

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université de Tlemcen-Faculté des Sciences
Département de Physique



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

MEMOIRE DE MASTER
EN
PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Présenté par :

M^{elle} Boufeldja Hadjer

THEME

**Etude ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et mécaniques des alliages
d'aluminium utilisés en aéronautique**

Soutenu le 23/06/2019, devant le jury composé de :

Présidente	Mlle. Hayat Si-ABDELKADER	Maître de conférences « A »	C. U. Maghnia Tlemcen
Encadreur	Mlle. Souheyr MEZIANE	Maître de conférences « B »	ESSA-CPST Tlemcen
Examineur	Mr. Benali RERBAL	Maître de conférences « B »	Université de Tlemcen

Année universitaire 2018-2019

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes très chers parents qui m'ont soutenue tout au long de ma vie,

A mes sœurs

A tout ma famille.

Hadjer. B

Remerciements

Cette étude a été réalisée au laboratoire d'étude et prédiction des matériaux -LEPM- sous la direction du Dr. Méziane Souheyr, enseignante – chercheuse à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées -ESSA- Tlemcen. Je la remercie pour son aide, ses précieux conseils et pour sa disponibilité.

Je tiens à remercier le Dr. Si.Abdelkader Hayet, maître de conférences au centre universitaire de Maghnia, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je voudrais adresser également, mes remerciements au Dr. Rerbal Benali, enseignant - chercheur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen., pour avoir accepté d'examiner mon mémoire de master.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire –LEPM-, en particulier Benabadji Mostafa Karim et Benaisa Mohammed pour leur aide continue tout au long du travail, je les félicite de leur esprit d'équipe et je leur souhaite une bonne continuation.

Pour n'oublier aucune personne, je formule mes sincères remerciements à tous les gens qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur les intermétalliques à base d'aluminium

Généralités sur les intermétalliques à base d'aluminium

1. Introduction	4
2. Les composés intermétalliques à base d'aluminium – Etat de l'art.....	5
3. Les alliages intermétalliques à base d'aluminium	6
4. Les propriétés physico-chimiques de l'aluminium et des métaux de transition.....	8
4. 1. Propriétés physiques de l'aluminium.....	8
4. 2. Propriétés structurales de l'aluminium.....	8
4. 3. Propriétés électroniques de l'aluminium.....	9
4. 4. Propriétés mécaniques de l'aluminium et ses alliages.....	9
4. 5. Caractéristiques d'un métal de transition.....	10
4. 6. Les domaines d'applications des intermétalliques à base d'aluminium.....	11
5. Caractéristiques cristallographiques des intermétalliques de métaux de transition TM-Al (TM = Co, Ni, Fe, Ti).....	11
5. 1. Structure du TiAl (L10)	12
5. 2. Structure du FeAl (B2)	12
5. 3. Structure du CoAl (B2)	13
5. 4. Structure du NiAl (B2)	14
6. Les constantes d'élasticité	15
6. 1. Le module d'élasticité.....	15
6. 2. La déformation	16
6. 3. La loi de Hook	16
6. 4. La mesure du module de Young.....	17
7. Les liaisons interatomiques.....	18
7. 1. Les liaisons fortes.....	18
8. Références.....	19

Chapitre II : Cadre théorique des calculs ab-initio

Cadre théorique des calculs ab-initio

1. Introduction	21
-----------------------	----

2. Equation de Schrödinger des états stationnaires.....	22
2. 1. Approximation de Born-Oppenheimer	23
3. La théorie de la fonctionnelle de la densité	23
3. 1. Notions fondamentales.....	24
3. 2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	24
3. 3. Méthode de Kohn et Sham.....	25
3. 4. Analyse du potentiel d'échange-corrélation	27
3. 5. Approximation physique pour le calcul de	27
3. 6. Application de la DFT au cas des solides cristallins.....	29
4. Les méthodes utilisées	32
4. 1. Approximation des pseudo-potentiels	32
4. 1. 1. Pseudo-potential à normes conservées.....	32
4. 1. 2. Pseudo-potential ultra-soft : (US – PP).....	34
5. Le code VASP	36
6. Références.....	37

Chapitre III : Résultats et interprétations

Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des composés intermétalliques
TiAl, FeAl, CoAl et NiAl

1. Introduction	39
2. Détails de calculs	39
3. Etude des propriétés structurales et mécaniques des composés intermé- -talliques TiAl, FeAl, CoAl et NiAl.....	40
3. 1. Optimisation de la géométrie.....	40
3. 1. 1. Définition des positions atomiques.....	40
3. 1. 2. Tests de convergence des énergies totales	41
3. 1. 3. Tests d'optimisation des paramètres de maille	42
3. 2. Calcul des enthalpies de formation	45
4. Etude des propriétés électroniques des aluminures de métaux de transition TM-Al.....	46
4. 1. Calcul des densités d'états électroniques (DOS)	46
4. 2. Calcul des densités de charges électroniques.....	48
5. Les propriétés élastiques des aluminures de métaux de transition « TM-Al ».....	49
6. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des structures	

en couches des intermétalliques à base d'aluminium « TM-Al ».....	53
6. 1. Détails des calculs.....	53
6. 1. 1. Optimisation de la géométrie.....	53
6. 1. 2. Relaxation des positions ioniques.....	55
6. 1. 3. Relaxation du volume	56
6. 1. 4. Pression externe.....	56
6. 2. Etude des propriétés structurales et mécaniques des multicouches TM-Al.....	53
6. 2. 1. Optimisation de la géométrie.....	56
6. 2. 2. Test de convergence des points k.....	56
6. 2. 3. Test d'optimisation des paramètres de maille.....	57
6. 2. 4. Influence du nombre de couches sur les propriétés mécaniques des TM-Al...59	
6. 2. 5. Calcul des enthalpies de formation des matériaux en couches FeAl/TM-Al...61	
7. Etude des propriétés structurales et mécaniques des alliages ternaires de substitution $Ti_xFe_{1-x}Al$ et $FexTi_{1-x}Al$	62
7. 1. Etude des propriétés structurales et mécaniques des alliages $Ti_xFe_{1-x}Al$	63
7. 1. 1. Optimisation de la géométrie	63
7. 2. Etude des propriétés structurales et mécaniques des $Ti_xFe_{1-x}Al$	64
7. 2. 1. Optimisation de la géométrie	64
7. 3. Etude des propriétés structurales et mécaniques des $FexTi_{1-x}Al$	64
7. 3. 1. Optimisation de la géométrie.....	64
7. 3. 2. Calcul des enthalpies de formation des alliages $Ti_xFe_{1-x}Al$ et $FexTi_{1-x}Al$.66	
8. Conclusion	66
9. Références	67

Introduction générale :

Aujourd'hui, il n'est pas exagéré de dire qu'une part très importante du développement technologique repose directement sur les progrès de la science des matériaux, née de disciplines de base comme la physique et la chimie. Trois cas parmi les plus spectaculaires serviront d'exemples : les calculateurs de poche et les ordinateurs de grande puissance doivent leur existence aux méthodes de purification et de dopage des matériaux semi-conducteurs ; la production et le transport d'énergie électrique seraient inconcevables à l'échelle que nous connaissons aujourd'hui, sans les matériaux magnétiques utilisés pour la construction des grands alternateurs et de transformateurs ; enfin, l'essor du transport aérien résulte directement du développement de la métallurgie des alliages légers à haute résistance [1].

Un intérêt particulier est porté sur les matériaux intermétalliques de type TM-Al (Transition Metal-Aluminides).

En tant que classe de matériaux, les intermétalliques présentent certaines propriétés spécifiques (i.e. les caractéristiques mécaniques rapportées à leur densité) très intéressantes, notamment pour remplacer les superalliages utilisés en aéronautique dans des applications à hautes températures. Si l'utilité de ces mélanges de deux métaux en une seule phase ordonnée n'est plus à démontrer, leur fabrication et leur maîtrise sont restées purement empiriques jusqu'à la révolution industrielle : l'expérience du métallurgiste devant satisfaire à faire aboutir le mélange, en proportions aléatoires des métaux envisagés. Ainsi, les composés ordonnés n'étaient pas différenciés des solutions solides non ordonnées obtenues par la même voie. Les nouveaux domaines d'applications comme l'aéronautique, sollicités d'alliages à fort potentiel, ont ouvert le chemin à une profusion de travaux de recherche sur cette classe de matériaux, dans l'entre-deux-guerres puis à partir des années 50.

Si jusque là les études portaient essentiellement, sur des composés intermétalliques binaires, l'addition d'un troisième élément de transition commença d'être envisagée dans les années 90 [2, 3]. L'idée émerge alors [4, 5] d'essayer d'améliorer les caractéristiques des alliages FeAl (resp. NiAl) par l'ajout du nickel (resp. de fer) en les hybridant à celles de l'alliage NiAl (resp. FeAl), le but est alors d'obtenir un matériau :

- plus résistant à haute température, en particulier avec des propriétés mécaniques plus stables en fonction de la température.
- moins sensible au durcissement lacunaire, source de coûts importants en traitements thermiques d'élimination des lacunes.

Il existe donc une diversité colossale de composés intermétalliques, tant par leur nombre que par leur variété (type de phases, cristallographie...). Leur champ d'applications est par conséquent très vaste.

Ainsi, les composés intermétalliques ont principalement été utilisés sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) afin de modifier de façon notable les propriétés de cette matrice.

Les nouveaux matériaux qui peuvent répondre à ces exigences sont des céramiques et des alliages intermétalliques. Les céramiques ont de meilleures résistances à haute température, en raison de leur forte liaison covalente, de la difficulté du glissement de dislocations, et de leur densité généralement basse. Bien que certains progrès aient été déjà faits pour améliorer leur ductilité, leur fragilité intrinsèque limite leur utilisation. Il est donc impossible de les utiliser dans l'avion et l'engin spatial comme matériaux de structure mécanique à haute température.

Dans ce mémoire, nous focalisons notre étude sur les matériaux constitués d'un métal de transition (le fer Fe, le titane Ti, le cobalt Co et le nickel Ni) et de l'aluminium. Tout d'abord, nous avons optimisé les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des intermétalliques TM-Al binaires purs, c'est-à-dire les TiAl, FeAl, CoAl et NiAl. Ensuite, nous avons superposé plusieurs couches de composés TM-Al binaires. Enfin, nous avons abordé l'étude des propriétés microstructurales des alliages ternaires d'aluminium $TM_xTM_{1-x}Al$, formés par un composé TM-Al et un métal de transition ajouté en substitution. L'objectif principal était d'améliorer les propriétés mécaniques des TM-Al, en l'occurrence la ductilité à température ambiante. de tester chacune de ces configurations et choisir la meilleure proportion qui nous fournira les propriétés mécaniques optimales, en particulier la plus grande ductilité.

Dans ce contexte, nous avons effectué des calculs ab-initio moyennant des pseudo-potentiels de type Vanderbilt (PP-US : Pseudo-Potential Ultra-Soft), implémentées dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

Notre mémoire est organisée comme suit : Le premier chapitre définit des généralités sur les intermétalliques et leurs applications ; le deuxième chapitre décrit les méthodes et les approximations des calculs ab-initio ; le dernier chapitre étale les résultats de nos calculs et leur interprétation. Nous avons fini notre étude par une conclusion générale et des perspectives.

Références :

- [1] Philippe Robert, 'Matériaux de L'électrotechnique', Vol II, Traité d'Electricité de l'école polytechnique fédérale de Lausanne publié sous la direction de Jacques Neiryneck, Editions Georgi.
- [2] Kong C.H. et Munroe P.R., The effect of cooling rate and heat treatment on hardness across the FeAl- NiAl pseudo-binary. Scripta Metall. Mater., 28 (10): p. 1241-1244. (1993).
- [3] Kong C.H. et Munroe P.R., The effect of ternary additions on the vacancy hardening of FeAl. Scripta Metall. Mater., 30 (8): p. 1079-1083. (1994).
- [4] Munroe P.R., The effect of nickel on vacancy hardening in iron-rich FeAl. Intermetallics, 4: p. 5-11. (1996).
- [5] Schneibel J.H., Munroe P.R. et Pike L.M. Strength, thermal defects and solid solution hardening in nickel-containing B2 iron aluminides in "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VII", Boston. M.R.S. 460. p. 379-384. (1996).

I. Généralités sur les intermétalliques à base d'aluminium :

I. 1. Introduction :

L'objectif principal de cette étude consiste à améliorer la ductilité intrinsèque à température ambiante. De ce fait, des modèles prédictifs impliquant plusieurs configurations structurales d'alliages d'aluminium de métaux de transition sont développés. La problématique concerne les résultats et la reproductibilité limitée sur les propriétés mécaniques d'alliages d'aluminium et de métaux de transition. Le but à l'échelle industriel étant la compréhension de la phénoménologie d'élaboration et sa répercussion sur le procédé, afin d'aboutir à une liaison métallurgique saine, durable et résistante.

L'aluminium a des propriétés assez réduites dans le domaine de l'aéronautique. Son principal défaut mécanique est sa résistance à température ambiante, c'est pourquoi on l'utilise sous forme d'alliages.

Le développement d'un matériau structural possédant une résistance spécifique élevée présente un intérêt considérable dans les transports, en l'occurrence dans le domaine de l'aéronautique. Un intérêt particulier est porté sur les intermétalliques d'aluminures de métaux de transition « TM-Al » : TiAl, FeAl, CoAl et NiAl. Ces composés possèdent des propriétés physiques et mécaniques intéressantes, tels qu'un point de fusion élevé, une faible densité, une bonne conductivité thermique et des résistances remarquables à l'oxydation et à la corrosion.

Le FeAl, CoAl et NiAl cristallisent dans la structure cubique centrée « B2 » (CsCl) ; quant au TiAl, sa structure est tétragonale de type L1₀. Leurs propriétés mécaniques résultent des transformations de phases à l'état solide.

Les métaux de transitions et les alliages métalliques présentent un intérêt technologique incontestable. La majeure partie du marché des métaux concerne la construction ou le transport. Bien que moins durs que la plupart des céramiques, ils présentent une propriété essentielle dans ces deux secteurs, à savoir la ductilité. Leur rigidité restreinte est palliée par l'addition de différents éléments avec des concentrations. Une solution intermédiaire serait d'utiliser des intermétalliques [1].

Les composés intermétalliques constituent une large catégorie de matériaux. Ils sont formés de deux ou plusieurs éléments métalliques de type métal-métal ou métal-semi métal. Ces éléments sont répartis en proportions précises, formant une solution solide ordonnée continue pour un ordre atomique à longue distance à certains domaines de concentration [2].

Les familles des composés AB, A_3B , AB_3 sont des intermétalliques à nouvelles phases. Le nom de la phase intermédiaire est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales [3].

En les comparant avec les métaux, les composés intermétalliques présentent des propriétés mécaniques et thermiques excellentes, une résistance mécanique élevée à haute température de fusion, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion [4].

2. Les composés intermétalliques à base d'aluminium – Etat de l'art :

Avant les années 70, très peu de progrès ont été réalisés pour étudier et développer les composés Intermétalliques, en raison de leur fragilité intrinsèque à la Température ambiante. Cela limitait leurs utilisations industrielles. A la fin des années 70, des progrès remarquables sur certains composés intermétalliques ont déclenché à nouveau l'intérêt du monde entier pour cette classe de matériaux [5].

En 1976, des chercheurs américains ont prouvé que l'addition d'éléments chimiques associée à une technique de métallurgie des poudres appropriée, pouvait optimiser la ductilité et la résistance d'alliage à base de TiAl et de $TiAl_3$ [6].

Ensuite, ils ont trouvé qu'à la température ambiante, après avoir substitué partiellement au fer du cobalt ou du nickel, le composé Co_3Al pouvait subir une transition de phase, ce qui présente une certaine ductilité [7].

En 1979, les chercheurs américains et japonais ont indiqué presque en même temps que, par l'addition de l'élément bore, la ductilité du composé Ni_3Al pouvait être significativement améliorée [8].

Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A_3B et AB dans les trois Systèmes tels que NiAl, FeAl, et TiAl. Les composés intermétalliques tels que les Ni_3Al , NiAl, TiAl, et Ti_3Al présentent de bonnes tenues en température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température. Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , TiAl et Ti_3Al sont en train d'être testés en dimensions réelles. En particulier, les composants en alliages de Ti_3Al qui sont déjà utilisés en pratique. Les composés à base de FeAl sont également prometteurs dans le domaine industriel

car ils sont peu coûteux, leurs ressources mondiales sont abondantes et leurs résistances à l'oxydation sont élevées. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier [9].

Ces dernières années, de nouveaux systèmes de composés intermétalliques ayant des structures beaucoup plus complexes et des points de fusion beaucoup plus élevés tels que les NbAl, BeNb et MoSi, deviennent une nouvelle orientation d'étude et une nouvelle tendance de développement comme de nouveaux systèmes de matériaux de structure en température [10]. La structure des intermétalliques est généralement ordonnée parce que chaque élément occupe des sites particuliers ou possède au moins une préférence pour des sites particuliers. Il y a alternance périodique d'atomes. Les différentes propriétés des intermétalliques (chimiques, physiques, mécaniques, cristallographiques, etc.) sont en discontinuité avec celles des éléments qui les constituent. C'est cette discontinuité des propriétés dues à la composition qui marque la différence entre les alliages et les composés intermétalliques [11].

I 3. Les alliages intermétalliques à base d'aluminium :

Un alliage forme un intermétallique à certaines compositions et conditions de pression. Il s'agit d'une alternance d'atomes qui forment une structure périodique. Les intermétalliques se forment lorsque les atomes de l'alliage ont une différence d'électronégativité élevée. Leurs densité électronique devient alors hétérogène et la liaison entre les atomes n'est plus strictement métallique mais devient partiellement covalente ou ionique [12]. Cette propriété leur confère une bonne ductilité et une bonne résistance à haute température, ils attirent donc beaucoup d'attention pour ces applications. Cependant, leur emploi reste limité à cause de leur ductilité insuffisante à température ambiante et leur mauvaise résistance au fluage à haute température [13].

La structure cristallographique et les propriétés d'un alliage intermétallique sont complètement différentes de leurs métaux de base [14]. En effet, après la formation d'un alliage intermétallique, des défauts microstructuraux sont créés, comme les dislocations. Ces défauts sont liés à un désordre structural qui se manifeste généralement par une diminution de la résistance et une réduction de la ductilité et la ténacité [15].

Les alliages d'aluminium possèdent des propriétés mécaniques spécifiques (leur masse volumique est de 2700 kg.m^{-3} , soit près de trois fois moins que l'acier).

Ils résistent assez bien à la corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde en surface, mais leur tenue mécanique au-delà de 150°C pose problème ainsi que leur tenue en fatigue et en corrosion sous contrainte. Ils sont de plus difficiles à souder et relativement chers.

Compte tenu de ces avantages, les alliages d'aluminium sont principalement utilisés en aéronautique, dans l'industrie alimentaire et dans les structures utilisées en atmosphère marine [16].

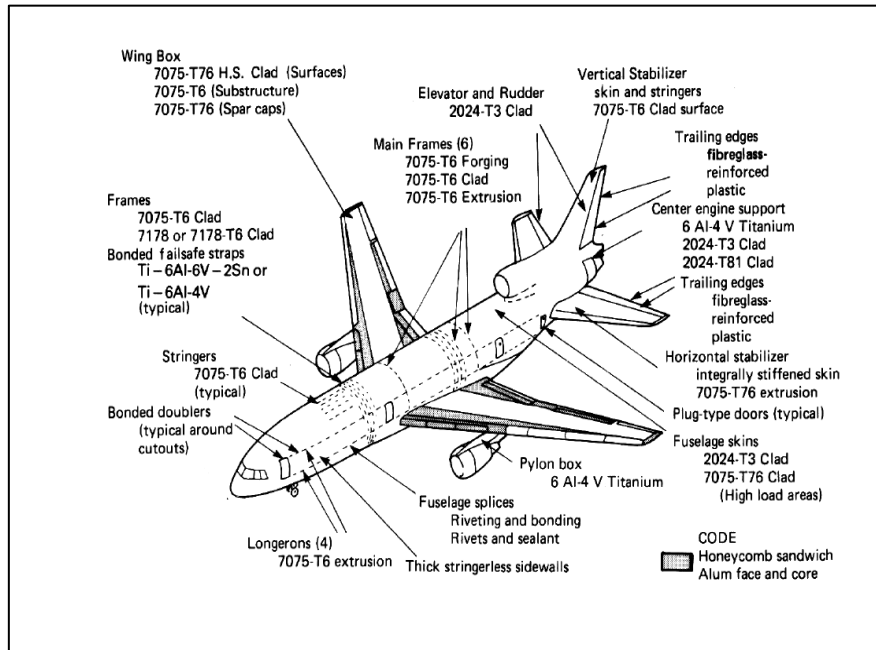


Figure I.1 : Les différents types d'alliage d'aluminium utilisés dans la construction d'un avion civil et leur localisation [17]

Tous les éléments associés à l'aluminium jouent un rôle primordial dans les propriétés mécaniques du fuselage d'un avion. La nature des éléments d'addition et leur teneur influent considérablement sur plusieurs propriétés mécaniques des matériaux. On peut en citer quelques-uns [18] :

- Les caractéristiques mécaniques (charge de rupture et limite élastique).
- L'allongement à la rupture et la dureté.
- La masse volumique
- Les conductivités électriques et thermiques.
- La résistance à la corrosion
- L'aptitude à la déformation
- L'aptitude à l'anodisation.

