

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DES SEMI-CONDUCTEURS

Présentée par

M^{elle} Dalila LOUAHED

Thème

**Etude de premier principe des propriétés
structurales mécaniques et magnétiques de NiTi
(X : Zn, Ag, Cr et Au)**

Soutenue publiquement le 29/06/2019, devant le Jury formé de :

| | | | |
|------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| Président | Nassim BABA AHMED | Maitre de conférences | Univ. Tlemcen |
| Encadreur | Mostafa Kerim BENABADJI | Maitre de conférences | ESGEE. Oran |
| Examineur | Hayet SI ABDELKADER | Maitre de conférences | C.U.Maghnia Tlemcen |

Année Universitaire 2019-2020

Remerciements

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Je remercie tout d'abord mes parents et mes sœurs qui n'ont ménagé aucun effort pour la réussite de ce travail.

Je remercie aussi **Mr Ghouti MERAD** professeur à l'université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire d'Etude et Prédiction des matériaux, de m'avoir accepté au sein de son laboratoire.

Je remercie aussi **Mr Nassim BABA AHMED** Maître de Conférences « A » à l'université de Tlemcen qui a bien voulu honorer de sa présence la présidence du jury.

Mes remerciements vont aussi à mon encadreur **Mr Mostafa Kerim BENABADJI** Maître de Conférences « A » à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran, pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mlle Hayet SI ABDELKADER** Maître de Conférences « A » au Centre Universitaire de Maghnia d'avoir accepter d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tout mes collègues et amis pour leur aide précieuse qui m'ont apporté, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près et de loin au bon déroulement et à la réussite de ce travail.

Dédicace

A mes chers parents

A mes sœurs Ikrame, Hoda et Imène

A toute ma famille grande et petite

A tous mes amis surtout Meryème,

Samia, Khadra, Ikrame, Khadidja et Aïmed

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin,

je dédie ce modeste travail.

A toutes les personnes qui me sont chères

Table des Matières

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Introduction Générale..... | 02 |
|-----------------------------------|-----------|

Chapitre I : Les alliages à mémoire de forme (AMF)

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction..... | 05 |
| II. Les propriétés thermomécaniques des AMF..... | 06 |
| II.1. Effet mémoire de forme..... | 06 |
| II.2. Pseudoélasticité..... | 09 |
| III. Cristallographie des AMF..... | 11 |
| III.1. la phase austénite..... | 12 |
| III.2. transformation martensitique..... | 12 |
| IV. Les applications des AMF..... | 13 |
| IV.1. applications biomédicales..... | 13 |
| IV.2. applications aérospatiales..... | 15 |
| Référence..... | 17 |

Chapitre II : Cadre théorique des calculs ab initio

| | |
|--|-----------|
| I. Introduction..... | 21 |
| I.1. Rappels théoriques..... | 21 |
| I.2. Méthode de Hartree-Fock..... | 23 |
| I.3. théorie de fonctionnelle de la densité..... | 24 |
| I.3.1. principe..... | 24 |
| I.3.2. méthode de Kohn Sham..... | 25 |
| I.3.3. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)..... | 26 |
| I.3.4. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)..... | 27 |
| II. Codes de calculs utilisés..... | 27 |
| II.1. Le code VASP..... | 27 |
| II.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes..... | 28 |
| II.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k..... | 29 |
| II.1.3. Densité d'états..... | 30 |
| II.2.4. Approximation des pseudo-potentiels..... | 30 |
| Référence..... | 33 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|-----------|
| I. Détails de calculs..... | 36 |
| I.1 Test de convergence..... | 36 |
| I.1.1. choix du nombre de K-points..... | 37 |
| I.1.2. choix de l'énergie de coupure..... | 37 |
| II. propriétés structurales et électroniques de composé NiTi..... | 38 |

| | |
|--|----|
| II.1. Propriétés structurales..... | 38 |
| II.2. Enthalpie de formation..... | 40 |
| II.3. Propriétés électroniques | 40 |
| II.3.1. les densités d'états (DOS)..... | 40 |
| II.3.2. Etude des densités de charges électroniques | 41 |
| III. les propriétés élastiques..... | 42 |
| III.1. la structure cubique C15..... | 43 |
| IV. Etude de composé NiTiCr | 44 |
| IV.1. détails de calcul..... | 44 |
| IV.2. structure cristalline du NiTi en présence du Cr..... | 44 |
| IV.3. propriétés électroniques du NiTiCr ₃ | 45 |
| Référence | 47 |
| Conclusion Générale | 49 |

Liste des Tableaux

Chapitre I : Les alliages à mémoire de forme (AMF)

| | |
|--|----|
| <i>Tableau I.1:</i> Propriétés physico-chimiques et thermomécaniques d'alliages NiTi | 06 |
| <i>Tableau I.2.</i> Paramètres de Structure du composé NiTi..... | 11 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| <i>Tableau III.1.</i> Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c) en (Å), le module de compression B_0 en (GPa), en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales | 39 |
| <i>Tableau III.2.</i> Propriétés structurales calculée pour le composé NiTi..... | 40 |
| <i>Tableau III.3.</i> Constants élastiques C_{ij} en Gpa du composé NiTi..... | 42 |
| <i>Tableau III.4.</i> Paramètres mécaniques du composé NiTi..... | 43 |
| <i>Tableau III.5.</i> Paramètres mécaniques du composé NiTCr ₃ | 46 |

Liste des Figures

| Chapitre I : Les alliages à mémoire de forme(AMF) | |
|--|----|
| <i>Figure I.1.</i> Effet mémoire de forme simple sens | 07 |
| <i>Figure I.2.</i> Effet mémoire double sens..... | 08 |
| <i>Figure I.3.</i> Effet caoutchoutique des AMF | 09 |
| <i>Figure I.4.</i> Effet superélastique des AMF..... | 10 |
| <i>Figure I.5.</i> Représentation Schématique de l'effet pseudoélastique..... | 11 |
| <i>Figure I.6.</i> Structure cristalline d'alliage NiTi(B2)..... | 12 |
| <i>Figure I.7.</i> Structure de l'austénite et de la martensite d'un alliage NiTi..... | 13 |
| <i>Figure I.8</i> Le Nitinol dans la phase martensitique..... | 13 |
| <i>Figure I.9</i> Arche pour appareil dentaire..... | 14 |
| <i>Figure I.10</i> Agrafe dans les fractures osseuses..... | 14 |
| <i>Figure I.11</i> Photo illustrant un Stent..... | 15 |
| <i>Figure I.12</i> Manchon d'accouplement..... | 15 |
| <i>Figure I.13</i> Dispositif Frangibolt..... | 16 |
| Chapitre II : Etude théorique | |
| <i>Figure II.1</i> Principe du cycle auto-cohérent de VASP..... | 28 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | |
| <i>Figure III.1.</i> Structure cristallographique du NiTi..... | 36 |
| <i>Figure III.2.</i> Variation de l'énergie totale en fonction du K-points dans la structure NiTi..... | 37 |
| <i>Figure III.3.</i> Variation de l'énergie totale en fonction d'Ecut dans la structure NiTi..... | 38 |
| <i>Figure III.4.</i> Variation de l'énergie totale en fonction de volume dans la structure NiTi..... | 39 |
| <i>Figure III.5.</i> Densité d'états électroniques du NiTi (totale et partielle)..... | 41 |
| <i>Figure III.6.</i> Densité de charge électronique calculée pour NiTi..... | 42 |
| <i>Figure III.7.</i> Structure cristallographique du NiTiCr..... | 45 |
| <i>Figure III.8.</i> Densité d'états totale de composé NiTiCr ₃ | 46 |

Introduction générale

Introduction Générale:

Les alliages à mémoire de forme, le plus souvent notés AMF (SMA), présentent des propriétés thermomécaniques singulières telles que l'effet pseudo-élastique, l'effet mémoire de forme simple sens et l'effet mémoire de forme double sens, ces deux dernières étant probablement les plus connues. Ces propriétés sont dues à une transformation de phase thermo-élastique dans l'état solide du matériau appelée, transformation martensitique

Les AMF (Shape Memory Alloys) ont donc éveillé un grand enthousiasme et de nombreuses applications industrielles ont été développées dans divers secteurs tels que l'automobile, la connectique, l'aéronautique et le biomédical. Quelques unes des applications touchant un large public ont plus particulièrement marqué les esprits, ce sont : les montures de lunettes, les fils dentaires et les agrafes chirurgicales.

La découverte des alliages à effet mémoire de forme, date de 1930. Ce n'est toutefois qu'en 1971 que la première application industrielle a vu le jour par le biais de manchons d'accouplement utilisés dans les avions de chasse F14 (1999). Depuis, cette classe de composés a intrigué la communauté des chercheurs physiciens, chimistes métallurgistes et mécaniciens. A cet effet plusieurs travaux de recherches ont vu le jour, notamment ceux expérimentaux, et tout récemment des travaux théoriques de simulation.

Dans ce travail, on a utilisé les méthodes de premier principe et ce dans le but d'évaluer les propriétés structurales, mécaniques et magnétiques de NiTi, pour cela nous avons élaboré le plan suivant réparti en trois grandes sections.

La première section de ce mémoire a été consacrée à une synthèse bibliographique sur les alliages à mémoire de forme en insistant sur NiTi en particulier : leurs propriétés thermomécaniques, leurs structures cristallines ainsi que leurs applications.

La deuxième section de notre travail a été réservée à l'outil théorique utilisé. Et ce en commençant par un rappel sur le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la

majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP.

La présentation des résultats obtenus accompagnée par les différentes interprétations et lectures ont fait l'objet de notre dernière section. Plus particulièrement la présentation des résultats obtenus sur le NiTi pure et dans la présence d'atomes tels que le Zn, Ag, Cr et Au et ce dans l'optique d'apprécier leurs effet sur NiTi. Durant cette section nous avons évalué les propriétés structurales, magnétiques et mécaniques des différentes configurations et ce après avoir eu recours aux différents tests de convergence.

