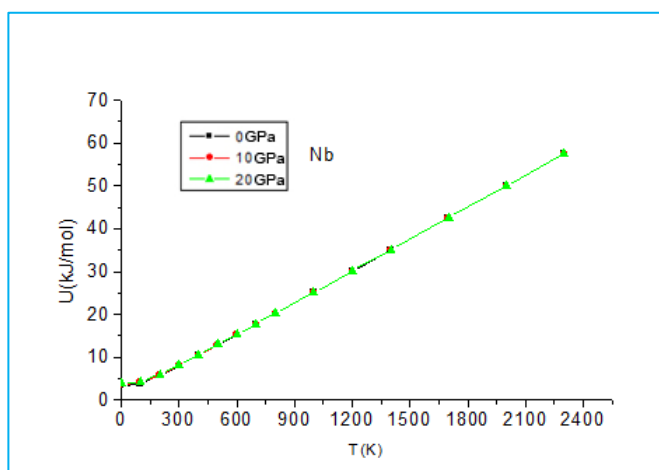
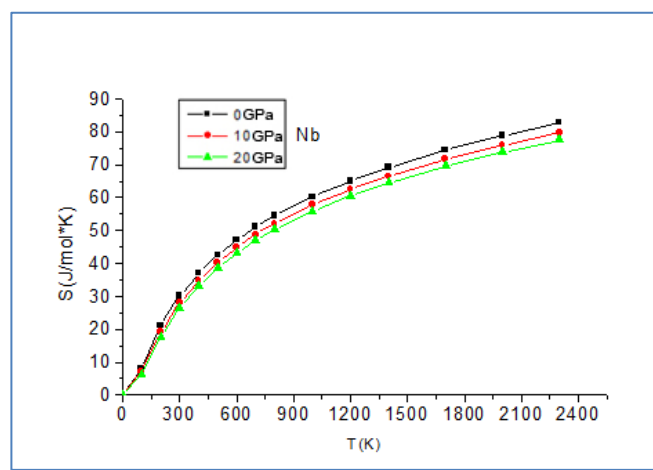


Figure IV-35 L'évolution l'énergie libre de Gibbs G en fonction de T pour trois valeurs de pression



(a)



(b)

Figure IV-36 L'évolution l'énergie Interne U et l'entropie S en fonction de T pour trois valeurs de pression (0 Gpa, 10 Gpa, et 20 Gpa) du Nb

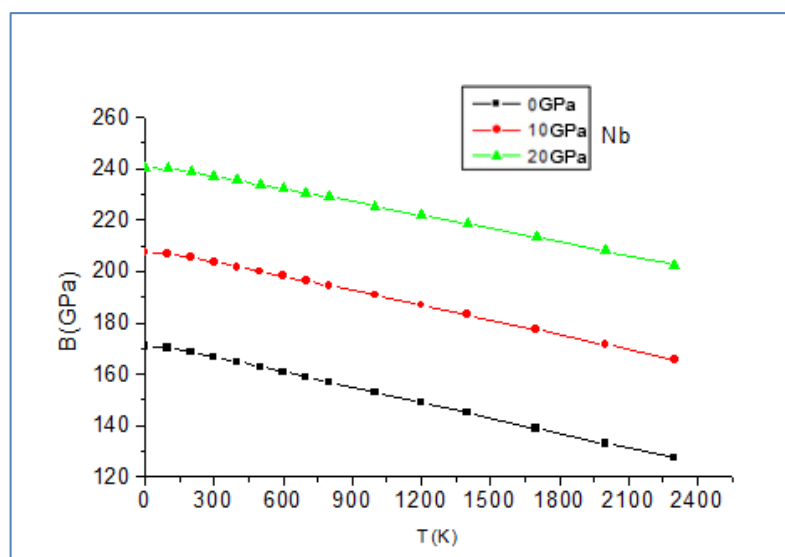


Figure IV-37 Variation du module de compression B en fonction de T à trois valeurs différentes de Pression de Nb