I. 4. Les propriétés physico-chimiques de l'aluminium et des métaux de transition :

L'aluminium a été découvert pour la première fois durant les années 1800, par le physicien et chimiste britannique Humphry Davy [19,20].

L'aluminium de symbole chimique « Al » est un métal très léger, résistant à l'oxydation grâce à la formation d'une couche d'oxyde qui le protège. Il est tiré de la bauxite où on en extrait l'alumine par électrolyse. C'est un métal abondant qui est très fortement utilisé dans le monde industriel mais aussi ménager comme le papier aluminium, par exemple.

L'aluminium pur se travaille facilement à chaud : il est malléable et ductile, on peut aisément le mettre en forme à l'état solide par déformation plastique (laminage, filage à la presse, étirage,...). Il a une faible dureté et s'usine mal. A des températures supérieures à 600 °C, il devient très fragile et cassant. Il réagit avec l'oxygène de l'air pour former de l'alumine de formule Al_2O_3 . Cette fine couche hermétique le protège de l'oxygène et d'une corrosion plus importante. L'anodisation met à profit cette formation d'oxyde. L'épaisseur d'alumine est augmentée par un procédé électrochimique. Cela permet de le durcir en surface. L'aluminium anodisé peut également être coloré de façon durable lors du procédé.

I. 4. 1. Propriétés physiques de l'aluminium :

- Point de fusion = 658 °C, ce qui le rend apte aux opérations de fonderie.
- Point d'ébullition à la pression atmosphérique = 1800 °C.
- Densité = 2.70.
- Coefficient de dilatation linéaire = 23×10^{-6} .
- Conductance = 37 siemens.
- Chaleur spécifique (de 15 à 100 °C) = 0.217 calorie.
- Conductivité thermique à 0 °C = 92 cal/g par gramme.
- Poids atomique = 27 u.

Lorsqu'il est allié, sa légèreté et sa robustesse est un atout indispensable dans l'industrie aéronautique. Par ailleurs, il possède une excellente résistance au froid : ses propriétés mécaniques s'améliorent jusqu'à la température de -250 °C.

I. 4. 2. Propriétés structurales de l'aluminium :

A température ambiante, l'aluminium a une structure cubique à face centrée. L'atome d'aluminium est supposé sphérique. On donne le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, la masse molaire de l'aluminium $M = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la masse volumique de l'aluminium $\mu = 2,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

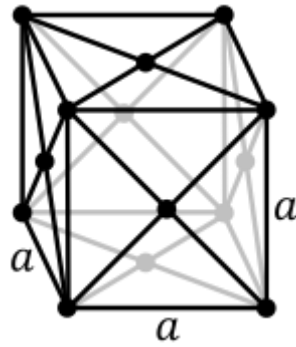


Figure I. 2 : Structure cristallographique de l'aluminium.

Chaque atome situé sur un sommet appartient à huit mailles et contribue pour $1/8^{\text{ème}}$ à la maille.

I. 4. 3. Propriétés électroniques de l'aluminium :

C'est un très bon conducteur après le cuivre, grâce à son électronégativité égale à 1,61. Il possède des liaisons métalliques. Ses électrons de valence sont délocalisés, libres de se déplacer à travers le métal et peuvent monter très facilement d'un niveau d'énergie à un autre dans la même bande d'énergie.

I. 4. 4. Propriétés mécaniques de l'aluminium et ses alliages :

L'aluminium se combine avec d'autres éléments chimiques pour former des alliages. Il présente des caractéristiques telles que la ductilité ou la malléabilité. La ductilité vient du fait que les ions métalliques sont entourés par un nuage d'électrons (la force d'attraction agit dans toutes les directions) et la malléabilité est due à ses liens métalliques qui sont non-directionnels [21]. Les liaisons des composés intermétalliques sont principalement de nature ionique ou covalente (pas de possibilité de déformation plastique, ces composés sont durs mais cassants). En général, ils sont peu souhaités, car ils fragilisent les métaux. Ils sont, en revanche, très bénéfiques lorsqu'ils sont disséminés dans une phase métal pur ou en solution.

Les principaux alliages d'aluminium sont fabriqués depuis 1886 à partir des bauxites et de la cryolithe, ces métaux sont les plus utilisés juste après les fontes et les aciers.

Voici un tableau montrant les principales caractéristiques mécaniques de l'aluminium [22]:

Allongement à la rupture	Module d'élasticité (Young)	Coefficient De Poisson	Capacité Calorique volumique	Limite élastique à la traction Re	Module de torsion	Limite de Résistance à la rupture Rm
%	(GaP)	(sans Dim)	(MJ/m ³ °K)	(MPa)	(GPa)	(MPa)
20 à 30	67.5	0.34	2.39	30	27	60 à 125

Tableau I. 1 : Les principales caractéristiques mécaniques de l'aluminium

L'aluminium pur et les alliages non traités ont des propriétés mécaniques médiocres, ils sont «mous» ($20 \text{ MPa} < R_e < 100 \text{ MPa}$). Après traitement mécanique ou thermique, la résistance mécanique est augmentée ($100 \text{ MPa} < R_e < 500 \text{ MPa}$) mais l'allongement à la rupture diminue fortement ($1 < A\% < 20$).

Le module de Young de l'aluminium égale à 70 GaP) montre qu'il est peu rigide mais cela peut être compensé par des traitements thermiques ou des alliages [23].

I. 4. 5. Caractéristiques d'un métal de transition :

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 constituent les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale *d* des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche *d* partiellement remplie.

The image shows a standard periodic table of elements. It is color-coded by groups: Group 1 (purple), Group 2 (blue), Groups 3-10 (green), Groups 11-12 (yellow), Groups 13-18 (orange), and Groups 19-20 (red). The lanthanide and actinide series are shown at the bottom. The title 'Periodic Table of the Elements' is centered at the top. The elements are arranged in rows and columns, with their atomic numbers and symbols visible.

Figure I. 3 : Tableau périodique de Mendeleïev.

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus dur est le métal.

I. 4. 6. Les domaines d'applications des intermétalliques à base d'aluminium :

Les alliages intermétalliques constituent une classe de matériaux de structure pour des applications très variées [24] : spatiales, automobiles, aéronautiques etc.

Dans le Domaine spatial, la réalisation de projets tels que les avions supersoniques permettrait de développer et d'explorer l'espace en réduisant les coûts d'accès aux orbites basses. Ces avions supersoniques peuvent être conçus pour décoller et atterrir comme les avions conventionnels et seraient réutilisables, ce qui est utile pour réduire leur coût.

Pour augmenter les performances du véhicule, les matériaux doivent être plus légers et résistants en température.

En ce qui concerne les applications dans les moteurs aéronautiques, on cherche à développer des turbines petites et efficaces, ceci implique un rapport poussé/masse plus élevé. Dans les turboréacteurs, les performances des machines dépendent du rapport poussée/masse. Ces pièces sont soumises à des températures élevées. Pour améliorer ces performances, le concept de masse est donc l'un des premiers critères à prendre en compte.

En outre, une grande partie de la charge mécanique est générée par les forces centrifuges dans les pièces tournantes. Ces pièces sont alors le siège de contraintes mécaniques directement corrélées à leur masse et à la vitesse de rotation. A ces contraintes s'ajoutent les contraintes thermiques, car les pièces sont soumises à des températures très élevées [25].

I. 5. Caractéristiques cristallographiques des intermétalliques de métaux de transition TM-Al (TM = Co, Ni, Fe, Ti) :

La structure « B2 » est une structure cubique centrée définie par le groupe Pm-3m (n° 221). La structure « L1₀ » est une structure tétragonale définie par le group (n° 123) P4/mmm. Les paramètres structuraux de cette phase sont détaillés dans le tableau I. 2.

Tableau I. 2 : Paramètres structuraux des TM-Al (FeAl, CoAl, NiAl) [26] et du TiAl [27].

Type de structure :	FeAl	CoAl	NiAl	TiAl
Groupe d'espace:	(n° 221) Pm-3m	Pm-3m	Pm-3m	(n° 123) P4/mmm
Paramètres de maille:	a= 2.870 Å	a= 2.853 Å	a= 2.894 Å	a=b=3.99Å c=4.0698 Å
Positions atomiques : Al (1/2, 1/2, 1/2)				
TM (0, 0,0)				

Les atomes de l'aluminium s'arrangent aux sites tétraédriques, les tétraèdres étant joint entre eux par les arrêts. Les atomes du métal de transition occupent les sites tétraédriques aux sommets.

I. 5. 1. Structure du TiAl (L1₀) :

Le titane a été découvert par le révérend William Gregor en 1791. C'est un métal léger et ses alliages sont aujourd'hui des matériaux d'usage courant dans le domaine de l'aéronautique [28].

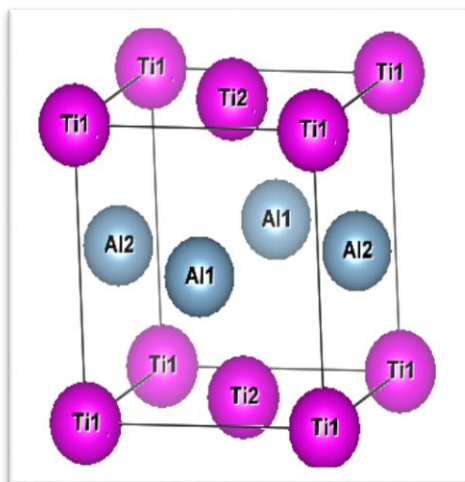


Figure I. 4 : Structure cristallographique du TiAl de type L1₀ (tétragonal).

Les composés intermétalliques TiAl sont utilisés dans les composants des moteurs d'avions et dans les applications aérospatiales, mais la résistance à l'oxydation des composés intermétalliques contenant du Ti est beaucoup plus faible aux températures élevées [29].

I. 5. 2. Structure du FeAl (B2) :

Le fer est connu depuis plusieurs millénaires [30]. Les aluminures de Fer « FeAl » peuvent être utilisés pour des revêtements, à cause de la résistance et la corrosion des matériaux destinés aux applications contenant du soufre et les applications automobiles, afin de remplacer l'acier

inoxydable. Ils offrent également des avantages grâce à leur faible coût, leur très faible densité (5.4 g/cm³), en comparaison avec les aciers inoxydables (10g/cm³).

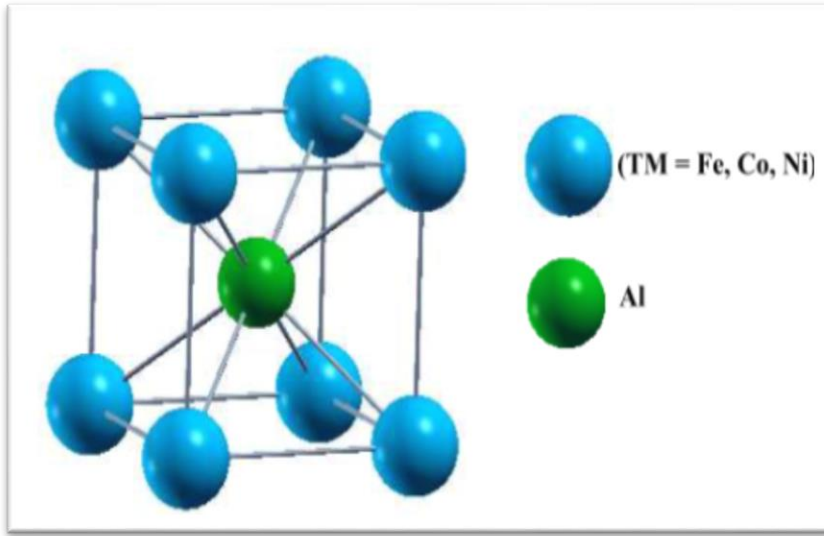


Figure 1. 5 : Structure cristallographique des TM-Al (TM = Fe, Co, Ni) de type B2 (CsCl).

Par conséquent, ils ont longtemps été employés dans des applications de l'industrie pétrochimique, les centrales électriques conventionnelles et les usines de conversion du charbon. Cependant, la faible ductilité à température ambiante et l'insuffisance de la résistance au fluage à haute température expliquent leurs utilisations dans des applications structurales [31].

Le fer est présent dans les alliages d'aluminium 6xxx en tant qu'impureté. Sa limite de solubilité dans une matrice d'aluminium est très faible (0,002 % à 20°C). La quasi-totalité du fer présent lors de l'élaboration du métal liquide se retrouve après solidification sous forme de précipités. Le fer est présent dans les alliages d'aluminium 6xxx en tant qu'impureté. Sa limite de solubilité dans une matrice d'aluminium est très faible (0,002 % à 20°C). La quasi-totalité du fer présent lors de l'élaboration du métal liquide se retrouve après solidification sous forme de précipités grossiers, appelés intermétalliques au fer : FeAl [32,33].

I. 5. 3. Structure du CoAl (B2) :

Le cobalt de couleur bleue a été découvert en 1745. Ses principaux minerais se trouvent sous forme d'arséniures, d'arsénio-sulfures, de sulfures et d'oxydes, d'arséniates. Les teneurs en cobalt sont généralement faibles dans ces gisements spécifiques, mais ils sont parfois enrichis par des processus géochimiques ou concentré par l'érosion naturelle. Le cobalt de structure

électronique $[Ar] 4s^2 3d^7$ est le second élément du huitième groupe du fer. Le corps simple du cobalt a des propriétés physiques assez voisines de celles du fer et du nickel. D'un point de vue chimique, il est moins réactif que le fer.

Le diagramme de phases de l'aluminure de cobalt $CoAl$ (figure I. 6) contient plusieurs intermétalliques avec une complexité structurale croissante [34, 35].

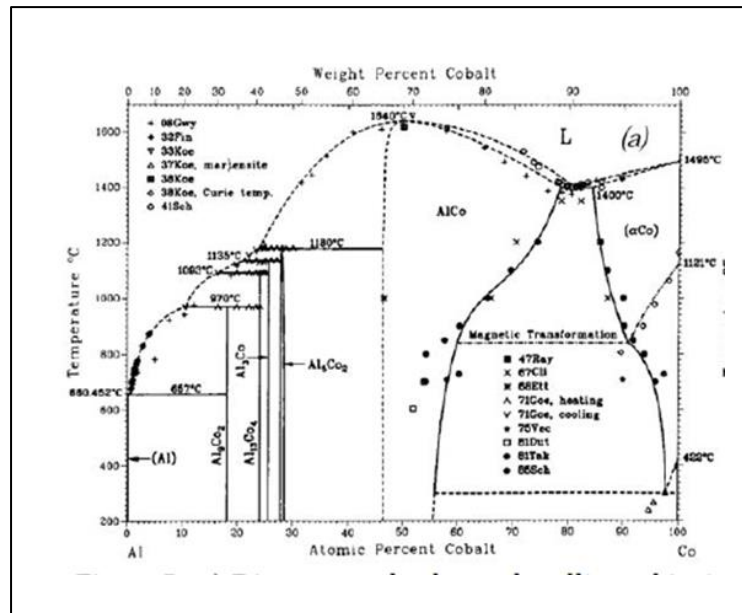


Figure I. 6 : Diagramme de phases binaire du $CoAl$, donné en pourcentage atomique de cobalt [36].

La figure I. 6 illustre le diagramme de phases des alliages binaires à base d'aluminium et de cobalt. On distingue sur ce diagramme les phases $B2-CoAl$, Co_2Al_5 , Co_2Al_9 ainsi que la phase de l'alliage binaire $O-Al_{13}Co_4$. La phase $B2-CoAl$ est considérée comme un alliage « simple » qui cristallise dans le système cubique (structure $CsCl$, contient 2 atomes par maille élémentaire) [37]. Les systèmes Co_2Al_9 (monoclinique contiennent 22 atomes par maille élémentaire) [38]. Le Co_2Al_5 (hexagonale, contient 28 atomes par maille élémentaire) [39]. Les $O-Co_4Al_{13}$ (orthorhombique, contiennent 102 atomes par maille élémentaire) [40] et présentent des empilements de clusters, ce qui est typique aux alliages métalliques complexes. Ces alliages comportent également un grand nombre d'atomes par maille élémentaire, en comparaison avec la phase $B2-CoAl$.

I. 5. 4. Structure du $NiAl$ ($B2$) :

Les composés intermétalliques binaires de type $B2$ du $NiAl$ présentent des propriétés physiques et mécaniques intéressantes en raison de leurs excellentes résistances à l'oxydation, une rigidité et un point de fusion élevée, une résistance à la corrosion associée à une bonne tenue mécanique

en température ainsi qu'une faible densité. Ils sont nécessaires pour des applications à haute température. Mais dans leur quasi-totalité souffrent de leurs faibles ductilités et ténacités (une fragilité élevée) à température ambiante qui limite vigoureusement leurs utilisations [29].

I. 6. Les constantes d'élasticité [41] :

I. 6. 1. Le module d'élasticité :

Le module d'élasticité des matériaux mesure la résistance d'un matériau à la déformation élastique (analogue à celle d'un ressort). Les matériaux qui possèdent une valeur du module d'élasticité basse sont flexibles et s'allongent beaucoup lorsqu'on tire dessus (s'enfoncent beaucoup lorsqu'on les comprime). Pour les matériaux de module élevé, c'est le contraire : ils s'allongent lorsqu'on tire dessus (et s'enfoncent très peu lorsqu'on les comprime). Comme le montre la figure I. 6, il est très facile d'étirer un ruban de caoutchouc (il ne servirait à rien dans le cas contraire) mais il n'est pas possible à mains nues d'étirer un ruban d'acier de section identique.

Les matériaux flexibles comme le caoutchouc sont idéaux pour créer des cordes de saut à l'élastique, mais seraient catastrophiques pour les nervures rigidifiant le pont de Sydney, : la chaussée s'affaisserait jusqu'au niveau de l'eau ! Et inversement l'acier – employé dans les nervures du pont précisément parce qu'il est rigide et se déforme très peu – tuerait tout alpiniste qui serait assez fou pour utiliser un cordage d'assurance en acier : lors d'une chute, il ou elle serait littéralement coupé en deux par le choc.



Figure I. 6 : Etirement d'un ruban de caoutchouc (à droite) et les nervures de renfort du pont de Sydney (à gauche).

I. 6. 2. La déformation :

Le module d'élasticité du matériau rend compte de cette propriété, mais avant de pouvoir le mesurer, ou même le définir, il nous faut définir la déformation convenablement.

Les matériaux réagissent aux contraintes en se déformant sous une contrainte donnée. Un matériau rigide (comme l'acier) se déforme très peu, il est flexible ou souple (comme le polyéthylène) se déforme beaucoup plus.

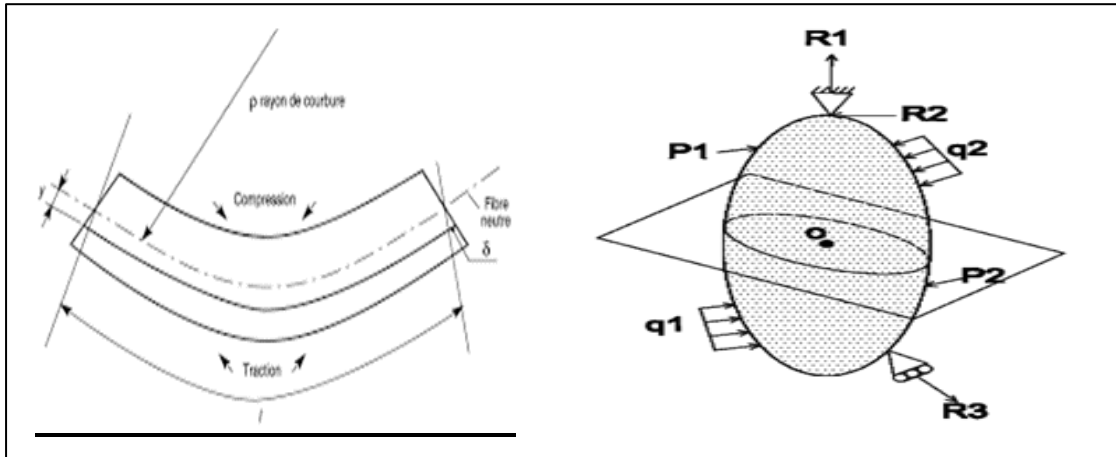


Figure I. 7 : Les états de contrainte les plus courants : traction, compression, traction biaxiale. [Michael F. Ashby, David R. H. Jones, Matériaux - 4e éd. - T1 Propriétés, applications et conception, 28 août 2013, p 32].

