

**LES TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES ET
THÉORIE DE LA
FONCTIONNELLE DE LA
DENSITÉ**

CHAPITRE II : LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions d'élaboration de nos échantillons ainsi que le principe des diverses techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés morphologiques, structurales et microstructurales des poudres obtenues par mécanosynthèse. La procédure expérimentale qui nous a permis de mesurer les propriétés électrochimiques ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité sont aussi présentées.

II.1. Méthode d'élaboration: la mécanosynthèse

De nombreuses techniques ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux tels que: la condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol-gel, la solidification rapide, l'électrodéposition et la mécanosynthèse. L'avantage de la mécanosynthèse, par rapport aux autres techniques d'élaboration, réside dans la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité de produire des quantités importantes de poudres à l'état solide et à température ambiante.

II.1.1. Principe

Le broyage mécanique est une technique d'élaboration de poudres à l'état solide. Au cours de ce processus, les grains de poudres sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis s'allongent sous l'effet de la pression (Fig. II.1). Les particules sont soumises à des déformations plastiques accompagnées d'un durcissement et d'une augmentation de l'énergie locale du système à cause de nouvelles fractures des surfaces. Ceci provoque l'augmentation locale de la température qui peut induire des transformations de phases. Les grains de poudres subissent des processus de morcellement et de soudage successifs. Pendant chaque choc, des milliers de particules environ participent à cette action. Ainsi, les petits grains ont tendance à augmenter leur taille par ressoudage alors que les gros grains ont une grande probabilité d'être fracturés. Cette technique permet entre autres l'obtention de solutions solides d'amorphes et d'intermétalliques [50].

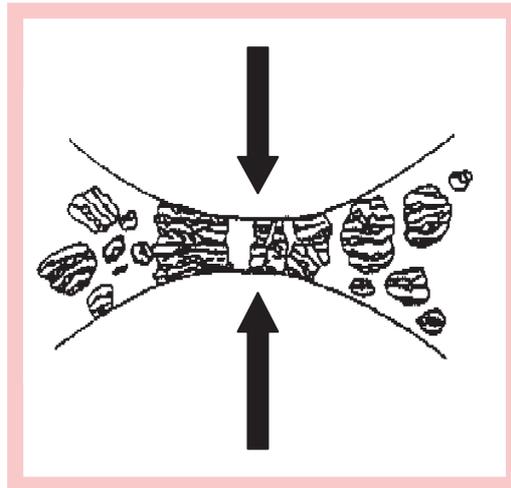


Fig. II.1 – Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d’un choc bille-bille

Au cours du broyage à haute énergie, les poudres d’éléments ductiles A et B (voir la Fig. II.2) subissent de très grandes déformations à des vitesses de l’ordre de 10^3 à 10^4 s^{-1} . Les chocs répétés produisent alors une morphologie en lamelles alternées A et B, d’épaisseurs initiales de l’ordre de quelques micromètres. Cette structure de type lamellaire à 3D s’affine au cours du temps pour atteindre une longueur caractéristique de l’ordre du nanomètre.