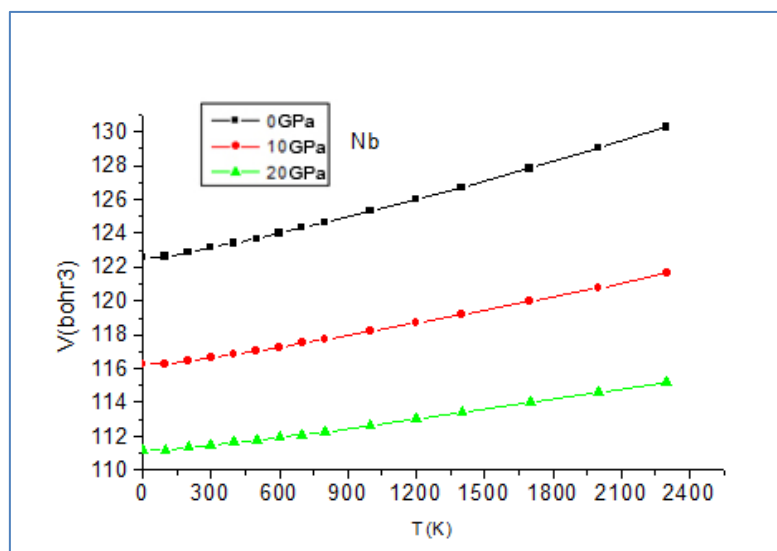
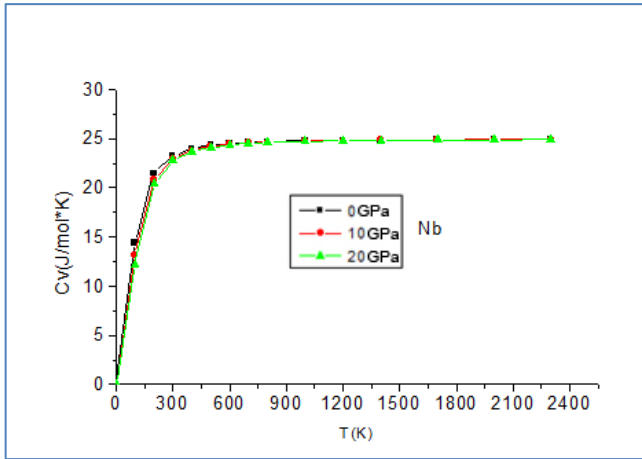
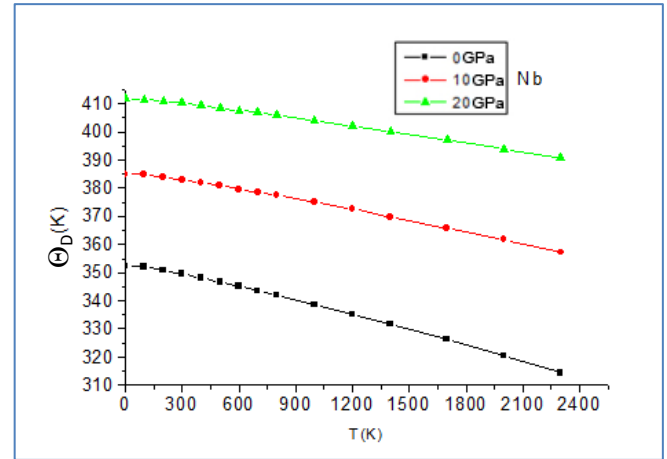


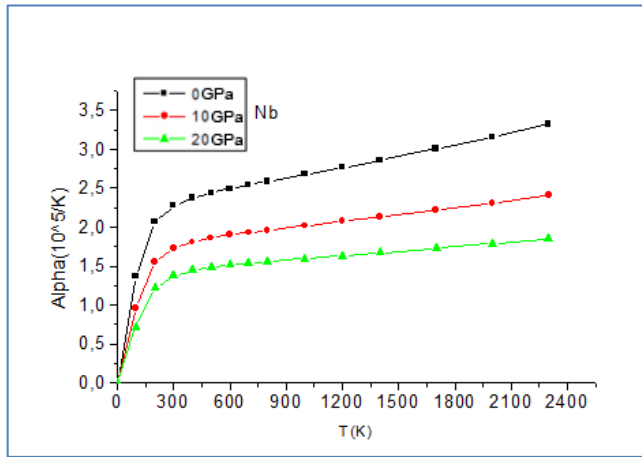
Figure IV-38 La Variation du Volume de la maille élémentaire V en fonction de T à trois valeurs différentes de Pression pour Nb



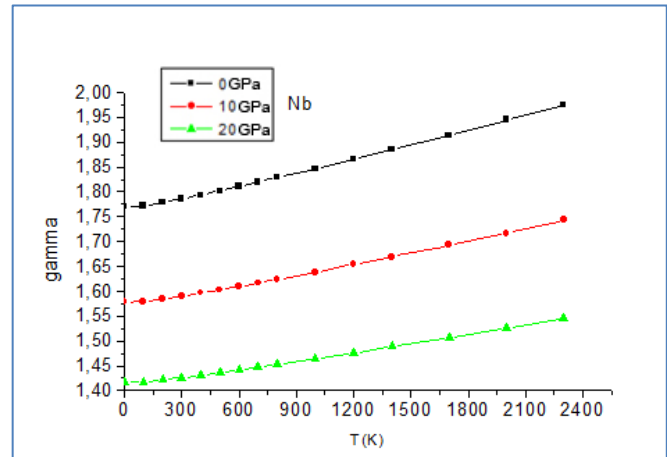
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV-39 L'évolution de la capacité calorifique C_v , de la température de Debye Θ_D , Coefficient de la dilatation thermique α , paramètre de Grüneisen γ en fonction de T pour trois valeurs de pression (0GPa, 10GPa, et 20GPa) pour le Nb

