

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, mes frères 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.

J'exprime toute ma reconnaissance à **Mr Ahmed HOUARI** Professeur au Centre Universitaire de Maghnia qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à mon Encadreur **Mr BENABADJI Mostafa Kerim** 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 pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

J'exprime également ma gratitude à **M^{elle} A.BOUTASTA** Maître de conférences (B) à qui a accepté d'examiner mon travail et de faire partie du ce jury.

DÉDICACE

A mes chers parents

A mes sœurs et mes frères

A toute ma famille grande et petite

A tous mes amis j'adresse mes remerciements

spécialement Dalila, Khadra, Samia, Ikram, khadidja et

Imad

Qui m'ont supporté tout au long de mon master,

aussi Amaria, Ben-aissa, Wahiba, Amina, Hadjer,

Asma, Amel, Amine et tous les autres camarades de

laboratoire.

Table des matières

| | |
|-----------------------------|----|
| Introduction générale | 01 |
|-----------------------------|----|

Chapitre I : Généralités sur les alliages à mémoire de forme

| | |
|---|----|
| I. Introduction | 03 |
| II. Domaines d'application des alliages à mémoire de forme | 06 |
| III. Propriétés des alliages à mémoire de forme..... | 07 |
| IV. Les phases transitoires des alliages à mémoire de forme | 11 |
| V. Les structures cristallographique des alliages CuAl, Cu ₂ Al et Cu ₃ Al..... | 12 |
| Référence..... | 15 |

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

| | |
|---|----|
| I.Introduction..... | 18 |
| II.1. Rappels théoriques..... | 18 |
| II.1. Introduction à la mécanique quantique..... | 18 |
| II.2. Méthode de Hartree- Fock..... | 20 |
| II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité..... | 22 |
| II.3.1. Principe..... | 22 |
| II.3.2. Méthode de Hemberg-Kohn..... | 22 |
| II.3.3. Méthode de Kohn-Sham..... | 23 |
| II.3.4. Approximation de la densité locale..... | 24 |
| II.3.5. Approximation du gradient généralisé..... | 25 |
| III. Codes de calculs utilisés..... | 26 |
| III.1. Le code VASP..... | 26 |
| III.1.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes..... | 26 |
| III.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points « k »..... | 27 |
| III.1.3. Densité d'états..... | 28 |

| | |
|--|----|
| III.1.4. Approximation des pseudopotentiels..... | 28 |
| Référence..... | 30 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| I. Les Composés CuAl et Cu ₂ Al : | |
| I.1. Propriétés et stabilités structurales | 44 |
| I.2. Etude des propriétés électroniques | 44 |
| II. Le Composés Cu ₃ Al : | |
| II.1. Propriétés et stabilités structurales | 44 |
| II.2. Etude des propriétés électroniques | 44 |
| II.3. Les propriétés élastiques | |
| II.3.1. La structure cubique L1 ₂ | |
| III. La substitution des atomes d'élément magnétique dans la structure cubique L1 ₂ de Cu ₃ Al : | |
| III.1. Propriétés et stabilités structurales | |
| III.2. Etude des propriétés électroniques et magnétiques | |
| III.3. Les propriétés élastiques | |
| IV. L'insertion des atomes d'élément magnétique (Mn, Fe, Co et Cr) dans la structure cubique L1 ₂ | |
| IV.1. L'insertion des atomes d'élément magnétique (Mn, Fe, Co et Cr) dans la position (0.25 ; 0.25 ; 0.25) | |
| IV.2. L'insertion des atomes d'élément magnétique (Mn, Fe, Co et Cr) dans la position (0.5 ; 0.5 ; 0.5) | |
| IV.1.1. Propriétés et stabilités structurales | |
| IV.1.2. Etude des propriétés électroniques et magnétiques. | |
| IV.1.3. Les propriétés élastiques | |

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les alliages à mémoire de forme

- 1- **Figure 1** : Hélice d'un bâtiment naval d'une industrie marine
- 2- **Figure 2** : applications dans le secteur de l'automobile.
- 3- **Figure 3** : Cu-Al (AMF) a) fils conducteurs électrique, b) industrie électronique
- 4- **Figure 4** : Effet mémoire simple sens
- 5- **Figure 5** : Effet mémoire double sens
- 6- **Figure 6** : Effet superélasticité
- 7- **Figure 7** : Effet caoutchoutique
- 8- **Figure 8** : La structure Cu-Al(B₂)
- 9- **Figure 9** : La structure Cu₂Al(C11_b)
- 10- **Figure 10** : La Structure Cu₃Al (L1₂)
- 11- **Figure 11** : La Structure Cu₃Al(DO₃)
- 12- **Figure 12** : La Structure Cu₃Al (2H).

Chapitre II : Méthode de Calculs

- 13-**Figure 1**: Principe du cycle auto-cohérent de VASP.
- 14-**Figure 2** : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé.
Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).

Chapitre III : Résultats et discussion

- 15- **Figure 1** : les structure cristallines des composés(a) CuAl et (b) Cu₂Al.
- 16- **Figure 2** : Tests de convergences des énergies de coupures E_{cut} des composés(a) CuAl et (b) Cu₂Al.
- 17- **Figure 3** : Nombre de points spéciaux « k » des composés CuAl et Cu₂Al.
- 18- **Figure 4** : Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés CuAl et Cu₂Al.
- 19- **Figure 5** : La densité d'états électroniques totale calculée pour CuAl.
- 20- **Figure 6** : La densité d'états électroniques totale calculée pour Cu₂Al

- 23- Figure 7 :** Les structures cristallines de composé Cu_3Al (a) $L1_2$ (b) DO_3 et (c) 2H.
- 24- Figure 8 :** Tests de convergences des énergies de coupures E_{cut} pour Cu_3Al ($L1_2$, DO_3 et 2H).
- 25- Figure 9 :** Nombre de points spéciaux « k » pour les trois structures de Cu_3Al .
- 26- Figure 10 :** Variation des énergies totales en fonction du volume pour le composé Cu_3Al .
- 27- Figure 11 :** Superposition des deux courbes des énergies en fonction des volumes, des phases à hautes températures ($L1_2$ et DO_3).
- 28- Figure 12 :** La densité d'états électroniques totale et partial calculée pour Cu_3Al .
- 29- Figure 13 :** La Densité de charges électroniques calculée pour Cu_3Al .
- 30- Figure 14 :** les structure cristallines des quatre composés Cu_2AlMn , Cu_2AlFe , Cu_2AlCo et Cu_2AlCr
- 31- Figure 15 :** Variation des énergies totales en fonction du volume pour le composé Cu_3Al après la substitution des atomes Mn, Fe, Co et Cr. Cu_2AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr)
- 30- Figure 16 :** La densité d'états électroniques calculée pour les quatre composés Cu_2AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr).
- 31- Figure 17 :** La Densité de charges électroniques calculée pour les quatre composés Cu_2AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr).
- 31- Figure 18 :** Les structure cristallines des quatre composés Cu_3AlMn , Cu_3AlFe , Cu_3AlCo et Cu_3AlCr (a) avant déformation (b) après déformation dans la position (0.25 ; 0.25 ; 0.25).
- 32- Figure 19 :** les structure cristallines des quatre composés Cu_3AlMn , Cu_3AlFe , Cu_3AlCo et Cu_3AlCr dans la position (0.5 ; 0.5 ; 0.5).
- 33- Figure 20 :** Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés Cu_3AlMn , Cu_3AlFe , Cu_3AlCo et Cu_3AlCr .
- 34- Figure 21 :** La densité d'états électroniques calculée pour le quatre composé Cu_3AlMn .
- 33- Figure 22 :** La Densité de charges électroniques calculée pour le composé Cu_3AlMn .

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les alliages à mémoire de forme

- 1- **Tableau 1:** Propriétés des principaux AMF.
- 2- **Tableau 2:** Données cristallographiques de composé CuAl.
- 3- **Tableau 3:** Données cristallographiques de composé Cu₂Al.
- 4- **Tableau 4:** Données cristallographiques de la structure L1₂ de composé Cu₃Al.
- 5- **Tableau 5 :** Données cristallographiques de la structure DO₃ de composé Cu₃Al.
- 6- **Tableau 6 :** Données cristallographiques de la structure 2H de composé Cu₃Al.

Chapitre III : Résultats et discussion

- 1- **Tableau 1 :** Calcul des paramètres de structures des différents éléments (a, b, c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa pour Cu et Al. 31
- 2- **Tableau 2 :** Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B₀ et sa dérivée B'₀ pour les composés CuAl et Cu₂Al. Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées. 34
- 3- **Tableau 3 :** Enthalpies de formation des composés binaires CuAl et Cu₂Al. 34
- 4- **Tableau 4 :** Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B₀ et sa dérivée B'₀ pour le composé Cu₃Al. Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées entre parenthèses. 38
- 5- **Tableau 5 :** Enthalpies de formation de composé Cu₃Al pour les trois structures. 46
- 6- **Tableau 6 :** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique (L1₂). Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles. 46
- 7- **Tableau 7 :** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure orthorhombique (2H). Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles. 47
- 8- **Tableau 8 :** Constantes élastiques C_{ij} en GPa de composé étudié Cu₃Al pour les deux structures L1₂ et 2H. 47
- 9- **Tableau 9 :** 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 Cu₃Al. 51
- 10- **Tableau 10 :** Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B₀ et sa dérivée B'₀ des quatre composés Cu₂AlMn, Cu₂AlFe, Cu₂AlCo et Cu₂AlCr. 51
- 11- **Tableau 11 :** Enthalpies de formation des composés Cu₂AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr). 51

- 12- Tableau 12 :** Constantes élastiques C_{ij} en GPa des composés Cu_2AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr).
- 13- Tableau 13 :** Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G des quatre composés.
- 14- Tableau 14 :** Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B_0 et sa dérivée B_0' .
- 15- Tableau 11 :** Enthalpies de formation des composés Cu_3AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr).
- 16- Le tableau 15 :** regroupe les constants élastiques calculés pour les composés Cu_3AlMn , Cu_3AlFe , Cu_3AlCo et Cu_3AlCr .
- 17- Tableau 16 :** Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G des quatre composés.

Introduction Générale

Habituellement, quand un métal ou alliage est soumis à une contrainte mécanique supérieure à sa limite d'élasticité, il subit une déformation plastique qui subsiste après cessation de la contrainte. Cette déformation n'évolue ensuite pas ou très peu lors de traitements thermiques ultérieurs. Les alliages à mémoire de forme semblent échapper à ce comportement familier aux métallurgistes et aux mécaniciens : un échantillon d'un alliage, déformé de façon apparemment plastique à une température donnée, peut récupérer intégralement sa forme initial par simple chauffage .Cette déformation peut atteindre 8% en traction .Ce phénomène appelé mémoire de forme , il est associé à une transformation structurale de type martensitique réversible qui se produit entre la température à laquelle on a déformé l'échantillon et celle à laquelle on la réchauffé pour qu'il retrouve sa forme. Cette transformation martensitique est aussi à l'origine d'autres propriétés thermoélastiques inhabituelles telles la superélasticité .La description de ces propriétés nécessite une connaissance élémentaire des transformations martensitique [1]

Historiquement, le terme de transformation martensitique était réservé aux aciers. Il décrit la transformation de phase observée lorsqu'un acier est trempé depuis une phase haute température, l'austénite, pour donner une fraction dépendant de la température de trempe d'une phase basse température, la martensite. Celle-ci tient son nom du scientifique allemand Martens qui observa cette nouvelle phase pour la première fois en 1879. Par extension, ces termes d'austénite, martensite et transformation martensitique ont été généralisés à un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase possèdent certaines caractéristiques typiques de celle des aciers, même si les phases ont des structures différentes de l'austénite et de la martensite des aciers [2].

Les alliages à mémoire de forme (AMF) constituent une classe importante de matériaux à usage industriel en raison de leurs effets de mémoire de forme [3]

Un alliage à mémoire de forme (AMF) est un alliage possédant plusieurs propriétés inédites parmi les matériaux métalliques :

Ils ont la capacité de garder en mémoire une forme initiale et d'y retourner même après une déformation, La possibilité d'alterner entre deux formes préalablement mémorisées lorsque sa température varie autour d'une température critique et ils ont aussi un comportement superélastique permettant des allongements sans déformation permanente supérieurs à ceux des autres métaux [2]

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une synthèse bibliographique sur les alliages à mémoire de forme en général : historique, domaines d'applications, les propriétés particulière des AMF, Les phases transitoires des alliages à mémoire de forme et les structures et les données cristallographique des composés CuAl , Cu_2Al et Cu_3Al .

Le chapitre suivant présent de façon détaillée Les méthodes de calculs, où nous présentons les méthodes *ab initio*, les différentes approximations et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ainsi que code de calcul Vienna Abinitio Simulation Package -VASP utilisé.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenu sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des alliages à mémoire de forme de type Cu_3Al . Et la substitution et l'insertion des atomes d'éléments magnétiques (Cr, Co, Mn et Fe) pour apprécier l'influence sur les propriétés physique du Cu_3Al .

Avant d'étudier les composées de type Cu_3Al alliages à mémoire de forme, on a bien étudié les propriétés structurales et électroniques des deux composés CuAl et Cu_2Al et ce juste pour familiariser avec les calculs ab-initio.

On s'intéresse par la suite, à étudier la stabilité structurales du Cu_3Al dans les différentes phases à hautes et basses températures, l'évaluation des propriétés physique (électroniques et mécaniques) du Cu_3Al dans les structures hautes température (austénite) et basse température (martensite) à l'état pure et Apprécier l'évolution des propriétés physique du Cu_3Al dans la présence d'atomes d'éléments magnétiques : Co, Cr, Fe et Mn par substitution et insertion.

Référence

[1] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/matériaux-th11/materiaux-actifs-et-intelligents-4226210/alliages-a-mémoire-de-forme-m530/>.

[2] Rapport d'alliages à mémoire de forme -C.A.R.M.A- Actualisation décembre 2001.

[3] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, Mater. Design 56 (2014) 1078.

Référence

[1]

Chapitre I :

Généralités sur les alliages à mémoire de forme

I. Introduction

II. Domaines d'application des alliages à mémoire de forme

III. Propriétés des alliages à mémoire de forme

IV. Les phases transitoires des alliages à mémoire de forme

V. Les structures cristallographique des alliages CuAl , Cu_2Al et Cu_3Al .

I-Introduction:

Les alliages à mémoire de forme (AMF) constituent une classe importante de matériaux à usage industriel en raison de leurs effets de mémoire de forme et leur pseudoélasticité [1]. Les premières étapes rapportées vers la découverte de l'effet de mémoire de forme ont été entreprises dans les années 1930. Et le comportement pseudoélastique de l'alliage Au-Cd a été découvert par Otsuka et al. en 1932. En 1938 Grainger et al. ont observé la formation et la disparition d'une phase martensitique en diminuant et en augmentant la température d'un alliage Cu-Zn [2].

Historiquement, le terme de transformation martensitique était réservé aux aciers. Il décrit la transformation de phase observée lorsqu'un acier est trempé depuis une phase haute température, l'austénite, pour donner une fraction dépendant de la température de trempe d'une phase basse température. La martensite, celle-ci tient son nom du scientifique Allemand Martens qui observa cette nouvelle phase pour la première fois en 1879, cette transformation martensitique est à l'origine des propriétés des AMF.

On appelle aussi phase austénite, la phase mère stable à haute température et martensite la phase issue de l'austénite par une transformation martensitique. La martensite est également la phase stable à basse température [3].

Le phénomène fondamental de l'effet de mémoire régi par le comportement thermoélastique de la phase martensite a été largement rapporté une décennie plus tard par Kurdjumov et Khandros (1949) ainsi que par Chang et Read (1951) [2].

Les alliages Nickel-Titane ont été développés pour la première fois en 1962-1963 par le US Naval Ordnance Laboratory et commercialisés sous le nom commercial de « NiTiNol » (acronyme de Nickel Titanium Naval Ordnance laboratories).

Leurs propriétés remarquables ont été découvertes par accident. Un échantillon déformé a été présenté à une réunion de la direction de laboratoire.

Le Dr David S. Muzzey, l'un des directeurs techniques adjoints a décidé de voir ce qui se passerait si l'échantillon était soumis à la chaleur et de laisser l'allume-tube en dessous à la surprise de tous, l'échantillon a retrouvé sa forme initiale [4-5].

Il existe un autre type d'alliages à mémoire de forme appelé alliage ferromagnétique à mémoire de forme, qui change de forme sous des champs magnétiques puissants. Ces matériaux présentent un intérêt particulier car la réponse magnétique a tendance à être plus rapide et plus efficace que les réponses induites par la température.

Les alliages métalliques ne sont pas les seuls matériaux sensibles à la chaleur, des polymères à mémoire de forme ont également été mis au point et sont disponibles dans le commerce à la fin des années 90 [6].

II-Domains d'application des alliages à mémoire de forme :

Les alliages à mémoire de forme ont principalement quatre grands domaines d'application qui reposent sur leurs propriétés spécifiques : connecteurs, actionneurs, superplastiques, et amortisseurs [7].

A ce jour les matériaux à mémoire de forme les plus utilisés d'un point de vue scientifique et industriel sont le nickel-titane et les alliages cuivreux (Cu-Al-Be, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni) [8].