Une conclusion générale vient clôturer le manuscrit avec un récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

Les alliages à mémoire
de forme AMF

I. Introduction :

Les alliages à mémoire de forme (AMF) possèdent des propriétés remarquables, après déformation, ils peuvent récupérer intégralement une forme définie par simple chauffage.

Ils sont utilisés dans de nombreux domaines très variés, l'industrie automobile, des dispositifs antifeux, l'industrie aéronautique, des dispositifs médicaux et bien entendu dans le domaine dentaire [1].

En ce qui concerne l'odontologie, il existe deux grands axes principaux d'application : l'orthodontie et l'endodontie. Ces alliages peuvent être exploités cliniquement pour leurs propriétés pseudoélastiques remarquables à savoir la superélasticité et la mémoire de forme.

L'origine de la flexibilité importante de ces alliages ne réside pas dans les notions classiques de l'élasticité. Le scientifique pluridisciplinaire anglais Robert Hooke (1635-1703) aurait été bien désemparé devant les propriétés de ces alliages.

Ce phénomène a été découvert en 1938, par hasard, par des américains sur des alliages Or-Cadmium. Il a fallu attendre 1963 pour que l'alliage nickel-titane à 50% en teneur atomique (NiTi) fasse l'objet de recherche intensive et que des applications apparaissent [2]. W.J Buhler, ingénieur au Naval Ordnance Laboratory nommé cet alliage NITINOL [3]. GF Andreasen fut le pionnier en ce qui concerne les applications orthodontique, il est décrit l'utilisation dans les années 1970. Le premier arc orthodontique en nickel-titane fut commercialisé par Unitek Corporation (maintenant 3M Unitek, Monrovia, CA, USA) sous le nom de Nitinol. Les applications endodontique n'apparaissent que bien plus tard, en 1988, H Walia [4] fabrique les premières limes endodontique à partir de ils orthodontique.

Ce sont tout naturellement les premiers alliages pour lesquels a lieu la première application industrielle développée par la compagnie Raychem dans le domaine de l'aéronautique militaire. Compte tenu de leurs remarquables propriétés, les alliages base TiNi peuvent être considérés comme les plus importants commercialisés à l'heure actuelle.

Le composé à mémoire de forme NiTi :

Dans ce qui suit, nous présentons succinctement les principales caractéristiques du TiNi. De plus de sa bonne résistance mécanique ($R_m = 800$ à 1000 MPa). Des propriétés thermomécaniques intéressantes avec une force de recouvrement récupérable non négligeable lors de changement de phases. Une faible conductivité thermique, un comportement en fatigue nettement supérieur à celui de ses principaux concurrents (AMF cuivreux), ce qui le

rend apte aux fonctionnements répétitifs avec des propriétés chimiques satisfaisantes, en particulier une bonne résistance à l'oxydation ou à la corrosion (car ils sont recouverts d'une couche mince d'oxyde agissant comme une couche de passivation).

Cependant, l'inconvénient majeur que présentent ces alliages est lié à leur mise en œuvre délicate et donc à leur coût de revient élevé.

Les principales caractéristiques physiques des phases hautes température (**austénite**) et basse température (**martensite**) de l'alliage TiNi sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous [5]:

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques et thermomécaniques de l'alliage NiTi.

| Propriétés | Austénite | Martensite |
|---|---------------------------------|-----------------|
| Température de fusion (°C) | 1310 | - |
| Densité à (g/ cm ³) | 6,55 | 6,47 |
| Enthalpie de transformation (J/g) | ~28 | ~28 |
| Température de transformation Ms (°C) | -200 à +80 (60°C pour Ti50Ni50) | |
| Effet mémoire simple sens maximum (%) | Monocristal : 8 | |
| Déformation superélastique (%) | Monocristal : 10 | polycristal : 4 |
| Contrainte de réversion maximale (MPa) | 700 | |
| Limite d'utilisation (maintien 1h) (°C) | 400 | |
| Tenue en corrosion | Identique inox 300 | |
| Limite élastique (MPa) | 20 - 800 | 150 – 300 |
| Résistance mécanique maximale Rm (MPa) | - | - 1100 |

II. Les propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme :

II.1 Effet mémoire de forme :

a) Effet mémoire de forme simple sens :

Schématiquement ce phénomène qui peut-être illustré en quatre étapes.

L'effet mémoire de forme [6] est certainement la propriété la plus caractéristique et la plus distinctive des alliages à mémoire de forme. L'effet mémoire de forme se manifeste par une récupération d'une déformation apparemment plastique en phase basse température (martensite), par simple chauffage en phase haute température (austénite). La déformation mise en jeu correspond à la réorganisation des variantes de martensite par mouvement des interfaces.

En effet, l'application d'une contrainte en phase martensitique provoque la réorientation de certaines variantes de martensite, entraînant une déformation macroscopique. Le retrait de la contrainte ne permet pas à toutes les variantes de retrouver leur orientation initiale. Une

déformation subsiste alors et un simple chauffage au dessus d' A_f permet de restituer la forme initiale.

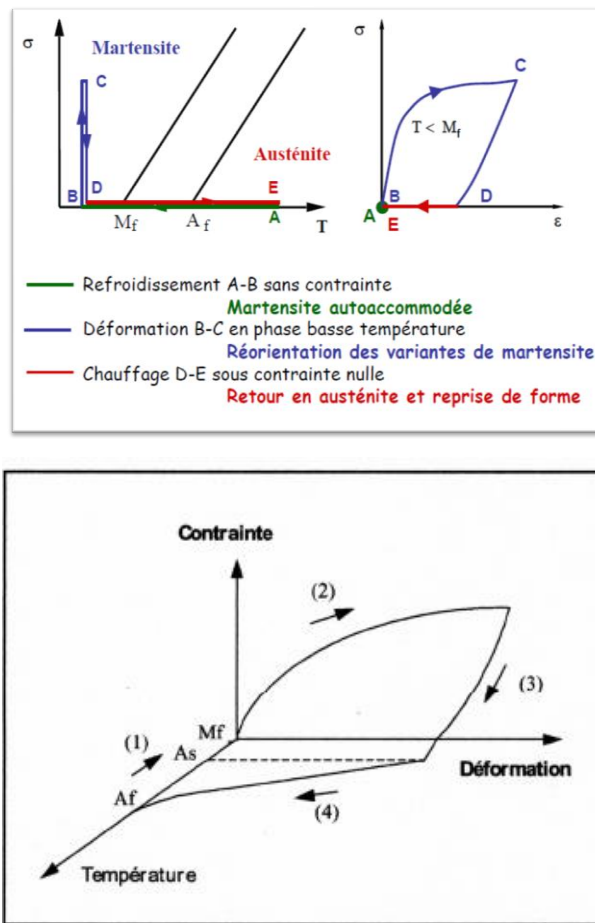


Figure I.1: Effet mémoire de forme simple sens [7].

- **Etape 1:** l'échantillon est refroidi à une température inférieure à M_f (phase martensitique). L'auto-accommodation des variantes est telle que l'échantillon garde sa forme par rapport à la phase haute température.
- **Etape 2:** l'échantillon est déformé à basse température. Sous l'effet de la contrainte, il y a un processus de réorientation des variantes de martensite, et on observe alors une déformation macroscopique de l'échantillon. Cette déformation est le résultat du déplacement des interfaces martensite- martensite. D'autre part, la contrainte favorise la croissance des variantes dont le cisaillement est orienté dans le sens de la contrainte appliquée.
- **Etape 3:** après le retrait de la contrainte, on observe une déformation permanente.
- **Etape 4:** quand on chauffe l'échantillon à une température supérieure à A_f , ce dernier retrouve sa forme initiale.

b) Effet mémoire de forme double sens ou réversible :

On parle d'effet mémoire double sens [8] lorsque l'échantillon présente un changement de forme spontané au refroidissement, c'est à dire au cours de la transformation martensitique induite thermiquement sans application de sollicitation mécanique extérieure. L'échantillon a donc mémorisé une forme "basse température" et une forme "haute température" et le passage de l'une à l'autre s'effectue par simple changement de température (figure 2.2). Cette déformation spontanée de l'échantillon au refroidissement est associée à la nucléation préférentielle de certaines variantes de martensite dans des sites privilégiés (précipitation orientée, dislocations...). Les principaux traitements d'éducation [9, 10-13] consistent en un:

- cyclage thermomécanique
- cyclage mécanique de l'effet mémoire
- cyclage de l'effet superélastique
- vieillissement sous contrainte de la martensite ou de l'austénite
- etc. ...

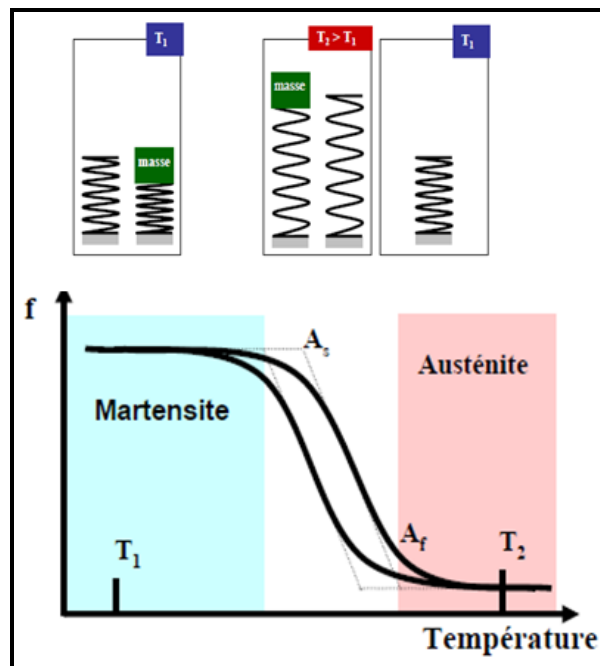


Figure I.2: Représentation schématique de l'effet mémoire double sens [14].