I. 6. 3. La loi de Hook :

Nous pouvons maintenant définir les constantes d'élasticité. Elles apparaissent dans la loi de Hooke, qui décrit simplement la constatation expérimentale que, pour de petites déformations, la déformation est quasiment proportionnelle à la contrainte appliquée dans de nombreux matériaux. On parle de comportement élastique linéaire. Par exemple, la déformation en traction est proportionnelle à la contrainte de traction ; en traction simple :

$$\sigma = E \varepsilon_n \quad (\text{I. 1})$$

où E est appelé module de Young. La même relation est valable pour les déformations et les contraintes de compression, bien sûr.

Ensuite, la déformation de cisaillement est proportionnelle à la cession par :

$$\tau = G \gamma * \quad (\text{I. 2})$$

où G est le module de cisaillement.

Enfin, l'opposé du taux de dilatation est proportionnel à la pression (car une pression positive induit une réduction du volume) par :

$$G = -K\Delta \quad (1.3)$$

où K est le module de compressibilité.

Puisque les déformations sont sans dimension, les modules ont la même dimension que les contraintes.

I. 6. 4. La mesure du module de Young :

Comment mesurer le module de Young d'un matériau ?

Il faut mesurer avec une précision suffisante à la fois la contrainte et la déformation. Dans le cas des métaux, très rigides, il faut mesurer la petite déformation très précisément ou alors trouver un moyen de l'amplifier. On pourrait donc charger une éprouvette en traction après avoir collé des jauges de contraintes à sa surface, et utiliser un amplificateur du signal électrique pour évaluer la déformation. On pourrait aussi charger une poutre en flexion : les formules reliant la force.

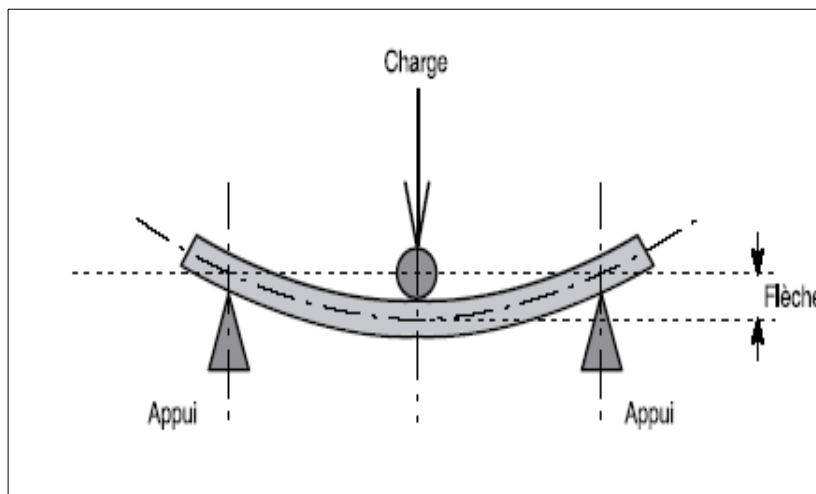


Figure I. 8 : Test flexion « trois points » [Michael F. Ashby, David R. H. Jones, Matériaux - 4e éd. - T1 Propriétés, applications et conception, 28 août 2013, p 36].

I. 7. Les liaisons interatomiques :

I. 7. 1. Les liaisons fortes :

La cohésion des métaux et des céramiques est entièrement due à des liaisons fortes : les liaisons covalentes et ioniques pour les céramiques, les liaisons métalliques et covalentes pour les métaux. Ces liaisons fortes et rigides rendent le module d'élasticité élevé.

La liaison ionique est générée par l'attraction électrostatique entre charges positives et négatives. La cohésion du chlorure de sodium en fournit en exemple typique.

Commençons par l'atome de sodium. Il est formé d'un noyau de 11 protons portant chacun une charge positif (et de neutrons électriquement neutres) entouré de 11 électrons portant chacun une charge négative (figure I. 9).

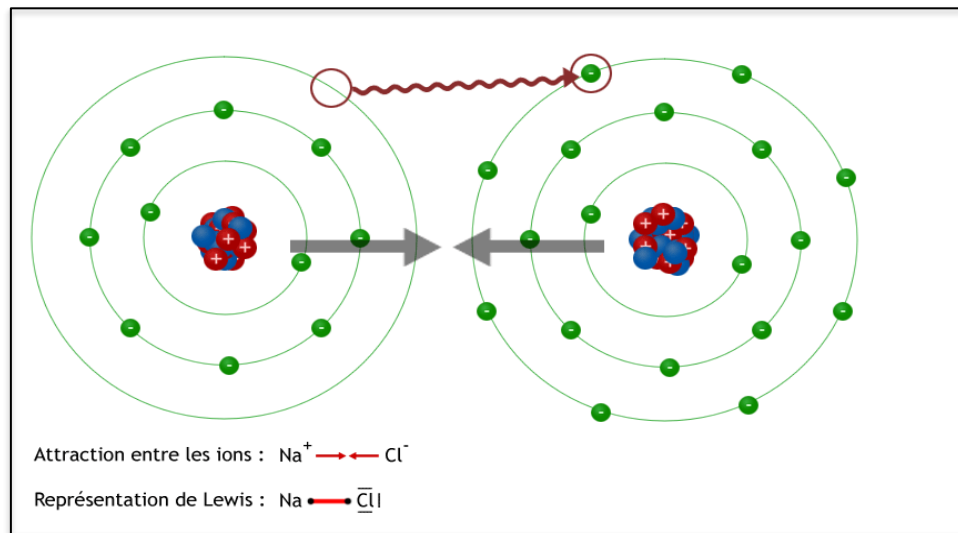


Figure I. 9 : Formation d'une liaison ionique : ici entre un atome de sodium et un atome de chlore, qui produit du chlorure de sodium.

Les électrons sont attirés vers le noyau par les forces électrostatiques, par conséquent ils ont une énergie négative, mais ne possèdent pas tous la même énergie. Les électrons les plus éloignés du noyau ont bien sûr l'énergie la plus élevée (la moins négative).

I. 8. Références :

- [1]- G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [2]- G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [3]- G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [4]- J. Hafner, in: F.R. de Boer, D.G. Pettifor (Eds.), The Structures of Binary Compounds, vol.59.
- [5] F. H. Froes, C. Suryanayana, D. Eliezer, J. Mater. Sci, 27. 5113. (1992).
- [6] H. A. Lipsitt, Aviation Week, 81. 81. (1976).
- [7] C. T., Liu, J. Nucl, Nucl. Metall., 85-86. 907. (1979).
- [8] Aoki K., O. Izumi, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 43. 1190. (1979).
- [9] Chen Y. S., Material Science and Engineering, 8. 30. (1990).
- [10] Ming-Hui Yu, L.H. Lewis, A.R. Moodenbaugh, J. Appl. Phys. 93 (2003) 10128–10130.
- [11]-Intermetallic Compounds, vol. 3 : Progress, édité par J. H. Westbrook et R. L. Fleischer, John Wiley & Sons, Chichester, 2002, 1086 p.
- [12]- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Aluminium>
- [13] Stephens J.R. The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys, Boston. M.R.S. Materials Research Society Symposium Proceedings, 39. p. 381-395. (1984).
- [14] Sauthoff, G Intermetallics. New York: Weinheim, 1995.
- [15] L'utjering G, Williams J. Titanium: engineering materials and processes. New York: Springer; 2007.
- [16] Étude des produits et des outillages, jgb - materiaux2.odt, 05/2008.p2.
- [17] A. Deschamps, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, (1997).
- [18] M. Sébastien, thèse de doctorat pp.37-42, (2002).
- [19] Vargel. (1998). La corrosion de l'aluminium. Paris: Edition.
- [20] Aluminium et alliages d'aluminium. (s.d.) 2016.
- [21] L'aluminium et ses alliages " par M. Léon GUILLET directeur de L'Ecole Centrale, Membre de l'institut.
- [22] http://fr.wikibooks.org/wiki/Caractéristiques_physiques_des_alliages_d'aluminium
- [23] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, J. Alloys Compd., 206 (1994) p. 243.
- [24] Dimiduk D. M., Martin P. L., Kim Y. –W., Mater. Sci. & Eng. A, 243. 281-288. (1999).

- [25] SAOUDI. AMER ,Thèse Doctorat, Étude des Propriétés Structurales, Élastiques, Electroniques, Optiques et Thermodynamiques des Composés CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb), 15/11/2014, p 4.
- [26] B.DOUMI, A. MOKADDEM, MUSTAPHA ISHAK-BOUSHAKI, MILOUD BOUTALEB, ABDELKADER TADJER, Materials Science-Poland, 33(2), 2015, pp. 251-258.
- [27] Michael j. Mehl, Barry M. kelien, and Dimitri A, first principle calculations of elastic proprieties of metals, june 28, 1993, p 17.
- [28] Sandrine AMÉLIO, ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE D'UN ALLIAGE A BASE TiAl : SOLLICITATION MECANIQUE PAR COMPRESSION DYNAMIQUE ET STABILITE THERMIQUE, 10 octobre 2005, p3.
- [29] Mr. Abdessamad Sekkal, étude ab-initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare, l'année 2014, p8.
- [30] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-fer-721/>
- [31] Yakov N. Berdovsky. Intermetallics Research Progress, Nova science publishers 2008: p 1-64.
- [32] Ines. HAMDI, Thèse Doctorat, Phénomène de précipitation des phases dans l'alliage d'aluminium (série 6000), 08-06-2014, p.39.
- [33] Y. Shen, thèse de doctorat, l'École nationale supérieure des mines de Paris, (2012).
- [34] A.J. McAlister, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 10 N°6 (1989).
- [35] B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann, C. Freiburg, J. Alloys Compd., 233 (1996) p. 279.
- [36] A.J. McAlister, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 10 N°6 (1989).
- [37] P. Villars, L.D. Calvert and W.B. Pearson, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, Metals Park – American Society for Metals ed., (1985).
- [38] M. Bostrom, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt and Yu. Grin, Z. Anorg. Allg. Chem., 631 (2005) p.534.
- [39] U. Burkhardt, M. Ellner, Yu. Grin, and B. Baumgartner, Powder Diffraction, 13 (3) (1998) p. 159.
- [40] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, J. Alloys Compd., 206 (1994) p. 243.
- [41] Michael F. Ashby, David R. H. Jones, Matériaux -1. Propriétés, applications et conception, 4^{ème} edition.

II. Cadre théorique des calculs ab-initio :

II. 1. Introduction :

Depuis le début des années 50, les travaux historiques des physiciens Metropolis et coll. [1], ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique en physique théorique comme en physique appliquée. Le calcul numérique intensif est aujourd'hui un enjeu stratégique en terme de recherche scientifique ; on peut en juger simplement par l'investissement récent de ~ 25 millions d'euros par le CNRS pour l'achat d'un supercalculateur IBM. Dans son ensemble, la simulation numérique constitue aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales dans de multiples domaines comme l'astrophysique [2], la physique des plasmas [3], la mécanique des fluides [4], la physique des nanomatériaux [5] et la physique quantique [6]. En pratique, les simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système et un modèle physique correct pour que les calculs permettent d'interpréter et/ ou prédire des résultats expérimentaux.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 [7], *« tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible »*.

Quel que soit le système considéré et son niveau de complexité, le physicien doit toujours proposer un certain nombre d'approximations pour mener à bien les calculs en gardant à l'esprit qu'elles limiteront au final sa capacité d'interprétation.

Dans notre étude, nous appliquerons une méthode de simulation numérique ab initio utilisant le code VASP, pour étudier des systèmes physiques auto-organisés. On qualifie d'auto-organiser [8,9] un système physique qui a la capacité intrinsèque d'évoluer de manière spontanée d'un état donné à un autre de telle sorte que son énergie diminue.

II. 2. Equation de Schrödinger des états stationnaires :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H\Psi(\{r_j\}, \{R_I\}) = E\Psi(\{r_j\}, \{R_I\}) \quad (\text{II. 1})$$

avec H l'opérateur hamiltonien, $\Psi(\{r_j\}, \{R_I\})$ une fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (r_j le vecteur position de l'électron j , R_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_{ions}(R) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II. 2})$$

avec T_e et T_{ions} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions, V_{int} et V_{ions} les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 \quad \text{et} \quad T_{ions}(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2 \quad (\text{II. 3})$$

$$V_{int}(r) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \quad \text{et} \quad V_{ions}(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II. 4})$$

$$V_{ext}(r, R) = -\sum_{j, I} \frac{Z_I e^2}{|r_j - R_I|} \quad (\text{II. 5})$$

avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

Sous cette forme, le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est-à-dire le minimum global de E est irréalisable pour la plupart des systèmes. En effet, hormis pour des atomes isolés, les calculs numériques sont souvent incommensurables à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(r)$ qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons.

Le recours à différentes approximations est nécessaire afin de permettre de s'affranchir de cette difficulté.

II. 2. 1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation consiste à décrire un système d'ions et d'électrons uniquement du point de vue de son cortège électronique ou gaz électronique (chaque particule de gaz électronique est contenue dans le volume infinitésimal $dr = dx dy dz$ à l'extrémité du vecteur r). Cette simplification revient à découpler le mouvement des ions de celui des électrons ; on s'intéresse à un gaz électronique, à priori inhomogène, de densité $n(r)$ pour un ensemble de positions ioniques $\{R_I\}$ fixé. La fonction d'onde multiparticules s'écrit donc $\Psi(\{r_j\})$ et l'hamiltonien devient :

$$H = T_e(r) + V_{\text{int}}(r) + V_{\text{ext}}(r, R) \quad (\text{II. 6})$$

L'opérateur $T_{\text{ions}}(R)$ étant négligé puisque les ions sont fixes.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet la recherche de l'état fondamental du système en deux étapes :

- Calcul de l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique pour un ensemble de positions ioniques fixé ; l'hamiltonien est réduit à $T_e(r)$, $V_{\text{int}}(r)$ et $V_{\text{ext}}(r, R)$.
- Modification des positions ioniques vers une diminution des forces résultantes.

Cette méthode de calcul est réitérée jusqu'à ce que l'ensemble des forces subies par les ions soit suffisamment faible (le critère choisi dépend bien entendu du problème considéré).

Nous allons à présent introduire la théorie de la fonctionnelle de la densité et son application au cas des solides cristallins pour la relaxation des degrés de liberté électroniques.

II. 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour « *Density Functional Theory* », fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [10] - Kohn et Sham [11]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La

structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II. 3. 1. Notions fondamentales :

Bien que les degrés de liberté des ions et des électrons soient à présent découplés par l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde $\Psi(\{r_j\})$ dépend encore de la position de chaque électron dans le système, ce qui ne permet pas une résolution numérique simple du problème.

Une méthode astucieuse fut proposée au milieu des années soixante par Kohn et Sham [11] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn [10].

II. 3. 2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn [10] :

La théorie de la DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui stipulent que :

- *Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(r)$.*
- *L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(r) = \rho_0(r)$, et les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctions de cette densité électronique de cet état.*

On peut aussi étendre ces propriétés à un système polarisé à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho] = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$.

Cependant, les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne donnent aucune indication quant à la forme de la fonctionnelle densité $E[\rho]$, ce qui implique que l'utilité de la DFT est dépendante de la découverte d'approximations suffisamment « exactes ». Pour y parvenir, la fonctionnelle inconnue $E[\rho]$ est réécrite sous une autre forme introduite par Kohn et Sham.

II. 3. 3. Méthode de Kohn et Sham [11]:

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- *Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde monoparticules, $\phi_j(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.*

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [12]:

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket [T_e(r) + V_{eff}(r)]\phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (\text{II. 7})$$

avec $T_e(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_j l'énergie de l'état $\phi_j(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II. 8})$$

avec $V_H(r)$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [12.13] :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{II. 9})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 10})$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn et Sham est impossible puisque le potentiel $V_{xc}(r)$ ne présente pas de formulation explicite.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

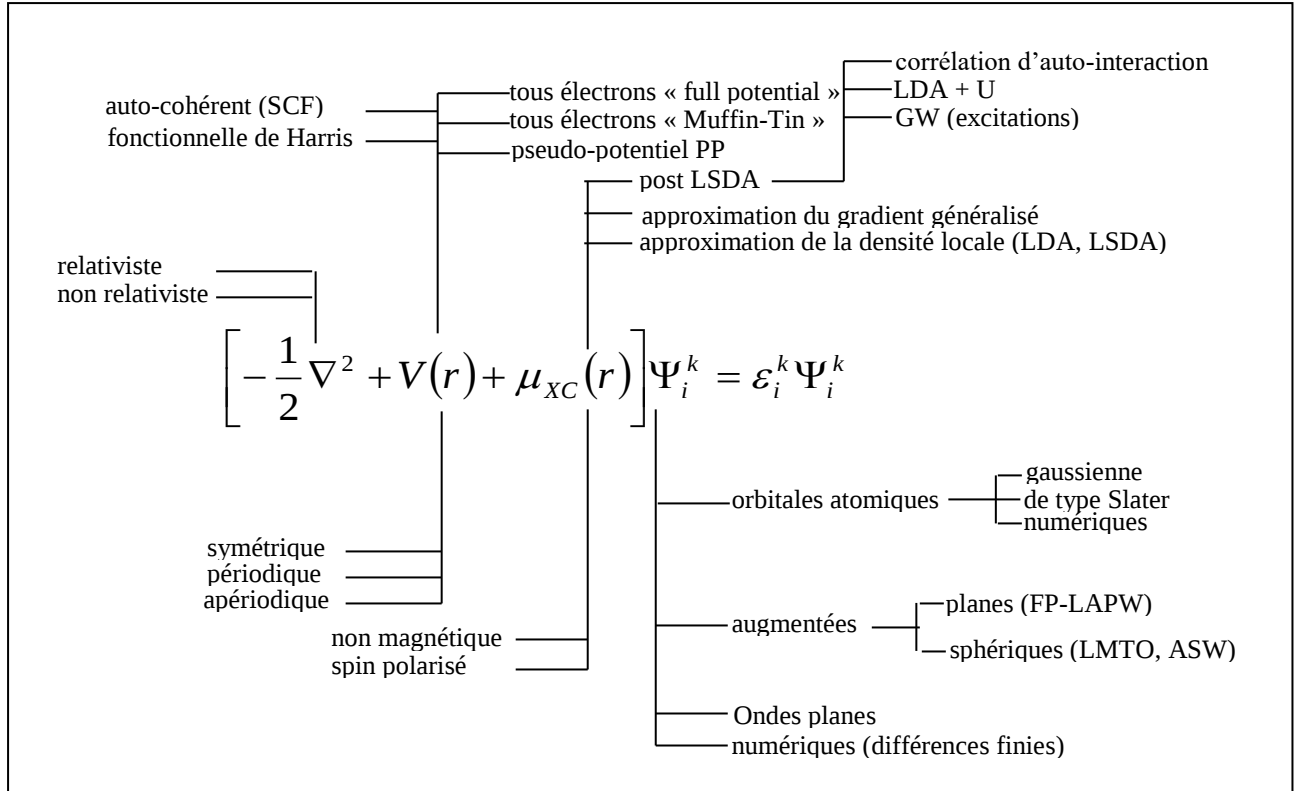


Figure II.1 : Représentation schématique des différentes méthodes de calcul de la DFT.

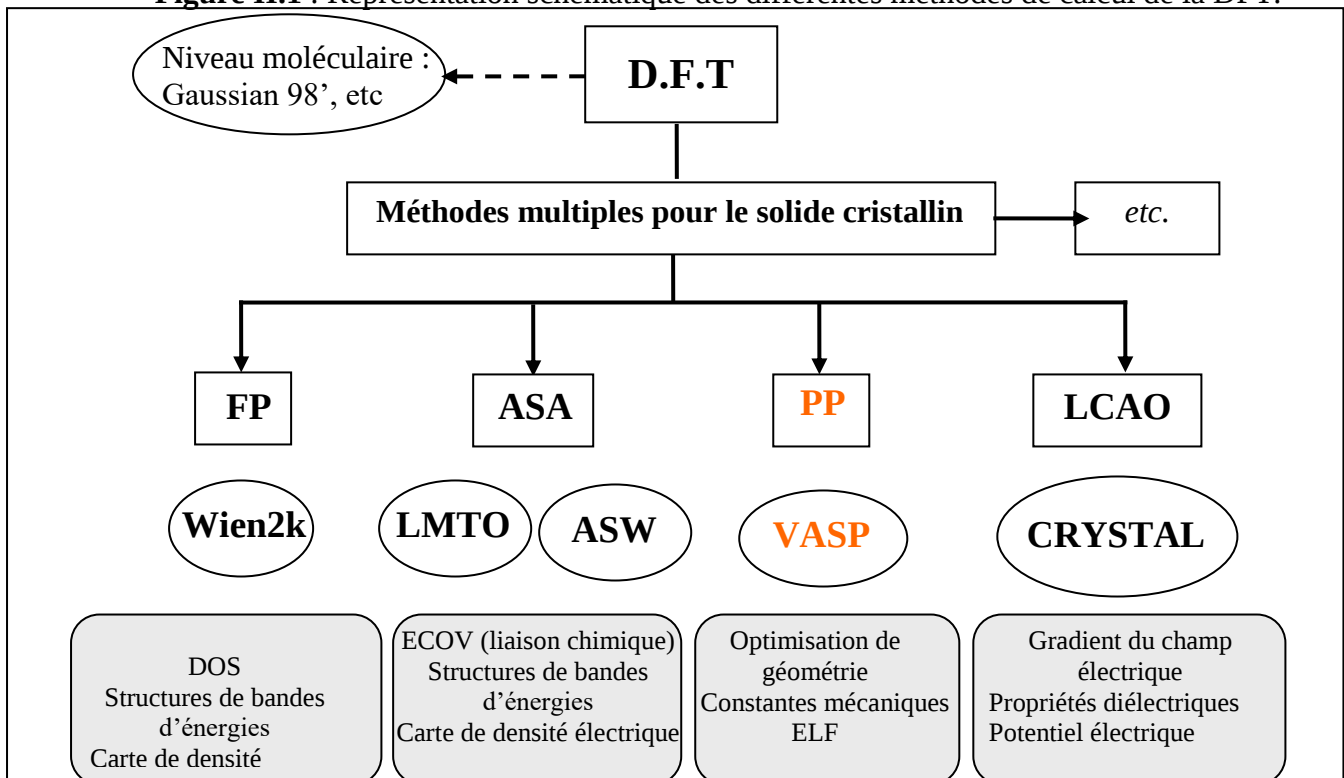


Figure II. 2 : Quelques outils numériques de la DFT et contextes d'utilisation.