L'une des catégories des alliages à mémoire de forme est celle à base de Cu-Al, qui voit son application dans plusieurs secteurs.

La substitution de l'aluminium au cuivre est de plus en plus utilisée dans la marine (figure 01). Effectivement, les alliages Cu-Al possèdent une très bonne résistance à la corrosion marine et une dureté 1.5 fois supérieure à celle d'un bronze classique [9]. Ils sont utilisés dans les milieux marins comme : hélice de navires, gouvernails, pompes [10].



Figure I.01 : Hélice d'un bâtiment naval d'une industrie marine [11]

D'autres secteurs peuvent faire objet d'utilisation des AMF tel que, l'automobile (figure 02) et les industries électriques et électroniques (figure 03) et ce grâce à leurs excellents avantages de poids léger et de faible coût de production. A titre d'exemple, les connecteurs en cuivre-aluminium ont été largement introduits dans le processus de production industrielle [12,13].



Figure I.02 : applications dans le secteur de l'automobile [14]

Plusieurs alliages à base de cuivre sont susceptibles de présenter un effet mémoire de forme, parmi lesquels les alliages Cu-Zn-Al et Cu-Al-Ni sont actuellement les principaux alliages industriels [15-17].



Figure I.03 : Cu-Al (AMF) a)- fils conducteurs électrique [18], b)- industrie électronique [19]

III-Propriétés des AMF :

La caractéristique principale des AMF réside dans le fait qu'ils possèdent une mémoire, mais ce n'est pas leur seule spécificité. Toutes leurs propriétés sont dues à une transformation de phase thermoélastique au cours de laquelle, une phase mère (austénite) donne naissance, de

façon réversible, à une phase martensitique sous l'effet d'une variation de température et/ou sous l'application d'une contrainte mécanique.

Les principales propriétés des AMF sont : l'effet mémoire simple sens, l'effet mémoire double sens, l'effet superélastique, l'effet caoutchoutique et l'effet amortissant [20-27].

1. L'effet mémoire simple sens :

Un matériau austénitique possède une forme donnée (figure 05a). Refroidi à une température inférieure à M_f , il devient totalement martensitique. Sa forme macroscopique est inchangée car les variants de martensite s'organisent en groupements autoaccommodés : les déformations intrinsèques associées à chaque variant se compensent (figure 05b). Une contrainte est alors appliquée au matériau à l'état martensitique. La martensite va d'abord se déformer de façon élastique. Puis, si la contrainte augmente, on observe une réorientation des variants de martensite. En effet, du fait de la contrainte, les interfaces entre variants se déplacent pour favoriser les variants dont la déformation intrinsèque est orientée dans le sens de la contrainte, au détriment des autres. Les déformations induites par les différents variants ne se compensent plus et le matériau se déforme macroscopiquement (figure 05c).

Lorsque la contrainte est relâchée, la martensite étant stable à la température considérée, la déformation liée à la réorientation des variants sous contrainte est maintenue. On observe uniquement la restitution de la déformation élastique de la martensite et un léger retour en arrière des interfaces (figure 05d). Si le matériau est chauffé au-dessus d' A_f , il reprend sa forme initiale. En effet, tous les variants de martensite, quel que soit leur proportion redonnent la même austénite, celle dont ils sont issus (figure 05e) [28].

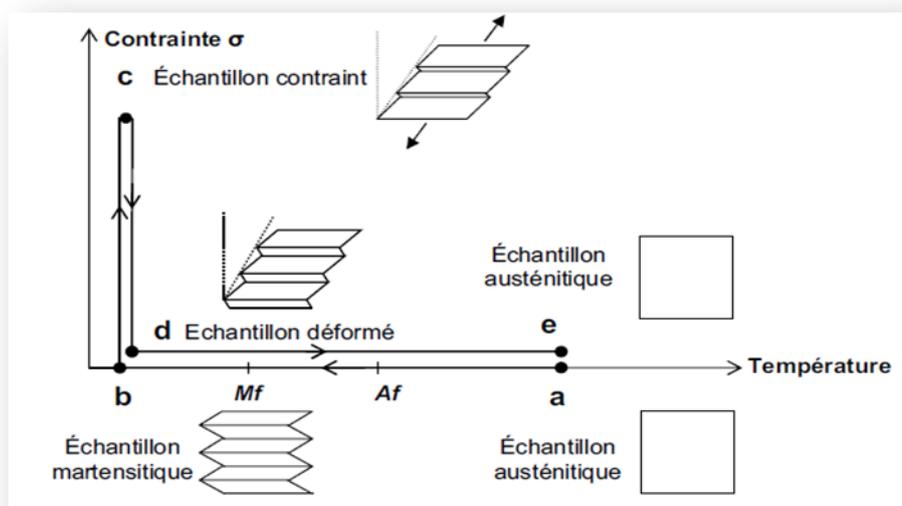


Figure I.04 : Effet mémoire simple sens [28]

2. L'effet mémoire double sens :

Façon réversible au cours de la transformation martensitique induite thermiquement, sans application d'une contrainte externe. Le matériau présente ce comportement après avoir subi une répétition des cycles thermiques sous contrainte entre les températures critiques. Pendant ce traitement thermomécanique qui s'appelle traitement d'éducation, la déformation se produit par germination préférentielle de certaines variantes de martensite, et par répétition des cycles il mémorise une forme à basse température et une autre à haute température, ce qui explique l'effet mémoire de forme double sens (le changement de forme avec la variation de la température) [29].

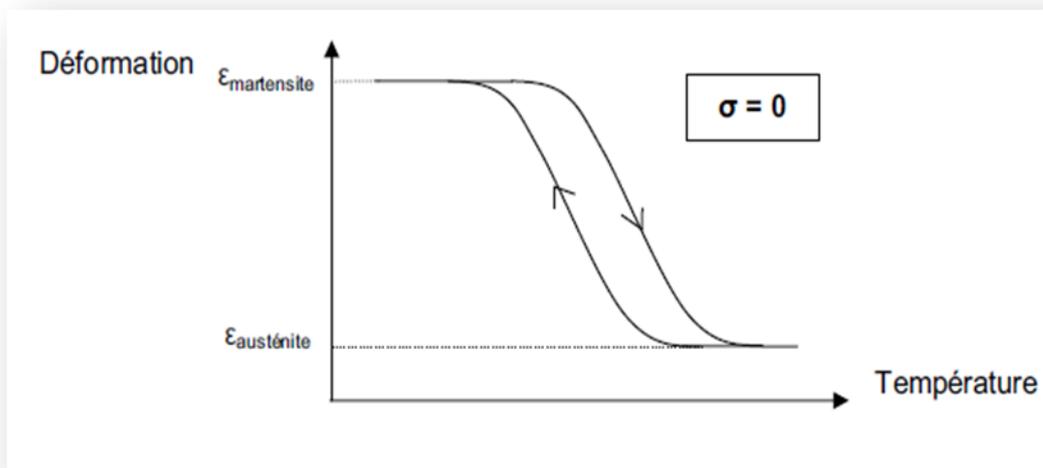


Figure I.05 : Effet mémoire double sens [28]

3. La superélasticité:

La superélasticité se manifeste à une température $T > A_f$ (figure : 07) où l'austénite est stable, en appliquant une contrainte sur le matériau on observe une déformation élastique de la phase austénite. L'augmentation de la contrainte produit une déformation accompagnée par une transformation martensitique thermoélastique induite sous contraintes. Cette déformation s'effectue par le mouvement des interfaces austénite/martensite. Après le relâchement de la contrainte appliquée, la transformation inverse se produit avec une hystérésis en contrainte, et l'échantillon reprend sa forme initiale lorsque toute la martensite s'est transformée en austénite. Dans le cas des monocristaux, la transformation se progresse à contrainte quasiment constante, avec une déformation allant jusqu'à 10%, mais dans les polycristaux, la contrainte augmente au cours de la transformation avec une déformation moins importante [29].

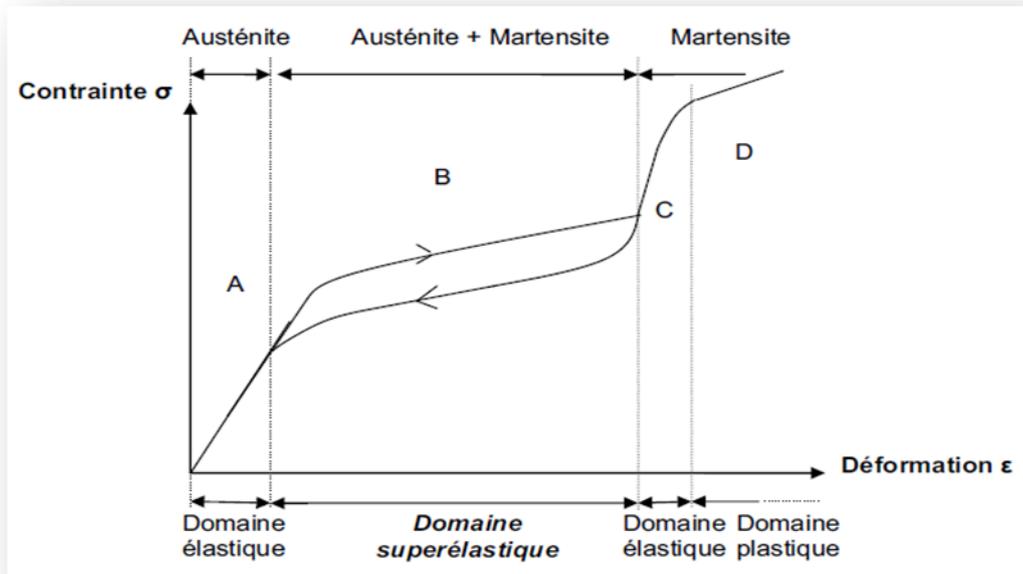


Figure I.06 : Effet superélasticité [28]

4. L'effet caoutchoutique :

L'application d'une contrainte sur un AMF à l'état martensitique conduit, après déformation élastique de la martensite, à une réorientation des variants de martensite. Les interfaces intervariants se déplacent de façon à favoriser les variants orientés dans le sens de la contrainte. Après relâchement de la contrainte, une réversion partielle de la déformation liée à un retour en arrière partiel des interfaces se superpose au phénomène classique de décharge élastique de la martensite (figure 08) [28].

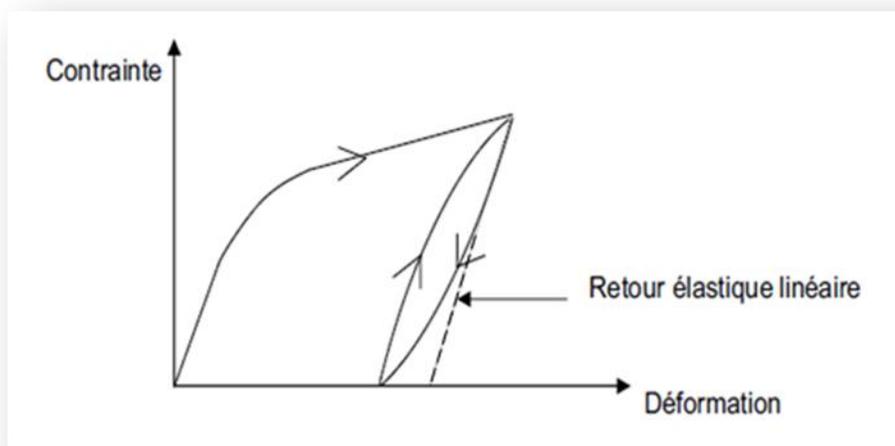


Figure I.07 : Effet caoutchoutique [28].

5. L'effet amortissant :

Les AMF présentent une faculté d'amortissement remarquable grâce à la formation sous contrainte de multiples plaquettes de martensite ce qui engendre la création et le mouvement d'une multitude d'interfaces entre l'austénite et la martensite et entre les variants. Le déplacement de ces interfaces conduit à une dissipation de l'énergie par frottement, ce qui entraîne un amortissement conséquent. C'est lors de la transformation martensitique (et de la réversion) que le frottement intérieur est le plus important, car il est associé à la création et au déplacement des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite très mobiles [28].

Les alliages bases cuivre présentent 6% de déformation maximale récupérable pour l'effet mémoire simple sens et 2% pour l'effet mémoire double sens. La déformation superélastique peut dépasser les 10%. Ces matériaux sont peu chers et ils présentent en outre une excellente conductivité électrique et thermique. Leur hystérésis est faible (<30°C). Ils ont aussi l'avantage d'être facilement élaborés sous forme monocristalline, ce qui améliore leurs propriétés de mémoire de forme. Le principal défaut de ces alliages est leur mauvaise tenue au vieillissement qui peut conduire à une perte de l'effet mémoire [30].

A basse température, la résistivité électrique est élevée. Dans ce domaine, le matériau est en phase martensitique, et à haute température, la résistivité électrique est relativement faible, l'échantillon est en phase austénitique [3].

Les principales propriétés des alliages cuivreux sont données dans le tableau 1 :

Tableau I.1 : Propriétés des principaux AMF [31].

| Propriétés | Cu-Zn-Al | Cu-Al-Ni | Cu-Al-Be |
|---|----------|----------|-----------|
| Masse volumique (10^3Kg/m^2) | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| Résistivité électrique | | | |
| Austénite | 7 | 10 | 10 |
| Martensite | 12 | 14 | 14 |
| Module d'élasticité(GPa) | 70 | 70 | 70 |
| Limite de rupture (MPa) | 400 | 500 | 500 |
| Température de transformation Ms (°C) | 80 à 200 | 60 à 200 | 100 à 200 |
| Conductivité thermique (J=K:m:s) | 120 | 75 | 75 |
| Déformation de transformation max % | | | |
| Monocristal | 10 | 10 | 10 |
| Polycristal | 2 | 2 | 3 |

IV-Les phases transitoires des AMF :

Les alliages à mémoire de forme (AMF) doivent leurs propriétés mécaniques remarquables à une transformation structurale displacive dite martensitique entre phases haute température (l'austénite) et basse température (la martensite). Sous l'effet d'une contrainte, la martensite peut se réorganiser et permettre une déformation très importante de l'alliage. Celui-ci peut ensuite retrouver sa forme initiale par simple chauffage, à la réversion de la martensite en austénite.

Dans un certain domaine de composition, ces systèmes présentent une phase à haute température. Il s'agit d'une phase cubique centrée désordonnée de structure A_2 pour des vitesses de refroidissement lentes, cette phase se décompose de façon eutectoïde. Une trempe depuis la zone de stabilité de la phase β permet de conserver celle-ci à l'état métastable. La phase β (une phase intermédiaire) subit alors une ou plusieurs transitions de mise en ordre qui peuvent mener, selon la composition, à plusieurs structures ordonnées : B_2 (type Cs Cl), DO_3 (type Fe_3Al) ou L_{21} (type Cu_2AlMn). La nouvelle phase ordonnée se transforme alors en martensite dont la nature dépend de la structure ordonnée dont elle est issue [28].

La structure haute température, l'austénite, est une phase cubique centrée (B_2 , DO_3 ou L_{21}). Elle n'est en général pas stable à la température d'utilisation. Elle est donc obtenue par trempe (La trempe est un procédé de traitement thermique différent appliqué aux alliages à mémoire de forme) (choc de refroidissement à basse température) à partir de sa zone de stabilité qui se situe à plus haute température. La structure basse température, la martensite, est une phase compacte (2H ou 6M) [31].