Il est à noter qu'un alliage à mémoire de forme peut fournir un travail moteur au chauffage (transformation inverse), mais aussi de refroidissement, la transformation directe ne permet que la récupération de la forme initiale.

II.2 Pseudoélasticité :

Les deux effets liés à la pseudoélasticité correspondent à la déformation des phases martensitique (effet caoutchoutique) et austénitique (effet superélastique)

a) Effet caoutchoutique

Une partie de la déformation d'un échantillon martensitique est réversible par mouvement des interfaces entre variantes lors de l'arrêt de la contrainte.

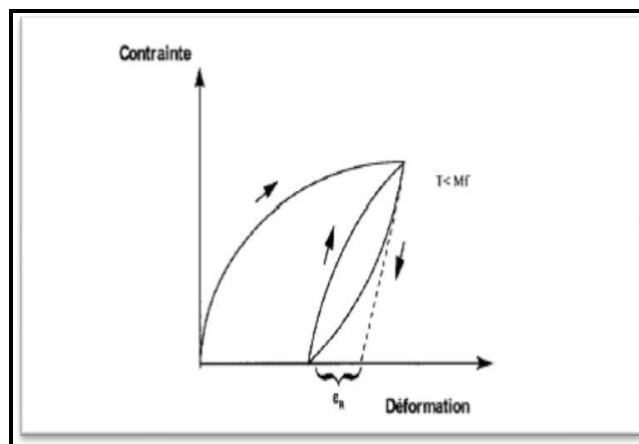


Figure I.3: Effet caoutchoutique des alliages à mémoire de forme [15].

Le déplacement des interfaces des variantes de martensite consomme de l'énergie ainsi l'alliage possède de remarquables propriétés d'amortissement [16], [17].

b) Superélasticité :

Le terme de superélasticité (ou super thermoélasticité) traduit la capacité des alliages à mémoire de forme à se déformer de plusieurs pour-cent sous l'effet d'une contrainte extérieure dans le domaine austénitique [18]. En effet, comme la ou les variantes de martensite engendrées sont uniquement celles favorisées par la contrainte, on obtient des déformations importantes dans le sens de la contrainte. Lorsque la contrainte est annulée, on observe une réversion totale de la martensite et donc de la déformation [19-20].

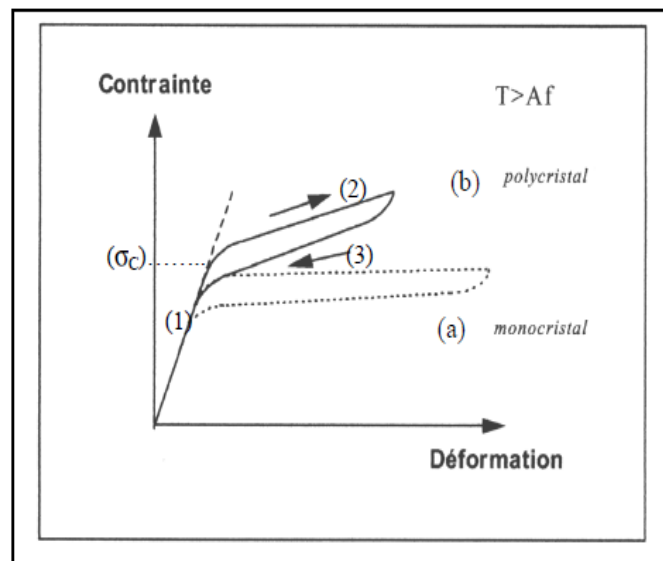


Figure I.4: Effet superélastique des alliages à mémoire de forme [21].

Zone 1: déformation élastique de l'austénite

Zone 2: formation de la martensite induite par la contrainte à partir de la contrainte critique (σ_c)

Zone 3: réversion de la déformation élastique de l'austénite sans aucune déformation résiduelle.

c) L'effet pseudoélastique :

Lorsque la température d'essai est inférieure à la température de transformation MS, le terme *pseudoélasticité* [22-26] est utilisé pour décrire le comportement d'un échantillon soumis à une contrainte croissante (figure I.5). La courbe contrainte-déformation obtenue ne possède plus de partie élastique linéaire.

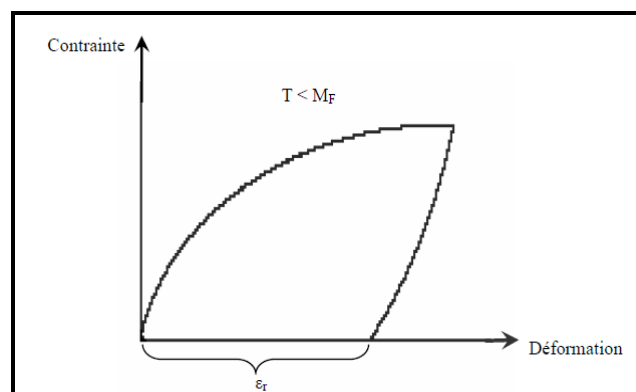


Figure I.5: Représentation schématique de l'effet pseudoélastique [27].

III. Cristallographie des alliages Ni-Ti :

La plupart des alliages à mémoire de forme présente une phase haute température ordonnée (austénite) qui est en général de type cubique à faces centrées ou cubique centrée. Cette phase de haute symétrie se transforme lors de refroidissement en une phase de symétrie moins élevée, nommée "Martensite". L'ordre atomique est important pour la réversibilité de transformation thermo-élastique, sans être une condition nécessaire à son apparition il s'agit d'une condition suffisante [28].

Tableau I.2 : Paramètre de structure du composé NiTi.

| NiTi-B2 | |
|---------------------|--|
| Structure | B2 (cubique centrée) |
| Groupe spatiale | Pm-3m (#221) |
| Paramètre de maille | $a = 3.0337 \text{ \AA} ; b = 3.0997 \text{ \AA} ; c = 3.0337 \text{ \AA}$ |
| Position atomique | Ni (1/2, 1/2, 1/2) ; Ti (0, 0, 0) |
| Les angles | $\alpha = 90.0000^\circ ; \beta = 90.0000^\circ ; \gamma = 90.0000^\circ$ |
| Volume | 27.9275 \AA^3 |

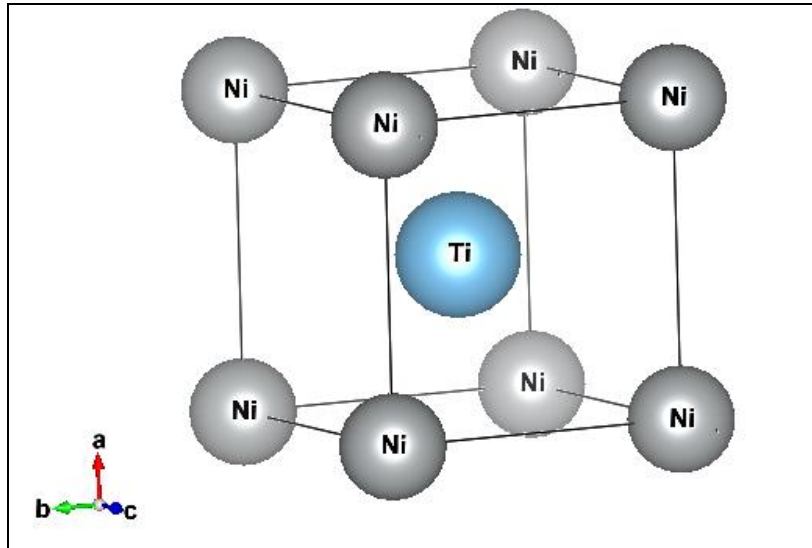


Figure I.6 : Structure cristalline d'alliage NiTi-B2

III.1 La phase austénite :

Les alliages à base de Ni-Ti présentant l'effet mémoire de forme, ont une structure cristallographique à haute température de type cubique B2 (type de CsCl voir figure I.6). Cette phase, appelée phase mère ou austénite, est une phase ordonnée qui n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique [29], [30].

III.2 Transformation martensitiques :

Depuis la découverte des propriétés intéressantes des alliages Ni-Ti, plusieurs chercheurs notamment Hehemann (1971) [31] et Michal (1981) [32] ont tenté de déterminer la structure de la phase martensitique. Les paramètres de réseau et les positions des atomes proposés par ces chercheurs sont tous relativement proches. Seul Bührer et ses collaborateurs ont obtenu, en 1983, des résultats complets en diffraction neutronique proposant un groupe d'espace P21/m. Ces résultats ont été confirmés, en 1985, par Otsuka et collaborateurs [33] par des mesures en rayons X. Cette structure monoclinique est appelée B'19 [34]. Les paramètres $a=b= 3.96 \text{ \AA}$ et $c= 3.67 \text{ \AA}$

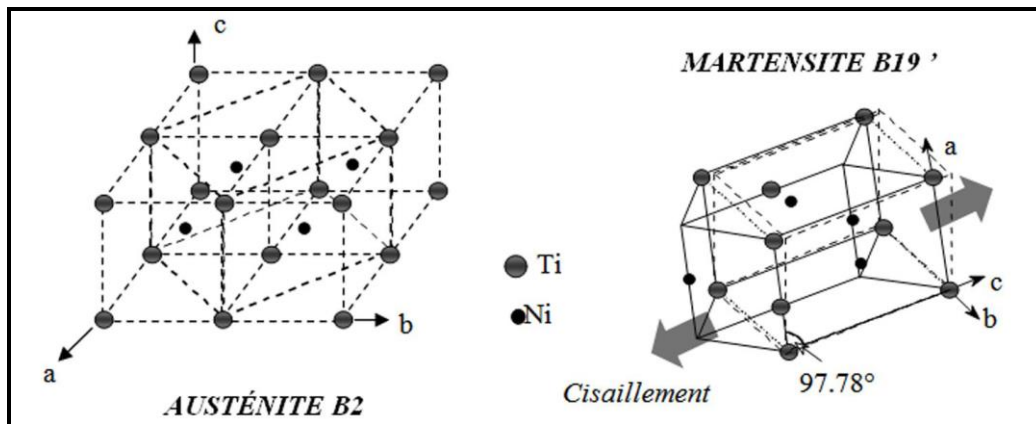


Figure I.7 : Structures de l'austénite et de la martensite d'un alliage NiTi.