IV.3.5. L'alliage Intermétallique FeAl B2

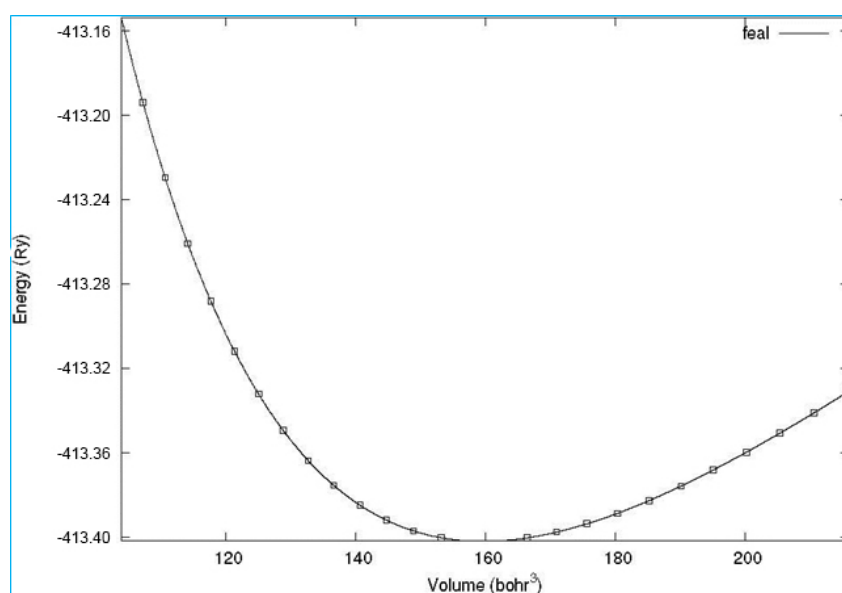


Figure IV-40 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue Pour FeAl

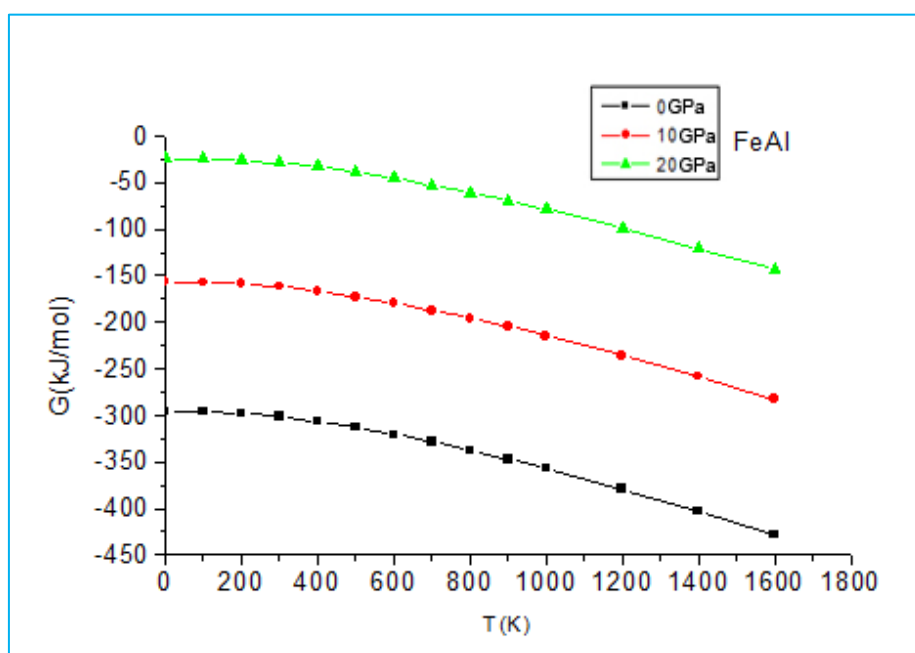


Figure IV-41 L'évolution l'énergie libre de Gibbs G en fonction de T à trois valeurs de pression (0Gpa, 10Gpa, et 20Gpa)