II. 3. 4. Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$:

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiparticules à des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée *énergie d'échange*.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique.

La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée *énergie de corrélation*.

A partir des équations (II. 6), (II. 7) et (II. 8) on peut exprimer simplement $V_{xc}(r)$:

$$V_{xc}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (\text{II. 11})$$

$V_{xc}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{xc}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{xc}(r)$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

II. 3. 5. Approximation physique pour le calcul de $V_{xc}(r)$:

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{xc}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour '*Local Density Approximation*', initialement proposée par Kohn et Sham [11].

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz

homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}([\rho], r)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [12.13] :

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}([\rho], r) \rho(r) dr \quad (\text{II. 12})$$

En combinant les équations (II. 10) et (II. 12), l'expression du potentiel $V_{XC}(r)$ dans le cadre de la LDA est [12.13] :

$$V_{XC}(r) = \varepsilon_{XC}([\rho], r) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}([\rho], r)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 13})$$

L'approximation LDA sous-entend que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans la gaz réel ne soient pas trop rapides. Pour tenir compte des variations de $\rho(r)$ au-delà du premier ordre proposé par la LDA, plusieurs autres méthodes peuvent apporter des améliorations. L'apport le plus simple est l'introduction des polarisations de spin (LSDA), en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin possible. Il existe d'autres développements comme l'approximation GGA pour 'Generalized Gradient Approximation' et l'approximation par la densité pondérée (WDA). La GGA tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en considération par la LDA, en remplaçant la fonction $\varepsilon_{XC}([\rho], r)$ par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient : $\varepsilon_{XC}([\rho], |\nabla \rho|)$. On espère ainsi une meilleure description du système par cet apport d'information supplémentaire [14,15].

De nombreuses considérations de la fonctionnelle GGA ont été proposées et testées pour une large gamme de matériaux [15]. La GGA améliore de manière significative la description des états fondamentaux des atomes légers, molécules et solides, et donne généralement des paramètres de maille à l'équilibre et des bandes interdites plus importantes que la LDA. C'est les raisons pour lesquelles, nous avons choisis la GGA dans nos calculs.

Ainsi, lorsqu'une formulation explicite de $V_{XC}(r)$ est obtenue, il est possible de résoudre les équations de Kohn et Sham pour obtenir l'énergie de l'état fondamental E .

II. 3. 6. Application de la DFT au cas des solides cristallins :

Dans toute notre étude, nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental de phases condensées cristallines [16], c'est-à-dire périodique dans l'espace comme illustré ci-après.

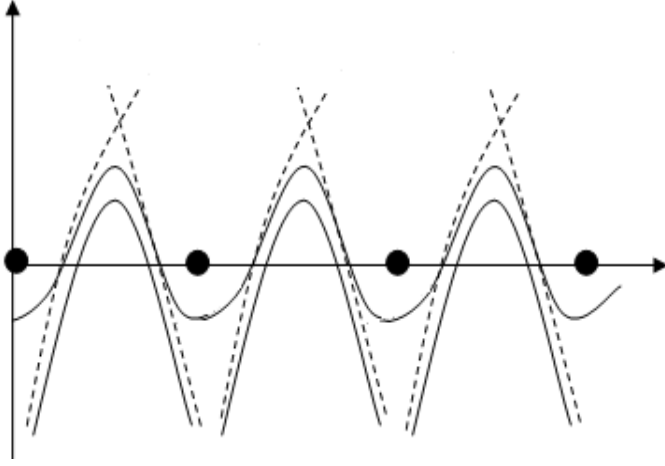


Figure (II. 3) : Potentiel cristallin typique ($U(r)$), tracé le long d'une ligne d'atomes et sur une ligne médiane à deux plans d'atomes. Les points noirs représentent les positions d'équilibre des ions, les courbes continues les potentiels le long des rangées d'atomes, les courbes pointillées les potentiels le long d'une ligne entre les plans d'atomes et les courbes hachurées les potentiels d'atomes isolés.

Nous allons introduire dans ce paragraphe une formulation particulière des équations de Kohn-Sham en représentant l'ensemble des fonctions d'onde fictives $\{\phi_j(r)\}$ sur des bases d'ondes planes.

Dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. Cette maille contient un nœud de réseau (réseau de bravais) auquel est associé un motif moléculaire.

Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau R :

$$\begin{aligned} V_{ext}(r, R) &= V_{ext}(r) \\ V_{eff}(r, R) &= V_{eff}(r) \end{aligned} \quad (\text{II. 14})$$

Les équations de Kohn et Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_j(r)$ doit dépendre de cette périodicité.

La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch [17]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\begin{aligned} \phi_{j,K}(r) &= e^{iK \cdot r} U_{j,K}(r) \\ U_{j,K}(r + R) &= U_{j,K}(r) \end{aligned} \quad (\text{II. 15})$$

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane $e^{iK \cdot r}$ par une fonction $U_{j,K}$ ayant la périodicité du réseau cristallin

pour chaque vecteur d'onde k appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction $U_{j,K}(r)$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$U_{j,k}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} c_{j,K,G} e^{iG \cdot r} \quad (\text{II. 16})$$

avec G un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $G \cdot R = 2\pi p$ avec p entier ; on vérifie alors immédiatement que $U_{j,K}(r + R) = U_{j,K}(r)$.

En combinant les équations (II. 15) et (II. 16) on exprime chaque fonction d'onde $\phi_j(r)$ comme une série de Fourier :

$$\phi_{j,k}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} c_{j,K,G} e^{i(K+G) \cdot r} \quad (\text{II. 17})$$

Cela signifie que chaque fonction d'onde $\phi_j(r)$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs k dans l'espace réciproque. A cet effet, il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs k pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque.

Dans l'ensemble de cette étude, nous avons choisit l'approche de Monkhorst-pack qui produit un ensemble discret et régulier de vecteurs k spéciaux dans la première zone de Brillouin, $\{k\}_{MP}$ [18], pour résoudre ce problème. L'ensemble des vecteurs $\{k\}_{MP}$ constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin.

La densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante et plus la zone de Brillouin est petite, donc moins le nombre de vecteurs k à prendre en compte est élevé ; en particulier pour des groupements atomiques de très grande dimension (ce qui correspond en pratique à plus de 100 atomes en *ab initio*) on peut le plus souvent se contenter du vecteur nul c'est-à-dire le point Γ origine de l'espace réciproque.

Bien que l'ensemble des vecteurs k soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des $\phi_{j,K}(r)$ est irréalisable puisque l'équation (II. 17) implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur k . D'un point de vue physique les coefficients $c_{j,K,G}$ prennent des valeurs négligeables lorsque $|G| \rightarrow \infty$; Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les vecteurs des $c_{j,K,G}$ sont nulles lorsque

$|G| > |G_c|$ avec $|G_c|$ le module de coupure ; On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure E_c définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 |k + G_c|^2}{2m_e} \quad (\text{II. 18})$$

Ce qui revient à dire que les fonctions d'ondes ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale.

Cette simplification impose une limite à la taille de la base d'onde planes à prendre en compte pour chaque $\phi_{j,K}(r)$ en chaque vecteur k :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket, \forall k \in \{k\}_{MP} \phi_{j,k}(r) = \sum_{|G| < |G_c|} c_{j,k,G} e^{i(k+G).r} \quad (\text{II. 19})$$

En substituant les équations (II. 19) dans les équations (II. 7) puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive j en chaque vecteur k , les équations de Kohn-Sham s'écrivent [11] :

$$\forall G \sum_{|G'| < |G_c|} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G'|^2 \delta_{GG'} + V_{eff}(G - G') \right] c_{j,k,G'} = \varepsilon_{j,k} c_{j,k,G} \quad (\text{II. 20})$$

avec δ le symbole de Kronecker.

Dans ce paragraphe nous avons rappelé que pour un solide cristallin chaque fonction d'onde fictive $\phi_j(r)$ est représentée en chaque vecteur $k \in \{k\}_{MP}$ dans la zone de Brillouin par une série de Fourier.

II. 4. Les méthodes utilisées :

II. 4. 1. Approximation des pseudo-potentiels :

II. 4. 1. 1. Pseudo-potentiel à normes conservées :

Dans cette partie, nous allons introduire la notion de pseudo-potentiel qui permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement

pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

Cette simplification consiste à modifier la forme du potentiel ionique $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ pour chaque espèce atomique au voisinage du noyau afin d'éliminer les oscillations des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région du cœur [13,19]. En général on ne traite explicitement que les fonctions d'onde de valence tandis que les états de cœur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes (*'frozen core approximation'*) participant à un écrantage du noyau.

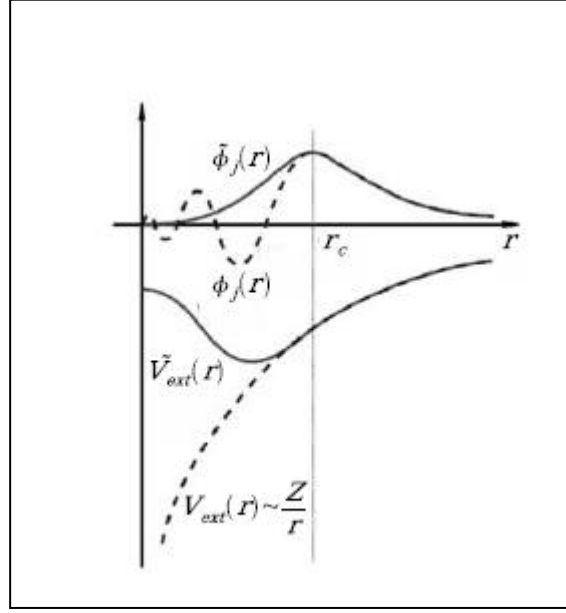


Figure (II. 4) : Illustration schématique de la forme générale prise par $V_{\text{ext}}(r)$, $V_{\text{ext}}^{\square}(r)$, $\Phi_j(r)$ et $\Phi_j^{\square}(r)$, d'après Payne et coll. [13].

Cette approche est justifiée par l'idée que seuls les états de valence participent activement aux liaisons atomiques et donc à la plupart des propriétés physiques, tandis que les électrons de cœur ne subissent que peu de perturbations vis-à-vis de leurs états dans l'atome isolé. On remplace donc le potentiel coulombien $V_{\text{ext}}^{\square}(r)$ et les électrons de cœur par un pseudo-potentiel $V_{\text{ext}}^{\square}(r)$ plus 'mou' agissant sur des pseudo-états fictifs de valence $\Phi_j^{\square}(r)$ plutôt que sur les états fictifs $\Phi_j(r)$. Comme le montre schématiquement la figure II. 4, un pseudo-état fictif $\Phi_j^{\square}(r)$ lié au pseudo-potentiel $V_{\text{ext}}^{\square}(r)$ ne présente pas d'oscillations vis-à-vis de son état fictif de référence $\Phi_j(r)$; par conséquent, le nombre d'ondes planes nécessaires à cette représentation sera plus faible que celui requis pour la représentation de $\Phi_j(r)$. Le pseudo-potentiel est construit tel que, au-delà du rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur :

$$|r| > r_c \Rightarrow \begin{cases} V_{ext}(r) = V_{ext}(r) \\ \Phi_j(r) = \Phi_j(r) \end{cases} \quad (\text{II. 21})$$

Dans les schémas ‘classiques’ de synthèse de pseudo-potentiels, comme par exemple la méthode de Trouiller et Martins [20], les auteurs imposent la contrainte de conservation de la norme ‘*norm-conserving pseudo-potentials*’[21,22] introduite par Hamann et *coll.* [23] et Kerker [24], ce qui revient à dire que les densités électroniques déterminées par les normes (amplitudes au carré de chaque fonction d’onde) des états $\Phi_j(r)$ et des pseudo-états de valence $\Phi_{\square j}(r)$ sont identiques :

$$\int_0^{r_0} dr r^2 \Phi_j^*(r) \Phi_j(r) = \int_0^{r_0} dr r^2 \Phi_j^*(r) \Phi_j(r) \quad (\text{II. 22})$$

L’objectif est de synthétiser des pseudo-états de valence qui reproduisent correctement les effets électroniques d’échange et de corrélation (intimement liés à la densité électronique) au – delà de r_c . En réalité, il est suffisant de s’assurer que les densités électroniques prédites par les états et les pseudo-états de valence sont identiques dans la région du cœur pour que cette propriété soit vérifiée dans tout l’espace.

L’utilisation de pseudo-potentiels permet donc de limiter le nombre d’électrons dans le système en supprimant le traitement d’équivalents fictifs pour les états de cœur et de diminuer l’énergie cinétique de coupure en limitant la taille de la base d’onde plane nécessaire à la représentation des pseudo-états $\Phi_{\square j}(r)$.

La construction d’un pseudo-potentiel physiquement correct dépend au premier ordre du compromis entre la valeur de r_c et la valeur de l’énergie cinétique de coupure E_c . En effet, plus r_c est faible et plus le pseudo-potentiel est proche de la réalité physique (pseudo-potentiel ‘dur’) mais plus la base d’ondes planes est étendue donc l’énergie cinétique de coupure élevée. Inversement, plus r_c sera grand et plus E_c sera faible (pseudo-potentiel ‘mou’) mais la capacité physique du pseudo-potentiel à simuler l’espèce atomique dans un environnement chimique donné sera d’autant plus médiocre.

En outre, la synthèse d’un pseudo-potentiel avec la conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n’est pas toujours possible, en particulier pour des éléments de la première ligne du tableau périodique et les éléments présentant des électrons *d* ou *f*. Les

métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires ‘*semicore states*’ comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudo-potentiels très ‘durs’ qui présentent une faible transférabilité. La solution de ce problème a été proposée par Vanderbilt [25] grâce aux pseudo-potentiels dits ‘ultramous’ (‘*ultrasoft*’), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blochl [26] par l’approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour ‘*Projector Augmented Waves*’.

II. 4. 1. 2. Pseudo-potentiel ultra-soft : (US – PP) :

En 1990 Vanderbilt [25] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d’ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d’ondes tous-électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus doux possible à l’intérieur. Afin que ce dernier point soit réalisé, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l’onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit. Cependant, les défauts suivants doivent être pris en compte :

1. les pseudo-fonctions d’ondes ne sont pas normalisées, puisqu’elles sont identiques aux fonctions d’onde tous-électrons dans l’espace interstitiel (donc même norme) mais diffèrent dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non diagonal dans l’équation séculaire.
2. la densité de pseudo-charge n’est pas calculée en résolvant $\sum \Phi^* \Phi$, comme dans la méthode de conservation de la norme ; Un terme augmenté doit être ajouté dans la région de cœur.
3. l’abandon de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité des pseudo-potentiels.

Cependant, les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt ont été présentés pour une utilisation dans les calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des pseudo-potentiels est quasiment négligeable face au coût des calculs. Dans le schéma de Vanderbilt, l’énergie totale est exprimée de la façon suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \Phi'_j | E_c + V^{NL} | \Phi'_j \rangle + \int dr^3 V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int dr^3 dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + V_{xc}[\rho] + V_{ion} \quad (II. 23)$$

Le terme V^L est la composante locale du pseudo-potentiel et les Φ_j sont les pseudo-fonctions d'ondes. Pour V^{NL} , la forme non locale suivante est utilisée :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle\langle\beta_m|, \quad (\text{II. 24})$$

où le pseudo-potentiel est caractérisé par les fonctions β_m , les coefficients D_{nm}^0 et la composante locale $V^L(r)$. Afin de simplifier cela, un seul atome a été considéré dans les formules précédentes. β_m sont exprimés dans une représentation angulaire, par des produits d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales, faisant disparaître r_c de l'équation. La densité de pseudo-charge ρ est donnée par le carré des pseudo-fonctions d'ondes et par l'augmentation dans les sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} \left[\Phi_j^*(r) \Phi_j(r) + \sum_{mn} Q_{mn}(r) \langle \Phi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \Phi_j \rangle \right] \quad (\text{II. 25})$$

Le terme $\Phi_{mn}(r)$ indique les fonctions locales déterminées pendant la génération des pseudo-potentiels. Le principe variationnel appliqué aux équations (II. 23, II. 24, II. 25) permet d'exprimer le déterminant séculaire :

$$H |\Phi_j\rangle = \varepsilon_j S |\Phi_j\rangle \quad (\text{II. 26})$$

avec :

$$H = E_c + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad (\text{II. 27})$$

et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad (\text{II. 28})$$

où 1 est l'opérateur identité, et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} dr^3 Q_{nm}(r) \quad (\text{II. 29})$$

avec l'intégration sur la sphère définie par r_c ; D_{nm} correspondent au terme $D_{nm}^{(0)}$ avec un terme d'échange :

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (\text{II. 30})$$

où V correspond au potentiel local, lui-même somme du pseudo-potentiel local et des pseudo-potentiels d'échange-corrélation et de Hartree.

II. 5. Le code VASP :

Le code VASP (Vienna ab initio Simulation Package) est un code qui permet d'effectuer des calculs ab-initio en utilisant l'approche périodique [27]. Dans cette dernière, le système est défini par une super-cellule répartie à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle admet de simuler des systèmes infinis.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'ondes d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergences [28].

II. 6. Références :

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.T. Teller, E.J. Teller 'Equation of state Calculation by Fast Computing Machines' J. of Chem. Phys. 21 1087 (1953).
- [2] P. Hut, J. Makino 'Computational physics - Astrophysics on the GRAPE family of special-purpose computers' Science 283, 501 (1999).
- [3] J.M. Dawson 'Role of computer modeling of plasmas in the 21st century' Phys. of Plasmas 6, 4436 (1999).
- [4] E. Uzgoren, R. Singh, J. Sim, W. Shyy 'Computational modeling for multiphase flows with spacecraft application' Prog. in Aerospace Sci. 43, 138 (2007).
- [5] W. Lu 'Theory and simulation of nanoscale self-assembly on substrates' J. of Comput. and Theo. Nanoscience 3, 342 (2006).
- [6] A. Steane 'Quantum computing' Rep. on Prog. in Phys. 61, 117 (1998).
- [7] P.A.M. Dirac, Roy. Soc. (Londres), 123, 714 (1929).
- [8] D. Newth, J. Finnigan 'Emergence and self-organization in chemistry and biology' Australian J. of Chem. 59, 841 (2006).
- [9] E. Bonabeau, G. Theraulaz, J.L. Deneubourg, et coll. 'Self-organization in social insects' Trends in Ecol. and Evol. 12, 188 (1997).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn 'Inhomogeneous Electron Gas' Phys. Rev. 136 B, 864 (1964).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects' Phys. Rev. 140: A, 1133 (1965).
- [12] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [14] D.C. Langreth et M.J. Mhl, Phys. Rev. B, 28, 1809 (1983).
- [15] J.P. Perdew, T.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh et C. Fiolhais, Phys. Rev. B, 46, 6671 (1992).
- [16] C.W. Snyder, B.G. Orr, D. Kessler and L.M. Sander 'Effect of Strain on Surface-Morphology in Highly Strained InGaAs Films' Phys. Rev. Lett. 66, 3032 (1991).
- [17] C. Kittel 'Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley & Sons, 8 ed. (2005).