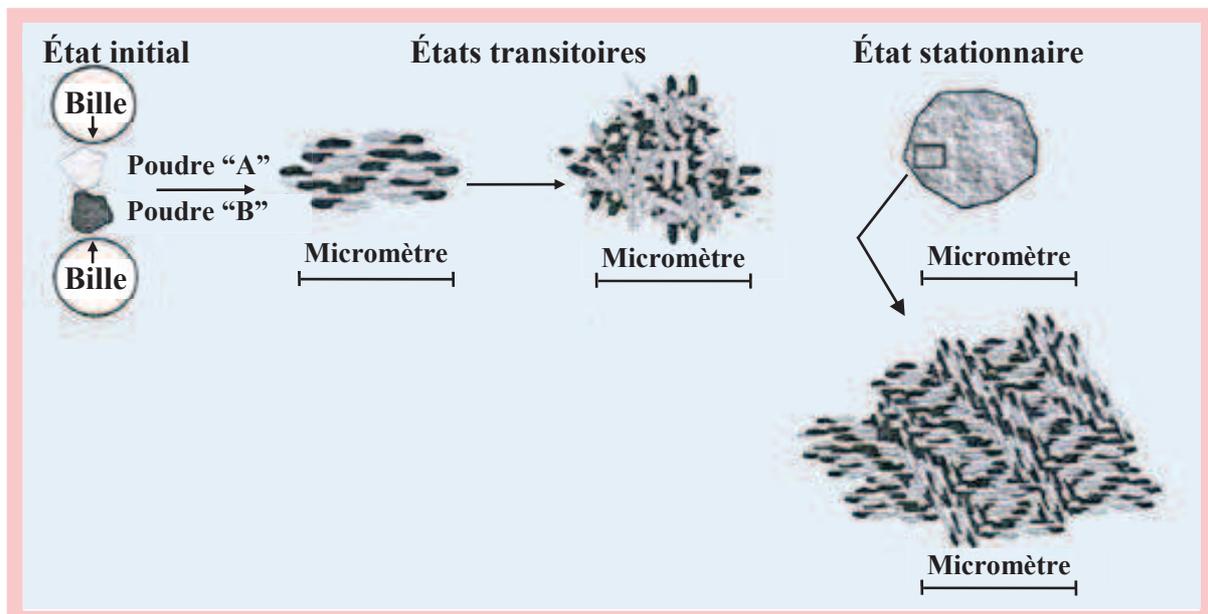


Fig. II.2 – Les différentes étapes de l’évolution de poudres élémentaires sous broyage [50].

Dans le cas du broyage des poudres métalliques, cet affinement met en jeu la création de réseaux de dislocations dans des bandes de cisaillement, suivie de leur réorganisation en joints de grains à faible puis à forte désorientation.

Etat initial : les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés.

Etats transitoires : soumis aux chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudures conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux.

Etat stationnaire : en fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que leur distribution spatiale (« microstructure »).

II.1.2. Conditions d'élaboration

Le broyeur planétaire de type Retsch PM400 est constitué d'un plateau et de quatre jarres qui tournent autour de leur propre axe et reposent sur un disque tournant dans le sens opposé (Fig.II.3a). La force centrifuge créée par la rotation des jarres et du disque agit sur la poudre et les billes qui se trouvent dans les jarres (Fig.II.3.b).

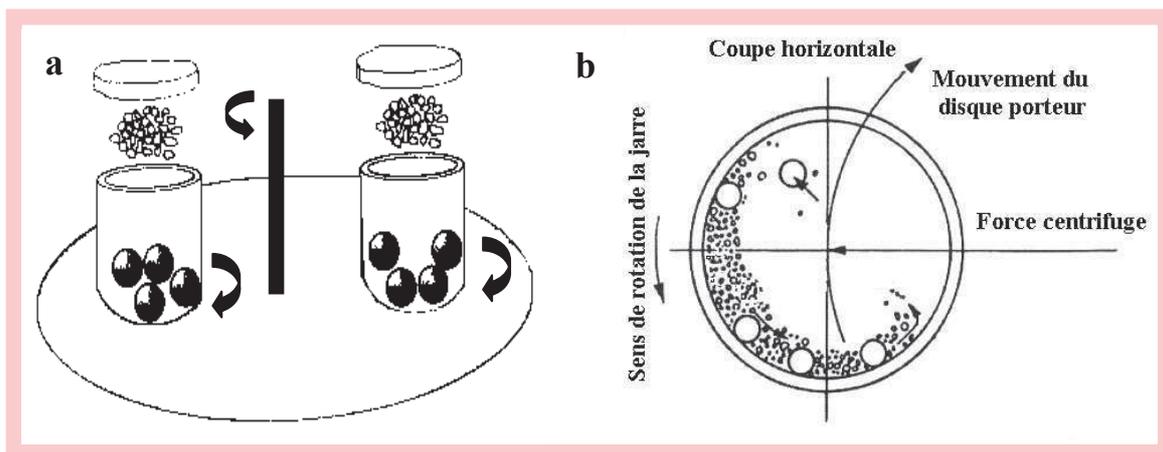


Fig. II.3 – Principe de mise en rotation des jarres (a) mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).