V. Les structures cristallographique des alliages $CuAl$, Cu_2Al et Cu_3Al :

Le composé $CuAl$:

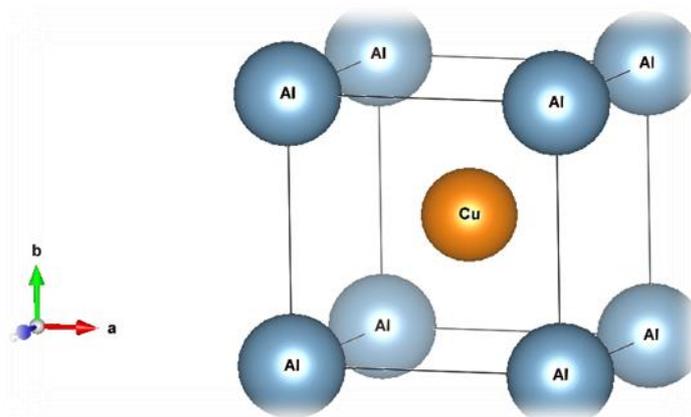


Figure I.08 : structure Cu-Al(B_2)

Tableau I.2 : Données cristallographiques de composé $CuAl$ [32]

| Structure | Paramètre de mail(Å) | Groupe spatial | Angles(°) | Prototype : | Positions atomiques équivalentes |
|-----------|----------------------|----------------|--------------------------|----------------|--|
| Cu-Al | a=b=c=2.98738 | Pm- 3m(221) | $\beta=\alpha=\gamma=90$ | B ₂ | Al (0 ; 0 ; 0) Cu (0.5 ; 0.5 ; 0.5) |

Le composé Cu₂Al :

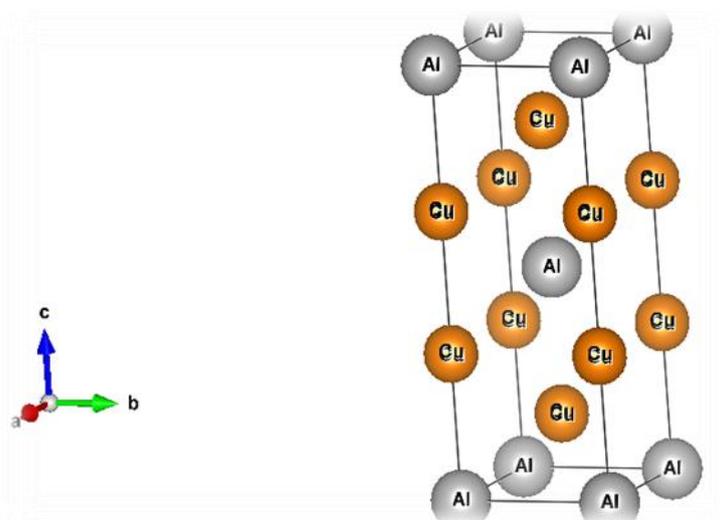


Figure I.09 : structure Cu₂Al(C11b)

Tableau I.3: Données cristallographiques de composé Cu₂Al [32]

| structure | Paramètre de mail (Å) | Groupe spatial | Angles(°) | Prototype : | Positions atomiques équivalentes |
|--------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------|--|
| Cu ₂ Al | a=b=3.0383 5 ; c=8.22065 | I4/mmm(139) | $\beta=\alpha=\gamma=90^\circ$ | C11b | Al (1/2 ; 1/2 ; 1/2) (0 ; 0 ; 0) Cu (0 ; 0 ; 1/3) (0 ; 0 ; 2/3) (1/2 ; 1/2 ; 1/6) (1/2 ; 1/2 ; 5/6) |

Le composé Cu₃Al :

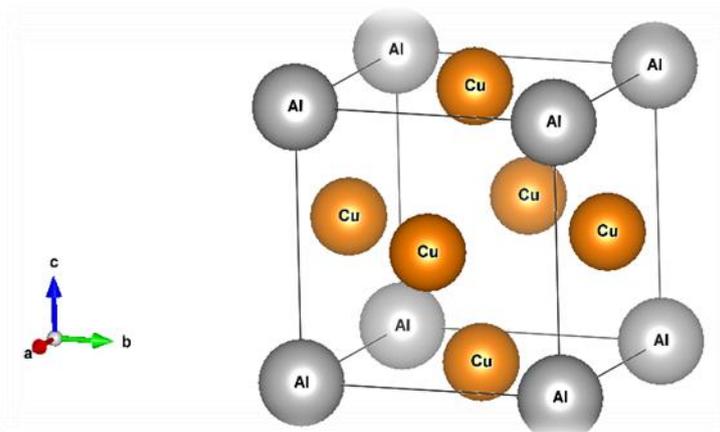


Figure I.10 : Structure Cu₃Al (L1₂)

Tableau I.04 : Données cristallographiques de la structure L1₂ de composé Cu₃Al [32].

| Structure : | Paramètre de mail (Å) | Groupe spatial | Angles(°) | Prototype : | Positions : |
|--------------------|-----------------------|----------------|--------------------------|-----------------|--|
| Cu ₃ Al | a=b=c=3.6765 | Pm-3m(221) | $\beta=\alpha=\gamma=90$ | L1 ₂ | Al (0 ; 0 ; 0) Cu (0.5 ; 0.5 ; 0) (0.5 ; 0 ; 0.5) (0 ; 0.5 ; 0.5) |

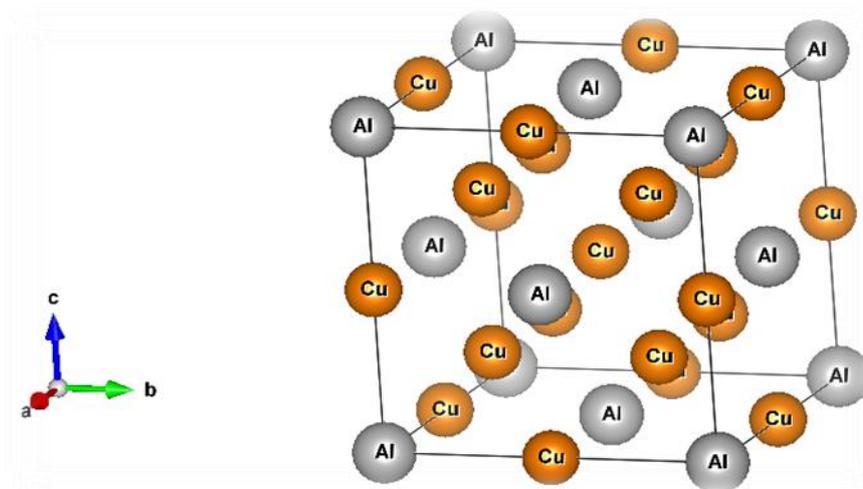
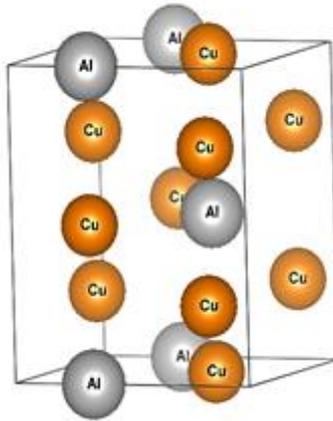


Figure I.11 : Structure Cu₃Al(DO₃)

Tableau I.5 : Données cristallographiques de la structure DO₃ de composé Cu₃Al [32].

| Structure : | Paramètre de mail(Å) | Groupe spatial | Angles(°) | Prototype | Positions : |
|--------------------|----------------------|----------------|--------------------------|-----------------|---|
| Cu ₃ Al | a=b=c=3.6765 | Pm-3m(221) | $\beta=\alpha=\gamma=90$ | DO ₃ | Al (0 ; 0 ; 0) Cu (0.5, 0.0, 0.0) (0.5, 0.5, 0.5) (0.25, 0.25, 0.25) |

Figure I.12 : Structure Cu_3Al (2H)Tableau I.6 : Données cristallographiques de la structure 2H de composé Cu_3Al [32].

| Structure : | Paramètre de mail(Å) | Groupe spatial | Angles(°) | Prototype | Positions : |
|------------------------|--|----------------|--------------------------|-----------|--|
| Cu_3Al | a=4.22052624 b=4.53170165 c=5.18478864 | P_{mmm} | $\beta=\alpha=\gamma=90$ | 2H | Cu (1/2; 2/3; 0) (0;7/8;1/4) (1/2;1/8;1/4) Al (0; 1/3; 0) |

On rappelle que les composés de type alliages à mémoire de forme, peuvent transiter d'une phase à une autre sous effet de contrainte thermique ou mécanique et peuvent transiter d'une phase haute température L12 (cubique) vers une phase basse température 2H (orthorhombique).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, Mater. Design 56 (2014) 1078.
- [2] Jump up to: a b Shape Memory Materials, K Otsuka, CM Wayman, Cambridge University Press, 1999 ISBN 0-521-66384-9H
- [3] Rapport Alliages à mémoire de forme - CARMA - Actualisation décembre 2001.
- [4] Kauffman, George & Isaac Mayo (October 1993). "Memory Metal" (PDF). ChemMatters: 4–7.
- [5] Oral history by William J. Buehler. "wolaa.org".
- [6] Hamilton, R. F.; Dilibal, S.; Sehitoglu, H.; Maier, H. J. (2011). "Underlying mechanism of dual hysteresis in Ni Mn Ga single crystals". Materials Science and Engineering: A. 528 (3): 1877. doi:10.1016/j.msea.2010.10.042.
- [7] Rapport Alliages à mémoire de forme –CARMA-Actualisation décembre 2001.
- [8] Patoor et Berveiller, 1994, Guénin, 1996, Lebreton, 2004.
- [9] Lassiri Jihad BENHA Jawad- « slideplayer.fr ».
- [10] Le Cuivre et ses alliages – « slideplayer.fr ».

- [11] <http://footage.framepool.com/fr/shot/277339114-helice-de-navire-hyundai-heavy-industries-ulsan-polir>.
- [12]. Ji F, Xue SB, Lou JY, Lou YB, Wang SQ (2012) Microstructure and properties of Cu/Al joints brazed with Zn–Al filler metals. *Journal Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22: 281-287.
- [13]. Feng F, Songbai X, Wei D (2012) Reliability studies of Cu/Al joints brazed with Zn-Al-Ce filler metals, *Journal Materials & Design* 42: 156-163.
- [14] <https://www.auto123.com/fr/actualites/la-plus-grosse-usine-automobile-au-monde/57196>.
- [15]. Guenin G., Alliages à mémoire de forme, *Techniques de l'Ingénieur*, dossier M530, parution octobre 1986.
- [16]. Ahlers M., The martensitic transformation: mechanisms and Crystallography, *Philosophical Magazine* a 82(6), 1093-1114, 2002
- [17]. Ahlers M., Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys, *Progress in Materials Science* 30, 135-186, 1986.
- [18] <https://www.comptoireilien.fr/cablages-et-raccordements-electriques/index.html>.
- [19] <https://www.gardnerdenver.com/fr-fr/elmoriettschle/industries/electronics>
- [20] Portier R.A., Transformation de phases dans le solide métallique, Polycopié de Cours de l'école nationale supérieure de chimie de paris
- [21] Wayman C.M., Shape memory effect and related phenomena, *Progress in Materials Science* 36, 203-224, 1992.
- [22] Liu Y., Xie Z., Van Humbeeck J., Delaey L., Deformation of shape memory alloys Associated with twinned domain re-configurations, *Materials Science and Engineering A* 273-275, (1999) 679-684.
- [23] Liu Yi., Liu Yo., Van Humbeeck J., Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi, *Acta Materialia*, 47(1), 199-209, 1999
- [24] Perkins J., Residual stresses and the origin of reversible (two-way) shape memory effects, *Scripta Metallurgica* 8, 1469-1476, 1974
- [25] Rios-Jara D., Guenin G., on the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys, *Acta Metallurgica* 35(1), 109-119, 1987
- [26] Contardo L., Guenin G., Training and two-way memory effect in Cu-Zn-Al alloy, *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(7) 1267-1272, 1990
- [27] Stalmans R., Van Humbeeck J., Delaey L., Thermomechanical cycling, two way memory and concomitant effects in Cu-Zn-Al alloys, *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(3), 501-511, 1992
- [28] Karine Chastaing, Etude d'alliages à mémoire de forme base Ru pour applications hautes températures, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).
- [29] Mémoire de Magister Elaboration et influence des traitements thermiques de l'alliage AMF Cu-Al-Ni Annaba.
- [30] Bhattacharya K., Kohn R.V., Symmetry, texture and the recoverable strain of shape-memory polycrystals, *Acta Materialia* 44(2), 529-542, 1996
- [31] Entemeyer, 1996, Guénin, 1996.
- [32] R.H.Taylor, F.Rose, C.Toher, O.Levy, M.Buongiorno Nardelli, and S.Curtarolo, A RESTful API for exchanging Materials Data in the AFLOWLIB.org comp.Mat.Sci.(2014).

Chapitre II :

La Théorie de la

Fonctionnelle de la Densité

DFT

Introduction

I. Rappels théoriques

I.1 Introduction à la mécanique quantique

I.2 Méthode de Hartree- Fock

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1 Principe

I.3.2 Méthode de Hemberg-Kohn

I.3.3 Méthode de Kohn-Sham

I.3.4 Approximation de la densité locale

I.3.4 Approximation du gradient généralisé

II. Codes de calculs utilisés

II.1. le code VASP

II.1.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

II.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

II.1.3. Densité d'états

II.1.4. Approximation des pseudopotentiels

Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences de matériaux sont fortement liées à la compréhension des systèmes d'électrons et les noyaux en interaction. Toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées si l'on dispose de calcul efficace pour déterminer par exemple les propriétés électroniques qui permettent d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, optiques et thermiques. L'interaction entre les noyaux et les électrons est forte, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est imposée comme une méthode de choix pour étudier les systèmes électroniques le concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de sa densité en considérant la densité électronique comme variable de base, ainsi elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N corps, ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise, très difficilement obtenue avec les méthodes ab initio standard [1].

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 quantifiés 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]:

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V}(\vec{r}, t) |\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (1)$$

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 :

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

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 :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3)$$

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 :

$$\begin{cases} \hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{cases} \quad (4)$$

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.

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

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

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

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

L'équation 4 peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO). L'approximation de Born-Oppenheimer a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. La différence importante de masse

implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que ceux des électrons du système, ce qui offre la possibilité de découpler les mouvements des différentes particules (électrons et noyaux) de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires [6].

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux} \quad (5)$$

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 4 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 :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (6)$$

$$\hat{H}_{noyaux} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN} \quad (7)$$

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.

L'approximation de Born-Oppenheimer ne permet toujours pas de résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la corrélation des interactions de la distribution des électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires, dont celle de Hartree [6].

1.2. 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-électroniques [7].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \cdot \Psi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (8)$$

En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree viole le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. L'anti symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (9)$$

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 que 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 » :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

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

$$\hat{F} \phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i) \quad (11)$$

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

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (12)$$

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

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

L'équation (12) 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. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (6) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la

première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde [9].

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 [10]. En 1928, Dirac [11] 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 spatiales. 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. Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{ee}[\rho]}_{\int \rho(\vec{r})\hat{v}_{ext}(\vec{r})d\vec{r}} + \hat{V}_{Ne}[\rho] \quad (13)$$

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.

I.3.2. Méthode de Hohenberg Kohn

Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont développé la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi en une théorie exacte décrivant un système à N corps en se situant dans l'approximation de Born-Oppenheimer et en utilisant la densité électronique comme fonction de base permettant la reformulation du problème de la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approche est valable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle est basée sur deux théorèmes énoncés et démontrés par

Hohenberg et Kohn en 1964 et qui constituent les fondements de la DFT, et dont nous donnons les énoncés ci-après : [6].

➤ **Premier postulat de Hohenberg et Kohn**

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (14)$$

➤ **Deuxième postulat de Hohenberg et Kohn**

Une fonctionnelle universelle de l'énergie $E(\rho)$ exprimant l'énergie en terme de la densité $\rho(\vec{r})$ peut être définie, valide pour tout potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité $\rho_0(\vec{r})$ exacte de l'état fondamental [6].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (15)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (16)$$

Où

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{V} + \hat{T} | \Psi \rangle \quad (17)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$ [9].

1.3.3. Equations 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 :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (18)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (19)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation 13, permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamentale de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (20)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (21)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (22)$$

A partir de l'équation (13), on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (23)$$

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 (13) :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (24)$$

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 de la densité locale (Linéaire Density Approximation) est la première approximation utilisée en DFT (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (25)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (26)$$

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.

1.3.4. Approximation du gradient généralisé

Les résultats provenant d'un calcul LDA sont généralement satisfaisants, mais dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized gradient approximation), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (27)$$

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

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (28)$$

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.

I. Codes de calculs utilisés

II.1. Le code VASP

Le code VASP [20-23] (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 résous 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 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 (équation 19) 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.

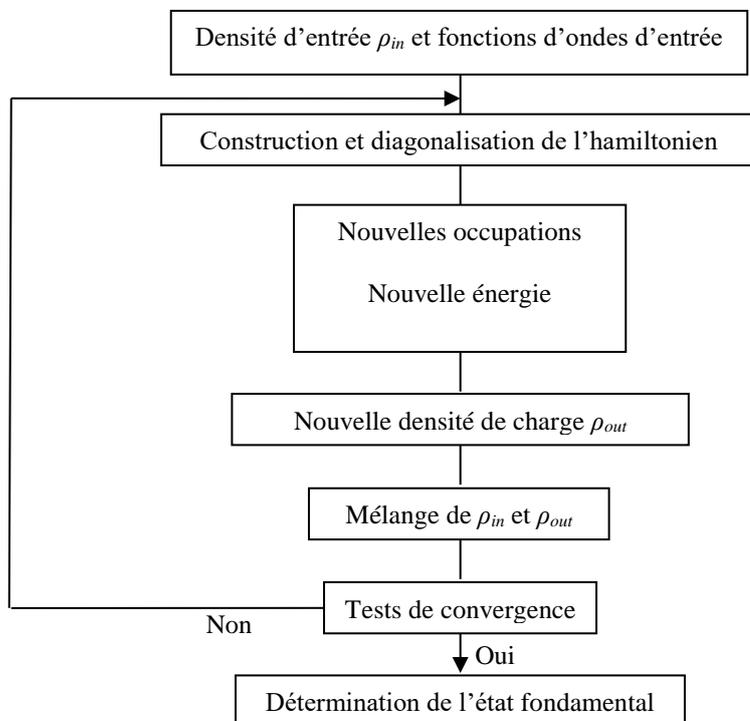


Figure 1: Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc à priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

II.1.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch [24] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (29)$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (30)$$

En remplaçant par cette expression dans l'équation (29) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (31)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (32)$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

II.1.2 Intégration de la zone de Brillouin et points 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 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 [25] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points 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 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 k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points 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 [26]. 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 pseudopotentiel.

II.1.4. Approximation des pseudopotentiels

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 pseudopotentiels 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 pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 2).