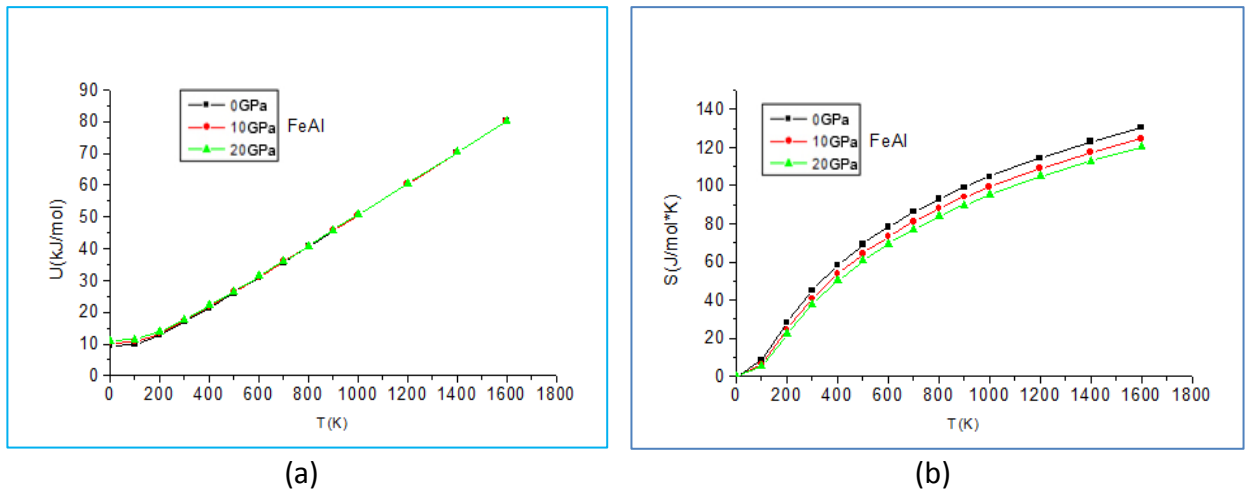


Figure IV-42 L'évolution l'énergie Interne U et l'entropie S en fonction de T à trois valeur de pression ($P = 0\text{GPa}$, $P = 10\text{GPa}$, $P = 20\text{GPa}$) pour le FeAl

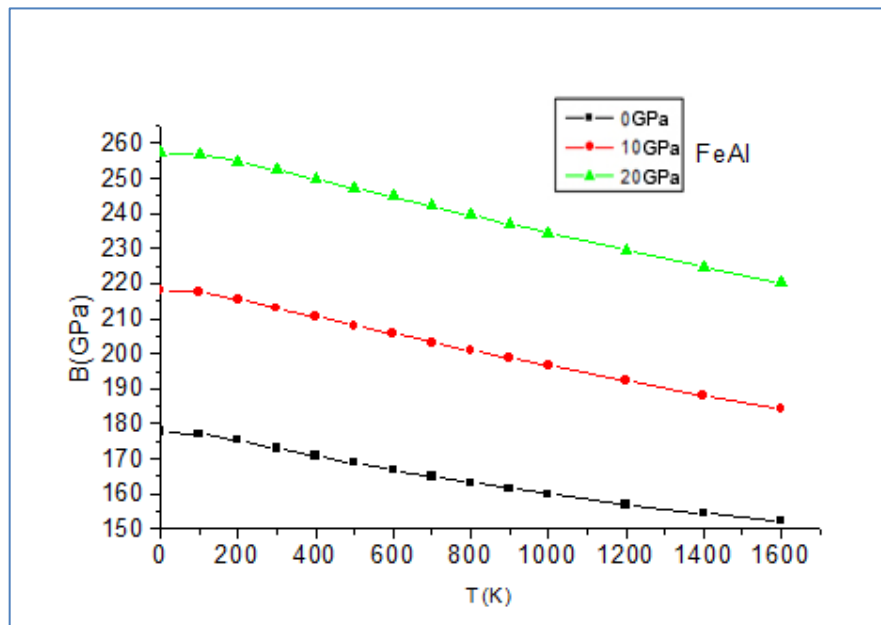


Figure IV-43 Variation du module de compression B en fonction de T à trois valeurs différentes de Pression du FeAl

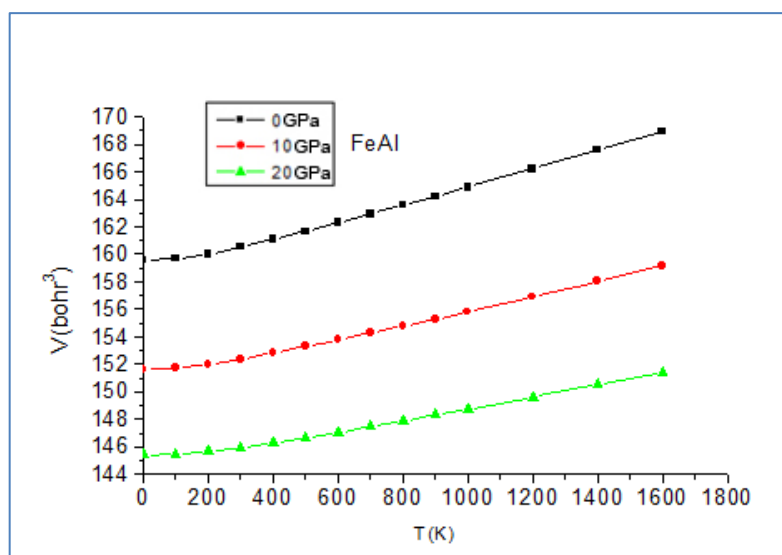


Figure IV-44 La Variation du Volume de la maille élémentaire V en fonction de T à trois valeurs différentes de Pression

