

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Génie Biomédical

Option : Instrumentation Biomédicale

Par

MOKHTARI Khadidja

BAOUCHE Hanane

Sur le thème :

**Etude ab initio des propriétés élastiques de quelques
biomatériaux métalliques**

Soutenu le 25 / 09 / 2022 devant le jury composé de :

Dr ARBOUCHE Omar	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Dr DINE Khaled	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Dr HARZELLAOUI Abdelkader	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 – 2022

Remerciements

Ce mémoire de fin d'étude n'aurait jamais pu être réalisé sans la Contribution des personnes à qui nous souhaitons témoigner notre reconnaissance.

Tout d'abord nous tenons à remercier ALLAH, le tout puissant de nous avoir aidé à réaliser ce modeste travail.

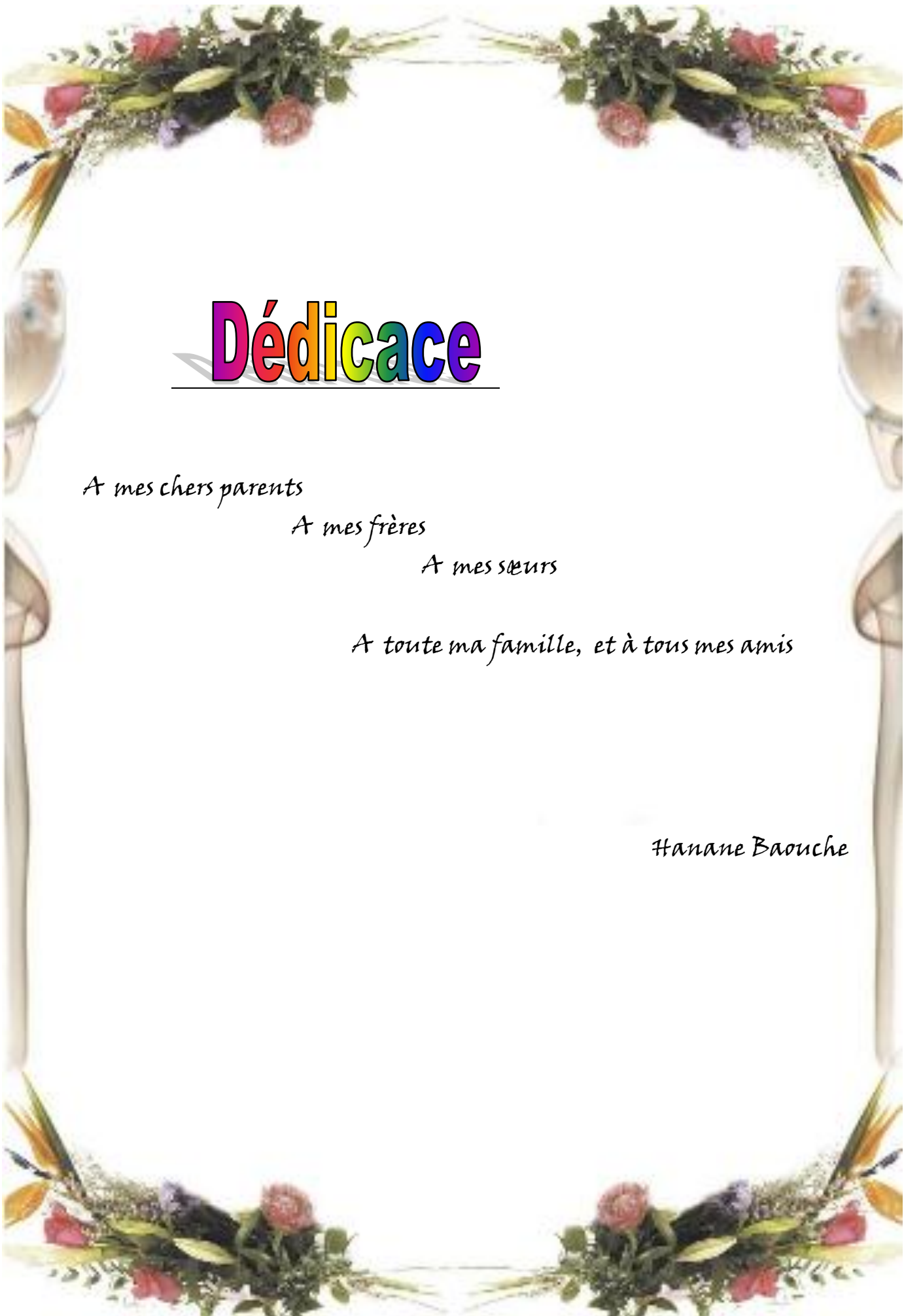
Ce travail ne serait pas aussi riche, et n'aurait pu voir le jour sans l'aide et l'encadrement du Dr DINE khaled. On le remercie pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de guider ce travail, collaborer à son soutien constant. Nous tenons à lui exprimer notre gratitude et notre profond respect.