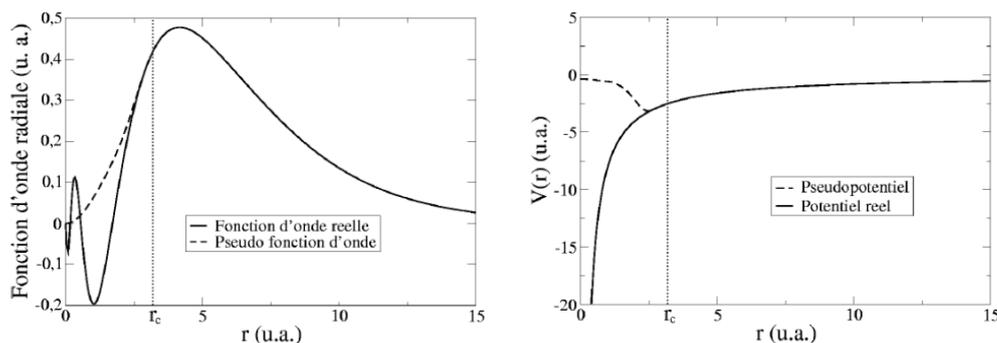


Figure 2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [27], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre inférieur d'ondes planes 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 [28] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudopotentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudopotentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [29]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les noeuds dans la région de coeur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel 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 pseudopotentiel 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 coeur 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, le 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 coeur, on parlera alors de pseudopotentiel « 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 pseudopotentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudopotentiel 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 pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour plusieurs espèce, les pseudopotentiels qui ont été utilisés tout au long de ce travail sont les pseudopotentiels qui ont été utilisés sont ceux de Perdew–Burke–Ernzerhof (PAW-PBE) en utilisant l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

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'onde

Nous examinerons dans le prochain chapitre les propriétés physiques des composés de type alliages à mémoire de forme 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.

Référence :

- [1] Sekkal abdessamad, Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétallique à base de terre rare, Université Abou Bekr BELKAID- Tlemcen.
- [2] M. Planck, Ann. Physik, 4 (1901) 553-563.
- [3] A. Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 132-148.
- [4] L. de Broglie, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1924.
- [5] E. Schrödinger, Ann. Physik 79 (1926) 361-376.
- [6] KOLANE Moustafa, Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition : Etude de premier principe, Université M'Hamed Bougara de BOUMERDES
- [7] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89; ibid 24 (1928) 111.
- [8] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.

- [9] MAHMOUDI Ammaria, Structures à haute pression des hydrides des métaux alcalins, Mémoire de magister Université Abou Bekr BELKAID-Tlemcen.
- [10] J.-L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [11] (a) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73-79.
- [12] (a) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138.
- [15] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. (1980) 566-569.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.
- [17] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [18] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.
- [19] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100.
- [20] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [21] 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.
- [22] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interf. Sci. 184 (1996) 680-692.
- [23] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
- [24] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251-14269.
- [25] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15-50.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169-11186.
- [27] F. Bloch, Z. Physik 52 (1928) 555-600.
- [28] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192.
- [29] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233.
- [30] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.
- [31] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.

Chapitre III :

Résultats et discussions

L'objectif de notre travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des alliages à mémoire de forme de type Cu_3Al . Et la substitution et l'insertion des atomes d'éléments magnétiques (Cr, Co, Mn et Fe) pour apprécier l'influence sur les propriétés physique du Cu_3Al .

Avant d'étudier les composés de type Cu_3Al alliages à mémoire de forme, on a bien étudié les propriétés structurales et électroniques des deux composés CuAl et Cu_2Al et ce juste pour familiariser avec les calculs ab-initio.

On s'intéresse par la suite, à étudier la stabilité structurales du Cu_3Al dans les différentes phases à hautes et basses températures, l'évaluation des propriétés physique (électroniques et mécaniques) du Cu_3Al dans les structures hautes température (austénite) et basse température (martensite) à l'état pure et Apprécier l'évolution des propriétés physique du Cu_3Al dans la présence d'atomes d'éléments magnétiques : Co, Cr, Fe et Mn par substitution et insertion.

Les calculs ont été faits en utilisant le code VASP [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [2]. Les pseudopotentiels Ultrasoft de Vanderbilt [3] ont été utilisés pour décrire les interactions électrons-ions. L'approximation du gradient généralisé (GGAPW91) de Perdew et Wang [4] est appliquée pour évaluer les énergies d'échange et corrélation pour toutes les structures examinées.

On a commencé par examiner les propriétés structurales des composés CuAl et Cu_2Al , pour le composé CuAl cristallise dans la structure B_2 (cubique centré) et le composé Cu_2Al cristallise dans la structure $C11_b$ (tétragonale centré), sachant que la configuration électronique des éléments constitutifs de ces composés est $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ pour le Cuivre et $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ pour l'Aluminium.

I. Les Composés CuAl et Cu_2Al :

La relaxation structurale et l'optimisation des deux composés ont été réalisées à partir des configurations ci-dessous.

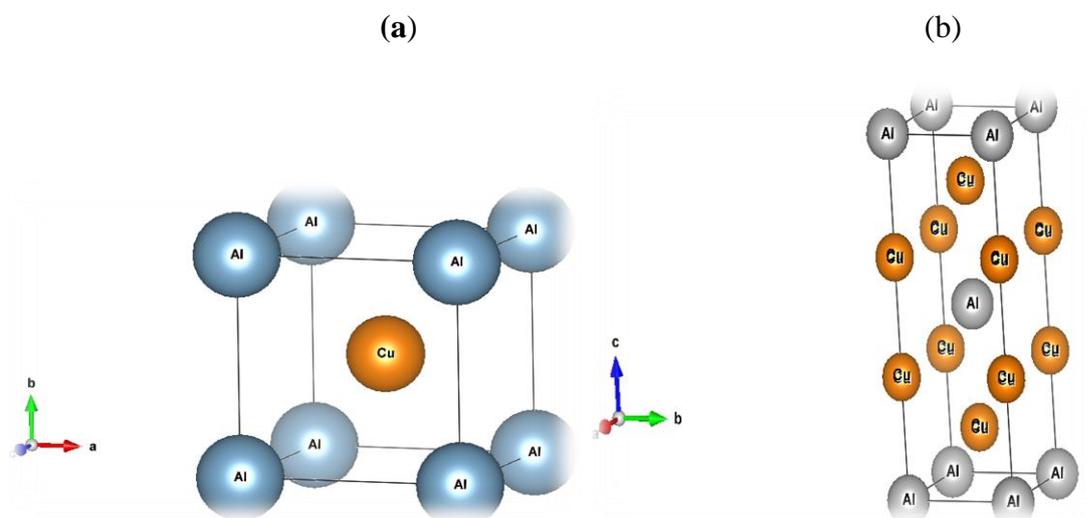


Figure III.1 : Les structures cristallines des composés(a) CuAl et (b) Cu₂Al

1.1. Propriétés et stabilités structurales :

1.1.1. Tests de convergence :

Dans notre travail, et afin de pouvoir optimiser les paramètres structuraux des différents composés, on a été ramené à effectuer quelques tests de convergences. Le premier consiste à optimiser l'énergie de coupure E_{cut} minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant notre système et ce pour les deux composés étudiés (CuAl et Cu₂Al).

Après avoir prélevé les E_{cut} des différents composés, on est passé au deuxième test, qui consiste à optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) dans le réseau réciproque. Les tests de convergences des énergies E_{cut} ainsi que la discrétisation de la première zone de Brillouin sont présentés dans les figures 2 et 3 respectivement. Pour l'ensemble des deux composés, la convergence a été obtenue pour les deux composés CuAl et Cu₂Al à partir d'une mèche de $23 \times 23 \times 23$ pour le composé CuAl, et $15 \times 15 \times 7$ pour le composé Cu₂Al ce pour une énergie de coupure de : 260 eV. Le choix de ces paramètres permet un compromis entre précision, gain sur le temps de calcul et la capacité de la mémoire.

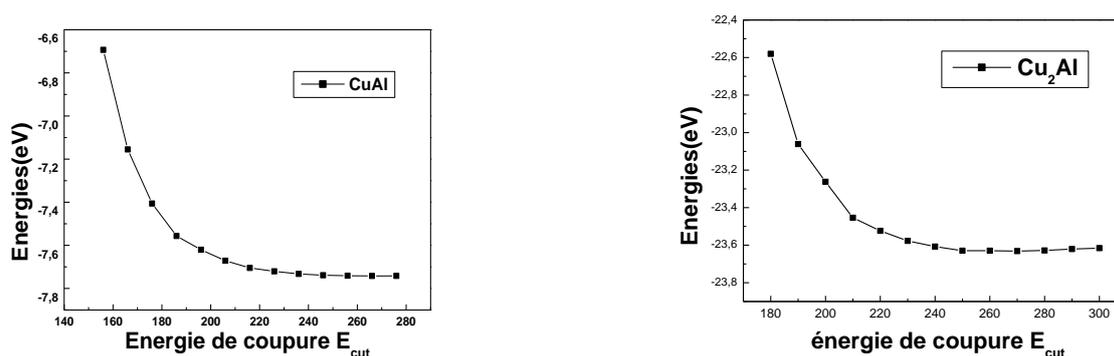


Figure III.2 : Tests de convergences des énergies de coupures E_{cut}

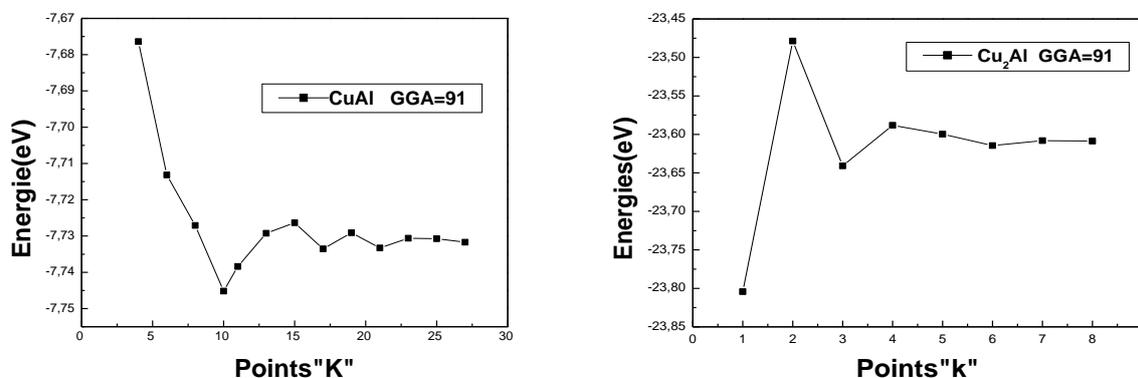


Figure III.3 : Test de convergence des nombres de points « k » des deux composés CuAl et Cu_2Al

I.1.2. Optimisations structurales des deux composés :

L'optimisation structurale des deux composés cristallisant dans les deux structures cubique et tétragonale, s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du volume, ce dernier qui est égal à $V = a^3$ pour la structure cubique ($CuAl$), et $V = a^3 \times (\frac{c}{a})$ pour une structure tétragonale (Cu_2Al). L'ensemble optimal des paramètres est obtenu pour l'énergie minimale. Afin de tirer les valeurs optimales des paramètres de structures ainsi que l'énergie d'équilibre appropriée, les valeurs des énergies en fonction des différents volumes sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

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

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume et l'énergie à l'équilibre.

Dans le tableau 1, nous avons présenté les paramètres de mailles ainsi que les modules de compression B_0 des différents éléments qui constituent les composés étudiés (Cu et Al). Les résultats obtenus pour les composés CuAl et Cu₂Al sont regroupés dans le tableau 2.

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

| Paramètres/ métaux | Cu | Al |
|--|--------------------------------|--------------------------------|
| Valence | d ¹⁰ s ¹ | 3s ² p ¹ |
| Groupe spatial | F _{m/3m} | F _{m/3m} |
| Paramètres de maille (Å) | 3.64 (3.61) ^a | 4.04 (4.05) ^b |
| Module de Compression B ₀ (GPa) | 139.3 (137.0) ^a | 76.77 (63-83) ^c |

^[a] Ref [6]

^[b] Ref [7]

^[c] Ref [8]

Tableau .III. 2 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B_0 et sa dérivée B' pour les composés CuAl et Cu₂Al. Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.

| Composés | a (Å) | b (Å) | c(Å) | B ₀ (GPa) | B ₀ ' |
|--------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|----------------------|------------------|
| CuAl | 3.00094 (2.98738) ^d | - | - | 107.5568 | 4.6889 |
| Cu ₂ Al | 3.051889 (3.03835) ^d | - | 8,257279 (8.22065) ^d | 35,864 | 4.68492 |

^[d] Ref [9]

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.

La figure 4 présente la variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux composés.

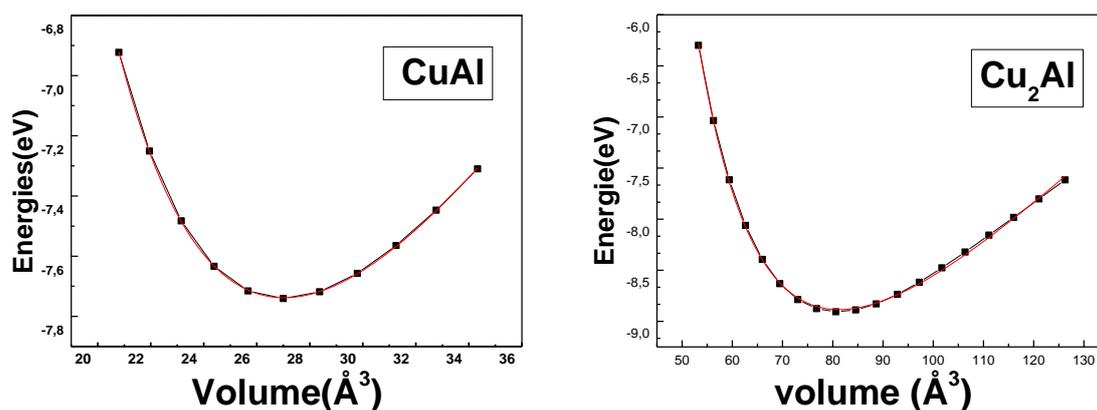


Figure III.4: Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés CuAl et Cu₂Al.

1.2. Etude des propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans les deux composés CuAl et Cu₂Al.

1.2.1. Densité d'états :

Les DOS totales et partielles des différents composés CuAl et Cu₂Al sont présentées dans les figures 5 et 6. Pour les deux composés 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 5, on constate que les états « d » du Cuivre sont dominant dans la région comprise entre -6 et -3 eV, et dans la région comprise entre -1.5 et 10.5 eV on remarque bien que les états « p » de l'Aluminium sont majoritaires, d'une part. D'autre part, aucune hybridation n'est présente entre les états d-Cu et p-Al, notamment au niveau de -4 eV, donc la liaison entre les atomes de Cu et Al est purement covalente (non polaire), ce qui est en accord avec l'échelle de Pauling ($\Delta E = 0.29 \text{ eV} \leq 0.4 \text{ eV}$: liaison covalente non polaire). On dit alors que le composé CuAl présente une rigidité élevée.

Quant à la densité d'états électroniques du Cu_2Al (figure 6), les états « d » du Cuivre sont majoritaire dans la région comprise entre -4 et -1 eV, et les états « p » de l'Aluminium reproduisent la région comprise entre -1 et 6 eV, et contrairement au CuAl (figure 5), on remarque la présence d'une faible hybridation entre les états d-Cu et p-Al au niveau de -4 eV et à partir de là on remarque que la liaison entre Cu-Al est devenue covalente à caractère polaire (rigidité et fragilité de la liaison : comportement céramique).

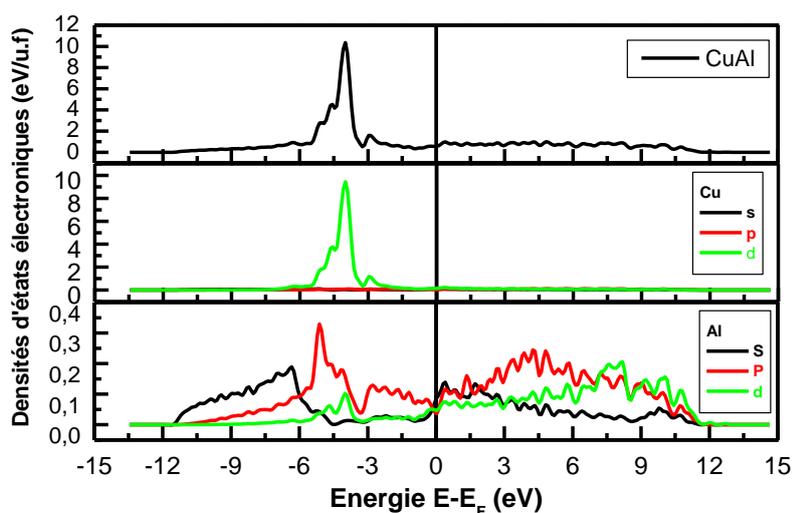


Figure III.5: La densité d'états électroniques totale calculée pour CuAl .