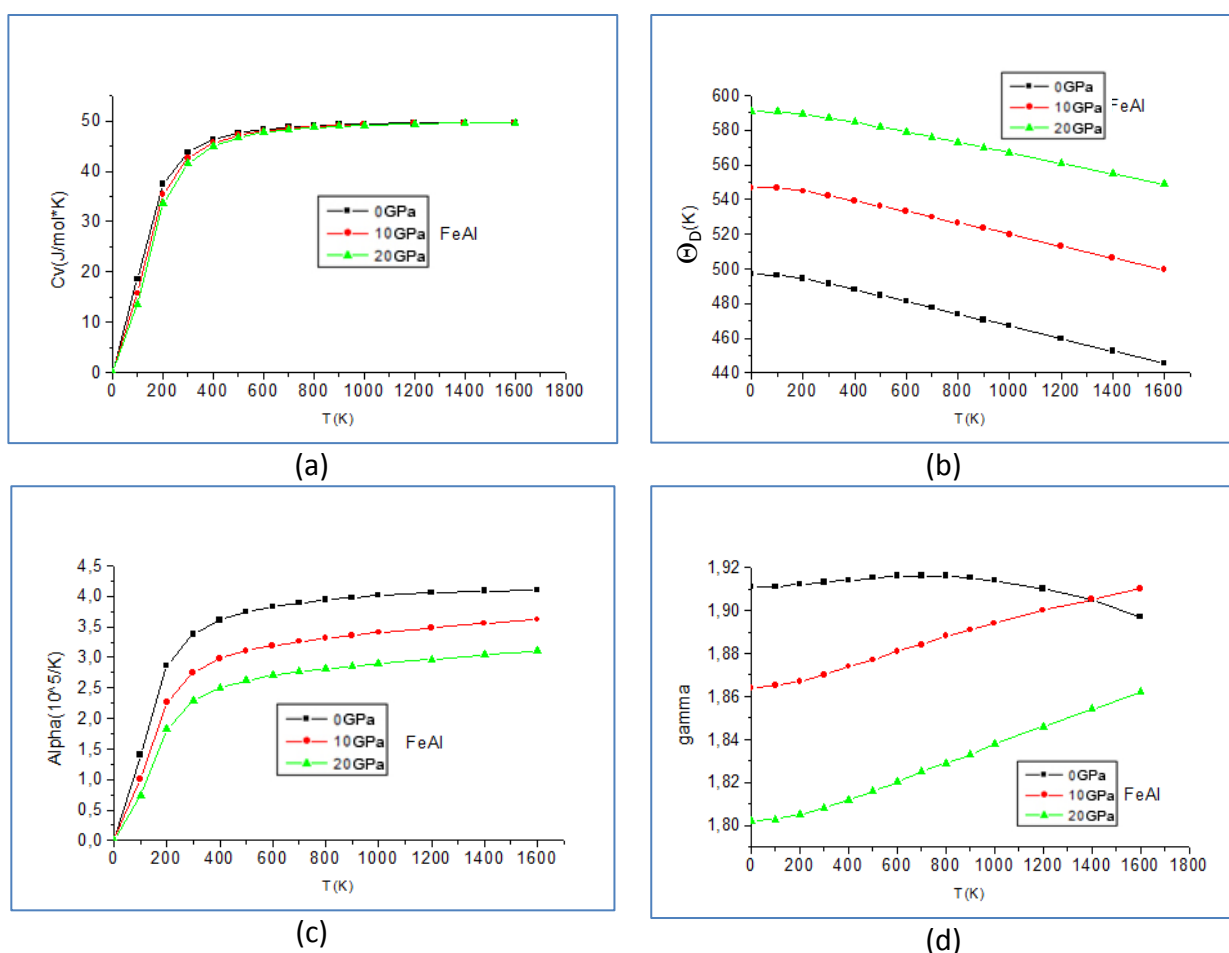


Figure IV-45 L'évolution de la capacité calorifique C_v , de la température de Debye Θ_D , Coefficient de la dilatation thermique α , paramètre de Grüneisen γ en fonction de T à trois valeurs de pression (0 GPa, 10 GPa, et 20 GPa) pour le FeAl

Tout d'abord on a commencé par faire une optimisation de l'état d'équilibre, sachant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse comme ils montrent les Figures (IV-15), (IV-21), (IV-28), (IV-34) et (IV-40) ; nous avons obtenu des résultats très comparables aux valeurs de la méthode ab-initio.

Ensuite nous avons étudié l'effet de température sur les grandeurs thermodynamiques telle que l'énergie libre de Gibbs G , l'énergie Interne U et l'entropie S pour trois valeurs différentes de pression (0GPa, 10GPa, et 20GPa).

Il est constaté que l'énergie libre de Gibbs G est fortement liée à la variation de pression contrairement à l'énergie Interne U , mais l'entropie S est peu liée à la variation de pression. Cette relation augmente avec l'augmentation de la température et cela pour tous nos éléments.

Le module de compression B

Pour tous les éléments étudiés la variation du module B avec les températures T pour trois valeurs de pression GPa sont représentée sur les Figures (IV-18), (IV-24), (IV-31), (IV-37) et (IV-43). Comme prévu, le module diminue considérablement lorsque la température augmente à pression donnée.