II.1.3. Cas des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$)

Les poudres élémentaires de Mg (pureté de 99.8%, granulométrie $\leq 50 \mu m$, GoodFellow), Ni (pureté de 99.5%, granulométrie $\leq 250 \mu m$, GoodFellow) et Mn (pureté de 99.3%, granulométrie -325 mesh, Alfa) sont placées dans 4 jarres en acier au chrome de 50 ml de capacité avec deux billes en acier 100C6 de 20 mm de diamètre de manière à synthétiser les alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$).

La vitesse de rotation des jarres est de 400 tr/min. Le rapport masse billes/masse poudre est de 20 :1. Pour éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. Afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 30 min pendant 30 min.

II.1.4. Cas des alliages $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs)

Dans un premier temps, les poudres élémentaires de Mg (Goodfellow) (pureté de 99.8%, granulométrie $\leq 50 \mu m$), Ni (pureté de 99.5%, granulométrie $\leq 250 \mu m$) et Al (pureté de 99.9%, granulométrie $\leq 60 \mu m$) sont placées dans 4 jarres en acier au chrome de 50 ml de capacité avec deux billes en acier 100C6 de 20 mm de diamètre de manière à synthétiser les alliages $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs).

La vitesse de rotation des jarres est de 400 tr/min. Le rapport masse billes/masse poudre est de 10 :1. Pour éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. La durée de broyage est fixée à 20h. Afin d'éviter un soudage à froid trop sévère, le broyage est arrêté au bout de 10h afin de « gratter » la poudre collée sur les parois des jarres et sur les billes. Cette opération assure aussi un mélange complet des poudres ainsi qu'une composition plus uniforme. Afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 30 min pendant 15 min. Dans un second temps, on ajoute 5 wt. % de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) (GRAPHISTRENGTH C100, de

pureté > 90%, Arkema France) pour élaborer les composites $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($x = 0, 0.25$)-MWCNTs.

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1. Diffraction des rayons X

La méthode la plus simple et couramment utilisée pour l'investigation des phases et l'analyse microstructurale est la diffraction des rayons X (DRX). Cette analyse est basée sur l'étude de l'intensité des pics de Bragg et leurs positions d'équilibre. En effet, dans le cas des poudres broyées, les pics de Bragg deviennent larges, ce qui indique que les phases sont mal cristallisées. Ceci est dû à l'affinement de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations. Généralement, les déformations plastiques accélèrent la diffusion des éléments formant ainsi des solutions solides d'insertion ou de substitution ce que traduit le décalage des pics de Bragg. Les nouvelles phases se manifestent, sur les diffractogrammes des rayons X, par l'apparition de nouveaux pics de diffraction [51]. Les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance qui utilise la radiation K_α du Cu de longueur d'onde $\lambda=0.15418$ nm.

II.2.2. Méthode d'analyse des profils des raies

La méthode de Williamson-Hall [52] est utilisée pour la détermination de la taille des cristallites et du taux de microdéformations à partir de l'élargissement des pics de Bragg (Annexe 2 et 3). L'équation de Williamson-Hall [52] est donnée par :

$$\beta \cos \theta = 2\varepsilon \sin \theta + \frac{0.9\lambda}{d} \quad (\text{II-1})$$

où β est le largeur à mi-hauteur de pics de Bragg de diffraction excluant élargissement instrumental, θ le Bragg angle, λ le longueur d'onde de rayons X, ε la microdéformation et d la taille des cristallites.

Le diagramme de Williamson-Hall s'établit en traçant $\beta\cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$. Si les points du diagramme s'alignent, la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement permettent de calculer la microdéformation du réseau et la taille des cristallites.

II.2.3. Microscopie électronique à balayage

Les observations morphologiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL, JSM-5800LV. Il est équipé d'un système de microanalyse aux rayons X (EDS) qui permet une analyse quantitative de la composition chimique des poudres.

II.2.4. Microscopie électronique en transmission

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL JEM-2100 équipé d'une pointe LaB_6 et fonctionnant sous une tension accélératrice de 200 kV. Des images en champ clair et en champ sombre ont été prises pour obtenir une estimation de la taille des grains des nos alliages ainsi que leur évolution. Pour assurer la désagglomération des poudres nous les avons broyées dans un mortier contenant de l'éthanol. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Après séchage, la grille est introduite dans le porte-objet du microscope électronique en transmission.