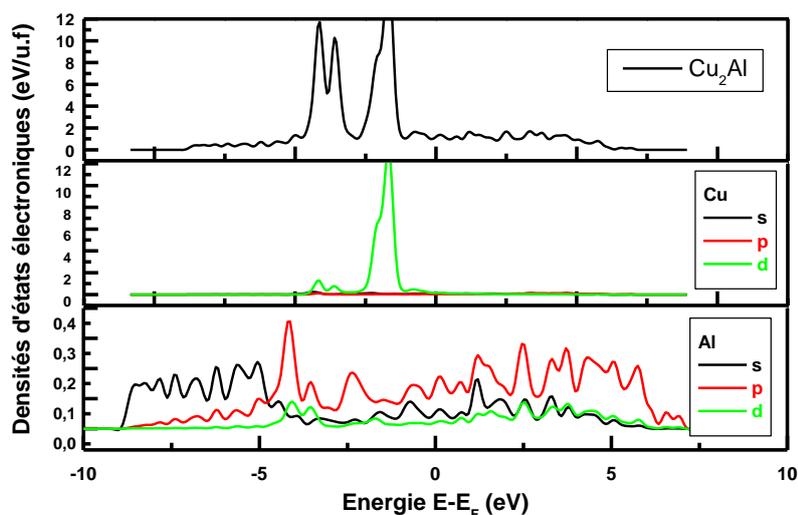


Figure III.6: La densité d'états électroniques totale calculée pour Cu_2Al .

II. Le Composé Cu_3Al :

Pour le composé Cu_3Al en étudiant deux structures à haute température (austénite) : L1_2 et DO_3 (cubiques) et une structure à basses température (martensitique) 2H (orthorhombique).

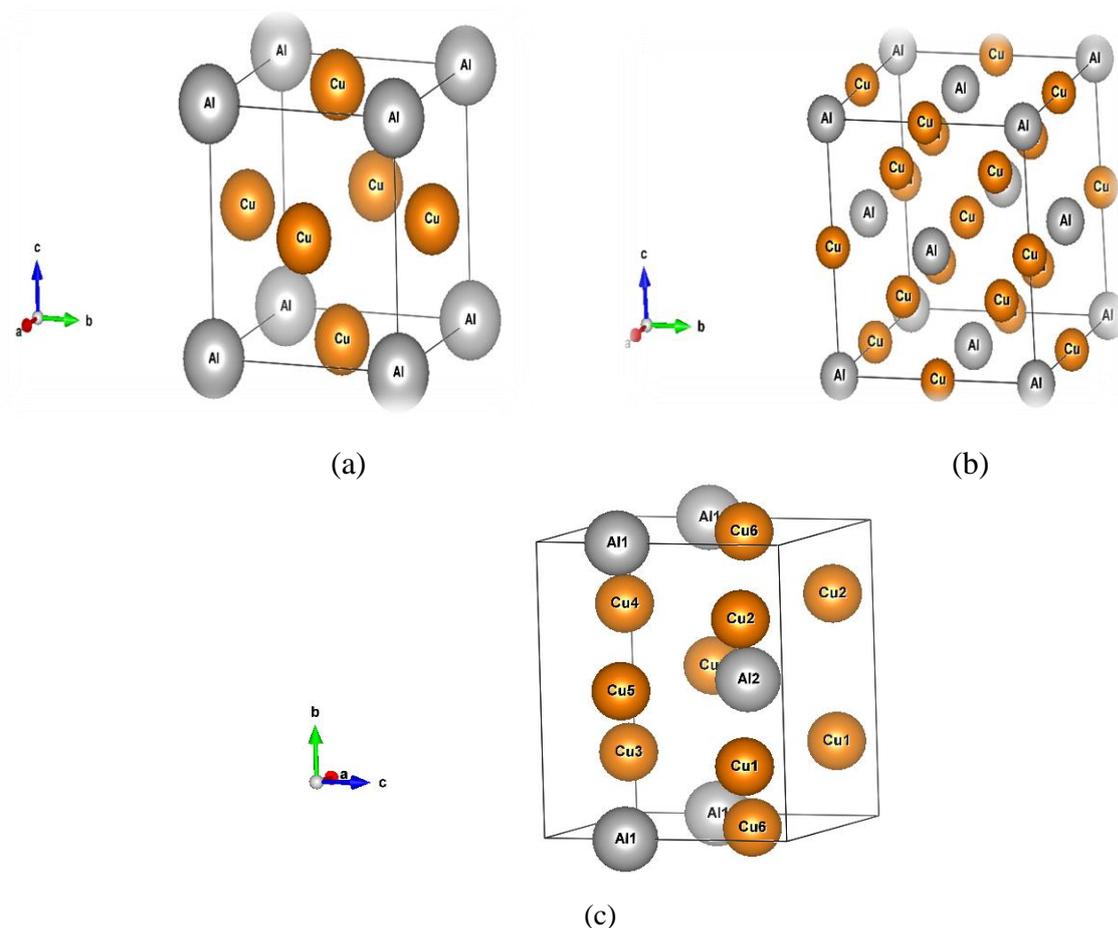


Figure III.7: les structures cristallines de composé Cu_3Al (a) L1_2 (b) DO_3 et (c) 2H.

1.1 Propriétés et stabilités structurales :

1.1.1 Tests de convergence :

Les tests de convergences des énergies E_{cut} ainsi que la discrétisation de la première zone de Brillouin sont présentés dans les figures 8 et 9 respectivement. Pour l'ensemble des deux composés, la convergence a été obtenue pour le composé Cu_3Al à partir d'une mèche de $13 \times 13 \times 13$ pour la structure L1_2 , $8 \times 8 \times 8$ pour la structure DO_3 et $15 \times 15 \times 15$ pour la structure 2H ce pour une énergie de coupure de : 246 eV pour la structure L1_2 , 255 eV pour la structure DO_3 et 260 eV pour la structure 2H. Le choix de ces paramètres permet un compromis entre précision, gain sur le temps de calcul et la capacité de la mémoire.

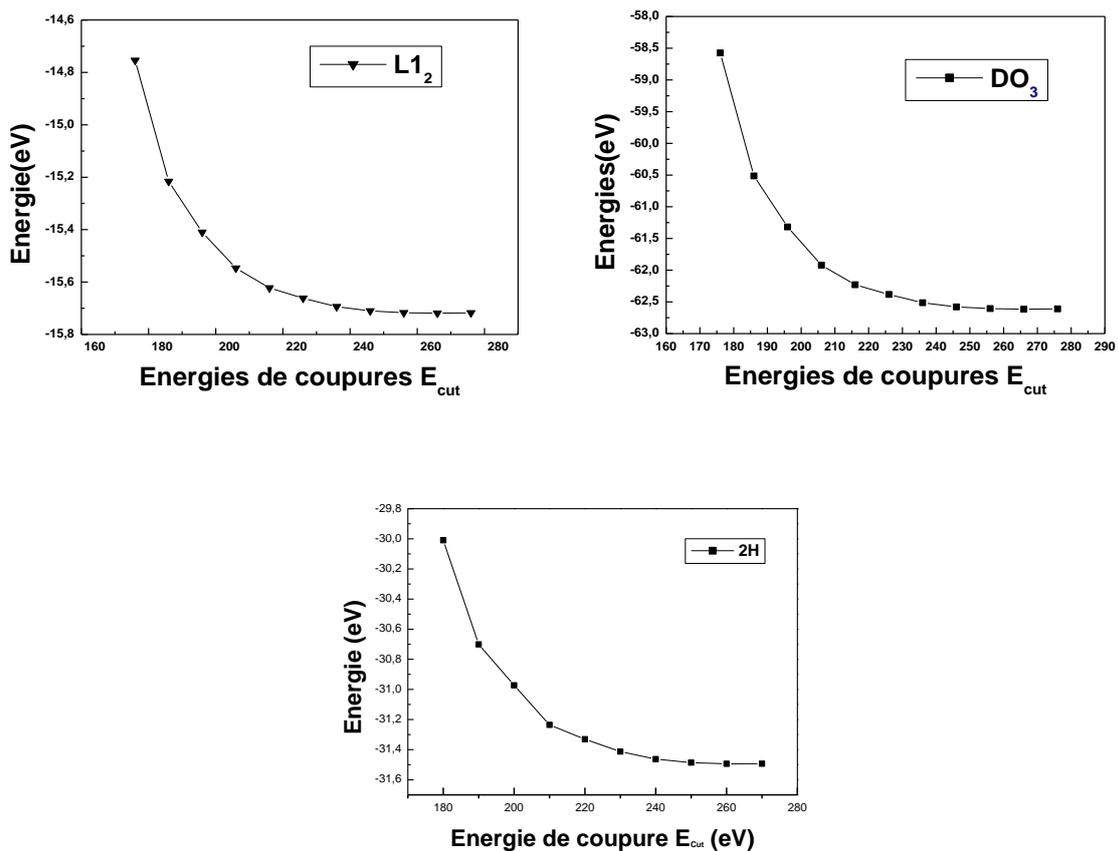


Figure III.8 : Tests de convergences des énergies de coupures E_{cut} pour Cu_3Al ($L1_2$, DO_3 et $2H$)

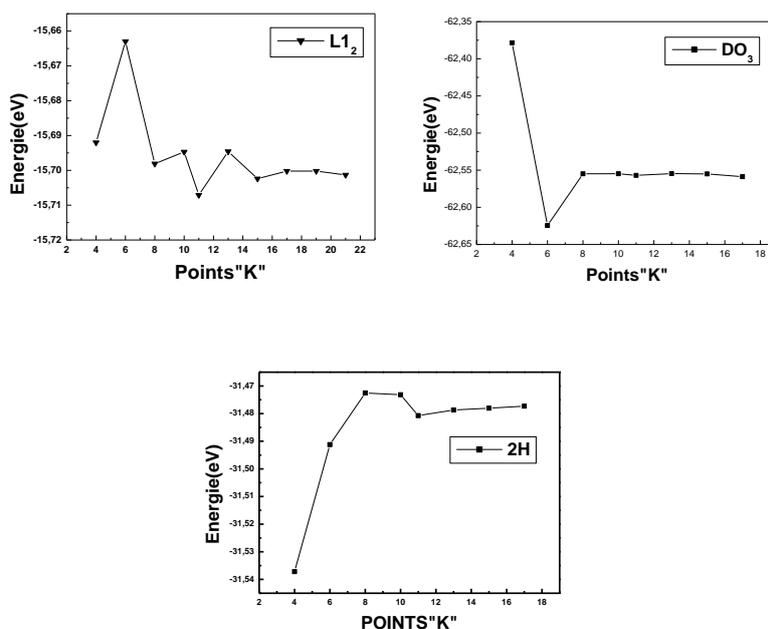


Figure III.09: Nombre de points spéciaux « k » pour les trois structures de Cu_3Al .

II.1.2 Optimisations structurales de composé Cu_3Al :

Afin d'évaluer les propriétés électroniques et mécaniques du Cu_3Al , une optimisation structurale (minimisation de l'énergie à l'équilibre) s'impose. La stabilité énergétique du composé est étudiée dans différentes structures, à savoir les deux structures à haute température de type cubique (L1_2 et DO_3) et une structure à basse température de type orthorhombique 2H .

Les paramètres d'équilibre du dit composé cristallisant dans les trois structures cristallines sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau .III.4 : Les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 pour Cu_3Al . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées entre parenthèses.

| Structure | Paramètre de maille (Å) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|-----------------------|---|-------------|--------|
| L1₂ | a=b=c=3.6984 (a=b=c=3.6765) ^a | 130.03 | 4.88 |
| DO₃ | a=b=c=5.8732 (a=b=c=5.853) ^a | 127.84 | 4.88 |
| 2H | a =4.2657 (a=4.22052624) ^a b =3.5494 (b=4.53170165) ^a c =5.2106 (c=5.18478864) ^a | 1179.83 | 10.29 |

^d Ref [9]

Nous remarquons que nos résultats pour les composés sont en très bon accord avec ceux trouvés dans la littérature et l'erreur ne dépasse pas le 0.05 Å.

Les paramètres optimaux rapportés dans le tableau 4, ont été tirés à partir des courbes des optimisations des énergies en fonction du volume et ce après les avoir ajusté par l'équation de Murnaghan et la figure 10 présente la variation des énergies en fonction du volume pour les trois structures.

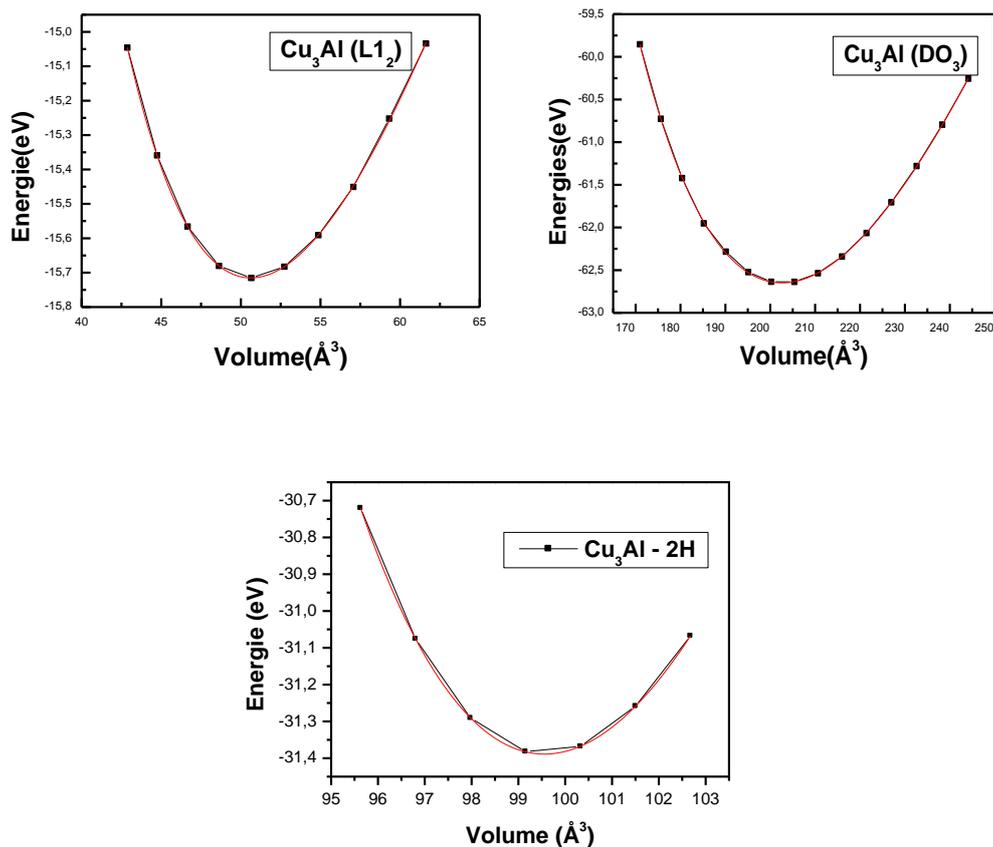


Figure III.10: Variation des énergies totales en fonction du volume pour le composé Cu₃Al.

II.1.3. Enthalpie de formation :

Afin de voir l'existence et la stabilité énergétique de ces composés nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations de composé cristallisant dans les trois structures :

$$\Delta H_f = \Delta E_f = E_{tot}^{A_3B} - (3E_{solid A} + E_{solid B}) \quad (I.4)$$

$E_{solid A}$ 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,

Tableau 5 : Enthalpies de formation du composé Cu₃Al cristallisant dans les trois structures.

| Structure | ΔH_{for} (eV) |
|-----------------|-----------------------|
| L1 ₂ | -0.67553 |
| DO ₃ | -0.62024 |
| 2H | -4.47914 |

A partir du tableau 5, on remarque bien que le Cu_3Al cristallisant dans les trois structures présente une stabilité énergétique, nous informant ainsi sur la possibilité d'existence du composé dans les trois morphologies.

II.1.4. Etude de Transition de phase :

La théorie prédit une haute pression de transition structurale à partir de l'intersection des courbes d'énergies en fonction du volume pour le Cu_3Al (figure 11). Etant donné que les calculs sont effectués sans effets de la température, et simulant ainsi l'état à $T=0$ K, nous avons la relation suivante $G=E+pV$. La différence d'énergie libre de Gibbs-G entre deux phases 1 et 2 à une pression p est donnée par la différence entre les intersections des tangentes parallèles à l'axe des ordonnées, $P = -(\partial E_1/\partial V)_{V=V_1} = -(\partial E_2/\partial V)_{V=V_2}$. Une transition structurale a lieu à une pression à laquelle les tangentes coïncident ($\Delta G=0$) [10].

Avec cette méthode commune de tangentes, les pressions de transition de la structure Cu_3Al

$P_{\text{trans}}=0.89\text{GPa}$.

Les courbes des énergies en fonction des volumes calculées ont été ajustées par le biais de l'équation de Murnaghan, et les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable pour le Cu_3Al est la structure cubique $L1_2$ (Figure 11).