Parce que le paramètre de maille, et donc le volume de la cellule augmente avec l'augmentation de la température.

L'augmentation du module de compression avec la pression à une température donnée et diminue avec la température à une pression donnée. Cela indique que les éléments deviennent moins compressibles avec une pression croissante.

Nos résultats montrent que tous les modules calculés sont fortement dépendants de la température. Ils diminuent considérablement avec l'augmentation de celle-ci, donc la température réduit la rigidité. Si nous admettons le principe que la dureté est proportionnelle à la rigidité pour FeAl, ce résultat n'est pas en accord avec l'expérience qui montre que le composé intermétallique FeAl ($B2$) maintient sa dureté à hautes températures. Cette contradiction est selon toute vraisemblance liée à l'effet des défauts et des impuretés qui n'est pas inclus dans notre modèle pour l'instant.

La Capacité calorifique C_v

L'étude sur la capacité calorifique des cristaux est un vieux sujet de la physique de la matière condensée. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance non seulement fournit un éclairage essentiel dans ses propriétés vibrationnelles mais aussi important pour de nombreuses applications.

La dépendance en température de la capacité calorifique C_v à des pressions différentes sont représentées sur les figures (IV-20), (IV-26), (IV-33), (IV-39) et (IV-45) (a) ; On voit sur ces figures que lorsque $T < 300$ K, C_v augmente très rapidement avec la température, et lorsque $T > 400$ K, C_v augmente lentement avec la température et elle tend vers une constante appelée limite Dulong-Petit ($C_v(T) \sim 3R$ pour les solides monoatomiques). En outre, ces figures montrent que la capacité thermique n'est pas sensible à la pression à température élevée pour tous ces éléments, et n'est pas sensible du tout à la pression pour Nb et FeAl.

La température de Debye Θ_D

Voyons maintenant la dépendance de la température de Debye en fonction de la température et de la pression. A cet effet, dans les Figures (IV-20, (IV-26), (IV-33), (IV-39) et (IV-45) (b) , nous avons tracé nos résultats. On peut noter que la Θ_D est à peu près constant de 0 à 100 K et diminue quadratiquement avec augmentation de la température pour $T > 100$ K. En outre, nous pouvons voir que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente presque linéairement avec la pression appliquée.

La dilatation thermique α

Sur les figures (IV-20), (IV-26), (IV-33), (IV-39) et (IV-45) (c), nous présentons les variations de la dilatation thermique avec la pression et la température. Nous constatons qu'à pression nulle, α augmente exponentiellement avec Taux basses températures et se rapproche progressivement d'une variation linéaire avec T à des températures élevées. Lorsque la pression augmente, l'augmentation de α avec la température devient plus petite, en

particulier à haute température. Pour une température fixe, La dilatation thermique α diminue lorsque la pression augmente.

Nous voyons clairement que la tendance similaire pour tous les éléments simples et composés, et qu'il augmente rapidement avec la température T à des températures inférieures (environ $T < 500$ K) et au-dessus de cette valeur (à propos de $T > 500$ K) le taux de l'augmentation diminue. En outre, le coefficient de dilatation thermique diminue avec l'augmentation de pression

Le paramètre de Grüneisen γ

Le paramètre de Grüneisen, est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin (phonon) et une variation de volume. Ce paramètre intervient souvent en géophysique dans la description des propriétés thermodynamiques des solides à hautes pressions et hautes températures.

Ce paramètre a des valeurs typiquement comprises entre 1 et 2 à température ambiante, ce qui signifie que les variations relatives du volume et des fréquences des phonons sont comparables.

On constate sur les figures (IV-20), (IV-26), (IV-33), (IV-39) et (IV-45) (d), que le paramètre de Grüneisen augmente avec l'augmentation de la température, et diminuer quand la pression augmente. Sauf pour l'alliage intermétallique FeAl à $P = 0$ GPa ; on remarque que la variation est presque constante jusqu'à $T = 900$ K, au-dessus de cette valeur (à propos de $T > 900$ K), on voit une diminution considérable.

Dans le tableau suivant, nous avons groupé les valeurs thermodynamiques de nos éléments pour les deux valeurs de température $T = 0$ K et $T = 300$ K.