Nous tenons également à exprimer une reconnaissance aux membres de jury d'avoir bien accepté d'examiner le présent travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leur générosité.

Tous nos collègues du département Electronique de l'université Moulay Tahar Saïda.

A vous tous, nous adressons nos remerciements.



Dédicace

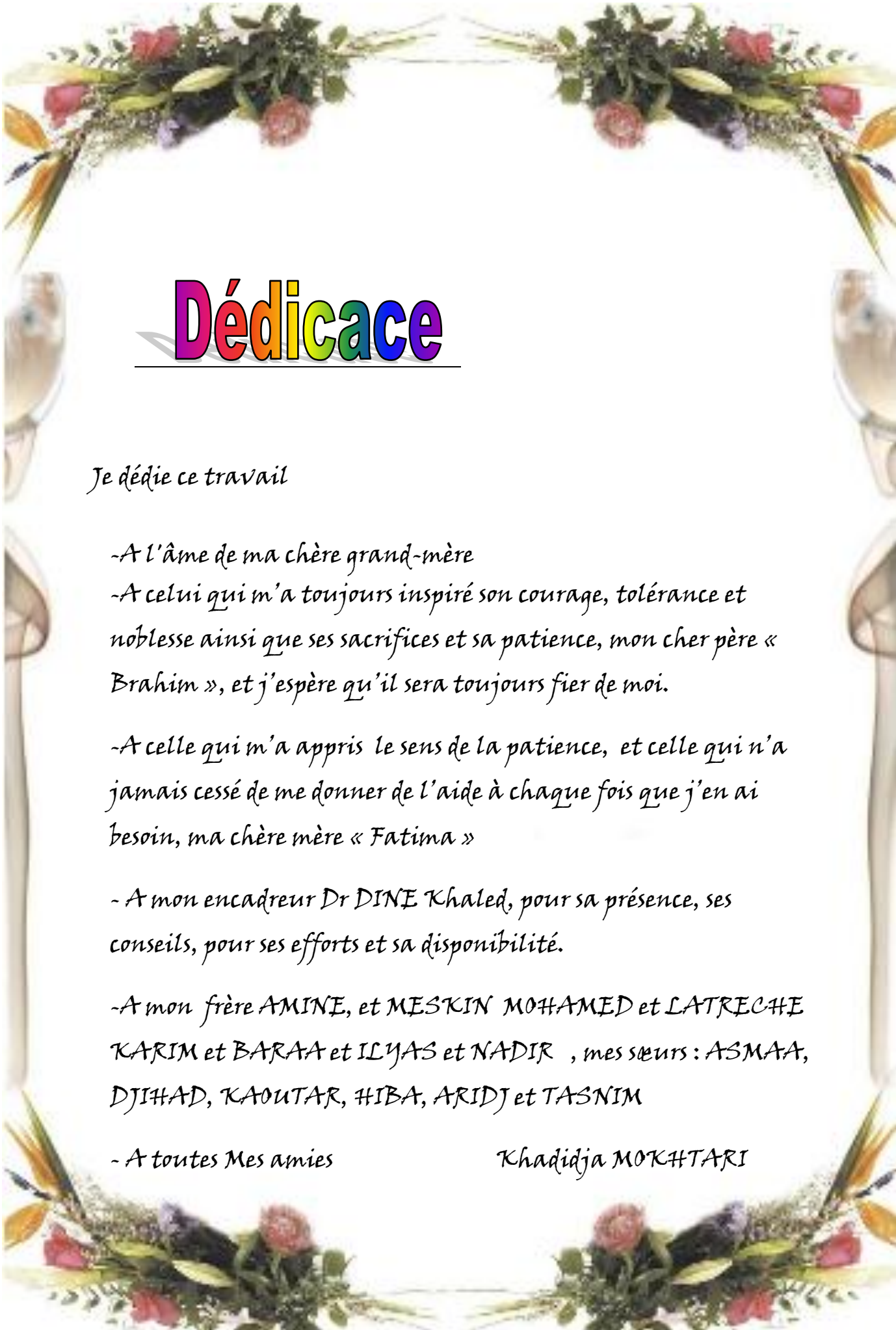
A mes chers parents

A mes frères

A mes sœurs

A toute ma famille, et à tous mes amis

Hanane Baouche



Dédicace

Je dédie ce travail

*- A l'âme de ma chère grand-mère
- A celui qui m'a toujours inspiré son courage, tolérance et noblesse ainsi que ses sacrifices et sa patience, mon cher père « Brahim », et j'espère qu'il sera toujours fier de moi.*

- A celle qui m'a appris le sens de la patience, et celle qui n'a jamais cessé de me donner de l'aide à chaque fois que j'en ai besoin, ma chère mère « Fatima »

- A mon encadreur Dr DINE Khaled, pour sa présence, ses conseils, pour ses efforts et sa disponibilité.

- A mon frère AMINE, et MESKIN MOHAMMED et LATRECHE KARIM et BARAA et ILYAS et NADIR , mes sœurs : ASMAA, DJIHAD, KAOUTAR, HIBA, ARIDJ et TASNIM

- A toutes Mes amies

Khadija MOKHTARI

Résumé :

Dans ce travail, une étude *ab initio* est menée, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour revisiter les propriétés structurales, électroniques et élastiques de certains composés métalliques (Co, Cr, Ti, Ni, TiNi) dans leurs structures cubiques et hexagonales, et ce en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Les paramètres de structure obtenus (paramètres de maille, volumes, modules de compressibilité, etc.) sont en très bon accord avec les résultats des autres travaux théoriques et expérimentaux.