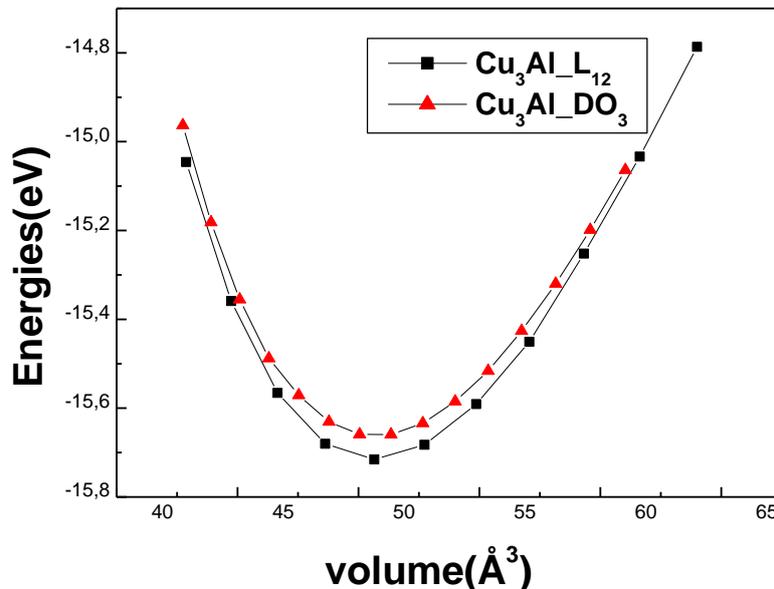


Figure III.11 : Superposition des deux courbes des énergies en fonction des volumes, des phases à hautes températures ($L1_2$ et DO_3).

A partir de la figure 11, on remarque bien que la phase la plus stable est la phase cubique $L1_2$, avec une faible pression de transition vers la cubique DO_3 , ce qui nous a encouragé à évaluer les propriétés électroniques et mécaniques de ces derniers.

II.2. Etude des propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans le composé Cu_3Al , pourront nous informer sur la structure mécanique du composé.

II.2.1. Densité d'états :

Les DOS totales et partielles de composé Cu_3Al-L1_2 sont présentées dans la figure 12. Pour les trois structures le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

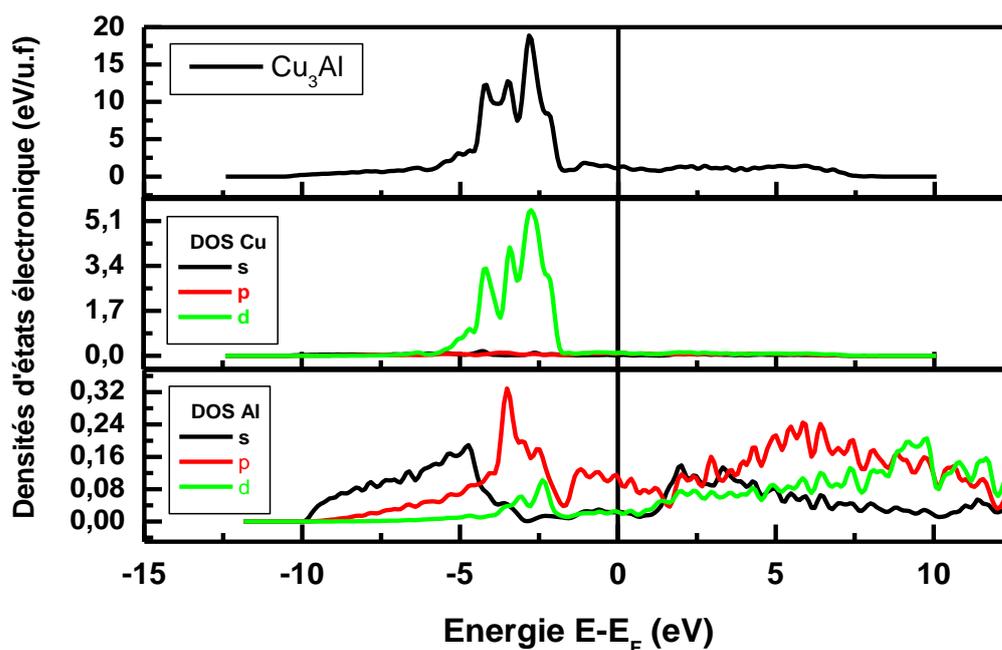


Figure III.12: La densité d'états électroniques totale et partial calculée pour Cu_3Al .

A partir de la figure 12, on remarque bien que les états « d » du cuivre reproduisent principalement la densité d'états électroniques totales dans la région comprise entre -6 et -2 eV, et l'allure du DOS-total dans la région comprise entre -2 et 8 eV reproduit parfaitement les états « p » de l'aluminium dans la même région, et ce de plus du comportement métallique du composé apparent au niveau de Fermi (0 eV).

II.2.2. 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 densité des charges électroniques. La figure 13 présente la densité de charges électroniques calculées pour le composé Cu_3Al cristallisant dans la phase L1_2 .

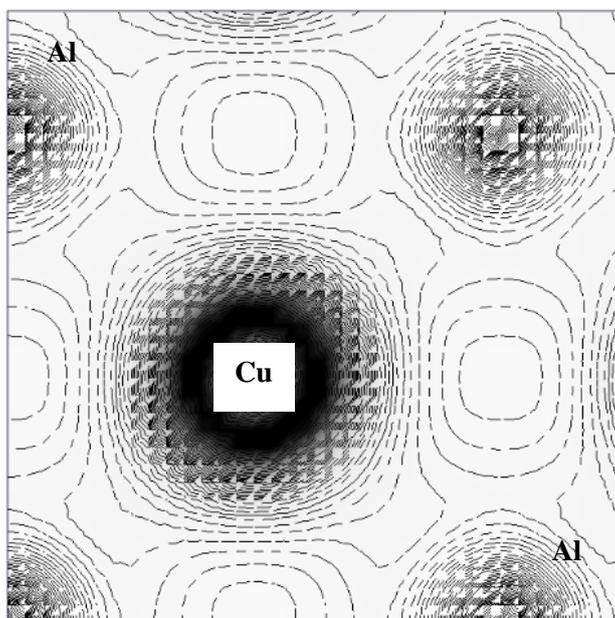


Figure III.13: La Densité de charges électroniques calculée pour Cu_3Al .

A partir de la distribution de charge représentée par la figure 13, on constate que la distribution de charge est concentrée autour des atomes du même type indiquant une liaison métallique isotropique entre Cu-Cu et Al-Al. Hors que, entre les atomes de type différent on remarque bien une délocalisation de contour de charges électroniques de l'atome de cuivre vers celui d'aluminium, donnant lieu à une liaison covalente à caractère ionique.

II.3. 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.

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [10-12]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) pour la structure haut température (austénite) L1_2 .

Il est à noter que ces constantes calculées pour ses composés n'ont pas fait objet de mesures expérimentales préalables, à notre connaissance.

Le module d'élasticité peut être calculé par un grand nombre de méthodes ab initio qui existent dans la littérature [12-19]. Dans notre étude nous avons utilisé une approche basée sur les travaux de Mehl [14-15].

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant les vecteurs du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R = (a, b, c)$ en une autre déformée $R' = (a', b', c')$ et cela en utilisant une matrice de contrainte δ telle que :

$$R' = R (1 + \delta) \quad (\text{III.1})$$

Où 1 représente la matrice unité. La matrice de contrainte δ est définie comme suit :

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix}$$

L'énergie de déformation est donnée dans la notation de Voigt par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \times \sum_{k=2}^n \sum_{i_1 \dots i_k} \frac{1}{k!} C_{i_1 \dots i_k} \delta_{i_1 \dots i_k} \quad (\text{III.2})$$

$E(V_0, 0)$ représente l'énergie du cristal non déformé. V_0 et V sont respectivement, les volumes du cristal avant et après application de la contrainte. $C_{i_1 \dots i_k}$ étant à la $k^{\text{ième}}$ constante élastique du cristal. Et les composantes de déformations sont définies par :

$$\begin{cases} \delta_k = \delta_{ij} \text{ pour } k = 1, 2, 3 \\ \delta_k = 2\delta_{ij} \text{ pour } k = 4, 5, 6 \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

L'énergie $E(V, \delta)$ est évaluée en utilisant des calculs du premier principe. Un développement aux limites de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques. Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour huit déformations différentes ($x = \pm 0.01 * n$; $n = 1, 4$). La relaxation des positions internes a été également effectuée pour l'ensemble des calculs. Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la déformation x_i en utilisant le polynôme :

$$E(x) = a + b(x - x_0)^2 + c(x - x_0)^3 + d(x - x_0)^4 \quad (\text{III.4})$$

Cette procédure a été utilisée pour déterminer les trois constants élastiques de la structure cubique de composé Cu_3Al . Les contraintes de déformation appliquées sont regroupées dans le tableau 6 pour la structure cubique ($L1_2$).

Tableau .III. 6 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique(L1₂). Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles.

En calculant la constante de cisaillement tétragonale, C_{11} - C_{12} , et en utilisant la formule

$$B = \left(\frac{1}{3}\right) (C_{11}+2C_{12}), \text{ il est possible d'extraire } C_{11} \text{ et } C_{12}.$$

| Contraintes | Paramètres | $\Delta E/V_0$ |
|-------------|---|------------------------|
| 1 | $\delta_{11} = -\delta_{22} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{1-x^2}$ | $(C_{11}-C_{12})x^2$ |
| 2 | $\delta_{12} = \delta_{21} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{4-x^2}$ | $\frac{1}{2}C_{44}x^2$ |

Le tableau 7 regroupe les constantes élastiques calculées pour le composé Cu₃Al cristallisant dans la structure la plus stable L1₂.

Tableau 7 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa de composé étudié Cu₃Al pour la structure L1₂

| Constantes élastiques (GPa) | C_{11} | C_{44} | C_{12} |
|-----------------------------|----------|----------|----------|
| Cu3Al(L1 ₂) | 137.279 | 4.967 | 126.405 |

A partir du tableau 7, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [20] ci-dessous indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

- **Structure cubique L1₂ :**

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

II.3.1. La structure cubique L1₂ :

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) [21] et de Reuss (r) [22] [23]. 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 :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (III.4)$$

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

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (III.6)$$

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

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.7)$$

Le module de Young E se présente comme suit:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (III.8)$$

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

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III.9)$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (III.10)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 8. Nous avons calculé les propriétés mécaniques du composé Cu_3Al pour l'ensemble des deux phases L1_2 .

Tableau .III. 8 : 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 Cu_3Al .

| Structures | B | G | E | A | V | B/G |
|---------------|--------|--------|--------|--------|------|-----|
| L1_2 | 130.03 | 15.461 | 44.614 | 0.9136 | 0.44 | 25 |

Le rapport B/G nous renseigne sur la ductilité du matériau, si le rapport B/G est supérieur ou égale 1.75, le composé étudié présente donc une ductilité élevée, justifiant ainsi le caractère super-élastique de ces alliages à mémoire de forme, et nous pouvons nous apercevoir également que le module de Young E est faible présentant ainsi une rigidité réduite.

Le coefficient de Poisson qui quand il est compris entre -1 et +0.5 le matériau est dit covalent à caractère ionique [24]. Ceci valide les résultats obtenus précédemment avec l'analyse des propriétés électroniques.

Afin de répondre à la problématique formulée précédemment, en créant du magnétisme dans ce type de composés sans pour autant réduire les propriétés mécanique extraordinaire de ces derniers.

On a procédé donc de deux manières différentes, à savoir la substitution en premier abord et l'insertion en second lieu.

III. La substitution par des atomes d'éléments magnétiques (Mn, Fe, Co et Cr) dans la structure cubique L1₂ de composé Cu₃Al :

III.1. Propriétés et stabilités structurales :

La relaxation structurale et l'optimisation ont été réalisées à partir des configurations ci-dessus.

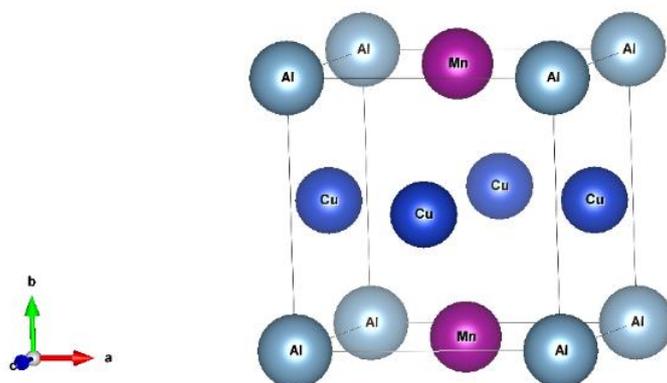


Figure .III.14: Les structure cristallines des quatre composés Cu₂AlMn, Cu₂AlFe, Cu₂AlCo et Cu₂AlCr

III.1.1. Optimisation structurale :

Toute substitution d'un atome par un autre génère des déformations volumiques soit en extension ou en restriction, considéré par les chercheurs physiciens comme étant des défauts volumiques. Pour cela nous nous sommes intéressés à évaluer les propriétés structurales du composé étudié après avoir injecté les défauts volumiques en substitution.

Tableau .III.9 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B₀ et sa dérivée B₀' des quatre composés Cu₂AlMn, Cu₂AlFe, Cu₂AlCo et Cu₂AlCr.

| Élément substitué | a (Å) | B ₀ (GPa) | B ₀ ' |
|----------------------|-------|----------------------|------------------|
| Cu ₂ MnAl | 3.74 | 103.87 | 4.77 |
| Cu ₂ FeAl | 3.67 | 123.18 | 5.61 |
| Cu ₂ CoAl | 3.63 | 143.46 | 5.62 |
| Cu ₂ CrAl | 3.69 | 153.86 | 3.93 |

Notons que les paramètres regroupés dans le tableau ci-dessus sont obtenus par l'ajustement par l'équation de Murnaghan des optimisations structurales en présence d'éléments magnétiques.

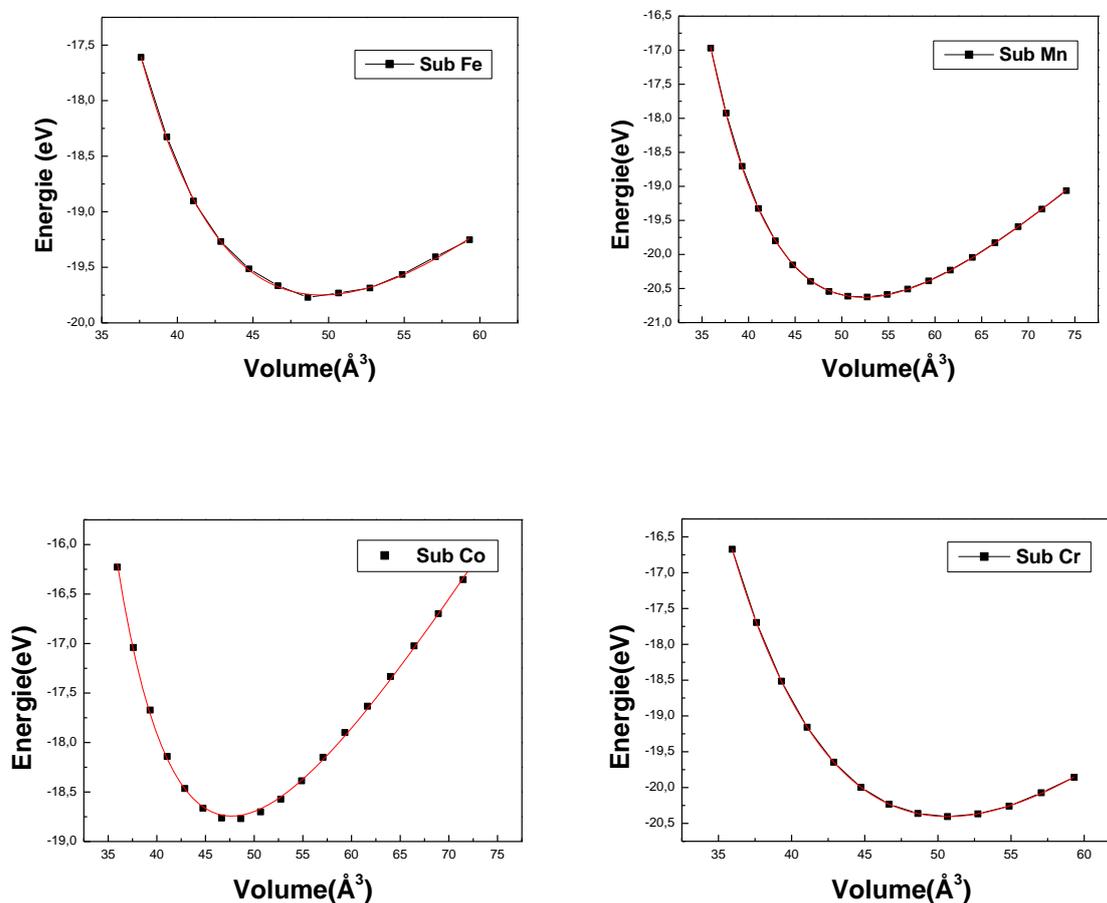


Figure III.15: Variation des énergies totales en fonction du volume pour le composé Cu_3Al après la substitution par des atomes d'éléments magnétiques ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Cr)

III.1.2. Enthalpie de formation :

Afin de voir l'existence et la stabilité énergétique de ces composés nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations des quatre composés :

$$\Delta H_f = \Delta E_f = E_{tot}^{A_2BM} - (2E_{solid A} + E_{solid B} + E_{solid C}) \quad (I.5)$$

$E_{solid A}$, $E_{solid B}$ et $E_{solid C}$ représentent les énergies par atome des éléments A, B et C, dans leurs états solides. A température 0 K et une pression égale à 0 Pa, l'enthalpie est égale à l'énergie,

Tableau .III.10 : Enthalpies de formation des composés Cu_2AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr).

| Composés | ΔH_{for} (eV) |
|--------------------------|-----------------------|
| Cu_2MnAl | -8.979 |
| Cu_2FeAl | -1.147 |
| Cu_2CoAl | -0.6777 |
| Cu_2CrAl | -0.153 |

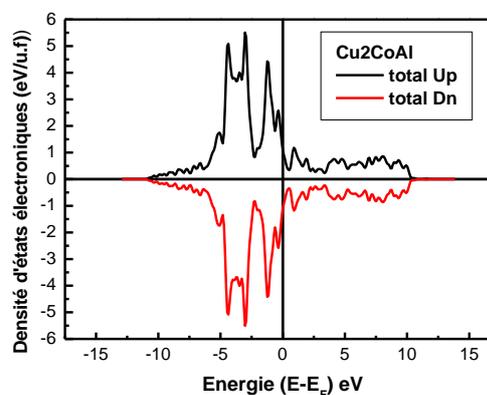
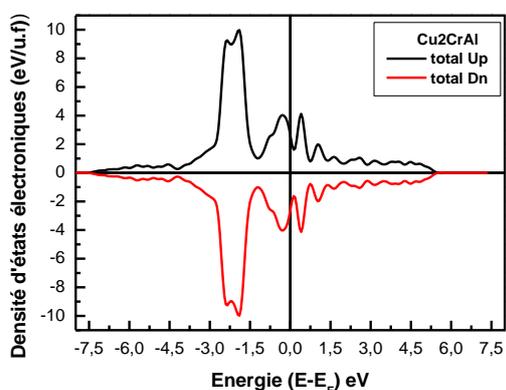
A partir des valeurs des enthalpies de formation calculées, on remarque bien qu'elles sont toutes négatives indiquant que l'ensemble des 4 alliages présentent une stabilité énergétique, et l'alliage est plus stable dans la présence des atomes de Manganèse.