Eléments	Paramètres	T = 0K	T = 300K	Expérimental
Al	V_0 (bohr ³)	113.10 (111.95)*	114.55	
	B(GPa)	74.52 (76.7)*	69.29	
	Cv (J/mol*K)	0.00	22.76	
	Θ (K)	421.65 (455,64)*	410.26	428
	α (10 ⁵ /K)	0.00	6.94 (2.31)**	2.30 [45]
	γ	2.13	2.16	2.18 [45]
Cu	V_0 (bohr ³)	81.35 (80.78)*	82.33	
	B(GPa)	137.27 (138.70)*	126.59	
	Cv (J/mol*K)	0.00	23.37	
	Θ (K)	354.41 (345,18)*	344.52	343
	α (10 ⁵ /K)	0.00	6.05 (2.02)	1.67 [45]
	γ	2.36	2.41	1.97 [45]
Fe	V_0 (bohr ³)	79.47 (78.70)*	80.29	
	B(GPa)	151.08 (154.40)*	141.03	
	Cv (J/mol*K)	0.00	22.12	
	Θ (K)	484.43 (435,07)*	470.69	470
	α (10 ⁵ /K)	0.00	6.13 (2.04)	
	γ	2.77	2.801	
Nb	V_0 (bohr ³)	122.57 (122.30)*	123.13	
	B(GPa)	171.02 (169.5)*	166.70	
	Cv (J/mol*K)	0.00	23.32850	
	Θ (K)	352.45 (218,72)*	349.62	275
	α (10 ⁵ /K)	0.00	2.27	0.71 [45]
	γ	1.77	1.78	1.74 [45]
FeAl	V_0 (bohr ³)	159.58 (159.96)*	160.51	
	B(GPa)	177.71 (175.4)*	173.03	
	Cv (J/mol*K)	0.00	43.78	
	Θ (K)	496.88 (496,18)*	491.43	
	α (10 ⁵ /K)	0.00	3.38 (1.12)	
	γ	1.911	1.913	

* Les valeurs entre parenthèse sont les valeurs de la méthode ab-initio

** sont les de la dilatation thermique linéaire

Conclusion Générale



Conclusion Générale

Ce travail ayant pour objectif l'étude des propriétés élastique, et thermiques de quelque élément simple et l'alliage intermétallique FeAl

Nous avons utilisé la méthode de calcul Ab-initio dite des pseudopotentiels, ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye. La méthode des pseudopotentiels est implémentée dans le code PWSCF développé par S. Baroni et al.

Pour l'étude des propriétés élastique et thermique des matériaux. Nous avons choisi les quatre éléments simple Al, Cu, Fe, et Nb et l'alliage FeAl B2

Avant d'entreprendre l'étude de ces éléments cités auparavant, nous avons effectué l'étude des propriétés structurales des différentes structures des métaux simples afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte. En effet, pour chaque métal pur Al, Cu, Fe, Nb, les résultats trouvés comparés à ceux donnés par d'autres calculs et les expériences ont montré un bon accord.

Pour mieux comprendre le rôle des propriétés élastiques, il est primordial de déterminer les tenseurs contrainte-déformation en en déduire les propriétés élastiques. Cette étude nous permet la détermination par des calculs ab-initio les constantes élastiques en utilisant l'approche de Mehl qui consiste à appliquer une déformation pour déterminer l'énergie totale de la structure. Les structures des systèmes étudiés étant toutes cubiques, le tenseur des constantes élastiques comporte uniquement trois modules : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour déterminer C_{11} et C_{12} une déformation orthorhombique a été appliquée, et pour le C_{44} une déformation monoclinique a été appliquée.

Ainsi toutes les constantes élastiques des éléments : Al, Cu, Fe, Nb et de l'intermétallique FeAl ont été déterminées avec succès. Les anisotropies ont été déterminées, le module de compression B, le module de cisaillement G, La vitesse du son dans le matériau, la température de Debye ainsi que les coefficients de Poisson et module de Young ont été prédits par l'approche de Reuss, Hill et Voigt. Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants.

Le modèle quasi harmonique de Debye nous a permis d'étudier les propriétés thermiques avec l'évolution des paramètres de nos éléments étudiés précédemment c'est-à-dire l'évolution de plusieurs paramètres en fonction de la température telle que le module de compression B la capacité calorifique C_v le coefficient de dilatation α le paramètre de Grüneisen γ , la température de Debye, l'entropie, le volume ainsi que l'énergie libre de Gibbs dans la gamme de température allant de 0 à très grand avec trois valeurs de pression 0 GPa, 10 GPa et 20 GPa.

Les résultats montrent que tous les modules de rigidité B calculés sont fortement dépendants de la température. Ils diminuent considérablement avec l'augmentation de celle-ci, donc la température réduit la rigidité.