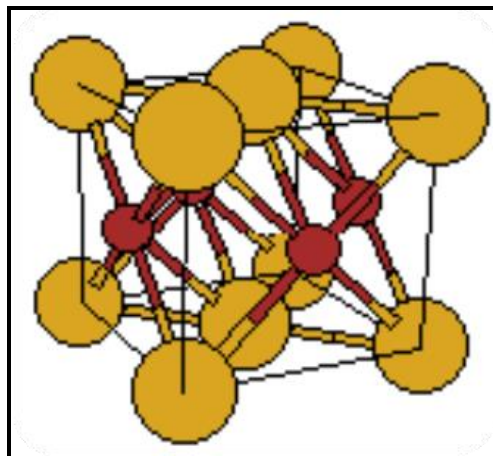


Figure I.8 Le Nitinol dans la phase Martensitique. Les atomes de Nickel et de Titane sont différenciés (Ti-Or, Ni-Rouge) [35].

IV. Applications des alliages à mémoire de forme :

Les différents types d'alliages à mémoire de forme, (base cuivre, base NiTi,...) présentent un grand intérêt dans divers domaines. Leurs applications sont généralement basées sur leurs caractéristiques spécifiques qui découlent de leurs propriétés (Effet mémoire de forme simple, Effet mémoire de forme double sens, Superélasticité, Amortissement) [36].

IV.1 Applications Biomédicales :

C'est un domaine en pleine expansion, beaucoup d'applications ont vu le jour et beaucoup d'autres sont à venir. Voici un aperçu des produits existants utilisant les propriétés des Alliages à Mémoire de Forme:

➤ **Arche pour appareil dentaire :** les arches sont faites en NiTi (Nickel-Titane) du fait de sa biocompatibilité. Le fil constituant l'arche utilise la superélasticité de cet alliage.

Ainsi, le fil s'adapte mieux à la denture du patient et de plus les efforts répartis sur celle-ci sont beaucoup plus homogènes. Enfin, cela espace les visites chez l'orthodontiste pour le contrôle de la tension du fil [37].



Figure I.9 : Arche pour appareil dentaire [38].

➤ **Agrafe:** les agrafes sont des implants pour consolider une fracture osseuse, elles aussi sont faites en NiTi (Nickel-Titane). C'est l'effet simple sens des AMF qui est exploité. Elles possèdent une forme à la température du corps humain ce qui permet à l'os de se ressouder plus facilement [39].

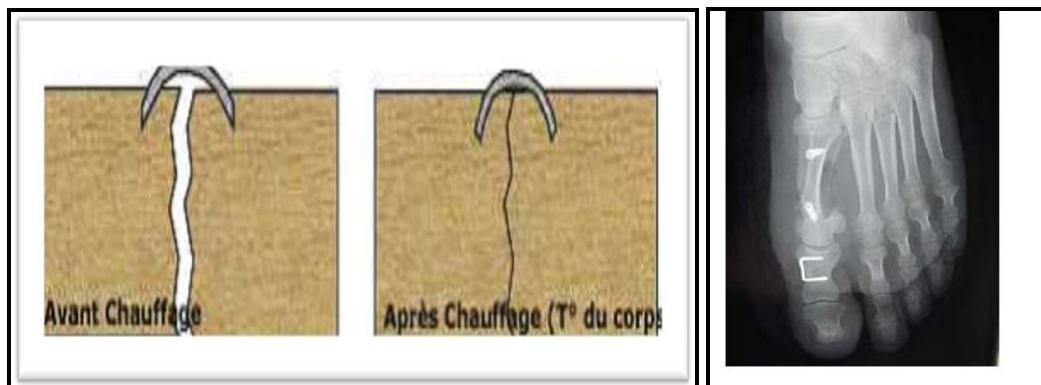


Figure I.10: Agrafes dans les fractures osseuses [40].

➤ **Stent:** ce composant est également en NiTi, il utilise l'effet simple sens : il se déploie à la température du corps humain. Il permet aux personnes ayant des problèmes vasculaires d'éviter l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère [41].

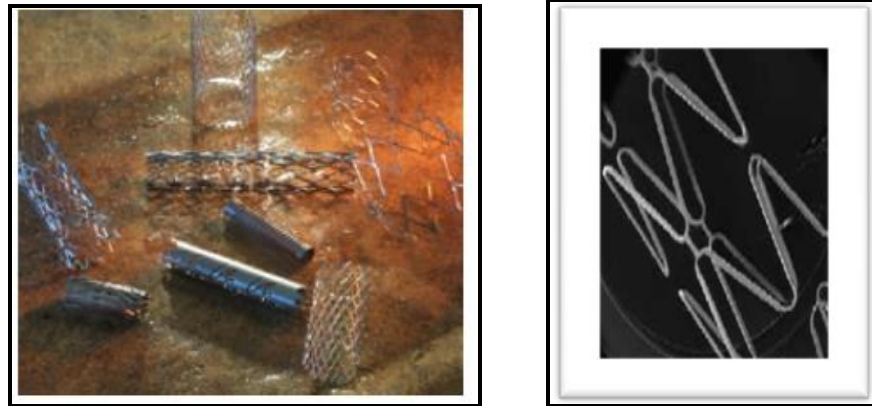


Figure I.11: Photo illustrant un Stent [42].

Les alliages de type Ni-Ti peuvent être aussi utilisés dans l'instrumentation chirurgicale, sous forme de fils guides ou d'endoscopes.

IV.2 Applications aérospatiales :

➤ **Manchon d'accouplement:** ce fut la première exploitation des propriétés des AMF. Le réel succès des manchons s'explique certainement par le fait que la mémoire de forme était, pour le raccordement de tubes en titane, la seule solution. En effet, les circuits hydrauliques des avions de combat F-14 sont en titane et de nombreux problèmes de raccordement se posaient, suite à la mauvaise soudabilité du matériau. Les manchons en nickel-titane ont permis de contourner cette difficulté de façon simple et efficace. Au refroidissement, le composant en alliage à mémoire de forme acquiert sa forme basse température (augmentation du diamètre de passage). Retour à température ambiante, l'AMF retrouve sa forme initiale. Il en résulte une force de contact importante responsable du maintien des tubes avec une parfaite étanchéité [43].

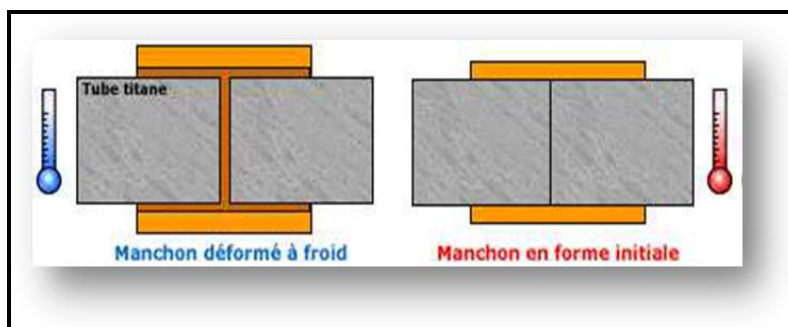


Figure I.12: Manchon d'accouplement [44].

➤ **Dispositif Frangibolt:** ce système est utilisé dans l'aérospatial afin de remplacer les systèmes de désaccouplement pyrotechnique (mauvais pour les structures). La pièce en Alliage à Mémoire de Forme est chauffée, ce qui occasionne une reprise de forme initiale et exerce une pression sur le boulon qui se rompt, et donc désolidarise un ensemble [45].

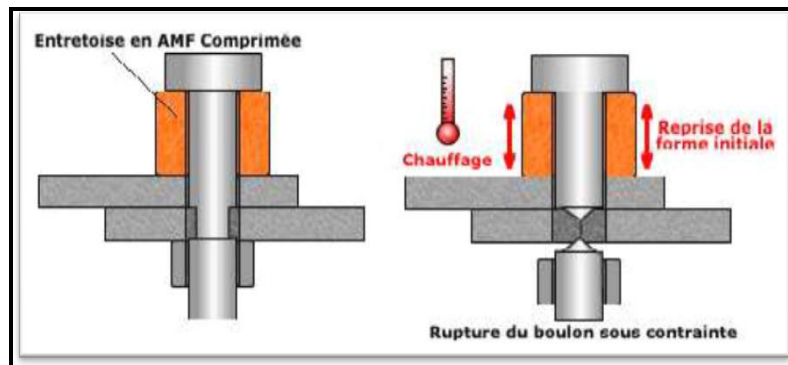


Figure I.13: Dispositif Frangibolt [46].