III.2. Etude des propriétés électroniques et magnétiques :

Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans le composé Cu_3Al après la substitution des atomes d'éléments magnétiques (Mn, Fe, Co et Cr).

- **Densité d'états :**

Les DOS totales et partielles des composés Cu_2AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr) sont présentés dans la figure 16. Pour les trois composés Le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.



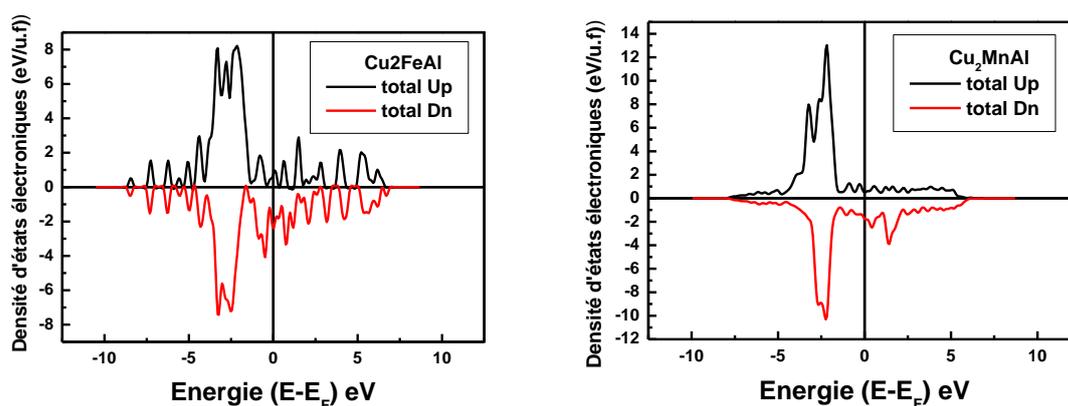


Figure III.16: La densité d'états électroniques calculée pour les quatre composés Cu_2MAl ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Cr).

- **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 densité des charges électroniques. La figure 17 présente la densité de charges électroniques calculées pour les composés Cu_2AlM ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Cr).

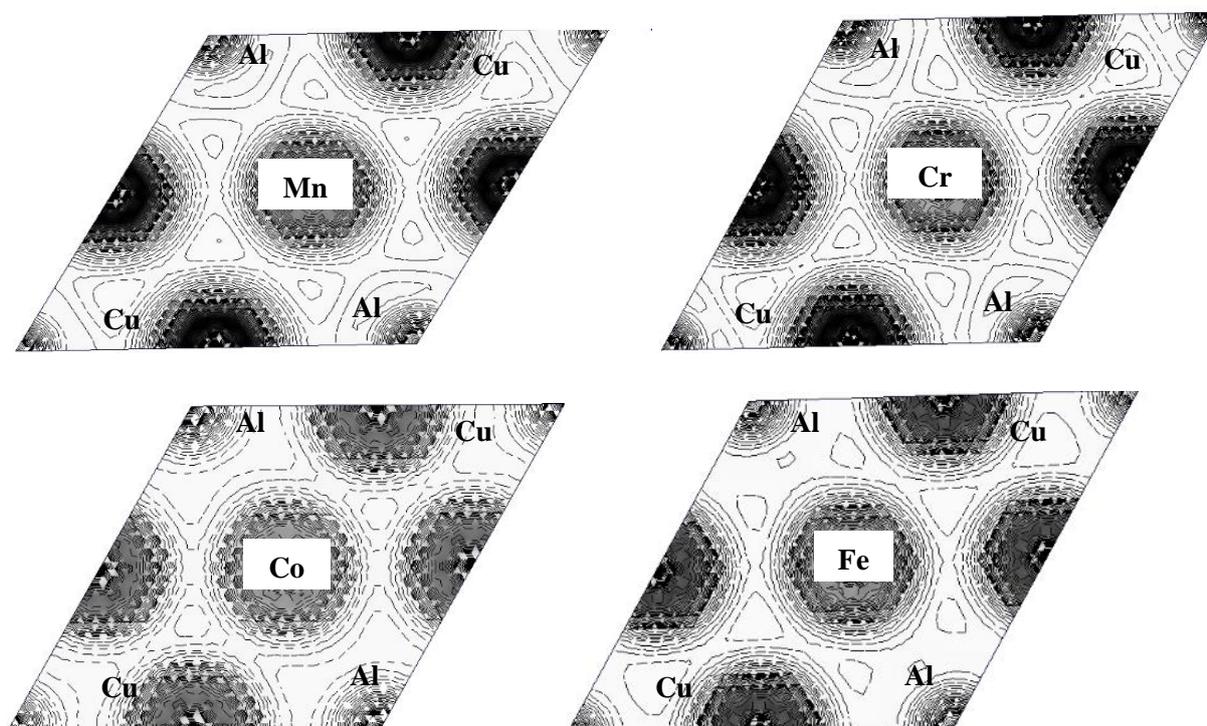


Figure III.17: La Densité de charges électroniques calculée pour les quatre composés Cu_2AlM ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$ et Fe).

A partir des distributions de charges présentées dans la figure 17, on remarque bien que l'addition des éléments magnétiques en substitution a fait que la liaison entre les atomes de cuivre est devenue covalente d'une part. D'autre part, les atomes d'éléments magnétiques substitué à la place des atomes de cuivre, ont fait que la liaison entre M-Cu et Mal (M : Fe, Mn, Co et Cr) est devenue covalente à caractère polaire et ce qui est bien apparent dans le cas du Cu-Cr-Al et Cu-Co-Al, qui va beaucoup influencer sur la structure mécanique de l'alliage

- **propriétés magnétiques :**

Le tableau III.11 regroupe les constants élastiques calculés pour les composés Cu_2AlMn , Cu_2AlFe , Cu_2AlCo et Cu_2AlCr .

Tableau .III.11 : les moments magnétiques des composés Cu_2AlM (M= Mn, Cr, Co et Fe)

| Composé | Cu_2CoAl | Cu_2CrAl | Cu_2FeAl | Cu_2MnAl |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| moments magnétique ($\mu_B/u.f$) | 0.001 | 0.579 | 2.368 | 4.036 |

A partir du tableau ci-dessus, on remarque que la substitution du Cu par du Co et par du Cr, n'a pas un grand impact sur les propriétés magnétiques de l'alliage, et ce qui apparait clairement dans la figure III. 16, où on remarque qu'il y a une symétrie quasi-parfaite entre spin majoritaire et minoritaire où le comportement non-magnétique est établie.

Tandis que, pour les deux autres alliages Cu_2FeAl et Cu_2MnAl , prennent des valeurs de moments magnétiques de $2.368 \mu_B$ et $4.036 \mu_B$ respectivement, et à partir de là on constate l'induction d'un caractère ferromagnétique, traduit dans la figure III. 16 par l'anti-symétrie entre spin majoritaires et minoritaires accompagnés par une polarisation électronique apparente au niveau de Fermi.

III.3. Etude des propriétés élastiques :

Après l'évaluation des propriétés électroniques et magnétiques de ces alliages, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de cette substitution sur les propriétés mécaniques de ces derniers.

Le tableau 12 : regroupe les constants élastiques calculés pour les composés Cu_2AlMn , Cu_2AlFe , Cu_2AlCo et Cu_2AlCr .

Tableau .III.12 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa des composé étudié Cu_2AlMn , Cu_2AlFe , Cu_2AlCo et Cu_2AlCr .

| Composés | C_{11} | C_{12} | C_{44} |
|------------|----------|----------|----------|
| Cu_2AlMn | 118.81 | 96.39 | 11.79 |
| Cu_2AlFe | 156.66 | 107.06 | 30.59 |
| Cu_2AlCo | 180.39 | 125.01 | 52.08 |
| Cu_2AlCr | 186.77 | 137.41 | 49.04 |

Après avoir vérifié la stabilité mécanique de ces alliages, nous avons calculé les propriétés mécaniques et on les a regroupés dans le tableau 13.

Tableau .III.13 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G des quatre composés.

| Composés | B | G | E | ν | B/G |
|------------|--------|-------|--------|-------|------|
| Cu_2AlMn | 103.87 | 11.55 | 33.42 | 0.45 | 8.99 |
| Cu_2AlFe | 123.17 | 28.13 | 78.41 | 0.41 | 4.37 |
| Cu_2AlCo | 143.46 | 40.42 | 110.86 | 0.37 | 3.55 |
| Cu_2AlCr | 153.86 | 37.21 | 103.35 | 0.39 | 4.13 |

A partir du tableau ci-dessus, on remarque bien qu'en présence des atomes de manganèse, la ductilité indiquée par le rapport B/G s'est réduit au tiers tout en sachant que la rigidité est toujours réduite. Aussi, en présence des atomes de fer le rapport B/G s'est réduit au 1/6 de sa valeur initiale, seulement on remarque que le module de Young est passé du simple au double et ceci est dû principalement au caractère covalent-polaire généré.

Tandis qu'en présence des atomes de cobalt et chrome, malgré la réduction du coefficient de ductilité, cette dernière reste appréciable, mais le module de Young prend des valeurs très satisfaisantes (caractère super-élastique) et ce qui est en bon accord avec la prédiction annoncé par la distribution de charges électroniques.

IV. L'insertion des atomes d'élément magnétique (Mn, Fe, Co et Cr) dans la structure cubique $L1_2$:

Deux positions atomiques favorable pour une insertion, une position centrale de coordonnées $(1/2, 1/2, 1/2)$ et une deuxième position tétraédrique dans les sites équivalents $(1/4, 1/4, 1/4)$.

IV.1. L'insertion des atomes d'élément magnétique (Mn, Fe, Co et Cr) dans la position $(1/4, 1/4, 1/4)$:

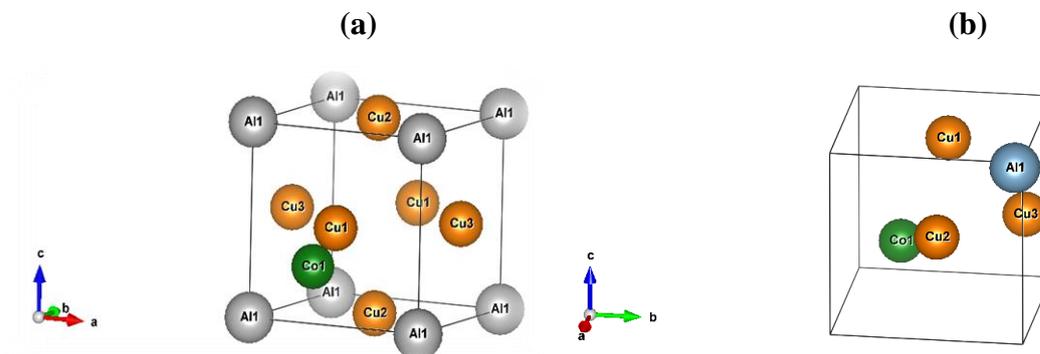


Figure .III.18: Les structure cristallines des quatre composés Cu_3AlMn , Cu_3AlFe , Cu_3AlCo et Cu_3AlCr (a) avant déformation (b) après déformation

En insérant un des atomes d'éléments magnétiques dans l'un des sites tétraédriques, et après relaxation, on constate que la déformation volumique est très flagrante de telle manière à ce que la structure est passée d'une phase cubique vers une phase triclinique.

Pour cela, l'insertion dans les sites de coordonnées $(1/4, 1/4, 1/4)$ a été délaissée.

IV.2. L'insertion des atomes d'élément magnétique (Mn, Fe, Co et Cr) dans la position $(0.5 ; 0.5 ; 0.5)$

IV.2.1. Propriétés et stabilités structurales :

La relaxation structurale et l'optimisation ont été réalisées à partir des configurations ci-dessus.

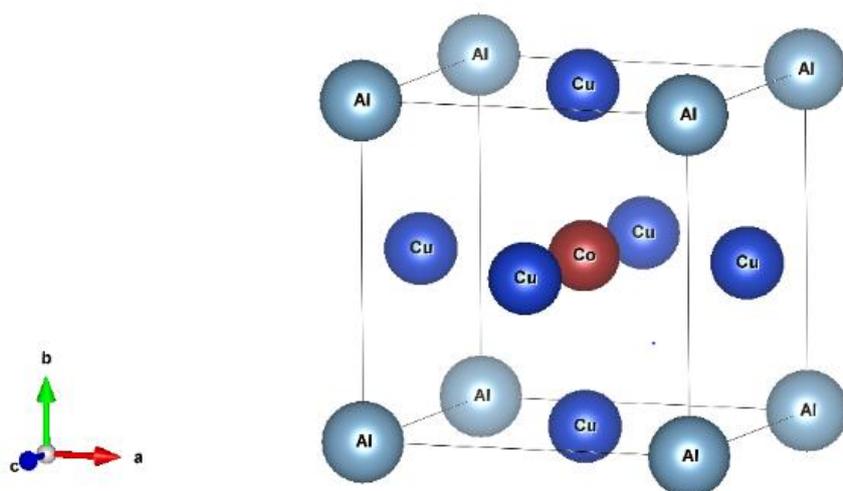


Figure .III.19: Les structure cristallines des quatre composés Cu₃AlMn, Cu₃AlFe, Cu₃AlCo et Cu₃AlCr

Les paramètres regroupés dans le tableau 14, ont été tirés des optimisations structurales présentées dans la figure 20, et ce après ajustement par l'équation de Murnaghan.