- [18] H.J. Monkhorst, J.D. Pack 'Special points for Brillouin-zone integrations' Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [19] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [20] N. Troullier, J. Martins 'Efficient pseudo-potentials for plane-wave calculations' Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [21] W.C. Toop et J.J. Hopfield, Phys Rev. B, 7, 1295 (1974).
- [22] T. Strakloff et D.J. Joannopoulos, Phys. Rev. B, 16, 5212 (1977).
- [23] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang 'Norm-Conserving Pseudo-potentials' Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [24] G.P. Kerker 'Non-singular atomic pseudo-potentials for solid state applications' J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, L189 (1980).
- [25] D. Vanderbilt 'Soft self-consistent pseudo-potentials in a generalized eigenvalue formalism' Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [26] P.E. Blochl 'Projector augmented-wave method' Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- [27] Souheyr Meziane, Les Batteries Li-ion et Na-ion: optimisation du matériau d'électrode, Noor Publishing, 216 pages, 23 avril 2018, ISBN-10: 3330804262 ISBN-13: 9783330804265 <https://www.amazon.fr/Batteries-LiionNa-ionOptimisationdelectrode/dp/3330804262>
- [28] Djazia Bouabdallah, Etude par les méthodes ab-initio des propriétés structurales, mécaniques et de stockage d'hydrogène dans les composés à bases de terres rares RENi₄Mg (RE : Y et La).

III. Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des composés intermétalliques TiAl, FeAl, CoAl et NiAl :

III.1. Introduction :

La conception d'un matériau impose, par essence, la définition des propriétés que l'on attend de lui. L'objectif de notre étude est d'améliorer la ductilité à température ambiante [1]. Ceci implique un choix de composés présentant cette caractéristique, ou pouvant être un précurseur pour un matériau ductile. Les divers paramètres (nature des liaisons, structure de la maille, taux d'occupation de l'espace, structure électronique, etc.) fournissent les bases conceptuelles pour l'étude des matériaux qui nous intéressent. Dans ce contexte, nous avons optimisé les paramètres de maille, la stabilité microstructurale, les densités d'états électroniques, les liaisons interatomiques et les modules d'élasticité, dans le but de comprendre le comportement des intermétalliques des métaux de transition à base d'aluminium « TM-Al » et proposer des solutions permettant d'améliorer leur propriétés mécaniques.

L'étude des composés simples à base d'aluminures de métaux de transition « TM-Al », des matériaux en couches ou en alliages ternaires de substitution est alors employé. Pour se faire, des calculs de premier principe ont été réalisés moyennant des approximations implémentées dans les codes « Wien 2k » [2] et « VASP » [3].

III.2. Détails de calculs :

Nos calculs ont été réalisés par le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)[3]. Ce code fait intervenir plusieurs sortes de pseudo-potentiels. Nous avons sélectionné le pseudo-potentiel ultra-soft(PP-US) de type Vanderbilt pour déterminer les propriétés physiques/chimiques des TM-Al (TM : Transition Metal) [4]. Ce type de pseudo-potentiel est approprié à cette classe de matériaux, il présente l'avantage de préserver les propriétés du vrai potentiel grâce à l'utilisation de très faibles énergies cinétiques de coupure.

Ainsi, nous avons déterminé les densités d'états, les densités de charges électroniques et les énergies totales du cristal en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : DensityFunctionalTheory) [5,6] dans sa version GGA (Generalized Gradient Approximation).

III. 3. Etude des propriétés structurales et mécaniques des composés intermétalliques TiAl, FeAl, CoAl et NiAl:

III. 3.1. Optimisation de la géométrie :

La première étape de simulation consiste à définir un ensemble de positions atomiques.

III. 3.1.1. Définition des positions atomiques :

La définition de l'état fondamental du gaz électronique est effectuée pour un ensemble de positions atomiques fixes. Elle doit donc disposer d'un certain nombre d'informations concernant la géométrie de la structure cristalline considérée. De ce fait, nous avons procédé comme suit :

- Nous avons d'abord défini une maille conventionnelle,
- Ensuite, nous avons fixé l'ensemble des paramètres de maille à leurs valeurs expérimentales,
- Puis, nous avons défini la position des différents atomes dans la maille (on peut utiliser des coordonnées absolues ou des coordonnées réduites).

Le code « VASP » est alors en mesure de déterminer le groupe d'espace et l'ensemble des opérations de symétrie caractéristiques de la structure cristallographique.

Les composés intermétalliques FeAl, CoAl et NiAl cristallisent dans la structure cubique de type CsCl (B2) constituée par deux cubes adjacents décalés l'un de l'autre d'une demi diagonale ; leur groupe de symétrie est : $Pm-3m$ (figure III. 1).

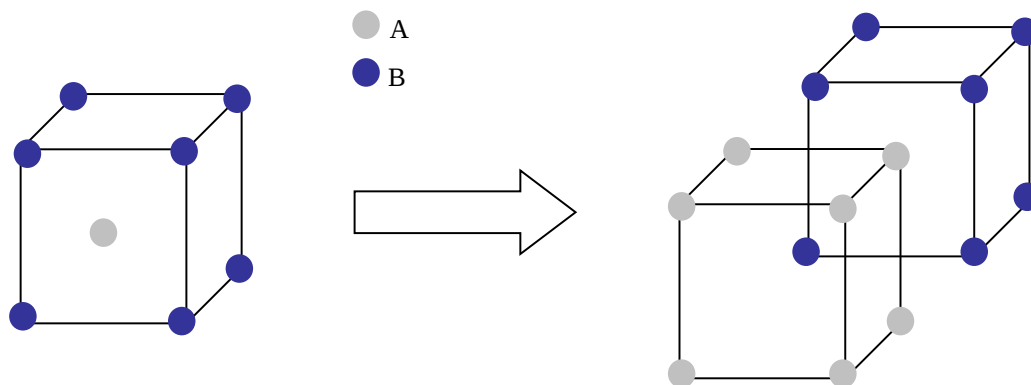


Figure III.1 : Maille cubique de type CsCl[7].

Quant aux alliages à base de TiAl, ils sont principalement constitués de deux phases : phase γ (TiAl) et phase α_2 (Ti₃Al). Dans notre étude, nous avons choisi la phase γ (TiAl), la plus stable thermodynamiquement. Elle cristallise dans une structure tétragonale à faces centrées de type L1₀. Elle est constituée de couches atomiques alternées de natures différentes, perpendiculaires à l'axe c (voir la figure III. 2). Cette structure reste ordonnée jusqu'au point

de fusion (1460°C environ). Les paramètres de maille du TiAl sont : $a = 0.397\text{-}0.401\text{nm}$, $c = 0.404\text{-}0.408\text{ nm}$, et $c/a = 1.02$ qui croît légèrement avec l'augmentation de la composition en aluminium [8].

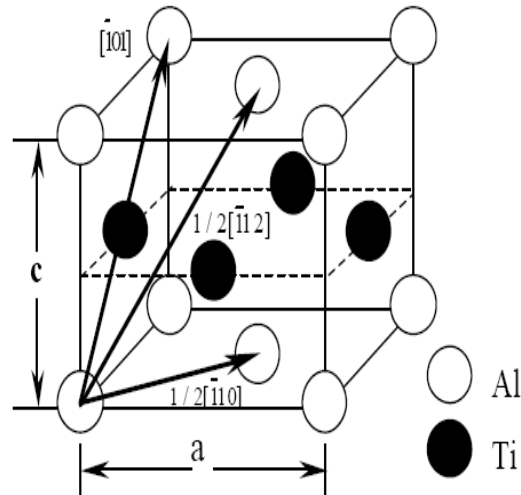


Figure III. 2 : Maille tétragonale de type $L1_0$ [8].

III. 3.1.2. Tests de convergence des énergies totales :

Afin de déterminer le nombre des points k et les énergies de coupures permettant une convergence optimale de l'énergie totale, nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental des deux structures cristallographiques simples TM-Al de phases « B2 » et « $L1_0$ » pour différentes valeurs de points k . Concernant les phases cristallographiques dont le logiciel VASP reconnaît le groupe d'espace, la génération des vecteurs k par la méthode de Monkhorst-Pack [9] est limitée à la zone irréductible de Brillouin, c'est à dire à la zone de Brillouin réduite par les opérations de symétries. Les tests de convergence des énergies en fonction de la taille du maillage de Monkhorst-Pack des « TM-Al » sont illustrés dans la figure III. 3.

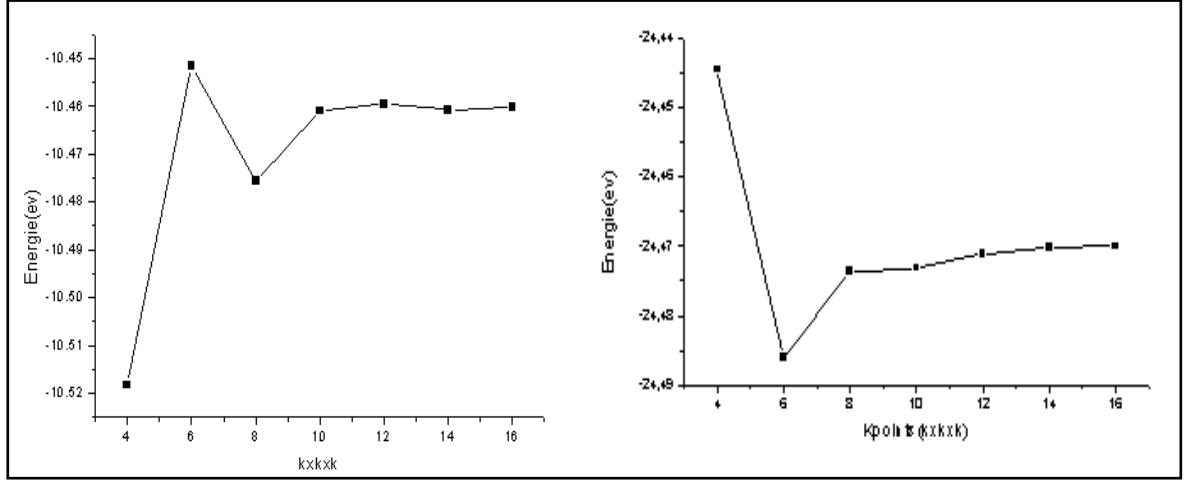


Figure III. 3 : Tests de convergences de l'énergie totale en fonction des points k du FeAl cubique (B2) (à gauche) et du TiAl(L10) (à droite).

Ces résultats démontrent qu'une grille de Monkhorst-Pack [9] égale à 11 x 11 x 11 vecteurs k dans la zone irréductible de Brillouin sont suffisants pour la convergence de l'énergie totale. Nous limitons la représentation des tests de convergences aux FeAl de structure cubique et le TiAl de structure tétragonale car les résultats sont identiques pour les deux autres composés CoAl et NiAl.

III. 3.1.3. Tests d'optimisation des paramètres de maille :

Dans cette partie, nous présentons les résultats de calculs des propriétés structurales des phases cristallines « B2 » et « L10 » des TM-Al. De ce fait, nous avons calculé pour chaque phase les paramètres de maille et les positions ioniques relaxées. Ensuite, nous avons ajusté l'énergie de l'état fondamental E de chaque structure en fonction du volume V à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan :

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

avec : $B'_0 = \left(\frac{dB}{dP} \right)_{(P=0)}$, ce qui permet d'obtenir le volume V_0 et le module de compression B_0 à l'équilibre ; P représente la pression.

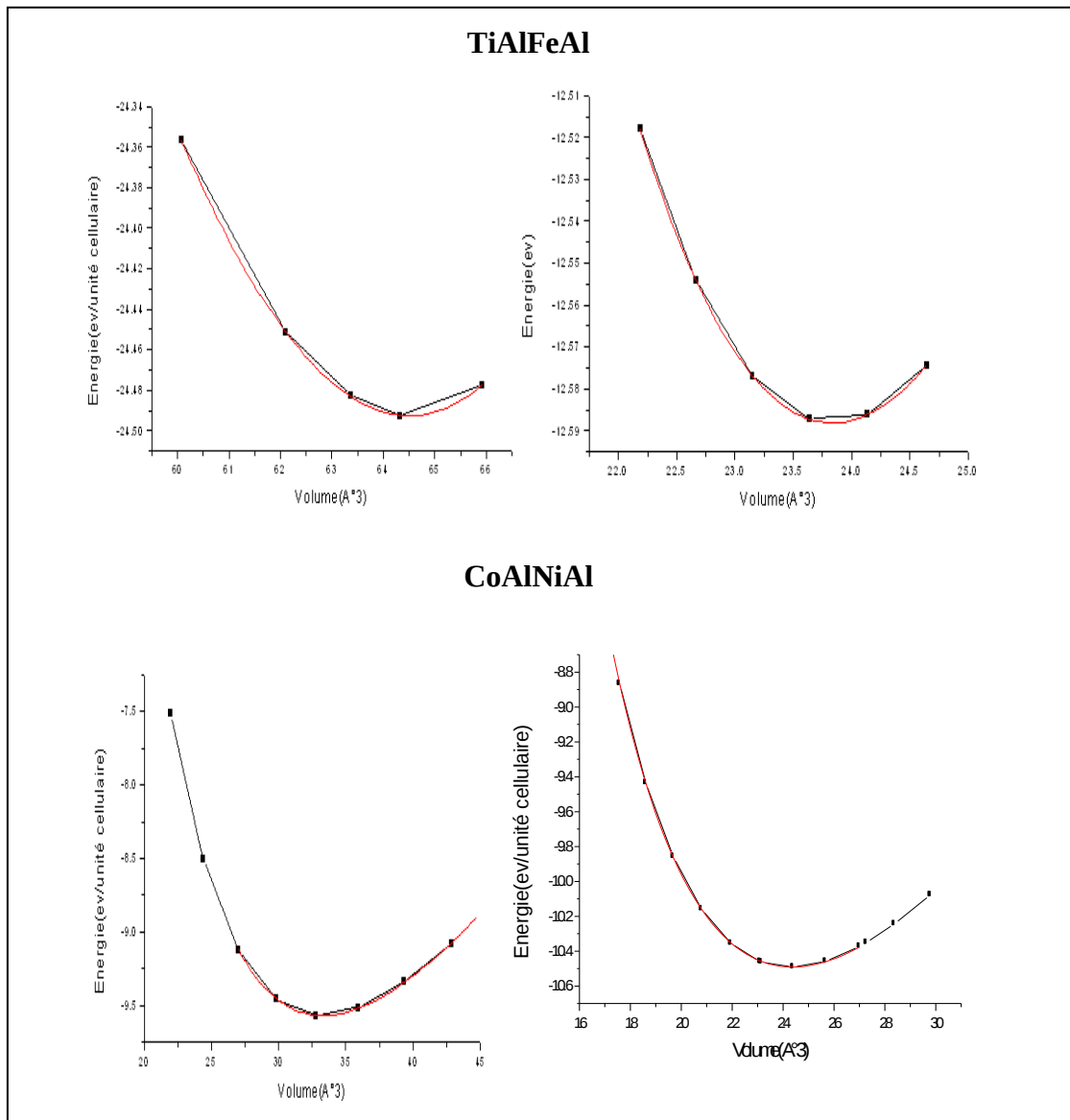
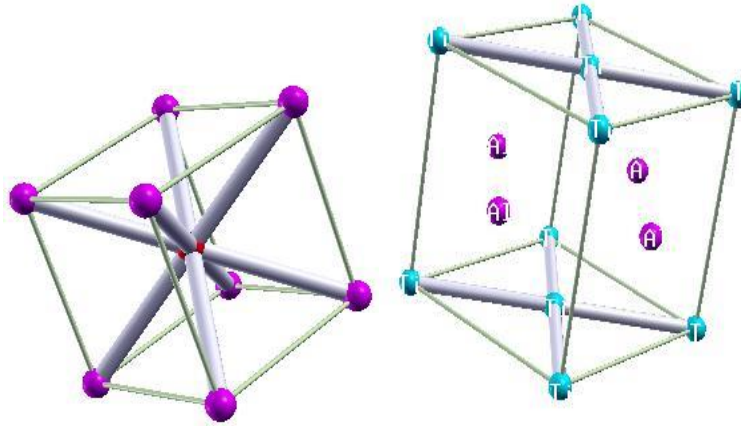


Figure III. 4 : Tests d'optimisation des paramètres de maille du TiAl, FeAl, CoAl et NiAl ; les courbes en rouge sont ajustées par l'équation de Murnaghan.

La figure III. 4 montre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume : $E = f(V)$

- Nous remarquons que les quatre courbes possèdent la même allure. Les minimums de ces courbes représentent les plus faibles énergies, correspondant aux structures les plus stables et les volumes d'équilibre de chaque composé.
- On remarque aussi que les amplitudes de ces courbes sont légèrement différentes. Celles du CoAl et du FeAl sont presque identiques et plus étroites par rapport à celles du NiAl et du TiAl. Par conséquent, les modules de compression des FeAl et CoAl

sont plus élevées par rapport à ceux du NiAl et du TiAl. Les résultats sont récapitulés dans le tableau III. 1.



Structure B2 des FeAl, CoAl et NiAl. Structure L1₀ du TiAl.

Tableau III. 1: Optimisation des paramètres de maille d'équilibre et des modules de compression des structures les plus stables B2 et L1₀.

Matériaux	Paramètres de mailles théoriques (Å°)	Paramètres de mailles calculés (Å°)	Modules de compression théoriques (GPa)	Modules de compression (calculés) (GPa)	Positions atomiques	Structure
TiAl	a=4.001,c=4.07 ^a volume= 30.96(Å ³) ^b	a=3.90, c=3.949	128 ^b	110 105	Ti(0 0 0) Ti(.5 0 .5) Al(.5 0 .5) Al(0 .5 .5)	L1 ₀
FeAl	a=c=2.8434 ^b a=c=2.91 ^c a=c=2.82 ^d a=c=2.87 ^g	a=c=2.878	188 ^b 172 ^g	192.214 115.317	Fe(.5 .5 .5) Al(0 0 0)	B2
CoAl	a=c=2.863 ^a a=c=2.8101 ^b a=c=2.86 ^{c,e} a=c=2.80 ^{d,f}	a=c=2.855	192 ^b 157 ^f	115.64	Co(.5 .5 .5) Al(0 0 0)	B2
NiAl	a=c=2.848 ^a a=c=2.8397 ^b a=c=2.89 ^c a=c=2.84 ^d	a=c=2.898	184 ^b	180.855 106.25	Ni(.5 .5 .5) Al(0 0 0)	B2

^aRéférence [10], ^bRéférence [11], ^cRéférence [12], ^dRéférence [13], ^eRéférence [14],
^fRéférence [15], ^gRéférence [16].

En 1998, Teter[17] a comparé les duretés Vickers aux modules de compression « B » et de cisaillement « G » de nombreux solides. Il a montré que le module de cisaillement des matériaux poly cristallins est un meilleur indicateur de dureté que le module de compression. Le tableau III.1 présente les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres de maille et des modules de compression de structure « B2 » la plus stable des composés intermétalliques à base d'aluminium que nous étudions.

Nous constatons que les valeurs des paramètres de maille et des modules de compression sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, tout en notant une légère différence due aux diversités des méthodes de calculs utilisées. Dans notre étude, nous avons employé la méthode du pseudo-potential moyennant l'approximation du gradient conjugué (GGA). Cette dernière a tendance à surestimer le paramètre de maille et diminuer la valeur du module de compression.

III. 3. 2. Calcul des enthalpies de formation ΔH_{TM-Al} :

Afin de s'assurer de la possibilité de formation des composés intermétalliques à base d'aluminium TM-Al, nous avons déterminé leurs enthalpies de formation. Elles sont données par l'expression suivante :

$$\Delta H_{TM-Al} = E_{TM-Al} - E_{TM} - E_{Al} \quad (III.2)$$

avec :

- E_{TM-Al} : l'énergie de cohésion du composé, dans ce cas le composé est constitué d'un métal de transition ou plusieurs et l'aluminium.
- E_{TM} : l'énergie de cohésion du métal de transition, il peut y avoir plusieurs métaux de transition, donc il faut soustraire la contribution de l'énergie de chaque métal du E_{TM-Al} .
- E_{Al} : l'énergie de cohésion de l'aluminium.

Nos résultats de calculs prouvent la possibilité de formation des matériaux TM-Al. Ceci est confirmé par les valeurs négatives des enthalpies de formation trouvées dans notre étude ainsi que celles existantes dans la littérature [18].

Tableau III. 2 : Valeurs des enthalpies de formation des Composés d'aluminures de métaux de transition simples.