References:

- [1] Duerig T, Pelton A, Stockel D. : An overview of nitinol] medical applications, Materials science & engineering, 1999: 273-275, 149-160.
- [2] Civjan S, Huguet EF, De Simon LB : Potential applications of certain NiTi alloys, J. Dent. Res., 1975, 54(1) : 89-96.
- [3] Buhler WJ, Wang FE : A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. Ocean Enging.. 1968, 1 : 105-120.
- [4] Walia H, Brantley WA, Gerstein H : An initial investigation of the bending and torsionnal properties of nitinol root canal files. J Endod. 1988 ; 14 : 346-51.
- [5] **P. Olier** "*Influence du mode de fabrication, de la teneur en oxygène et de l'ajout de Zirconium ou D'hafnium sur les caractéristiques métallurgiques et les propriétés thermomécaniques*", Thèse Doctorat : Université Paris Sud U.F.R. Scientifiques d'Orsay, (1995), 230p.
- [6] **Wael Zaki** "*Comportement thermomécanique des matériaux à mémoire de forme*". Thèse de Doctorat, (2006), 197p.
- [7] Etienne Patoor, "*Comportement et applications des alliages à mémoire de forme*", LEPM, UMR CNR 7554, (17/10/2006), p11

- [8] **M. Benchiheb** "*Contribution à l'étude du vieillissement sous contrainte d'un alliage ternaire à mémoire de forme CuZnAl*", Thèse de Magister, Université d'Annaba, Algérie, (1993), 107p.
- [9] **S. Chouf, S. Belkahla, F. Khelfaoui, M. Morin, G. Guenin** "*La transformation martensitique de l'alliage équiatomique Ti-Ni : étude de l'effet de cyclage thermique au moyen de quatre techniques différentes*", La Revue de Métallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux, (2004), pp.159-167.
- [10] **S. Belkahla** "*Dégradation thermique de l'effet mémoire de forme d'un alliage CuZnAl*" Thèse de Magister, Université d'Annaba, Algérie, (1985), 87p.
- [11] **A. S. Paula, J.P.H.G. Canejo, R.M.S. Martins, F.M. Braz Fernandes** "*Effect of thermal cycling on the transformation temperature ranges of a NiTi shape memory alloy*" Materials Science and Engineering, vol.A378, (2004), pp.92-96.
- [12] **L. Contardo** "*Etude des traitements d'éducation de la stabilité et de l'origine de l'effet mémoire de forme double sens dans un alliage Cu-Zn-Al*", Thèse Sci : INSA, Lyon, (1988), 118p.
- [13] **S. Chouf, F. Alirachedi, S. Belkahla** "*Fatigue par cyclage thermomécanique sous contrainte de fils à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique à comportement de transformation identique*" Matériaux & Techniques, vol.95, (2007), pp.325-330.
- [14] Etienne Patoor, "*Comportement et applications des alliages à mémoire de forme*" LEPM, UMR CNR 7554, (17/10/2006), p14
- [15] **C. H. Gonzalez**, Thèse Doctorat, INSA de Lyon, 2002
- [16] **Guenin G** : Alliages a memoire de forme. Techniques de l'Ingenieur. 1986, 10 : 1-11.
- [17] **Muller J** : Alliages a memoire de forme. Matériaux et Techniques. 1988, 7(8) : 7-16.
- [18] **Wael Zaki** "*Comportement thermomécanique des matériaux à mémoire de forme*" Thèse de Doctorat, (2006), 197p.
- [19] R. Amireche, I. Kebbache, S. Chouf, M. Benchiheb, S. Belkahla "*Etude de l'effet superélastique d'un alliage à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique*" First International Conference on Materials Science & Engineering, ICMSE-1, (5-7 mai 2003, M'sila), Algérie, (2003).
- [20] J. Menaney, V. Imbeni, Y. Jung, P. Papadopoulos, R. Ritchie "*An experimental study of the superelastic effect in a shape memory Nitinol alloy under biaxial loading*" Mechanics of Materials, vol.35, (2003), pp.969-986.

- [21] Ouarda NEMIRI, "Etude de l'influence du temps de recuit sur la transformation martensitique de l'alliage à mémoire de forme TiNi équiatomique", Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, (2010), p46
- [22] C. Bouvet, S. Calloch, C. L'excellent "A phenomenological model for pseudoelasticity of shape memory alloys under multiaxial proportional and nonproportional loading", European Journal of Mechanics A/Solids, vol.23, (2004), pp.37-61.
- [23] R. Amireche, I. Kebbache, S. Chouf, M. Benchiheub, S. Belkahla, "Comportement pseudoélastique d'un alliage à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique en flexion", Conférence Internationale de Mécanique Avancée, CIMA'04, (30 nov. – 2 déc. 2004, Boumerdes), Algérie, (2004).
- [24] I. Kebbache, R. Amireche, S. Chouf, M. Benchiheub, S. Belkahla, "Le comportement pseudoélastique dans l'alliage à mémoire de forme polycristallin, CuZnAl" Sixième Congrès National de la Physique et ses Applications, CNPA – VI' 2004, (5-7 décembre 2004, Tizi-Ouzou), Algérie, (2004).
- [25] Xiaohua Cao, Xiaoling Cao, C. Qing Zhang, "Nanoscale indentation behaviour of pseudoelastic Ti-Ni thin films", Journal of Alloys and Compounds, vol.465, (2008), pp.491–496.
- [26] A. M. Cond, F. C. Lovey, J. Olbricht, Ch. Somsenc, A. Yawnyb, "Microstructural aspects related to pseudoelastic cycling in ultra fine grained Ni-Ti", Materials Science and Engineering, vol.A481–482, (2008), pp.138–141.
- [27] Ouarda NEMIRI, "Etude de l'influence du temps de recuit sur la transformation martensitique de l'alliage à mémoire de forme TiNi équiatomique", Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, (2010), p47.
- [28] L. Bataillard, Thèse de doctorat, école Polytechnique fédérale de Lausanne, 1996.
- [29] L. Bataillard, Thèse de doctorat, école Polytechnique fédérale de Lausanne, 1996.
- [30] A. Belfar, Thèse de Magistère, Constantine, 1999
- [31] A. Belfar, Thèse de Magistère, Constantine, 1999
- [32] G. M. Michal et R. Sinclair, acta cryst, B37, p 1803, 1981
- [33] K. Otsuka et C. M. Wayman, shape memory materials. University press. Cambridge U. K. p 49 1998.
- [34] C. Janot et B. Ilshner, Traité des Matériaux, Edition, presses polytechniques et Universitaire romandes Ch-1015 lausanne, 2001 ISBN2-88074-455-5

[35] Pinheiro Aun D. Flexible TiO₂ coating on superelastic NiTi alloys for bioapplications.

Thèse de doctorat : Matériaux : Université Grenoble Alpes; 2016

[36-46] Ibtissem RAHEB, Thèse de Magister en science des matériaux, Université Badji Mokhtar, p59.

Chapitre II :

Cadre théorique des calculs ab initio

Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

(H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde du système qui dépend des trois coordonnées spatiales des noyaux et des électrons $\Psi: \Psi[\{R_i\}, \{r_i\}]$ et E son énergie) mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

I. Rappels théoriques**I.1. Introduction à la mécanique quantique**

Le rayonnement du corps noir a été un important sujet de recherche de la fin du XIX^{ième} siècle car il était impossible à interpréter avec les théories existantes à cette époque. En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique : l'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, *a contrario*, un continuum d'états [2]. En 1905, Einstein expose ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique [3]. Il reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant. Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle elle-même reliée à la quantité de mouvement [4]. Cette approche est ensuite généralisée en 1925 par Schrödinger qui introduit alors son équation éponyme [5] :

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V}(\vec{r}, t) |\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (II.2)$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien dépendant du temps, $\psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde du système dépendante du temps t et de la position \vec{r} de la particule et $\hat{V}(\vec{r}, t)$ le potentiel auquel elle est soumise. Dans un grand nombre de cas, l'opérateur d'énergie \hat{H} ne dépend pas du temps.

L'équation 1 se réduit donc à :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (II.3)$$

Où E est l'énergie totale du système.

En posant $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \hat{T}$, l'opérateur énergie cinétique, il vient $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ et on obtient ainsi l'équation de Schrödinger sous sa forme réduite :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (II.4)$$

Dans le cas d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux et décrits par la fonction d'onde poly-électronique $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ d'énergie E , l'hamiltonien total du système est défini en unités atomiques par :

$$\begin{cases} \hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{cases} \quad (II.5)$$

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau.

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \text{ Est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,}$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \text{ Est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux / électrons,}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \text{ Est l'opérateur d'énergie de répulsion électron / électron et}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \text{ Est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.}$$

L'équation (II.5) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [II.6] :

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux} \quad (II.6)$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons ($M_P = 1836m_e$), on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.5) ne dépendant que des noyaux, \hat{T}_N peut être négligé et \hat{V}_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.7})$$

$$\hat{H}_{\text{noyaux}} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.8})$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.

I.2. Méthode de Hartree- Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-mono-électroniques [6]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [7]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [8] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Les spin-orbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F} \phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i) \quad (\text{II.10})$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (\text{II.11})$$

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$\hat{K}_i(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spin-orbitale ϕ_j .

L'équation (II.11) suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde,...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

I.3.1. Principe :

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie totale en fonction de la densité électronique [9]. En 1928, Dirac [10] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [11] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ donné, il ne peut lui être associé qu'une densité électronique $\rho(\vec{r})$ unique.

Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \frac{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \frac{\hat{V}_{Ne}[\rho]}{\int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (II.12)$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange –corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

1.3.2. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [12] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS} \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (II.13)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (II.14)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation (II.14), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamentale de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (II.15)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (II.16)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (II.17)$$

A partir de l'équation 11 on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (II.18)$$

Où $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'équation 11 :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.19)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

1.3.3. Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (II.20)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (II.21)$$

Avec : $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [13] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [14] et par Perdew et Zunger [15] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$.