Tableau .III.14 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B₀ et sa dérivée B₀'.

| Composés | a (Å) | B ₀ (GPa) | B ₀ ' |
|----------------------|-------|----------------------|------------------|
| Cu ₃ AlMn | 4.57 | 49.92 | 3.71 |
| Cu ₃ AlFe | 4.47 | 58.34 | 4.13 |
| Cu ₃ AlCo | 4.41 | 66.96 | 4.03 |
| Cu ₃ AlCr | 4.58 | 44.58 | 4.42 |

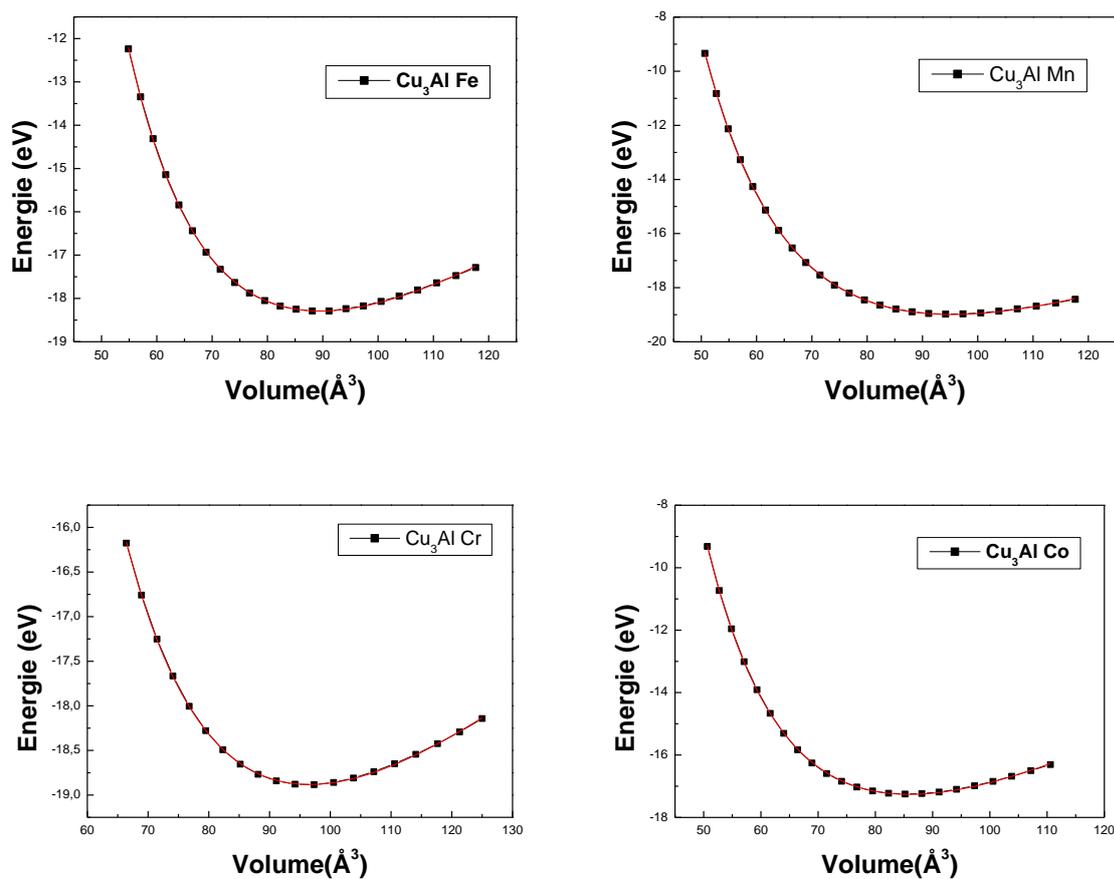


Figure III.20: Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés Cu_3AlMn , Cu_3AlFe , Cu_3AlCo et Cu_3AlCr .

IV.1.1.2. Enthalpie de formation :

Afin de voir l'existence et la stabilité énergétique de ces composés nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations des quatre composés :

$$\Delta H_{for} = E_{tot}^{inser} - E_{tot}^{Cu_3Al} - E_{solid M/atome} \quad (I. 4)$$

$E_{solid A}$ 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,

Tableau .III.15 : Enthalpies de formation des composés Cu_3AlM (M= Mn, Fe, Co et Cr).

| Composés | ΔH_{for} (eV) |
|--------------------------|-----------------------|
| Cu_3AlMn | -2.900 |
| Cu_3AlFe | 5.111 |
| Cu_3AlCo | 5.252 |
| Cu_3AlCr | 6.273 |

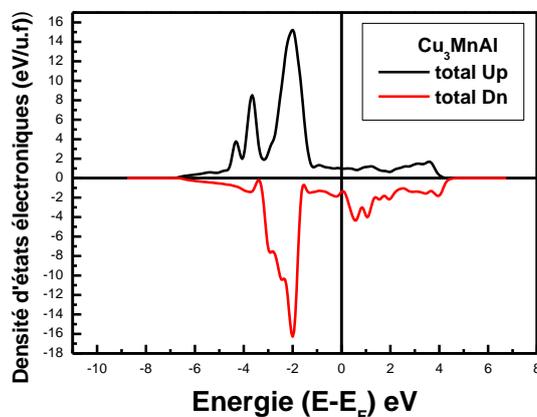
A partir de du tableau ci-dessus, on remarque bien que les enthalpies de formation du Cu_3AlFe , Cu_3AlCo et Cu_3AlCr affichent des valeurs positives, impliquant la non stabilité énergétique de ces derniers. Par ailleurs, et en ce qui concerne l'enthalpie de formation du Cu_3AlMn , prend une valeur négative de -2.90 eV, donc la stabilité énergétique est bien présente, et pour le reste du travail on continuera seulement avec l'alliage avec du Mn en insertion.

IV.1.2. Etude des propriétés électroniques et magnétiques :

Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans le composé Cu_3Al après l'insertion d'un atome d'élément magnétiques en l'occurrence le manganèse « Mn ».

- *Densité d'états électroniques :*

Les DOS totales du composé Cu_3AlMn est présenté dans la figure 21. Le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

**Figure III.21 :** La densité d'états électroniques calculée pour le composé Cu_3AlMn .

- *Densités de charges électroniques :*

Afin de visualiser la nature des liaisons chimiques dans ces composés, nous nous sommes intéressés au calcul de la densité des charges électroniques. La figure 22 présente la densité de charges électroniques calculées pour le composé Cu_3AlMn

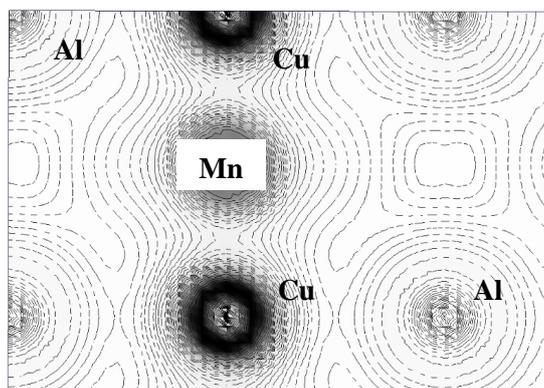


Figure III.22 : La distribution de charges électroniques calculée pour le Cu_3AlMn

A partir de la figure 22, on remarque que l'addition d'un élément magnétique dans une position centrale fait que la liaison créée entre Mn-Cu est de type covalente polaire. De plus la liaison covalente entre Cu-Al s'est renforcé et donc le composé a gagné en dureté et rigidité et a perdu en métallicité.

Le partage de charge est bien visible, générant ainsi un dipôle induit, où le caractère covalent ionique est de plus en plus important.

- *Propriétés magnétiques :*

L'insertion d'un atome de Manganèse au centre du composé Cu_3Al et qui occupe la position $(1/2, 1/2, 1/2)$ a fait apparaître un moment magnétique de **4.3725 $\mu_B/\text{u.f}$** rendent ainsi le composé AMF magnétique et qui peut être un bon candidat pour une éventuelle utilisation dans le secteur de l'électronique et de l'enregistrement de l'information.

IV.1.3. Etude des propriétés élastiques :

Afin d'évaluer l'influence de l'insertion des atomes de Mn (éléments magnétique) sur le comportement mécanique de l'alliage, on a calculé les constantes élastiques et sont regroupées dans le tableau 16.

Le tableau .III.16 : regroupe les constants élastiques calculés pour l'alliage Cu_3AlMn .

| Composés | C_{11} (GPa) | C_{12} (GPa) | C_{44} (GPa) |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Cu_3AlMn | 99.25 | 23.75 | 39.57 |

Une fois que les critères de stabilité mécaniques ont été vérifiés pour cet alliage, nous avons calculé les propriétés mécaniques et on a regroupé les résultats obtenus dans le tableau 17.

Tableau .III.17 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et le rapport B/G.

| Composés | B | G | E | ν | B/G |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Cu_3AlMn | 49.92 | 39.44 | 93.66 | 0.19 | 1.26 |

Le tableau 17, reflètent l'interprétation citée dans la partie des propriétés électroniques, où on remarque que l'insertion des éléments magnétiques a beaucoup amélioré la rigidité de ce composé, le rendant super-élastiques et fragiles et ce dû à la polarité de la liaison entre Cu-Mn où le facteur B/G nous renseignant sur la ductilité du composé est très réduit pour le cas du Mn.

Par ailleurs, on remarque que pour les autres éléments, le module de Young est passé du simple au double offrant une rigidité intrinsèque très importante, accompagné d'une ductilité réduite le rendant fragile.

Après toute cette étude, et en comparant le comportement dans les deux configurations à savoir substitutionnelle et insertionnelle, on constate que l'alliage à mémoire de forme Cu_3Al pure présente de bonnes propriétés magnétiques accompagnées par un très bon comportement mécanique et ce en gardant une ductilité appréciable et en améliorant sa rigidité (élasticité élevée), faisant de lui un excellent candidat pour les éventuelles applications en industrie électronique. Contrairement à l'insertion pour la présence d'un atome de Mn a généré un ferromagnétisme très prononcé par un moment magnétique élevé et une bonne polarisation de spin au niveau de Fermi, seulement, l'effet sur les propriétés mécaniques a été en contre sens, où l'alliage Cu_3AlMn est devenu d'une fragilité insoutenable, faisant de lui un mauvais candidat pour de telles applications.

Références :

- [1]- G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [2]- G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [3]- F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [4]- W. Yu, N. Wang, X. Xiao, B. Tang, L. Peng, W. Ding, Solid State Sci. 11 (2009) 1400.
- [5]- F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [6]- W. Yu, N. Wang, X. Xiao, B. Tang, L. Peng, W. Ding, Solid State Sci. 11 (2009) 1400.
- [7]- Generalic, Eni. "Aluminium." EniG. Tableau périodique des éléments. KTF-Split, 2 June 2019. Web. 11 June 2019. <<https://www.periodni.com/fr/al.html>>
- [8] AZO MATERIALS.Owned and operated by AZoNetwork, 2000-2019.
- [9]- R.H.Taylor,F.Rose,C.Toher,O.Levy,.M.Buongiorno Nardelli,and S.Curtarolo,A RESTful API for exchanging Materials Data in the AFLOWLIB.org comp.Mat.Sci.(2014).
- [10]- J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [11]- S. Bhagavantam, Crystal symmetry and physical properties (Academic Press), London, New York (1996).
- [12]- M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [13]- Y. Le page and P. Saxe, Phys. Rev. B 63 (2001) 174103.
- [14]- Y. Le page and P. Saxe, Phys. Rev. B 65 (2002) 104104.
- [15]- M. J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493.
- [16]- M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. Phys. Rev. B 41 (1990) 10311.
- [17]- F. Jona and P. M. Marcus, Phys. Rev. B 63 (2001) 094113.
- [18]- L. Fast and J. M. Wills, Phys. Rev. B 51 (1995) 17431.
- [19]- M. Catti, Acta Crystallogr. A 41 (1985) 494.
- [20]- M. Catti, Acta Crystallogr. A 45 (1989) 20.
- [21]- M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford (1956).
- [22]- W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [23]- Reuss.

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, magnétiques et mécaniques des alliages à mémoire de forme de type Cu-Al et apprécier l'effet de la substitution et insertion par des éléments magnétiques M : Mn, Fe, Cr et Co, sur ce composé. Nous avons commencé par étudier la stabilité structurale des deux composés CuAl et Cu₂Al et ce afin de se familiariser avec le calcul de premier principe. Par la suite on a entamé la description structurale du Cu₃Al, cristallisant dans la structure cubique à haute température (austénite) et orthorhombique à basse température (martensitic). La deuxième majeure partie du travail a été réservée à l'évaluation des propriétés électroniques, magnétique et mécaniques du Cu₃Al-AMF pour le composé pur et aussi en insérant des défauts volumiques de type substitutionnelle et d'insertion. Et à partir de l'analyse des propriétés électronique, magnétique et mécaniques, on a constaté que le

Cu₃Al présente une rigidité intrinsèque réduite accompagnée d'une ductilité très élevée et ce est la conséquence du fort caractère métallique du composé résultant du type de liaisons existantes entre Cu-Cu et Al-Al, hors que la liaison Cu-Al est faiblement covalente tout en signalant que ce dernier est un composé non magnétique. Suite aux résultats obtenus et afin de répondre à la problématique, on s'est proposé d'ajouter des atomes dans les positions de haute symétrie en substitution et en insertion. En commençant par substituer les éléments magnétiques à la place des atomes de cuivre on a en premier abord que l'ensemble des quatre alliages présente une stabilité énergétique, de plus on a remarqué aussi que principalement le Mn et Fe ont apporté un caractère ferromagnétique au Cu₃Al accompagné par de bonnes propriétés mécaniques, rigidité très crédible et ductilité appréciable. Tandis que dans le cas de l'insertion on a choisi les sites à haute symétrie pour insérer les atomes d'éléments magnétiques et ce dans les sites (0.25 ; 0.25 ; 0.25) et (0.5 ; 0.5 ; 0.5). A partir de là on a remarqué qu'en insérant dans la position (0.25 ; 0.25 ; 0.25) le composé s'est déformé et est passé à la structure triclinique. Hors qu'en investiguant la position (0.5 ; 0.5 ; 0.5) la structure cubique (haute température) est maintenue avec une stabilité énergétique que pour le

Cu₃AlMn. Dans cette optique et après avoir évalué les différentes propriétés on a constaté que malgré l'apparition d'un moment magnétique important, la structure mécanique a perdu de sa ductilité et est devenue fragile.

On en conclut alors que les meilleures propriétés physiques sont obtenues pour une substitution par du Mn ou Fe, et peuvent être de bons candidats pour une telle application.

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 orthorhombique et ce, en renforçant la structure de base par des pourcentages de quelques métaux de transition.

Afin d'absorber les distorsions du réseau, on peut utiliser la technique de la super cellule ceci pour éliminer les contraintes mécaniques influençant sur la stabilité énergétique de ces alliages principalement.

Abstract:

The shape memory alloy compounds are divided into two families. The family of Ni-Ti mainly crystallizes in cubic open lattice B2 (high temperature structure) and L1₀ tetragonal low temperature structure. And the family of Cu-Al which we have focused our work on, mainly crystallizing in the more compact cubic L1₂ or DO₃ high temperature structures and orthorhombic 2H low temperature structures.

So far, shape memory alloys have been used in the medical, automotive and marine industries. The research community in materials physics and experimental work has shown that these SMAs can be used in the electronics sector by replacing magnetic recording semiconductor components that deform with temperature (breakdown phenomenon).

Since the Cu-Al family has no magnetic appearance, it has been proposed in this work to inject magnetic elements and using the first principle calculations based on the theory of DFT, to evaluate the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of Cu₃AlM-insertion and Cu_{3-x}M_xAl-substitution where (M: Mn, Fe, Cr and Co).

Key words: SMA shape memory alloys, austenite phases, martensitic phase, ab initio study, electronic and magnetic structures, elastic properties.

Résumé :

Les composés alliages à mémoire de forme se divisent en deux familles. La famille des Ni-Ti cristallisant principalement dans les structures hautes températures ouvertes cubiques de réseau B2 et des structures basses températures tétragonale L1₀. Et la famille des Cu-Al dont nous avons axé notre travail, cristallisant principalement dans les structures hautes températures plus compactes cubiques de réseau L1₂ ou DO₃ et des structures basses températures 2H orthorhombiques.

Jusqu'à maintenant les alliages à mémoire de forme ont été utilisés dans le secteur médical, automobile et industrie marine. La communauté des chercheurs en physique des matériaux et grâce à des travaux expérimentaux a montré que ces AMF peuvent être utilisés dans le secteur électronique en remplaçant les composants semi-conducteurs à enregistrement magnétique qui se déformaient avec la température (phénomène de claquage).

Comme la famille des Cu-Al ne présente aucun aspect magnétique, on s'est proposé dans ce travail d'injecter des éléments magnétiques et à l'aide des calculs du premier principe basé sur la théorie de la DFT, d'évaluer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Cu₃AlM-insertion et Cu_{3-x}M_xAl-substitution où (M : Mn, Fe, Cr et Co).

Mots clés : Alliages à mémoire de forme AMF, phases austénite, phase martensite, étude ab-initio, structures électroniques et magnétiques, propriétés élastiques.

ملخص:

تنقسم السبائك ذات الذاكرة المورفولوجية إلى عائلتين. عائلة Ni-Ti التي تتبلور بشكل أساسي في الهياكل الشبكية B2 (المكعبات المفتوحة) ذات درجة الحرارة العالية والهياكل ذات درجات الحرارة المنخفضة الرباعية L1₀ وعائلة Cu-Al التي ركزنا عليها دراستنا، تتبلور بشكل أساسي في الهياكل L1₂ أو DO₃ المكعبة الأكثر ارتفاعاً وهياكل درجة الحرارة المنخفضة 2H. حتى الآن، تم استخدام AMF في الصناعات الطبية والسيارات والهندسة البحرية. أظهر مجتمع البحث في فيزياء المواد والعمل التجريبي أنه يمكن استخدام هذه المواد متعددة الوظائف في قطاع الإلكترونيات عن طريق استبدال مكونات أشباه النواقل للتسجيل المغناطيسي التي تتشوه مع ارتفاع درجة الحرارة (ظاهرة الانهيار).

نظراً لأن عائلة Cu-Al ليس لها مظهر مغناطيسي، فقد اقترح في هذا العمل حقن العناصر المغناطيسية واستخدام الحسابات المبدئية الأولى المستندة إلى نظرية DFT، لتقييم خصائص المركبات الإلكترونية، المغناطيسية والميكانيكية Cu₃AlM-insertion و Cu_{3-x}M_xAl - Substitution (M : Mn, Fe, Cr et Co).

الكلمات المفتاحية: سبائك الذاكرة المورفولوجية AMF، هيكل الأوستينيت، هيكل مارتنسيت، دراسة بالمحاكاة DFT، بنى إلكترونية ومغناطيسية، خواص ميكانيكية.