Tous les éléments étudiés dans ce mémoire sont anisotropes à l'exception de l'aluminium qui est presque isotrope. Dans notre simulation, en dépit du caractère anisotrope du Fer et isotrope de l'aluminium, l'alliage FeAl met en exergue un caractère plutôt isotrope.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys Rev, Vol 136, No 3B, (1964).
- [2] A. Kellou, Thèse de Doctorat, U.D.L (Sidi-Bel-Abbès), (2004).
- [3] N. Zibouche, Mémoire de Magister, USTHB Alger, (2008).
- [4] L. RABAHI Mémoire de Magister, USTHB Alger, (2010)
- [5] www.pwscf.org
- [6] M. J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493 (1993).
- [7] F. Moret, R. Baccino, P. Martel, L. Guetaz, Journal de physique IV, Vol6, (1996).
- [8] M. Martinez Celis, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [9] Thermophysical properties of materials Goran Grimvall Elsevier (1999)
- [10] C Zener Phys. Rev. 74, 639–647 (1948)
- [11] V. TRINITE Thèse de Doctorat l'Ecole Polytechnique, (2010)
- [12] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London, 65, 350 (1952)
- [13] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik Leipzig (1929)
- [14] A. reuss, Z. Angew. Math. Mech., 9 49 (1929)
- [15] S.K.R. Patil, S.V. Khare, B.R. Tuttle, J.K. Bording, S. Kodambaka, Phys. Rev. B 73 104118 (2006)
- [16] D. Iotova, N. Kioussis, S.P. Lim, Phys. Rev. B 54 14413. (1996)
- [17] V.G. Tyuterev, Nathalie Vast, Elsevier Science 30 Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy (August 2005).
- [18] Maradudin A A, Montroll E W, Weiss G H and Ipatova I P Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation (New York: Academic) (1971)
- [19] Francisco E, Recio J M and Blanco M A Phys. Rev. B 63 094107 (2001)
- [20] Flórez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A and Martín Pendás A Phys. Rev. B 66 144112 (2002)
- [21] Blanco M A, Francisco E and Luaña Comput. Phys. Commun. 158 57 V (2004)
- [22] Francisco E, Recio J M, Blanco M A and Pendás A M, J. Phys. Chem. 102 1595 (1998)
- [23] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory (Springer-Verlag, Berlin, (1990)
- [24] W.Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, J. Phy. Chem.10012974 (1996)
- [25] W. Kohn, L. J. Sham, Phys Rev, Vol 140, No 4A, (1965).
- [26] P.Gunes, S. Simsek, S. Erkoç, Int. J. Mod.Phys, C, 11, No.3, 451-467 (2000).
- [27] U.V. Barth, L. Hedin, Solid State phys, J. Phys, Vol 5, (1972).
- [28] [30] D. M. Coperly, B. J. Alder, PhysRev Let, Vol 45, No 7, (1980).
- [29] D. M. Coperly, B. J. Alder, Phys Rev Let, Vol 45, No 7, (1980).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys Rev, Lett 77, (1996).

- [31] J. P. Perdew, Y. Wang, PhysRevB, Vol 45, No 23, (1992).
- [32] M. Fuchs, M. Scheffler. Computer Physics Communication 119 68 (1999)
- [33] B. Meyer, J. Grotendorst, S. Blugel, Computational, Nanoscience, D. Marx, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 31, (2006).
- [34] D. J. Singh, L. Nordstrom, Pseudopotentials and the LAPW Method, 2 Ed, (2006).
- [35] D. Vanderbilt, Phys Rev B, Vol 41, No 11, (1990).
- [36] D. Connétable, P. Maugis. Intermetallics 16 345e352 (2008)
- [37] Lipeng Sun a, Douglas L. Irving a, Mohammed A. Zikry b, D.W. Brenner Acta Materialia 57 3522–3528 (2009)
- [38] Moroni EG, Kresse G, Hafner J, Furthmüller J. Physical Review B (1997);
- [39] T. Kenichi and A. K. Singh, Phys. Rev. B 73, 224119 (2006).
- [40] L. Koči, Y. Ma, Physical Review B 77, 214101 (2008).
- [41] Fu CL, Yoo MH. Acta Metallurgica Materialia; 40:703 (1992)
- [42] Hong Mei Jin, Ping Wu Journal of Alloys and Compounds 343 71–76 (2002)
- [43] Shigenobu Ogata, Ju Li, Naoto Hirotsuki, Yoji Shibutani, And Sidney Yip, Physical Review B 70, 104104 (2004)
- [44] L. Koči, Y. Ma, A. R. Oganov, P. Souvatzis, and R. Ahuja Physical Review B 77, 214101 (2008)
- [44] C. Kittel, Physique de l'état solide, 5ème ed, Dunod, (1983).
- [45] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz, Phys. Rev. B 37 790 (1988).
- [46] Wilfried Kurz, Jean P. Mercer, Gérald Zambelli, Introduction à la science des matériaux, 3ème ed (2002)
- [47] Philippe Richard, Introduction à la modélisation moléculaire, Mécanique Moléculaire, (2010).
- [47] D. Iotova, N. Kioussis, S.P. Lim, Phys. Rev. B 54 14413 (1996).
- [48] S.K.R. Patil, S.V. Khare, B.R. Tuttle, J.K. Bording, S. Kodambaka, Phys. Rev. B 73 104118. (2006)
- [49] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 909 24 (1963)
- [50] J. Trivisonno, S. Vatanayon, M. Wilt, J. Washick, and R. Reifengerger, J. Low Temp. Phys. 12, 153 (1973).
- [51] F. Seitz, D. Turnbull, Solid State Physics: Advance in Research and Applications, vol. 16, (1970).
- [52] Yifang Ouyang, Xiaoma Tao, Fanjiang Zeng, Hongmei Chen, Yong Dub, Yuanping Feng, Yuehui He Physica B 404 2299–2304 (2009)
- [53] <http://en.wikipedia.org/wiki>