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

I.3.4. Approximation du gradient généralisé :

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (II. 22)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (II. 23)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [16] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [17] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [18,19] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

II. Codes de calculs utilisés

II.1 Le code VASP

Le code VASP [20,21] (Vienna *ab-initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une super cellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords. Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure II.1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

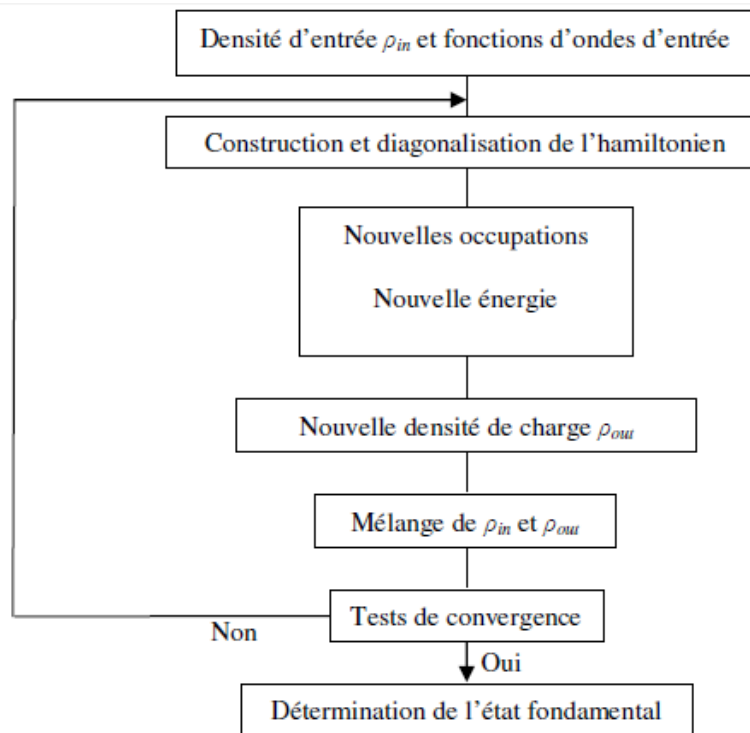


Figure II.1: Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

II.1.1.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait et à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Par conséquent, les potentiels externes engendrés par les électrons sont périodiques de période correspondant à la longueur l de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur \mathbf{r} peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$V(\mathbf{r} + l) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.24})$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch.

Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{K}}$ d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais:

$$\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\mathbf{L}}) = e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}_{\mathbf{L}}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.25})$$

Ici, \mathbf{k} est un vecteur de l'espace réciproque et $\mathbf{R}_{\mathbf{L}}$ le vecteur de maille direct. À droite de l'égalité, le premier terme correspond à la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes

dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de maille réciproques du cristal. Par suite, le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique formulées dans l'équation suivante :

$$\Psi_{\mathbf{K}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} w(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.26})$$

Ici \mathbf{G} représente les vecteurs du réseau réciproque. Le traitement d'un nombre infini d'électrons revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin. Cette dernière est échantillonnée pour des ensembles spécifiques de points \mathbf{k} . Les fonctions d'ondes électroniques de ces points \mathbf{k} s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ représente une énergie cinétique $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2$. Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que les celles ayant des énergies cinétiques grandes. L'introduction d'un rayon de coupure (*cut-off*) permet alors de réduire la base à une dimension finie. Ce *cut-off* d'énergie cinétique induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Cette dernière peut être réduite en augmentant le rayon de coupure. En pratique, le *cut-off* utilisé est fonction des systèmes étudiés.

II.1.2 Intégration de la zone de Brillouin et points \mathbf{k}

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points \mathbf{k} . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [22] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points \mathbf{k} de dimension choisie. En pratique, le choix du maillage en points \mathbf{k} est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points \mathbf{k} nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points \mathbf{k} devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points \mathbf{k} dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à

celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

II.1.3 Densité d'états

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [23]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudo-potentiel.

II.1.4 Approximation des pseudo-potentiels

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques.

Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul. L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence.

Il existe plusieurs formalismes de pseudo potentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudo potentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [24], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure (équation 26) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [25] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudo-potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudo-potentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [26]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudo potentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudo-potentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudo-potentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudo-potentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudo-potentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

Tous les pseudo-potentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour plusieurs espèces, les pseudo-potentiels qui ont été utilisés tout au long de ce travail sont les Ultra-Soft de Vander-bilt ont été utilisés en GGA (PW91). Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long

de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

En ce qui nous concerne, sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP.

Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'ondes planes. Nous examinerons dans le prochain chapitre les propriétés physiques du NiTi pure et en présence d'éléments additionnels tels le Cr, Ag, Zn et Au en effectuant des tests de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu, i.e. la dimension de la base et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, ainsi de l'énergie de coupure.

Références :

- [1] M. Planck, *Ann. Physik*, 4 (1901) 553-563.
- [2] A. Einstein, *Ann. Physik* 17 (1905) 132-148.
- [3] L. de Broglie, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1924.
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79 (1926) 361-376.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457-484.
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89; *ibid* 24 (1928) 111.
- [7] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [8] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [9] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73-79.
- [10] (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*118 (1928) 351-361.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566-569.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048-5079.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.
- [20] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184 (1996) 680-692.
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50.
- [22] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [23] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [24] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [22] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.

[23] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.

[24] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

I. Détails de calcul :

La procédure de calcul sélectionnée au cours de ce travail repose sur l'utilisation du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), basé sur la méthode des pseudo-potentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence, tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudopotentiels.

Ce pseudo-potential tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur [1]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA [2].

Le NiTi cristallise dans la structure cubique, précisément la structure CsCl (B2), aussi appelée la phase austénite du groupe d'espace Pm-3m (#221) (figure III.1).

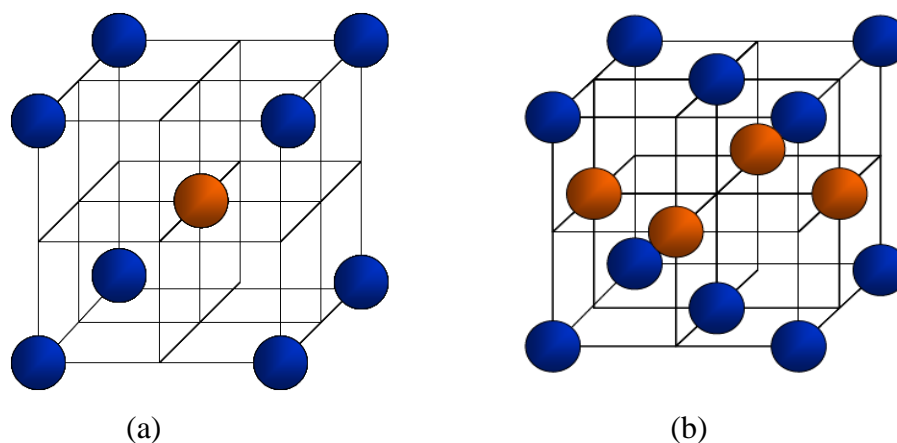


Figure III.1 : Structure cristallographiques du NiTi : (a) dans la phase austénite, (b) dans la phase martensite.

I.1. Test de convergence :

Afin d'assurer une grande précision, l'énergie de coupure et le nombre de K-points sont optimisés jusqu'à la convergence 10^{-6} eV.

I.1.1. Choix du nombre de K-points

Nous avons traité seulement les états Ni ($3d^84s^2$) et Ti ($3d^24s^2$) comme étant des états de valence.

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K dans la zone de Brillouin pour le cas particulier de NiTi dans la structure CsCl (B2) fig. (III.2).

Nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de $13 \times 13 \times 13$ points spéciaux de la zone de Brillouin pour le CsCl (B2).

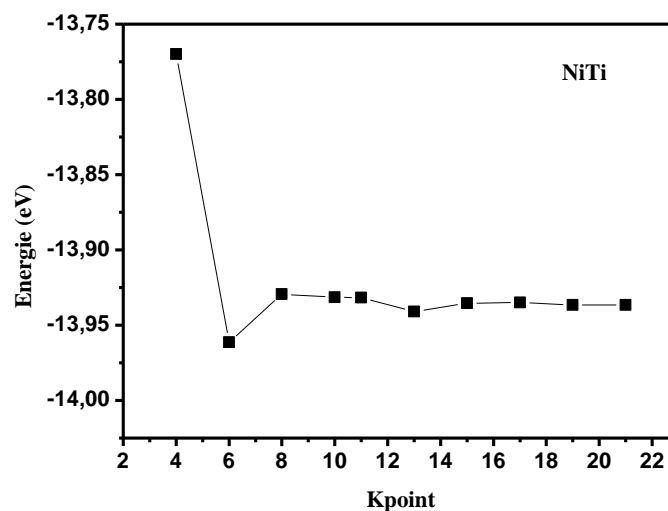


Figure III. 2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux pour le CsCl(B2) dans la structure NiTi.

I.1.2. Choix de l'énergie de coupure :

L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant les systèmes étudiés a été obtenue après optimisation : 210 eV. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-5} eV. Le choix de ces paramètres permet un compromis entre précision, temps de calcul et capacité de la mémoire.

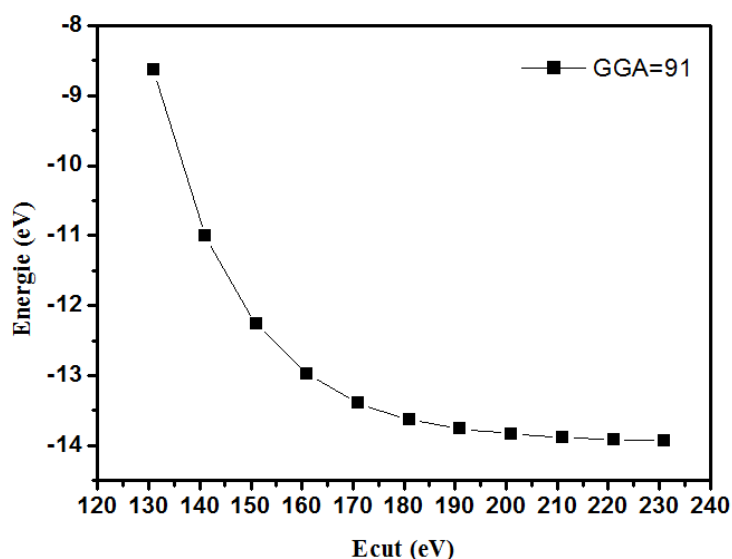


Figure III. 3 : Variation de l'énergie totale en fonction d'Ecut pour le CsCl(B2) dans la structure NiTi.