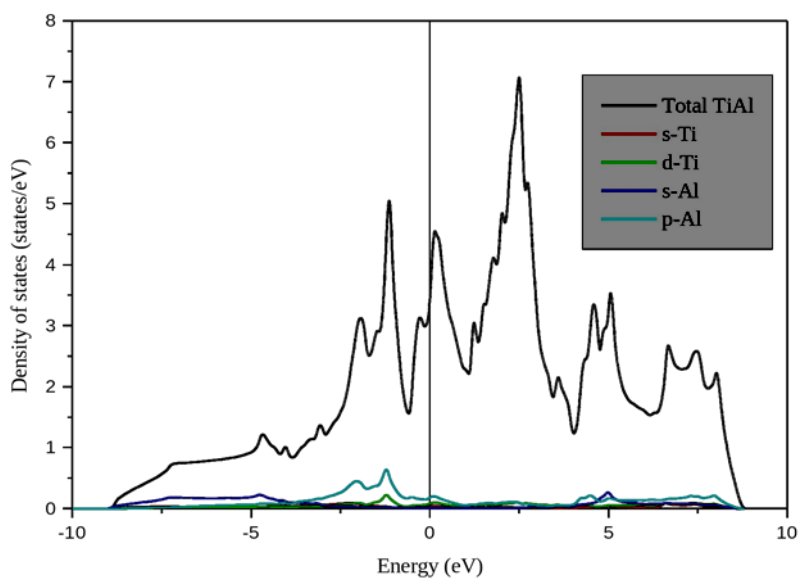
Composés : (50% TM, 50% Al)	Enthalpies de formation expérimentales (kJ/mol)	Enthalpies de formation (nos calculs) (eV) [18]
TiAl	-----	-1.257
FeAl	-47.7	-0.590
CoAl	-101.2	-1.241
NiAl	-74.7	-1.337

III. 4. Etude des propriétés électroniques des aluminures de métaux de transition TM-Al :

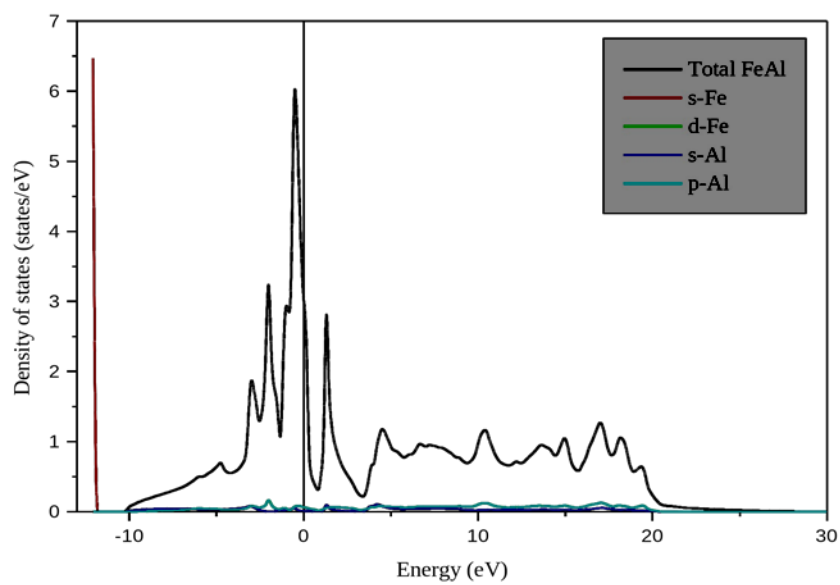
III. 4.1. Calcul des densités d'états électroniques (DOS) :

Dans le but de comprendre les principales caractéristiques des liaisons des TM-Al, il est nécessaire de déterminer les densités d'états électroniques totales (DOS : Density Of State) calculées par la méthode des pseudo-potiel ultrasoft (US-PP : Ultra Soft Pseudo-Potential) utilisant le code VASP (Vienna Approximation Simulation Package).

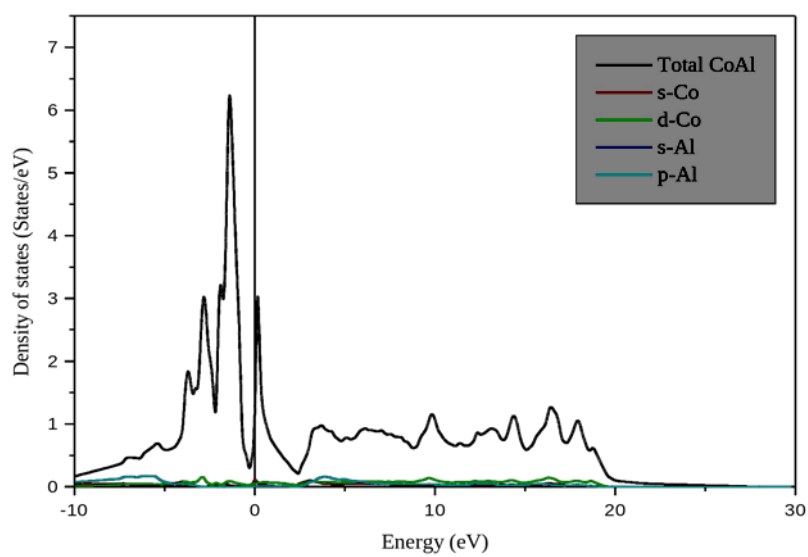
(a)



(b)



(c)



(d)

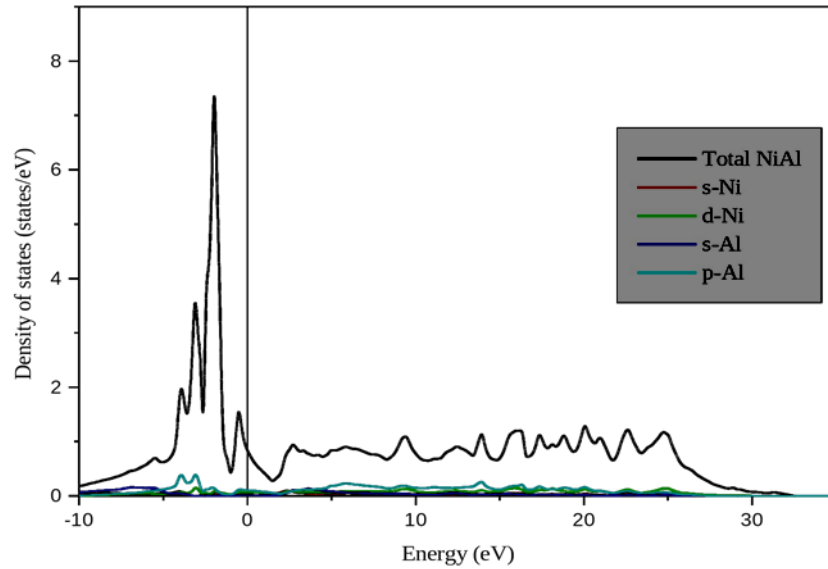


Figure III. 5 : Densités d'états totales (DOS) des : **(a)**TiAl ($L1_0$), **(b)**FeAl (B2), **(c)**CoAl (B2), **(d)**NiAl (B2).

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) projetées entre -5 eV et 20 eV du TiAl et -10 eV et 40 eV des FeAl, CoAl et NiAl, calculées par l'approximation GGA sont montrées dans la figure III.5. Le niveau de Fermi prend les valeurs suivantes : (7.1023, 6.6406, 8.1347 et 6.4333) eV pour les (TiAl, FeAl, CoAl et NiAl), respectivement. Nous considérons uniquement les états de valence des éléments chimiques dans l'approximation du pseudo-potentiel de Vanderbilt.

Nous distinguons dans ces graphes l'existence d'une forte hybridation entre les orbitales d du métal de transition et les orbitales sp de l'aluminium. Nous remarquons que l'énergie de Fermi du TiAl « $L1_0$ » tombe dans la partie descendante de la crête de l'orbital $3d$. Une hybridation très semblable entre les métaux de transition et l'aluminium dans les profils des densités d'états électroniques de structure « B2 » des TM-Al est observée, montrant une forte corrélation entre la structure électronique et la stabilité des phases structurales.

Il est clair que les électrons de valence occupent principalement les états de liaison $sp-d$ au-dessous de l'énergie de Fermi. Nous constatons que l'énergie de Fermi du CoAl est localisée directement dans le pseudo-gap, tandis que pour le FeAl et le NiAl il s'est déplacé à l'intérieur et à l'extérieur de la bande d correspondante à chacun d'entre elles.

Nos résultats globaux des densités d'état électroniques sont conformes aux calculs précédents, en particulier la corrélation entre la création du pseudo-gap et la valeur élevée de l'enthalpie de formation près de la composition 50 : 50.

III. 4. 2. Calcul des densités de charges électroniques :

Le calcul de la densité de charges électroniques [20] nous informe sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, nous avons calculé la densité de charge électronique de valence sous forme de contours iso-énergétiques situés dans le plan (111) (voir la figure III.8).

Les orbitales qui résultent du maillage dans la représentation irréductible de la première zone de Brillouin sont utilisées pour calculer la densité de charges électroniques.

Le calcul de la densité de charges électroniques nous informe sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, nous avons calculé la densité de charge électronique de valence sous forme de contours iso-énergétiques situés dans le plan (111).

Nous constatons l'existence d'une liaison métallique entre les atomes des métaux de transition. Nous observons aussi, une liaison covalente entre l'aluminium et le métal de transition. Nous percevons une liaison ionique entre l'aluminium et le métal transition à cause de la différence de taille entre les atomes. Nous pouvons déduire qu'il existe une mixture de liaisons métalliques et covalo-ioniques.

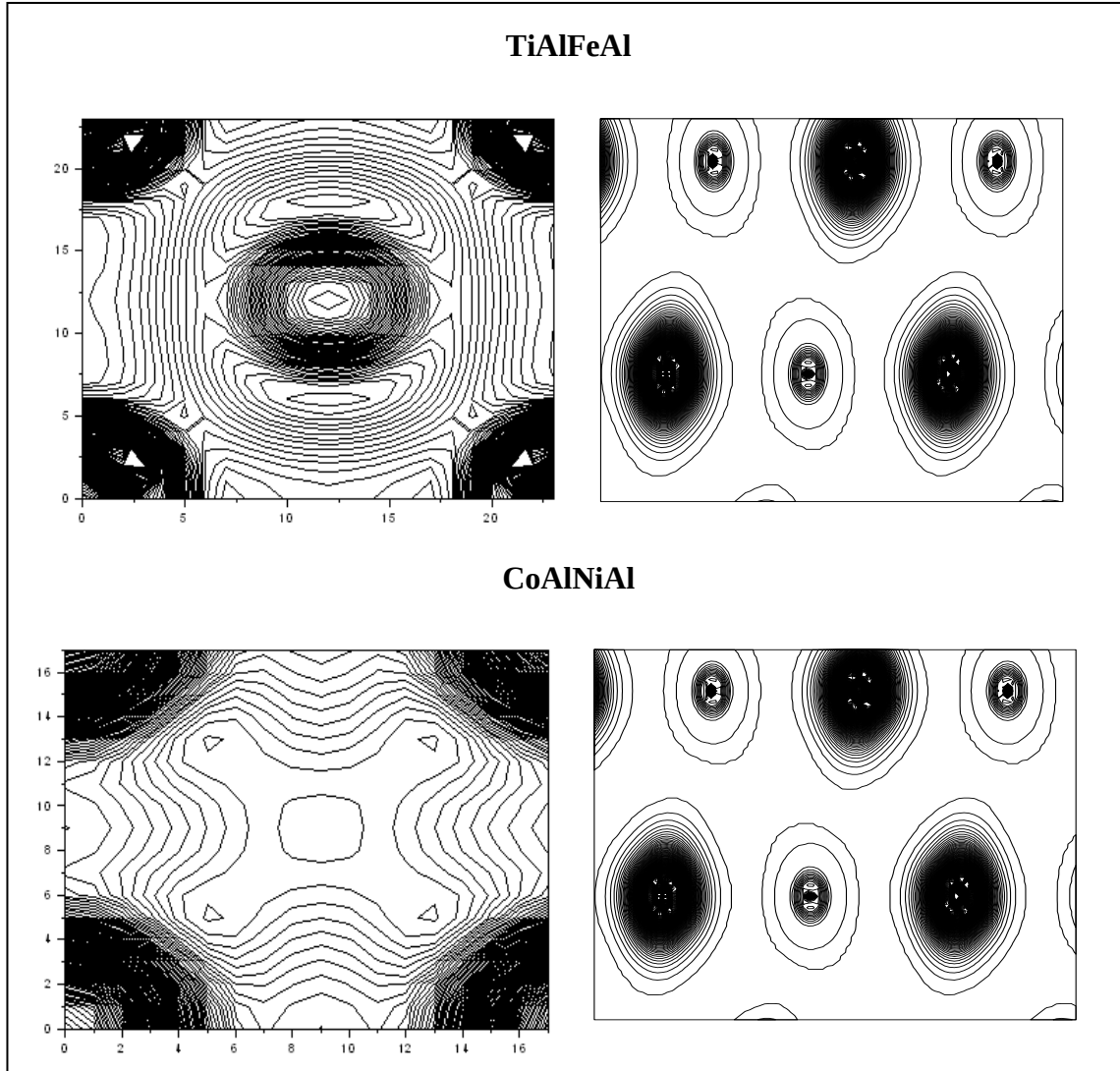


Figure III. 8: Contours des densités de charges électroniques des TiAl, FeAl, CoAl et NiAl dans le plan (111).

III. 5. Les propriétés élastiques des aluminures de métaux de transition « TM-Al » :

Afin de vérifier la stabilité structurale des composés TM-Al simples, nous avons calculé leurs constantes d'élasticité appropriées.

Par définition, les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie donnée à une déformation infiniment petite [21, 22]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et cinq constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44}). Le tableau III. 2 expose les constantes d'élasticité des trois composés intermétalliques à base d'aluminium. Les modules d'élasticité peuvent être calculés par plusieurs méthodes ab-initio[23, 24].

Dans notre étude nous avons utilisé une approche basée sur les travaux de Mehl[25, 26]. Cette approche consiste à déformer la maille élémentaire en remplaçant les vecteurs du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R = (a, b, c)$ en une autre maille déformée $R' = (a', b', c')$. La matrice des contraintes δ utilisées est donnée par :

$$R' = R(1 + \delta) \text{ (III. 3)}$$

où δ représente la matrice de contrainte et 1 la matrice unité.

La matrice unité est définie par :

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

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

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \times \sum_{K=2}^n \sum_{i_1 \dots i_K} \frac{1}{K!} C_{i_1 \dots i_K} \delta_{i_1 \dots i_K} \text{ (III. 4)}$$

Les composantes de déformations sont définies par :

$$\begin{cases} \delta_K = \delta_{ij} & \text{pour } K = 1, 2, 3 \\ \delta_K = 2\delta_{ij} & \text{pour } K = 4, 5, 6 \end{cases}$$

Avec $E(V_0, 0)$ l'énergie du cristal non déformé, V_0 et V les volumes du cristal avant et après l'application de la contrainte, $C_{i_1 \dots i_K}$ est la $K^{\text{ème}}$ constante élastique du cristal.

L'énergie de déformation $E(V, \delta)$ est évaluée en utilisant des calculs ab-initio. 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 ($x = \pm 0.01 \times n ; n = 1, 4$). Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la déformation x_i , en utilisant le polynôme :

$$E(x) = a + b(x - x_0)^2 + c(x - x_0)^3 + (x - x_0)^4 \text{ (III. 5)}$$

Cette méthode a été utilisée pour déterminer les trois constantes élastiques de la phase cubique « B2 » et la phase tétragonale « L1₀ ».

Les critères de stabilité de la structure cubique sont les suivants :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11} [27].$$

Les contraintes de déformations appliquées sont récapitulées dans le tableau III. 2.

Tableau III. 3 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique.

Contrainte	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	$\delta_{12} = \delta_{21} = x ; \delta_{33} = \frac{x^2}{4 - x^2}$	$\frac{1}{4} C_{44} x^2$

Le tableau III. 3, regroupe les constantes élastiques calculées des quatre composés simples TiAl, FeAl, CoAl et NiAl cristallisant dans la structure CsCl (B2).

Tableau III. 4 : Constantes élastiques C_{ij} des quatre composés étudiés TM-Al (M= Ti, Fe, Co et Ni).

Matériaux	C ₁₁ (GPa) théorique	C ₁₁ (GPa) Calculé	C ₁₂ (GPa) théorique	C ₁₂ (GPa) calculé	C ₄₄ (GPa) théorique	C ₄₄ (GPa) Calculé
TiAl		59.996		45.761		42.070
FeAl		179.780		162.793		83.836
CoAl		185.910		162.738		61.566
NiAl		156.185		146.412		67.156

Le tableau III. 4 montre que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [28]. Les enthalpies de formations des TM-Al étant négatives, rajoutées à leurs stabilités structurales respectives, prouvent que la synthèse de ces matériaux est possible.

Le module de compression « B » et le module de cisaillement « G » décrivent le comportement élastique du matériau. Ils ont été calculés par les expressions suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \text{ (III. 6)}$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \text{ (III. 7)}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \text{ (III. 8)}$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \text{ (III. 9)}$$

Le module de Young « E » est déterminé par l'expression :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \text{ (III. 10)}$$

Le coefficient de Poisson « ν » et le facteur d'anisotropie « A » sont calculés par les deux expressions :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \text{ (III. 11)}$$

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

Les résultats de calculs des propriétés mécaniques des composés intermétalliques à base d'aluminium TM-Al purs sont rapportés dans le tableau III. 4.

Tableau III. 5 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E(GPa), Coefficient de Poisson ν et le rapport B/G des quatre composés TM-Al (TM = Ti, Fe, Co et Ni) de phase « B2 ».

Matériaux	Module de cisaillement G théorique (GPa)	Module de cisaillement G calculé (GPa)	Module de Young E théorique (GPa)	Module de Young E calculé (GPa)	Coefficient de Poisson ν théorique	Coefficient de Poisson ν calculé	B/G calculé
TiAl	---	21.141	---	59.623	0.24 ^a	0.380	5.230
FeAl	48 ^a	41.065	126 ^a	120.993	0.31 ^a	0.370	4.152
CoAl	---	32.081	---	90.562	0.21 ^a	0.351	5.375
NiAl	---	26.631	---	75.420	0.29 ^a	0.386	5.695

^aRéférence [29].

D'après le tableau III. 5, nous remarquons que les valeurs des coefficients de Poisson calculés de tous les composés TM-Al sont comprises entre + 0.35 et + 0.38. Nous en déduisons que

ces matériaux possèdent des liaisons covalentes à caractère ionique. Ces résultats sont confirmés par l'explication des profils des densités d'états électroniques que nous avons déterminés. Nos calculs sont donc en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [29] avec une légère différence liée à la différence des approximations utilisées. Nous constatons également que les valeurs des modules de Young « E » et les modules de compression « B » sont élevées, révélant une rigidité intrinsèque élevée. Ceci est dû principalement au caractère polaire des liaisons chimiques entre atomes et l'empilement compact des atomes dans les structures cristallographiques des TM-Al.

Dans le même contexte, nous avons déterminé le rapport « B/G » qui nous renseigne sur la ductilité des matériaux. Par définition, si ce rapport est supérieur à 1.75 on obtiendrait une ductilité appréciable. Le rapport « B/G » des quatre composés TiAl, FeAl, CoAl et NiAl est largement supérieur à la valeur critique de 1.75 confirmant leurs ductilités élevées. Nous remarquons aussi que tous ces composés possèdent des ductilités à peu près similaires, en raison de leurs liaisons chimiques presque identiques.

Les structures cristallographiques « L1₀ » (tétragonale) et « B2 » (cubique centrée) sont ouvertes, ce qui les rend fragiles et réduit leur ductilité. Afin d'augmenter le nombre de systèmes de glissements et améliorer la ductilité, nous nous proposons d'étudier les propriétés mécaniques des TM-Al en couches et en alliages de substitution dans les sections qui suivent.

III. 6. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des structures en couches des intermétalliques à base d'aluminium « TM-Al » :

La dureté dépend de plusieurs paramètres du matériau considéré. Le paramètre pertinent est sa structure physico-chimique, c'est-à-dire sa composition chimique et la position de ses atomes dans la cellule cristallographique. De ce fait, il est nécessaire de prédire des nouveaux matériaux possédant des propriétés voisines du composé pur. Nous avons donc considéré l'ensemble des compositions chimiques et structurales similaires, notamment les structures constituées de plusieurs couches des composés TM-Al et nous avons tenté d'optimiser leurs propriétés mécaniques.

III. 6. 1. Détails des calculs :

III. 6. 1. 1. Optimisation de la géométrie :

L'optimisation des propriétés mécaniques des intermétalliques est un enjeu principal dans le domaine de l'aéronautique et de l'automobile, en particulier la ductilité qui s'avère

insuffisante à température ambiante. Afin d'améliorer cette ductilité, plusieurs études ont été menées ces dernières années et différentes suggestions ont été proposées.

Dans notre étude, nous allons tenter d'apporter une issue pour optimiser la ductilité à température ambiante. La première étape consiste à calculer le module de compression des composés constitués de plusieurs couches d'intermétalliques à base d'aluminium, juxtaposées verticalement selon la direction z . Nous considérons le FeAl comme matériau de base sur lequel nous ajoutons des couches d'un autre matériau TM-Al (TM = Co, Ni, Ti).

La structure obtenue est une super-cellule tétragonale formée de deux composés qui cristallisent dans la structure « B2 », dans le cas des FeAl (B2) + CoAl (B2) et FeAl (B2) + NiAl(B2). Concernant le TiAl, nous aurons une superposition d'une couche de FeAl (B2) + une couche de TiAl « $L1_0$ ».