II.3. Les mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont permis de mesurer la capacité électrochimique des électrodes négatives lors de cycles charge/décharge en utilisant une interface de pile avec multi-canaux ATLAS 0461 montrée dans la Fig. II.4.

Les électrodes négatives d'un cm de diamètre sont préparées en mélangeant les poudres auxquelles on rajoute 10 % en masse de nickel. Elles sont compactées à 325MPa. L'électrode positive NiOOH/Ni(OH)₂ est au moins cinq fois surcapacitive par rapport à l'électrode négative afin de ne pas limiter la capacité de décharge de cette dernière et d'empêcher la réaction d'évolution de l'oxygène. L'électrode de référence utilisée est le couple Hg/HgO. Ces trois électrodes sont plongées dans des cellules en verre remplies de KOH à 6M, à température ambiante (Fig. II.4). L'électrode de travail est dans un premier temps chargée à 20 mA/g jusqu'à libération d'hydrogène et après 60 mn de repos, elle est déchargée à 10 mA/g avec un potentiel d'arrêt égal à -0.7 V par rapport à l'électrode de référence.

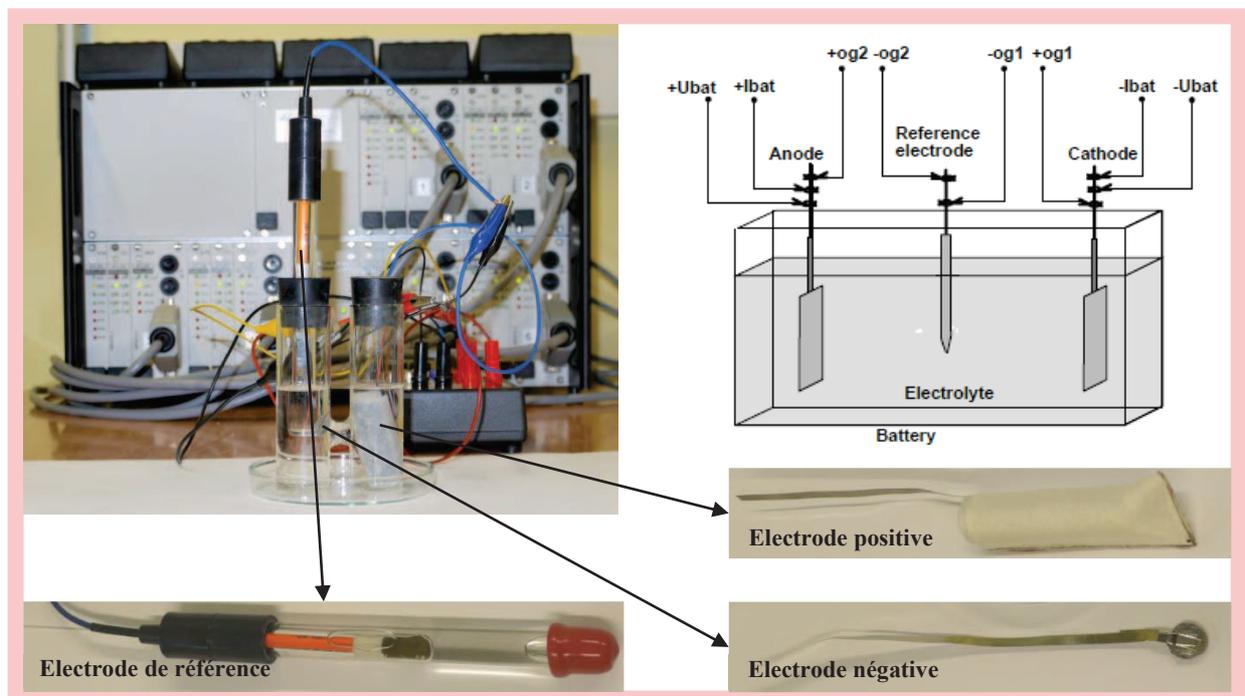


Fig. II.4 – Dispositif électrochimique expérimental

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory a été développée comme une reformulation de la mécanique quantique standard pour les systèmes à plusieurs électrons. Cette théorie est avantageuse pour simplifier le calcul de l'énergie totale des systèmes en utilisant diverses approximations pour remplacer les effets d'échange-corrélation dans le gaz d'électrons.