II. Propriétés structurales et électroniques de composés NiTi :

II.1. Propriétés structurales du NiTi :

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité.

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* [3]:

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

L'optimisation structurale dans la phase austénite CsCl(B2) du NiTi, est simple car on a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . La courbes de l'énergie totale pour le composé, sont montrées dans les figures (III.3).

Pour la phase NiTi (B2), la cellule unité contient 2 atomes positionnés à (0, 0, 0) et (1/2,1/2,1/2)

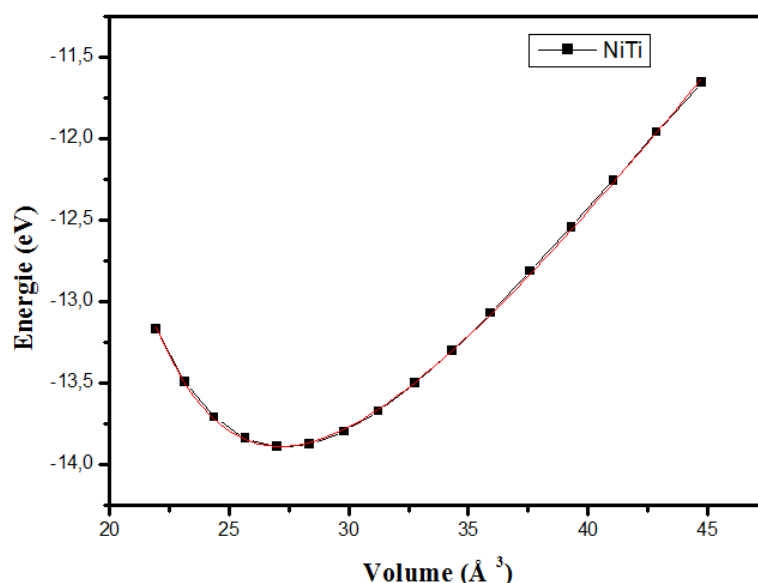


Figure III.4. La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase austénite B2(NiTi).

Les valeurs du paramètre du réseau d'équilibre pour le composé, obtenu par la GGA, ainsi que les valeurs du module de compressibilité sont représentées dans le tableau (III-1) et comparées à des valeurs expérimentales.

Tableau III.1 : calcul des paramètres de structures des différents éléments (a, b et c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa, les références expérimentales sont citées entre parenthèses.

| Paramètres/ métaux | Ni | Ti |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|
| Valence | $3d^8 4s^2$ | $3d^2 4s^2$ |
| Groupe spatial | $Fm\bar{3}m$ | $P6_3/mmc$ |
| Paramètres de maille a, b, c (Å) | a=3.523 (3.524) ^a | a=2.95 (2.92 ^b) c= 4.68 (4.634 ^b) |
| Module de Compression B_0 (GPa) | 196.53 (201.4) ^a | |

^aRef : M.K. Benabadji, thèse « stabilité structurale des intermétalliques polaires », Nov 2013.

^bRef : R.H. Taylor, F.Rose, C. Toher, O.Levy, M. Buongiorno Nardelli, and S.Curtarolo, A RESTuf API for exchanging Materials Data in the AFLOWLIB.org consortium , comp. Mat. Sci. 93, 178-192 (2014). [doi] [pdf].

Tableau III.2 : propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a,b et c), le module de compression B_0 et sa dérivé B'_0 pour les composés NiTi. Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.

| Composés | a (Å) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|----------|---------------------------------|-------------|---------|
| NiTi | 3.0044 (3.0337) ^c | 152.86 | 4.97757 |

^c [numéro] référence

A partir des deux tableaux 1 et 2, on remarque que les paramètres issus du travail actuel sont en bon accord avec ceux cités en références.

II.2 Enthalpie de formation :

Afin de voir l'existence et la stabilité énergétique de ce composé nous nous sommes intéressés au calcul de l'enthalpie de formation du composé étudié cristallisant dans la structures B2 (CsCl) :

$$\Delta E_f = E_{tot}^{AB_2} - (E_{solid}^A + E_{solid}^B) \quad (III.3)$$

E_{solid}^A et E_{solid}^B représentent les énergies par atome des éléments A et B dans leurs états solides.

A température 0 K et une pression égale à 0 Pa, l'enthalpie est égale à l'énergie, $\Delta E_f(AB_2) = \Delta H_f(AB_2)$ [4].

Le calcul de l'enthalpie de formation du NiTi cristallisant dans la phase austénite (haute température) nous a révélé que $\Delta H_f = -0.686283$ eV. L'enthalpie de formation prend une valeur négative, indiquant que le NiTi est stable énergétiquement

II.3. Propriétés électroniques :

II.3.1. Les densités d'états (DOS):

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du composé NiTi est présentée dans les figures (III.4). Pour le Nitinol (NiTi) Le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

A partir de la figure (III. 4), nous constatons que les états « d » du Ni dominant dans la région comprise entre -5 et -0.5 eV et dans la région comprise entre -0.5 et 6 eV, on remarque bien que les états « d » de Ti sont majoritaire, d'une part.

D'autre part, on constate aussi que le caractère métallique du composé est dû principalement aux états d-Ti. De plus une faible hybridation est présente entre les états d-Ni et d-Ti au niveau de -2.5 eV indiquant un caractère covalent à faible ionicité.

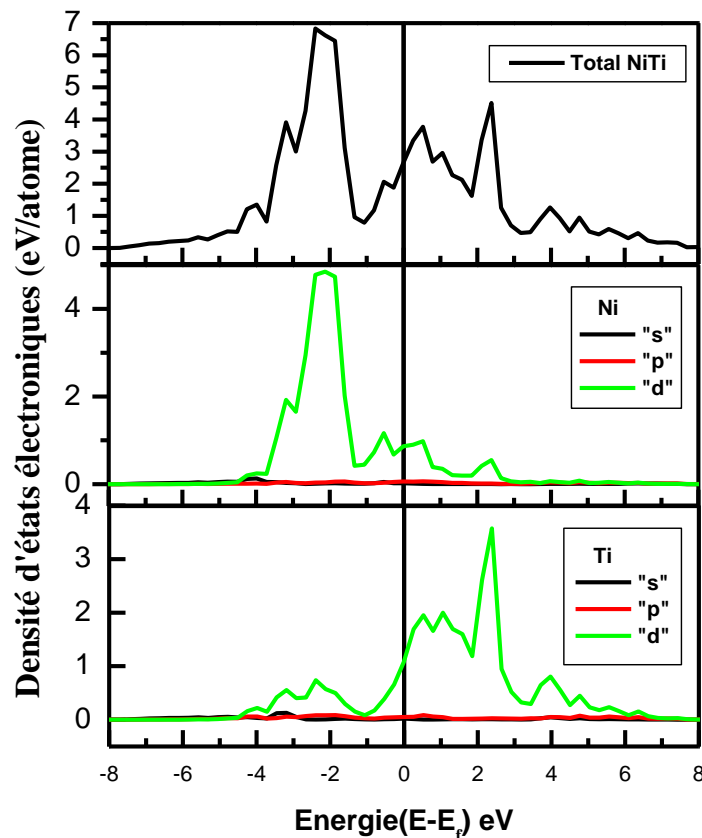


Figure III.5 : Densités d'états électroniques du NiTi (totale et partielles)

II.3.2 Etude des Densités de charges électroniques :

Afin de visualiser la nature des liaisons chimiques dans ces composés, nous nous sommes intéressés au calcul de la distribution de charges électroniques. La figure III.5, présente la densité de charges électroniques calculée pour le NiTi-B2.

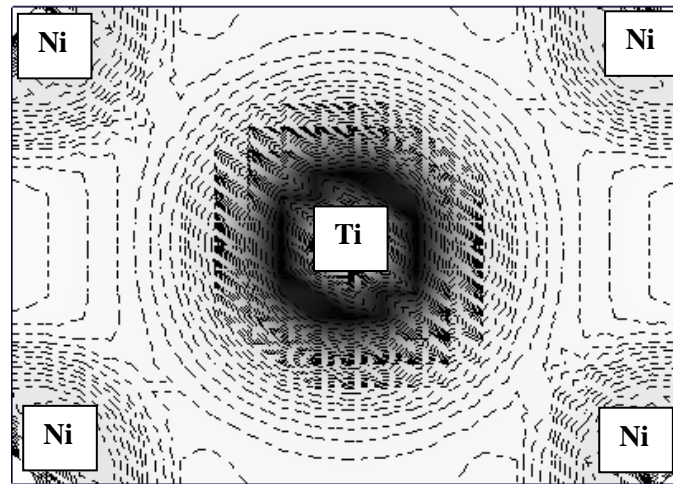


Figure III.6: La Densités de charge électronique calculée pour NiTi

A partir de la figure III.5, on constate que la distribution des charges est concentrée autour des atomes de même type indiquant une liaison métallique isotropique entre Ni-Ni et Ti-Ti. Hors que, entre les atomes des types différents on remarque bien une délocalisation de contours de charges électroniques de l'atome de Nickel vers celui Titane, donnant lieu à une liaison covalente à caractère ionique.

III. Les propriétés élastiques :

Afin de s'assurer de la stabilité des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des phases présentant de bonnes propriétés mécaniques, pour une éventuelle utilisation de fines couches (revêtements) ou de précipités dans les turbines de métaux.