Dans cette configuration de super-cellule, les atomes vont être relaxés pour chercher leurs positions d'équilibre. Par conséquent le volume de la maille se trouve modifié. Afin que les mailles considérées soient stables et équilibrées, nous relaxons toutes les positions ioniques et le volume de toutes les super-cellules.

En pratique, nous procédons de la manière suivante :

1. Nous relaxons d'abord les positions ioniques.
2. Ensuite nous relaxons le volume pour obtenir l'énergie de cohésion la plus stable correspondant à l'énergie minimale.

Par conséquent, certaines règles de compatibilité appelées les règles de Hume-Rothery doivent être valides. Elles prennent en considération trois critères :

1. La différence d'électronégativité qui ne doit pas être trop grande.
2. La différence de la taille des atomes (les atomes doivent posséder à peu près la même taille).
3. La concentration électronique ou facteur de valence qui doit être légèrement différente.

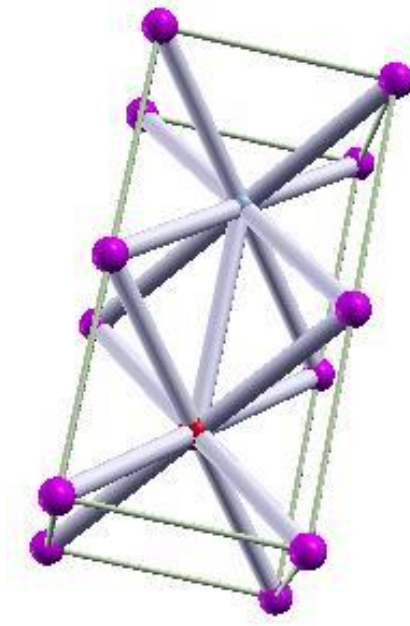


Figure III. 6 : Exemple d'une structure en couches (une couche de FeAl + une couche de CoAl).

Dans ces conditions, la première zone de Brillouin reste fixe dans les directions « x et y » et sera divisée en deux, selon la direction z . Nous prenons donc un nombre de points k égale à $16 \times 16 \times 8$ pour une structure constituée d'une couche de FeAl + une couche de TM-Al (TM = Ti, Co, Ni) avec une énergie de coupure (*cutt-off*) égale à 296.89 eV.

III. 6.1. 2. Relaxation des positions ioniques :

La résolution itérative des équations de Kohn et Sham pour des positions ioniques fixées lorsque les électrons sont dans leur état fondamental, nous permet de calculer la résultante F_I des forces subies par chaque ion I à la position R_I dans le système, par l'intermédiaire du théorème de Hellmann-Feynman :

$$F_I = - \frac{\partial E(\{\phi_j\}, \{R_I\})}{\partial R_I} \quad (\text{III. 13})$$

La résultante des forces subies par chaque ion étant connue, il est possible de modifier globalement l'ensemble des positions ioniques $\{R_I\}$ pour minimiser l'énergie totale du système $E(\{\phi_j\}, \{R_I\})$ au moins jusqu'à un minimum local.

Entre chaque nouvelle configuration ionique, les degrés de liberté électroniques doivent être relaxés pour que le théorème de Hellmann-Feynman soit à nouveau valable et que la structure puisse être relaxée.

III. 6.1. 3. Relaxation du volume :

La relaxation des positions atomiques est couplée à la relaxation de la taille et de la forme de la cellule, rendue possible par la prise en compte du groupe d'espace dans le code VASP. Comme conséquence, l'énergie du système peut être diminuée.

III. 6.1.4. Pression externe :

Il faut vérifier après chaque relaxation que la pression est incluse dans l'intervalle $[-1,1]$ kB qui s'approche des conditions idéales, c'est-à-dire de 0 kB.

III. 6. 2. Etude des propriétés structurales et mécaniques des multicouches TM-Al :

III. 6. 2. 1. Optimisation de la géométrie :

Les structures en couches que nous étudions se composent de :

- 14 atomes pour les structures constituées d'une couche de FeAl + une couche de CoAl et d'une couche de FeAl + couche de NiAl.
- 18 atomes pour les structures constituées d'une couche de FeAl + une couche de TiAl.

Nous avons optimisé les structures cristallographiques de ces matériaux ainsi que leurs modules de compression. Les courbes d' $E = f(\text{points } k)$ et d' $E = f(V)$ obtenues avant et après ajustement par l'équation de Murnaghan sont présentées dans les figures III. 7 et III. 8.

III. 6. 2. 2. Tests de convergence des points k :

La courbe de l'énergie totale en fonction des points k ($E = f(\text{points } k)$) montre que la convergence est atteinte à partir de 600 points k pour toutes les structures en couches que nous étudions.

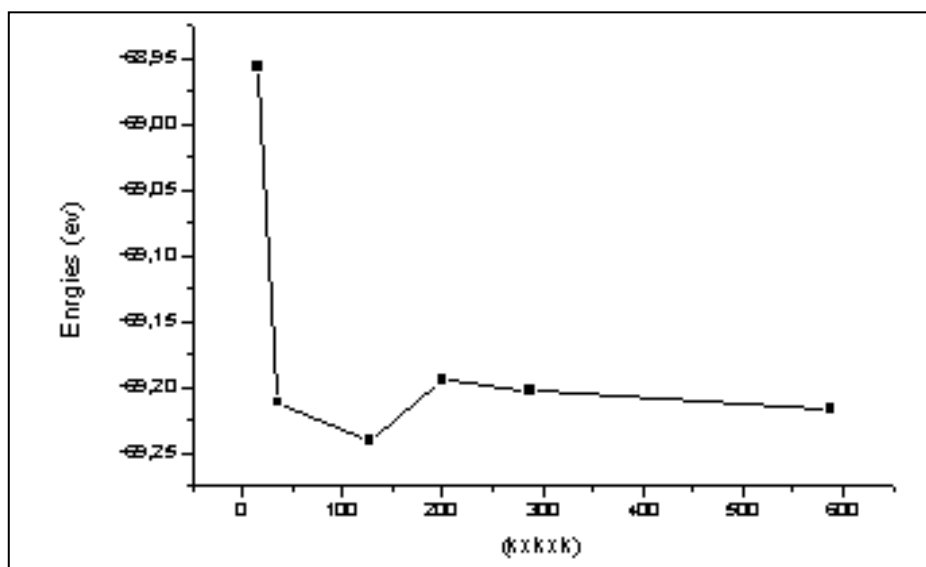


Figure III. 7 : Test de convergence d' $E = f(\text{points } k)$.

III. 6. 2. 3. Tests d'optimisation des paramètres de maille :

Les courbes des énergies de cohésion en fonction des volumes de chaque composé en couches après la relaxation (pressions externes qui tendent vers 0kB) sont montrées dans la figure III. 8.

Les résultats des paramètres de maille optimisés, des volumes d'équilibre et des modules de compression sont récapitulés dans le tableau III. 5.

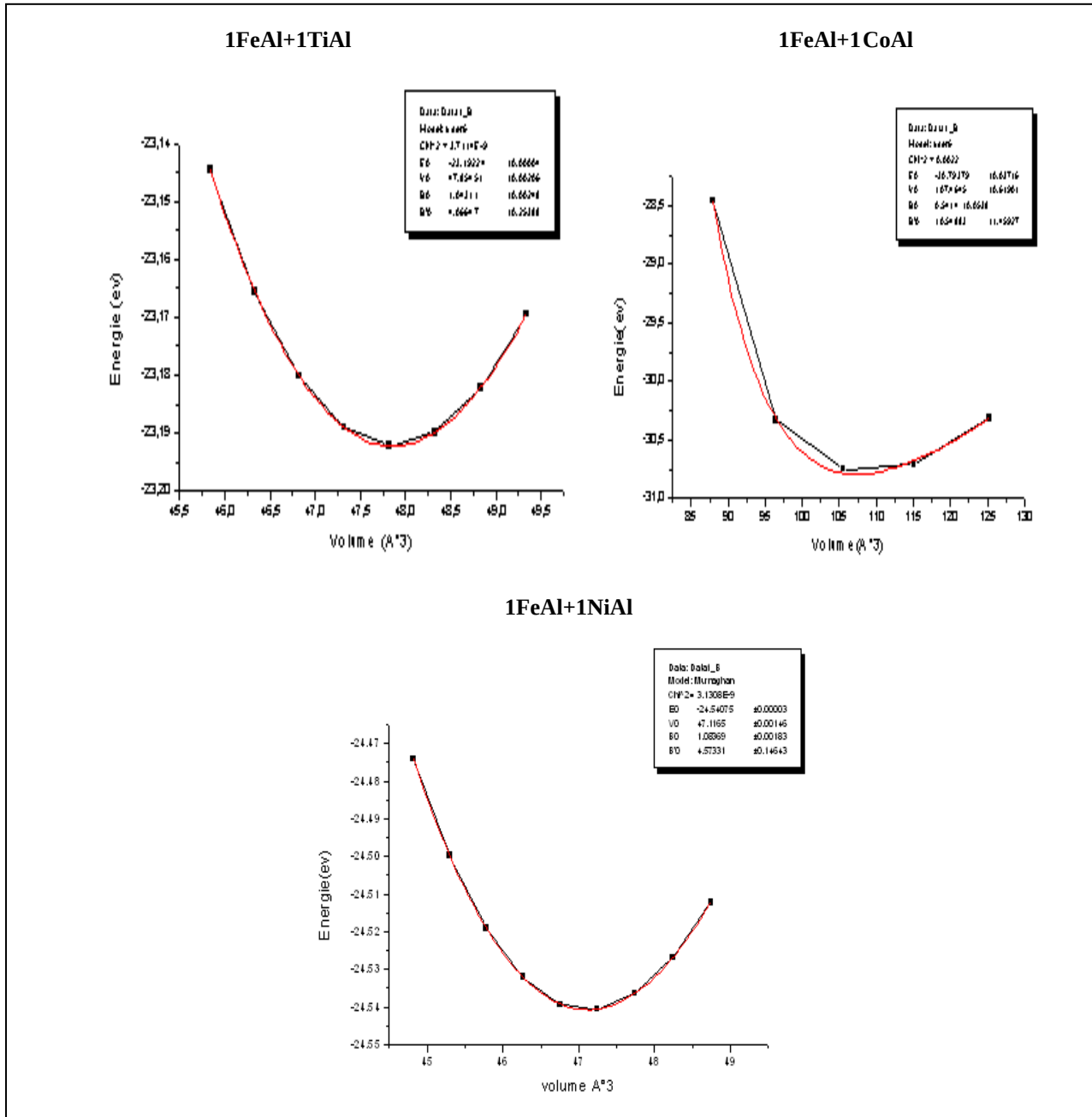


Figure III. 8 : Courbes d' $E = f(V)$ des composés en couches 1 couche de FeAl + 1 couche de TiAl, 1 couche de FeAl + 1 couche de CoAl et 1couche de FeAl + 1 couche de NiAl, respectivement.

III. 6. 2. 4. Influence du nombre de couches sur les propriétés mécaniques des TM-Al :

Le tableau III. 5 présente les valeurs des paramètres de mailles « a, b, c » et les modules de compression « B » optimisés. Ces derniers devraient varier selon le nombre de couches considérés. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une couche et de deux couches de chaque composé TM-Al afin de constater leurs effets respectifs sur la variation des modules de compression.

Tableau III. 6: Paramètres de maille des modules de compression calculés des TM-Al des structures en couches.

Matériaux	Nombre de couches	Paramètres de mailles théoriques (Å)	Paramètres de mailles optimisés (Å) [18]	Modules de compression calculés (GPa) [18]	Dérivées des modules de compression
FeAl-TiAl	1 couche FeAl + 1 couche TiAl	a = b = 3.435 c/a = 2	a = b = 3.304 ^a c = 6.609	54.922 ^a	105.488
FeAl-CoAl	1 couche FeAl+ 1 couche CoAl	a= b=2.866 c/a= 2	a= b=2.866 ^a c= 5.733	108.369 ^a	457.31
FeAl-NiAl	1 couche FeAl+ 1 couche NiAl	a= b =2.859 c/a = 2	a= b = 2.867 ^a c = 5.735	105.835 ^a	406.643
FeAl-CoAl	2 couches FeAl+ 2 couches CoAl	a= b=2.866 c/a= 4	a= b=2.867 ^a c= 11.471	109.002 ^a	386.611
FeAl-NiAl	2 couches FeAl+ 2 couches NiAl	a= b =2.859 c/a = 4	a= b =2.885 ^a c = 11.542	101.283 ^a	448.348
FeAl-TiAl	2 couches FeAl + 2 couches TiAl	a =b= 3.435 c/a = 4	a= b= 3.300 ^a c = 13.200	76.946 ^a	397.302

^aRéférence [18].

Afin de résumer les résultats du tableau III. 6, nous avons tracé les courbes des modules de compression en fonction du nombre de couches. Elles révèlent que les matériaux FeAl + CoAl gardent leurs modules de compression constants, donc l'ajout des couches n'a pas d'influence sur la dureté de ces matériaux. En revanche, les modules de compression des FeAl + TiAl et FeAl + NiAl varient de manières significatives. En effet, les modules de compression des FeAl + NiAl décroissent quand nous augmentons le nombre de couches des TM-Al. Donc la proportion structurale de ces derniers composés ne nous intéresse pas. Par contre, nous observons l'existence d'une relation proportionnelle entre les modules de compression et le nombre de couches des FeAl + TiAl. L'augmentation des modules de compression de ces matériaux par l'ajout du nombre de couches de TM-Al démontre une amélioration de leurs duretés. Ainsi, ce concept structural s'avère avoir un effet favorable d'optimisation des propriétés mécaniques des matériaux en couches des FeAl + TiAl.

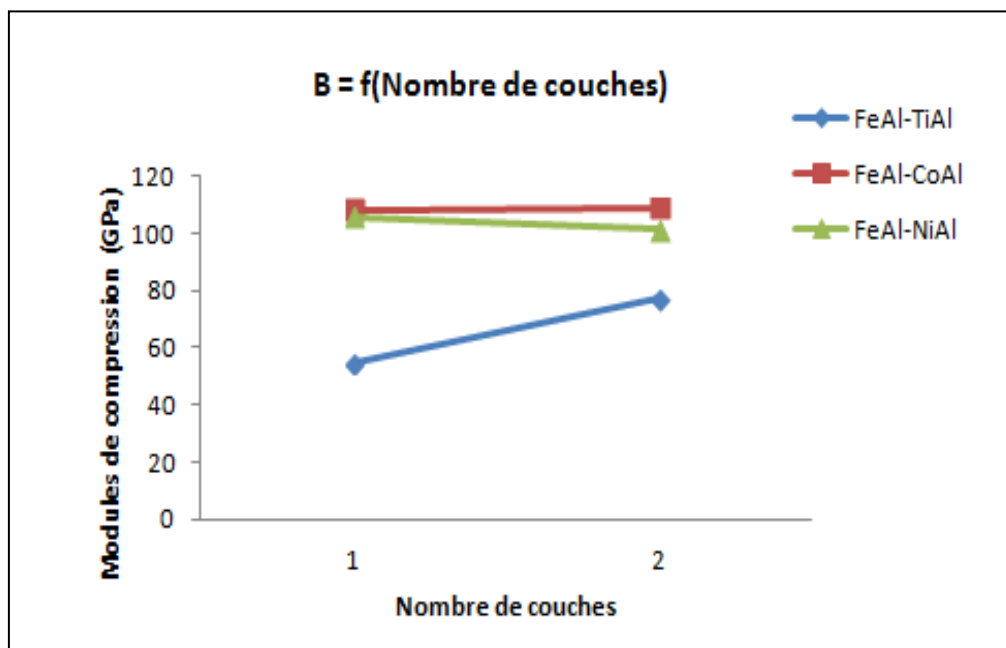


Figure III. 9 : Courbes de $B = f(\text{nombre de couches})$: Influence du nombre de couches sur les propriétés mécaniques des TM-Al.

Nous remarquons que l'allure des deux courbes de $B = f(\text{nombre de couches})$ change en fonction du nombre de couches TM-Al. Les valeurs des modules de compressions augmentent d'une manière croissante proportionnelle avec le nombre de couches des FeAl/TiAl et FeAl/CoAl.

La courbe des FeAl/NiAl est décroissante. Les valeurs des modules de compression diminuent quand nous augmentons le nombre de couches.

Ces constatations sont en accord avec les valeurs des modules de compression calculées. Ceci peut être expliqué par le fait que la dureté totale d'un matériau en couches se décompose en deux principales contributions : une liée à sa composition chimique et une autre liée aux défauts créés à l'interface des couches, tels que les amas de solutés (précipités) ou les amas de défauts ponctuels ainsi que les forts mouvements de dislocations engendrés par la jonction des couches.

En effet, les propriétés mécaniques de ces composés dépendent des différents traitements thermiques : la précipitation de chaque élément pendant le procédé d'élaboration et l'addition d'éléments chimiques.

Une pré-déformation pourrait aussi entraîner une augmentation de la dureté due à l'apparition de dislocations, ce qui est le cas des FeAl/TiAl et FeAl/CoAl).

En effet, le rayon des précipités augmente proportionnellement avec la température. Durant un traitement thermique, lors des premiers stades du vieillissement, cette dureté diminue car il y'a restauration de la structure. Plusieurs modèles prévoient que la force d'interaction entre une dislocation et un précipité augmente avec la taille du précipité. Cette interaction diminue fortement quand le précipité perd sa cohérence, ce qui serait à l'origine de la diminution de la dureté des FeAl/NiAl.

Nous remarquons que la dureté des composés FeAl/NiAl augmente avec le nombre de couches car les déformations se multiplient proportionnellement. En effet, lorsque la symétrie du système décroît, un grand nombre de distorsions apparaît amplifiant dislocations.

Il faut noter aussi que le comportement fragile à température ambiante de ces composés est attribué à de nombreux phénomènes dont la fragilisation environnementale en présence de vapeur d'eau ou d'une autre source d'hydrogène, des joints de grains faibles, d'un durcissement et d'une fragilisation lacunaire.

La vitesse de refroidissement après un traitement thermique détermine la concentration des lacunes thermiques. D'un point de vue fonctionnel, on pourrait suggérer un refroidissement contrôlé pour améliorer la ductilité du composé considéré.

III. 6. 2. 5. Calcul des enthalpies de formation des matériaux en couches FeAl/TM-Al:

Nos calculs des énergies de cohésion et des enthalpies de formation de chaque composé en couches [18].

Nos résultats révèlent que les enthalpies de formation des composés FeAl/TiAl sont positives, ce qui rend leurs synthèses difficiles (i.e. pressions, températures élevées) ne conduisant pas à des matériaux monophasiques. En effet, le FeAl possède une structure ordonné « B2 » et le TiAl une structure tétragonale « L1₀ ». La différence des deux phases structurales entraîne un fort mis match à l'interface des couches et engendre un fort mouvement de dislocations conduisant à des transitions de phases.

La formation des FeAl/CoAl et FeAl/NiAl est possible car leurs enthalpies de formation respectives sont négatives. Ceci est dû au fait que le FeAl, CoAl et NiAl cristallisent dans la même structure « B2 ».

Une légère diminution de la dureté en fonction du nombre de couches les FeAl/NiAl est constatée. Lorsque la symétrie du système décroît, un grand nombre de distorsions apparaît et une augmentation du nombre de dislocations.

Dans la pratique, le comportement fragile à température ambiante de ces composés est attribué à de nombreux phénomènes, en l'occurrence la fragilisation environnementale en

présence de la vapeur d'eau ou d'une autre source d'hydrogène, des joints des grains, d'un durcissement et d'une fragilisation lacunaire.

Tableau III. 7 : Valeurs des enthalpies de formation des aluminures de métaux de transition en couches.

Matériaux :	Enthalpies de formation (eV) [18] :
FeAl-CoAl (1 couche de chaque composé)	-1.802
FeAl-CoAl (2 couches de chaque composé)	-3.608
FeAl-NiAl (1 couche de chaque composé)	-2.017
FeAl-NiAl (2 couches de chaque composé)	-3.838
FeAl-TiAl (1 couche de chaque composé)	4.057
FeAl-TiAl (2 couches de chaque composé)	2.829

III. 7. Etude des propriétés structurales et mécaniques des alliages ternaires de substitution $Ti_xFe_{1-x}Al$ et $Fe_xTi_{1-x}Al$:

Les mécanismes de précipitation dans les alliages ternaires sont étudiés dans le but de comprendre le rôle de chaque soluté sur le durcissement des TM-Al, que ceux-ci agissent de façon isolée ou en synergie avec d'autres espèces métalliques.

Dans cette approche, des substitutions sélectives d'espèces chimiques par d'autres éléments sont effectuées dans la structure du matériau hôte de manière à optimiser les propriétés mécaniques recherchées.