Le point de départ dans cette approche de la théorie de la matière condensée est l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui peut être écrite comme:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (\text{II-2})$$

où \mathbf{r}_i représente la position du $i^{\text{ème}}$ électron, \mathbf{R}_I la position du $I^{\text{ème}}$ noyau, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ la fonction d'onde à plusieurs corps, \hat{H} l'Hamiltonien et E l'énergie totale. L'approximation de Born-Oppenheimer [53] suppose que les noyaux soient beaucoup plus lourds que les électrons et donc prennent plus de temps pour réagir à des stimulateurs extérieurs, ce qui indique que les positions nucléaires peuvent être considérées comme fixées. Par conséquent, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées. L'énergie pour une configuration nucléaire donnée sera celle de l'état fondamental des électrons dans cette configuration. L'équation II-2 peut donc être simplifiée comme:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (\text{II-3})$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation II-3 restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. Dans les systèmes de la matière condensée, à cause du nombre très élevé de particules, de l'ordre du nombre d'Avogadro, la résolution directe de l'équation II-3 est impossible. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

La DFT débute par le théorème de Hohenberg et Kohn [54], qui stipule que toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons sont uniquement déterminées par la densité des électrons qui dépend seulement de 3 coordonnées spatiales. Il établit les bases pour réduire les $3N$ coordonnées spatiales du problème à plusieurs corps de N électrons à 3 coordonnées spatiales en utilisant des fonctionnelles de la densité électronique. La DFT est fondée sur les deux principes suivants [54]:

(1) L'énergie totale d'un système d'électrons et de noyaux est une fonctionnelle unique de la densité électronique ;

(2) Le minimum variationnel de l'énergie, équivalent à l'état fondamental de l'énergie totale, correspond à une densité d'électrons unique.

Spécifiquement, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie totale E peut être écrite comme [54-56]:

$$E=E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})]+E_H[\rho(\mathbf{r})]+E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]+\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-4})$$

où $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons non-interactifs avec la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ le terme de Coulomb Hartree qui ne comprend pas les effets d'échange-corrélation, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur des ions. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est défini comme étant l'énergie d'échange-corrélation d'un système interactif avec une densité $\rho(\mathbf{r})$ et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. $\rho(\mathbf{r})$ peut être calculée comme suit:

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-5})$$

où $\phi_i(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde d'une particule.

Dans l'équation II-4, la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ exige une certaine approximation pour rendre cette méthode « docile » en calcul. Une bonne et simple approximation est l'approximation de la densité locale (LDA) qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. La LDA suppose que la densité de charge varie lentement à l'échelle atomique et donc la $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]$ peut être donnée en supposant que, pour chaque élément infinitésimal

de la densité $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, l'énergie d'échange-corrélation est celle d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho = \rho(\mathbf{r})$. Puis,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \cong \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (\text{II-6})$$

Son extension aux systèmes concernant la polarisation de spin prend le nom de LSDA (local-spin-density approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α (spin en haut) et β (spin en bas) sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] \cong \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (\text{II-7})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons uniforme de densité ρ .

La LDA permet d'obtenir des résultats précis mais elle n'est pas applicable pour tous les systèmes. C'est pourquoi une autre approximation a été développée : l'approximation des gradients généralisée (GGA) qui inclut la dépendance sur le gradient de la densité. La $E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})]$ est définie comme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] \cong \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-8})$$

où $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Elle dépend de la densité électronique et de son gradient. La GGA améliore les résultats prédits pour des géométries moléculaires et les énergies de l'état fondamental. Malgré leur succès, la LDA et la GGA ne sont pas toujours précises et ne peuvent donc pas être universellement applicables. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ reste le grand défi dans la DFT [57].

CASTEP (Materials studio) [58] est un programme de mécanique quantique qui utilise les premiers principes basés sur la DFT pour simuler les propriétés des solides, des interfaces et des surfaces pour une large gamme de

classes de matériaux comme les céramiques, des semi-conducteurs et les métaux. Le calcul par l'intermédiaire des premiers principes permet d'étudier la nature et l'origine des propriétés électroniques, optiques et structurelles d'un système.

CHAPITRE III
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX
ET DISCUSSION