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [5-7]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), Le tableau (III.3) résume les constantes élastiques du composé dans la phase CsCl (B2). Il est à noter que ces constantes calculées pour ses composés n'ont pas fait objet de mesures expérimentales préalables, à notre connaissance.

Tableau III.3 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa du composé étudié NiTi

| Le composé | C_{11} (Gpa) | C_{12} (Gpa) | C_{44} (Gpa) |
|------------|----------------|----------------|----------------|
| NiTi | 152.713 | 149.915 | 31.016 |

A partir du tableau (III.3), nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [8] ci-dessous indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

- **Structure Cubique:**

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

III.1. La structure cubique C15 :

Le module de compression et de cisaillement décrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [9] et de Reuss (r) [10]. Pour le cas de la structure cubique, le module de compression B et le module de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (III.3)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (III.4)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (III.5)$$

Et la résultante du module de cisaillement G est obtenue à partir de l'expression suivante:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.6)$$

Le module de Young E se présente comme suit:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (III.7)$$

Le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A peuvent être calculés en fonction des constantes élastiques à partir des expressions suivantes :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III.8)$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (III.9)$$

Tableau III.4: Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G de composé NiTi.

| | B (Gpa) | G (Gpa) | E (Gpa) | ν | B/G |
|------|---------|---------|---------|-------|--------|
| NiTi | 150.848 | 11.294 | 55.17 | 0.463 | 13.356 |

A partir du tableau 4, nous constatons que le NiTi présente une bonne dureté accompagnée d'une ductilité élevée et un module de Young réduit. Ceci confirme ce qu'a été reporté dans les propriétés électroniques en signalant un faible caractère covalent ionique (rigidité réduite) et le fort caractère métallique du composé est reproduit par un rapport B/G élevé (ductilité élevée).

IV. Etude de composé NiTiCr₃ :

Afin de pouvoir améliorer les propriétés électroniques et mécaniques du NiTi, nous nous sommes proposé d'insérer des atomes de Chrome dans les centres des faces du réseau B2.

Pour cela nous avons commencé par placé un atome de Cr dans le réseau et on s'est aperçu que le réseau cubique s'est déformé et l'enthalpie de formation est devenue positive donc la stabilité énergétique est perdue.

Pour pallier à ce problème, nous avons inséré des atomes de Cr dans le centre des faces du réseau cubique B2 (3 atomes en propre)

IV.1. Détails de calcul :

Afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques du composé NiTi nous avons effectué des calculs à l'aide du logiciel VASP utilisant les pseudopotentiels quantique. Une énergie de coupure de 210 eV et un maillage de $13 \times 13 \times 13$, en utilisant la même approche GGA=91.

IV.2. Structure cristalline du NiTi en présence du Cr :

En insérant le Chrome dans les centres des faces (figure III.6), on après relaxation de la structure cristalline de base, on a pu constater une augmentation du volume de la maille conventionnelle qui est passé de 3.02 Å pour le NiTi à 4.1931 Å pour le NiTiCr₃.

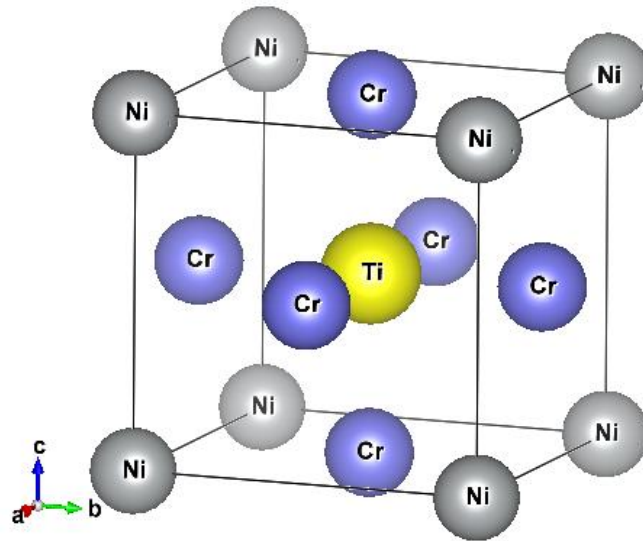


Figure III.7 : Structure cristallographiques du NiTiCr₃

Afin de s'assurer de la stabilité énergétique du composé NiTiCr₃, on a recalculé l'enthalpie de formation de ce dernier et on s'est aperçu qu'elle prend la valeur de -2.773 eV et a été calculé à partir de la loi suivante :

$$\Delta H_f = E_{tot}^{inser} - E_{tot}^{NiTi} - E_{solid}^{Cr} \quad (\text{III.10})$$

Où E_{tot}^{inser} , représente l'énergie totale du composé en présence du Cr et ce pour une seule molécule, E_{tot}^{NiTi} correspond à l'énergie totale d'une seule molécule du NiTi dans son état pure. Le E_{solid}^{Cr} est l'énergie d'équilibre d'un atome de Cr à l'état solide et dans sa structure cristalline la plus stable.

IV.3. Propriétés électroniques du NiTiCr₃ :

Pour analyser les propriétés électroniques du composé NiTiCr₃ nous avons tracé la distribution de la densité de charges électroniques. La figure (III.7) présente la densité de charges de ce dernier.

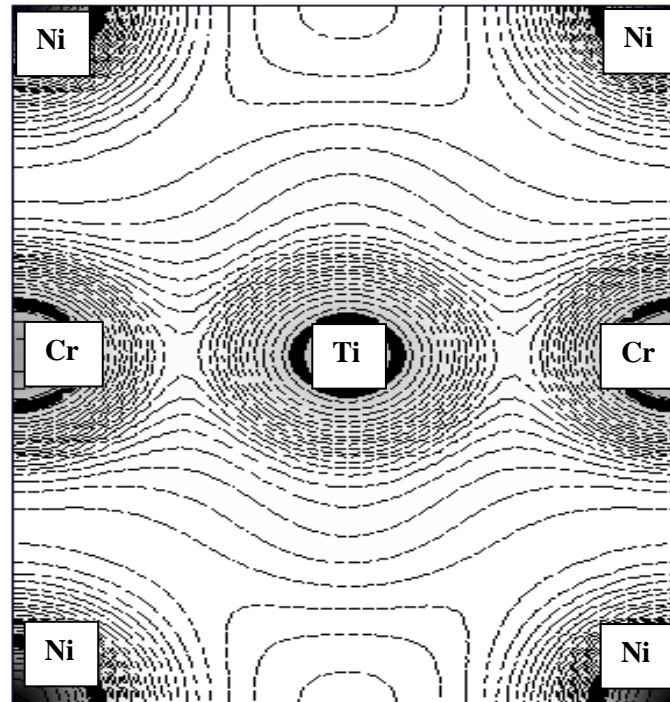


Figure III.8 : La densité de charges électroniques calculée pour NiTiCr₃

A partir de cette distribution représentée en figure III.7, nous remarquons que comparativement au composé NiTi pure, le caractère covalent du composé s'est beaucoup renforcé indiquant une rigidité élevée accompagnée aussi par un rétrécissement de la ductilité du composé (tableau III.5).

Tableau III.5 : Propriétés mécaniques du NiTiCr₃, le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson et le rapport B/G

| | B (Gpa) | G (Gpa) | E (Gpa) | ν | B/G |
|-------------|----------------|----------------|----------------|-------|------------|
| NiTi | 143.848 | 20.294 | 92.17 | 0.57 | 2.17 |

Suite à cela, nous pouvons dire que l'addition des atomes de Cr dans la matrice du NiTi ont fait que la rigidité du composé est passée du simple au double indiquant une élasticité remarquable et aussi le rapport B/G qui nous informe sur la malléabilité du composé s'est beaucoup réduite à un rapport de 1/6 de celui du pure.

Référence :

- [1].Christine FRAYERET, application de la Fonctinnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et conducteurs mixtes.Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2004
- [2]. Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992; 45:13244.
- [3]. F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, 1944
- [4]: C.M. Fang,M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, Comput.Mater. Sci. 51 (2012) 146.
- [5]- J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [6]- S. Bhagavantam, Crystal symmetry and physical properties (Academic Press), London, New York (1996).
- [7]- M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford : Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [8]: M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford (1956).
- [9]: W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [10]- Reuss.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les objectifs que nous nous sommes définis dans ce travail sont d'évaluer et analyser par le biais de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des alliages à mémoire de forme de type Nickel-Titane et apprécier l'effet de l'insertion de l'Argent, l'Or, le Zinc et le Chrome sur ce composé.

Nous avons commencé par étudier la stabilité structurale du composé NiTi à l'état pure, cristallisant dans la structure cubique de type B2, une phase austénite qui existe à haute température.

La deuxième majeure partie du travail a été réservée à l'évaluation des propriétés structurales, électroniques et mécaniques du NiTi-AMF. Et à partir de l'analyse des propriétés électroniques et mécaniques, on a constaté que le NiTi-pure présente une rigidité intrinsèque réduite accompagnée d'une ductilité élevée et ce est la conséquence du fort caractère métallique du composé résultant du type de liaisons existantes entre Ni-Ni et Ti-Ti, hors que la liaison Ni-Ti est faiblement covalente.

Suite aux résultats obtenus, on s'est proposé d'ajouter des atomes dans les positions de haute symétrie à savoir les centres des faces et on a constaté, que l'insertion d'atomes de Ag, Au et Zn déformait la structure cristalline et l'enthalpie serait positive. Hors en ajoutant des atomes de Chrome, on a pu obtenir une stabilité énergétique accompagnée d'une augmentation très considérable du module d'élasticité de Young et une réduction de la ductilité élevée du composé pure.

Comme perspectives, on se propose de pallier le problème des défaillances existantes dues aux transitions de phases vers la structure martensite (basse température) de la structure cubique vers celle tétragonale et ce en étudiant l'alliage $Ni_{1-x}M_xTi_{1-y}M'_y$ ou M et M' représentent des éléments des métaux de transitions.