Expérimentalement, le durcissement par effet d'alliage peut avoir plusieurs origines. Il peut être dû à la dispersion des atomes étrangers dans la matrice ou bien à la ségrégation des solutés sur les défauts, tels que les dislocations, ou bien encore à la précipitation d'une phase dispersée, si la limite de solubilité du soluté est dépassée.

Nous nous intéresserons dans cette section à la question du durcissement par effet d'alliage. Pour ce faire, nous modélisons une super-cellule $Ti_xFe_{1-x}Al$ ou $Fe_xTi_{1-x}Al$ constituée de 8 cubes adjacents contenant 72 atomes dont 8 atomes de fer et 64 atomes d'aluminium (figure III. 10).

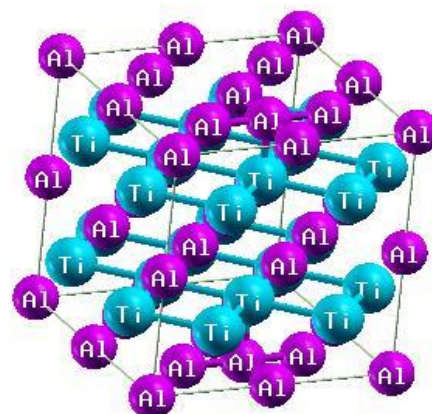


Figure (III. 10) : Exemple d'une super-cellule du TiAl.

Pour obtenir de meilleurs résultats d'optimisation des paramètres de maille, nous relaxons les positions ioniques et le volume de cette super-cellule.

Il faut noter que la taille de la super-cellule augmente au fur et à mesure que les concentrations d'éléments en substitution diminuent.

Une autre possibilité intéressante pour améliorer les propriétés mécaniques des TM-Al serait donc d'étudier les alliages $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$, $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ et $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ pour constater l'effet d'addition d'éléments des métaux de transition sur ces propriétés.

III. 7. 1. Etude des propriétés structurales et mécaniques des alliages $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$:

III. 7. 1. 1. Optimisation de la géométrie :

- Nous considérons d'abord FeAl comme le matériau hôte dans lequel nous avons substitué 2 atomes de Fe par 2 atomes de Ti avec une concentration de 25% ($x=0.25$).
- Ensuite, nous substituons 4 atomes de Fe par 4 atomes de Ti dans le FeAl . Cette substitution est équivalente à une concentration de 50% ($x = 0.5$).
- Enfin, substituons 6 atomes de Fe avec 6 atomes de Ti dans le FeAl correspondant à une concentration de 75% ($x = 0.75$).

Sachant que les TiAl et FeAl ne cristallisent pas dans la même structure, la question qui se pose est : « Quelle est la structure la plus stable dans laquelle va cristalliser cet alliage ? » c'est-à-dire est ce que nous devons prendre le FeAl comme matériau hôte dans lequel nous substituons des atomes de Fe avec du Ti ou le TiAl comme matériau hôte dans lequel nous substituons des atomes de Ti par des atomes de Fe ?

Afin de répondre à cette question, nous devons calculer les énergies de cohésions de chaque alliage avec les différentes concentrations considérées, à savoir $x = 0.25$, $x = 0.5$ et $x = 0.75$. Après le tracé des courbes d' $E = f(V)$ des deux alliages $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ et $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$, nous choisirons la plus basse énergie qui concorde avec la structure la plus stable dans laquelle cristallise l'alliage.

III. 7. 2. Etude des propriétés structurales et mécaniques des $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$:

III. 7. 2. 1. Optimisation de la géométrie :

Afin d'optimiser les paramètres de mailles des $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ et par conséquent leurs modules de compression, nous avons procédé de la même manière qu'avec le $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$. Nous avons changé uniquement le matériau hôte et nous avons substitué des atomes de titane par le fer, en préservant les mêmes concentrations.

III. 7. 3. Etude des propriétés structurales et mécaniques des $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$:

III. 7. 3. 1. Optimisation de la géométrie :

Dans cette partie, nous calculons les énergies de cohésions des alliages à base de TiAl dans lesquels nous substituons des atomes de Ti par des atomes de Fe avec plusieurs concentrations. La super-cellule étudiée est constituée de 8 cubes élémentaires distribués en 2a, 2b et 2c selon les trois directions de l'espace (a, b, c sont les paramètres de maille du TiAl).

Cette super-cellule contient : 112 atomes dont 80 atomes d'aluminium et 32 atomes de titane. Les résultats de calculs de l'optimisation des paramètres de maille et des modules de compression des alliages $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ et $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ sont présentés dans le tableau III. 8.

Tableau III. 8 : Tableau récapitulatif des paramètres de maille et des modules de compression des alliages $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ et $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$.

Matériaux	Concentrations (x%)	Paramètres de mailles (Å°) [18]	Modules de compressions calculés (GPa) [18]	Dérivées des modules de compressions
$\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0.25	a=2.984	79.856	374.15
	0.50	a=3.057	75.613	409.227
	0.75	a=3.133	71.77	381.153
$\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$	0.25	a=3.928, c=3.99	73.11	305.342
	0.50	a=4.087, c=4,16	119.71	-15.633
	0.75	a=4.152, b=4.37, c=4.609	46.927	67.11

Le tableau III. 8 récapitule les valeurs des paramètres de maille « a », « b » et « c » des modules de compression « B » avec les différentes concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous remarquons que le $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ ($x = 0.5$) possède le module de compression le plus élevé. Ceux des $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ sont les plus faibles. Nous en déduisons que le $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ ($x = 0.5$) est le plus dur car il dispose de la plus grande valeur du module de compression.

La structure du $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ est tétragonale pour les concentrations $x = 0.25$ et $x = 0.5$ alors qu'elle transite en une phase différente, pour la concentration $x = 0.75$. Cela est dû aux variations des valeurs des paramètres de mailles « $a \neq b \neq c$ ».

En effet, l'ordre structural est très important. Le placement aléatoire d'atomes dans une structure peut générer une structure électronique instable due à un apport supplémentaire d'électrons qui se placent dans des bandes d'énergies électroniques défavorables.

Le $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ ($x = 0.5$) possède la structure la plus compacte et la plus ordonnée. Ces deux facteurs associés en font de lui le matériau le plus dur.

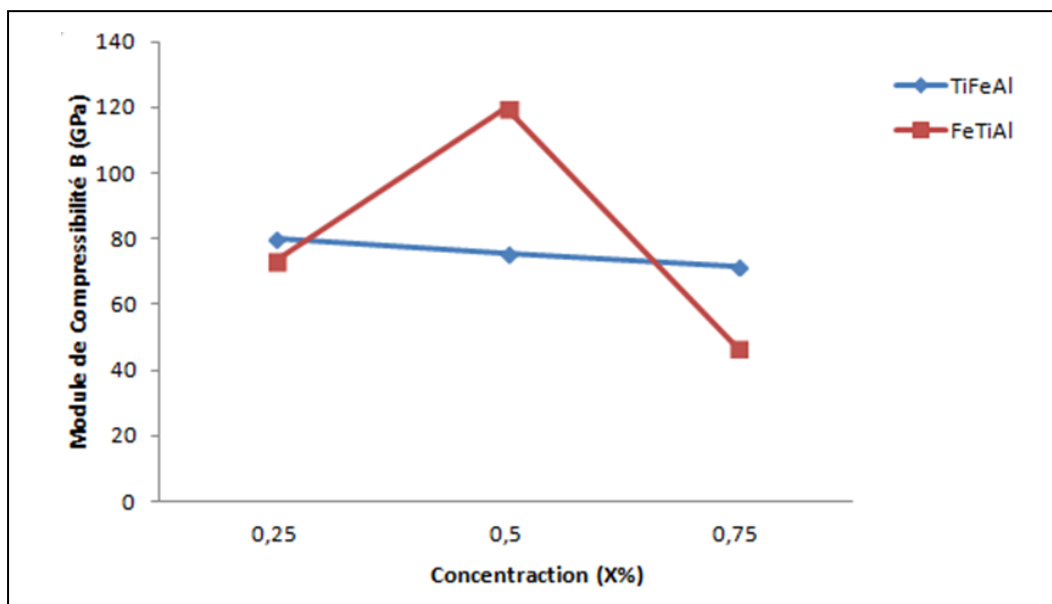


Figure III. 11 : Courbe de $B = f(x)$ des $Ti_xFe_{1-x}Al$ et $Fe_xTi_{1-x}Al$.

Nous observons une variation linéaire du module de compression « B » en fonction de la concentration du $Ti_xFe_{1-x}Al$. La courbe de $B = f(\text{concentration } x)$ des $Fe_xTi_{1-x}Al$ est différente. Elle est linéaire et croissante pour les concentrations $x = 0.25$ et $x = 0.5$ et décroît à partir de $x = 0.5$ jusqu'à $x = 0.75$.

L'enthalpie de formation du $Fe_xTi_{1-x}Al$ ($x = 0.25$) est négative et devient positive pour $x = 0.5$ et $x = 0.75$. C'est la raison pour laquelle la courbe de $B = f(\text{concentration})$ est devenue décroissante pour ces deux dernières concentrations. Leurs enthalpies de formation positives, témoignent d'une instabilité structurale et par conséquent de l'impossibilité de la synthèse de ces deux alliages.

III. 7. 3. 2. Calcul des enthalpies de formation des alliages $Ti_xFe_{1-x}Al$ et $Fe_xTi_{1-x}Al$:

Le tableau III. 9 montre que toutes les valeurs des enthalpies de formation sont négatives, sauf les $Fe_xTi_{1-x}Al$ ($x = 0.5$, et $x = 0.75$).

Nous comprenons que la formation des alliages est possible quand les enthalpies de formation sont négatives. Les enthalpies de formation des $Fe_xTi_{1-x}Al$ avec $x = 0.5$ et $x = 0.75$ sont positives, donc leur synthèse est compliquée.

Le calcul des enthalpies de formation nous a permis de conclure que la structure la plus stable est celle du $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ avec $x = 0.25$ car elle possède la plus grande enthalpie de formation, en valeur absolue.

Tableau III. 9 : Valeurs des énergies de formation des alliages $\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ et $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$.

Matériaux :	Concentrations(x%):	Enthalpies de formation (eV) [18] :
$\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0.25	-4.368
	0.50	-4.888
	0.75	-4.833
$\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$	0.25	-11.147
	0.50	4.305
	0.75	13.300

En termes de stabilité structurale, nous sélectionnons le TiAl de structure $L1_0$ comme matériau hôte. Donc, les $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ sont les alliages ternaires les plus stables.

En comparant ces résultats avec ceux du tableau III. 8, nous déduisons que le $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ avec $x = 0.5$ est le plus dur, tandis que le matériau le plus stable structurellement est le $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ avec une concentration $x = 0.25$.

III. 8. Conclusion :

Notre objectif était d'améliorer les propriétés des aluminures de métaux de transition TM-Al. Nous avons proposé une étude d'optimisation de la stabilité structurale et élastique, ainsi que les propriétés mécaniques des TM-Al cristallisant dans plusieurs structures (simples, en couches et en alliages). Nous avons trouvé un module de compression du FeAl égale à 192,214 (GPa) dans sa structure simple. Un module de compression du $\text{FeAl}+\text{CoAl}$ (deux couche de chaque composé TM-Al) égale à 109,002 (GPa). Pour la structure en alliage du $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ ($x = 0.5$), nous avons obtenu une valeur de « B » égale à 119,71 (GPa).

Comme suggestion pour améliorer la dureté de ces matériaux, nous suggérons de chercher un compromis entre la dureté et la stabilité de ces matériaux par l'intermédiaire des traitements thermiques, thermomécaniques ou en ajoutant d'autres éléments d'alliages avec des concentrations différentes.

III. 9. Références :

- [1] M. Mattesini, Proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultra-durs dans le ternaire BCN, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2001).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Wien2k, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Austria, 2001.
- [3] VASP: Vienna Ab-initio Simulation Package, développé par l'Institut de Physique Théorique de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche).
G. Kresse et J. Hafner, Phys. Rev. B, 49, 14251 (1994).
G. Kresse et J. Furthmüller, Compt. Mat. Sci., 6, 15 (1996).
G. Kresse et J. Furthmüller, Phys. Rev. B, 55, 11 (1996).
G. Kresse et J. Furthmüller, Phys. Rev. B, 55, 169 (1996).
- [4] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 41, 7892 (1990).
- [5] W. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A, 140, 1133 (1965).
- [7] Robert Sot, Maria Gokieli, Mrek Muzuk, Krzysztof J. Kurzydłowski, First principle calculation of elastic properties of Ni(Al,Fe) and (Ni,Fe)Al, Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Woloska 141, 02-507 Warsaw, Poland.
- [8] Hashimoto K., Doi H., Tsujimoto T., Trans. Jap. Inst. Metal, pp. 741, 27 (1986).
- [9] H. J. Monkhorst, J. D. Pack 'Special points for Brillouin-zone integrations' Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [10] Scott R. Broderick, Hafid Aourag, Krishna Rajan, 'Data mining Density Of States Spectra For Crystal Structure Classification: An Inverse Problem Approach', Statistical Analysis and Data Mining journal-Special issue: Materials informatics.
- [11] C. Nguyen-Manh, D. G. Pettifor, 'Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides', Intermetallics 7, 1095, 1106 (1999).
- [12] W. B. Pearson, A Handbook of lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2 (Pergamon, Oxford, 1967).
- [13] Tianshu Li, J. W. Morris, Jr., and D. C. Chrzan, 'Ideal tensile strength of B2 transition-metal aluminides', Phys. Rev. B 70, 054107 (2004).
- [14] N. Ridley, J. Inst. Met. 94, 255 (1966).
- [15] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, 'Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations.

- [16] D. Connétable, P. Maugis, 'First principle calculations of the κ -Fe₃AlC perovskite and iron-aluminium intermetallics', *Intermetallics* xx, 1-8, (2007).
- [17] D.M.Teter, *MRS Bulletin*, 23, 22 (1998).
- [18] Souheyr Meziane, Structural, Mechanical, and Electronic Study of Aluminum Alloys used in Aeronautics by First Principles Calculations, *New trends in fatigue and fracture - NT2F18*, Lisbon – Portugal Published by: IDMEC Instituto de Engenharia Mecânica Instituto Superior Técnico University of Lisbon Editors : Luis Reis, Manuel Freitas, and Victor Anes, 369 pages, Juillet 2018, ISBN: 978-989-20- 8548-7 <http://nt2f.tecnico.ulisboa.pt>
- [19] B. Meyer, G. Bester and M. Fahnle, 'Structural Vacancies In B2 CoAl and NiAl', *Scripta mater.* 44, 2485-2488, (2001).
- [20] I. Baker and P. R. Munroe, 'high Temperature Aluminides and Intermetallics, TMS/ASM International Symposium Proc. (1989).
- [21] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [22] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [23] Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174103.
- [24] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45 (1989) 20.
- [25] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [26] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [27] W.Y. Yu, N. Wang, X.B. Xiao, B.Y. Tang, L.M. Peng, W.J. Ding *Solid State Sci.*, 11 (2009), p. 1400.
- [28] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [29] Mechealj. Mehl, Barry Klein. And Dimitri A, First principles calculations of elastic properties of metals , juna 28,1993, p18.

Conclusion générale et perspectives :

Notre mémoire concerne l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des intermétalliques à base d'aluminium TM-Al (TM : Transition Metal-Aluminides). La prédiction des propriétés microstructurales de ces matériaux a été élaborée moyennant des méthodes de simulations numériques « ab-initio », implémentées dans le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Dans ce contexte, nous avons utilisé des Pseudo-Potentiels Ultra-Soft (PP-US) de type Vanderbilt qui font intervenir l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory).

Nous avons tenté de comprendre l'effet de la modification de la structure cristallographique sur les propriétés physico-chimiques des aluminures de métaux de transition. De ce fait, nous avons optimisé ces propriétés pour des composés binaires simples : TiAl, FeAl, CoAl et NiAl de structure B2 (CsCl). Ensuite, nous avons simulé des matériaux de structures en couches des TM-Al. Après, nous avons abordé l'étude des propriétés des structures en alliages des TM-Al. Notre objectif était d'améliorer la dureté et la ductilité des aluminures de métaux de transition, en plusieurs configurations cristallographiques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques.

Les paramètres de maille que nous avons calculés sont légèrement différents des résultats précédents à cause de l'utilisation de plusieurs approximations GGA (Generalized Gradient Approximation) et LDA (Local Density Approximation).

Les densités d'états électroniques (DOS) obtenus sont en accord avec la littérature. La forte hybridation entre les orbitales *d* des métaux de transition et les orbitales *sp* de l'aluminium sont expliquées par la corrélation entre la création du pseudo-gap et la valeur élevée de l'enthalpie de formation au voisinage de la composition 50 :50.

Les liaisons chimiques entre les atomes de ces composés sont constituées d'une mixture des liaisons directionnelles covalentes entre les atomes de l'aluminium et les métaux de transition ainsi que des liaisons métalliques à un caractère ionique peu marqué, illustré par le transfert de charges.

Les valeurs des modules de compression que nous avons calculées sont élevées et confirment le caractère métallique prononcé de ces matériaux. Cela prouve que ces matériaux sont durs.

Les plus grandes valeurs des modules de compression optimisés par nos calculs sont les suivants :

- Structure simple : FeAl, $B = 192.214$ (GPa).
- Structure en couches : $2\text{FeAl}+2\text{CoAl}$, $B = 109.002$ (GPa).
- Structure en alliage : $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ ($x = 0.5$), $B = 119.71$ (GPa).

Plusieurs questions restent ouvertes à l'issue de cette étude. Il serait intéressant de comprendre le rôle des éléments dopant en particulier avec des concentrations plus basses et de constater leurs effets sur les propriétés mécaniques, d'étudier des alliages quaternaires, des matériaux en couches plus minces ou encore de considérer l'effet de la température sur les propriétés mécaniques des intermétalliques d'aluminures de métaux de transition.

Résumé :

Les composés intermétalliques, en particulier les aluminures de métaux de transition TM-Al (Transition Metal Aluminides) possèdent des potentialités importantes comme matériaux à haute température. Un certain nombre de leurs caractéristiques (stabilité microstructurale, fluage, dureté, ductilité ...) sont directement liées à leurs structures cristallographiques ainsi qu'à leurs configurations électroniques et sont donc conditionnées par les propriétés de distribution de leurs atomes. Cependant, leur utilisation demeure actuellement très limitée à cause de leurs ductilités intrinsèques pratiquement inexistantes à température ambiante.

Cette étude a pour principal objectif d'améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux. Pour cela, nous avons développé des modèles prédictifs faisant intervenir des composés simples d'intermétalliques à base d'aluminium, des structures en couches de ces matériaux et des alliages de substitutions des atomes dans les super-cellules intermétalliques. De ce fait, nous avons utilisé des simulations ab-initio dans le cadre de l'approximation des pseudo-potentiels ultra-soft de type Vanderbilt à l'aide du code VASP.

Mots clés :

Composés intermétalliques, aluminures, ductilité, propriétés mécaniques, structures cristallographiques, ab initio, FP-LAPW, pseudo-potentiels, VASP.

Abstract:

The intermetallic compounds, especially the transition metal aluminides TM-Al (Transition Metal Aluminides) have significant potential as high temperature materials. A number of their characteristics (microstructural stability, creep, hardness, ductility...) are directly related to their crystallographic structures and their electronic configurations and are therefore conditioned by the distribution properties of their atoms. However, their use is currently very limited because of their intrinsic ductilities virtually does not exist at room temperature.

The main objective of this study is to improve the mechanical properties of these materials. For this, we have developed predictive models involving simple aluminum-based intermetallic compounds, layered structures of these materials and alloys of atom substitutions in intermetallic super-cells. As a result, we used ab initio simulations in the context of the Vanderbilt ultra-soft pseudo-potentials approximation using the VASP code.

Key words:

Intermetallic compounds, aluminides, ductility, mechanical properties, structures crystallographic, ab.initio, FP-LAPW, pseudo-potentials, VASP.

الملخص:

تكتسب المركبات intermétalliques خاصة الالومينات TM-Al خاصية هامة كمادة مستعملة في درجات حرارة مرتفعة. مجموعة من الخواص (التوازن البنوي، المرونة ...) مرتبطة مباشرة بالهياكل المتجانسة و المرتبة cristallographiques للمواد و التوزيع الالكتروني لها اذن هي تتركز على توزيع الذرات. لكن استعمالها محدود جدا من اجل مرونتها الضئيلة جدا في درجة الحرارة الحيوية.

الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو تحسين الخصائص الميكانيكية لهذه المواد. لهذا قمنا بتطوير أشكال تنبؤية بواسطة مركبات intermétalliques بسيطة بالالومنيوم، بنبات مكونة بطبقات من هذه المواد و تبديل الذرات في الهياكل الضخمة intermétalliques باستعمال طريقة ab initio بواسطة pseudo-potentiel استعانة ب code VASP.

المفاتيح :

Intermétalliques الهياكل الميكانيكية، المرونة، الالومينات, cristallographiques, ab initio, FP-LAPW, pseudo-potentiel, VASP.