L'étude de la structure de bande électronique et des densités d'états de ces composés confirme que ces composés sont des métaux, suite à l'absence de gap électronique et une continuité des états électroniques. Le calcul des constantes et coefficients élastiques est effectué en utilisant le programme de A. Reshak et M. Jamal intégré au code Wien2k. Le calcul de ces constantes et modules a confirmé que ces composés possèdent des propriétés plus ou moins différentes les uns des autres, une comparaison de leur aptitude aux applications biomédicales est réalisée sur le critère des propriétés élastiques.

Mots Clés : DFT, GGA, biomatériaux, métal, constantes élastiques, modules élastiques.

Abstract :

In this work, an ab initio study is carried out, within the framework of the density functional theory (DFT), to revisit the structural, electronic and elastic properties of some metallic compounds (Cr, Co, Ni, Ti, TiNi) in their cubic and hexagonal structure, and this by using the approximation of the generalized gradient (GGA-PBE). The structural parameters obtained (lattice parameters, volumes, bulk modulus, etc.) are in very good agreement with the results of other theoretical and experimental work.

The study of the electronic band structure and the density of states of these compounds show their metallic character. The calculation of elastic constants and modules is performed using the program of A. Reshak and M. Jamal integrated in Wien2k code. A comparative work is done using the elastic constants and modules for these materials, and show a lot of differences between them for biomedical applications.

Keywords : biomaterial, metals, DFT, GGA, elastic constants.

ملخص :

في هذا العمل ، تم إجراء دراسة نظرية ، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، لإعادة النظر في الخصائص الهيكلية والإلكترونية وحساب ثوابت المرونة لعدة مركبات من المعادن مهمة جدا بالنسبة للتطبيقات البيوطبية وهي Cr, Co, Ti, Ni, TiNi ، وذلك باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA).

تتوافق المعلومات الهيكلية التي تم الحصول عليها (معلومات الشبكة ، والأحجام ، ومعاملات الانضغاط ، وما إلى ذلك) بشكل جيد جدًا مع نتائج الأعمال النظرية والتجريبية الأخرى في حدود هامش الارتياح المقبول جدا.

تظهر دراسة الخصائص الإلكترونية (النطاق الإلكتروني وكثافة حالات) أن هذه المركبات ليس لها فجوة إلكترونية ، وبالتالي فهي معادن.

تم حساب ثوابت المرونة باستخدام برنامج يركز على دراسة تغير الطاقة الكلية مع تغير الضغط الممارس، وهذا البرنامج جزء من Wien2k، ثم قمنا بعد ذلك بحساب مختلف معاملات المرونة . معظم النتائج تؤكد أن هذه المركبات لها قيمة من حيث الخصائص و المميزات الميكانيكية (مرونة ، ليونة ، الخ)، ويبقى أن المركب TiNi هو الأحسن ميكانيكيا وهو مادة مثيرة جدًا للاهتمام وواعدة جدًا من وجهة نظر بيوطبية.

الكلمات الرئيسية : نظرية الكثافة الوظيفية DFT ، تقريب التدرج المعمم GGA ، بيوطبية ، ثوابت المرونة ، معاملات المرونة.

Table des matières :

Résumé :	V
Abstract :	VI
: ملخص	VII
Table des matières :	VIII
Liste des figures :	10
Liste des tableaux :	12
 Introduction Générale	13
Références :	16
 Chapitre 1 : Les biomatériaux.....	17
Introduction :	18
I. Les biomatériaux :	18
1. Définition :	18
2. Historique :	19
3. Les champs d'application des biomatériaux :	20
4. Les types de biomatériaux :	22
a) Les Céramiques :	22
b) Les polymères :	22
c) Les Matériaux Naturels :	22
d) Les composites :	23
5. Les propriétés des biomatériaux :	23
a) Propriétés mécaniques :	24
b) Propriétés physico-chimiques:	24
c) Propriétés biologiques :	25
II. Les biomatériaux Métalliques :	25
1. Définition :	25
2. Propriétés des métaux :	25
3. Les groupes de biomatériaux métalliques :	26
a) Les aciers inoxydables :	26
b) Les alliages à base de Cobalt :	27

c) Les alliages à base de Titane :	28
d) L'alliage TiNi :	30
Références :	32
 Chapitre 2 : Concepts théoriques.....	34
Introduction :	35
I. La théorie de la fonctionnelle de la densité :	35
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :	37
III. Les théorèmes de Kohn et Sham:	37
IV. L'Approximation de la Densité Locale :	39
V. L'Approximation du Gradient Généralisé :	39
VI. Approches pour les systèmes fortement corrélés :	40
VII. Les méthodes de modélisation des fonctions d'ondes :	41
Références :	42
 Chapitre 3 : Méthode et paramètres de calcul	44
Introduction :	45
I. Brève description du code WIEN2k :	45
II. Méthodologie et Paramètres de calcul :	49
Références :	52
 Chapitre 4 : Résultats et discussion	53
Introduction :	54
I. Les propriétés structurales :	55
II. Les propriétés électroniques du TiNi :	62
1. Les structures de bandes électroniques :	62
2. Les densités d'états électroniques :	65
III. Les propriétés magnétiques :	67
IV. Les propriétés élastiques :	68
Références :	79
 Conclusion Générale	82

Liste des figures :

<i>Figure III.1</i>	L'organigramme du code WIEN2k	Page 46
<i>Figure III.2</i>	Le schéma représentant le cycle SCF de WIEN2k	Page 47
<i>Figure III.3</i>	structure cristalline du système TiNi	Page 49
<i>Figure IV.1</i>	Variation de l'énergie totale du Co ₁₉₄ en fonction du volume par GGA	Page 55
<i>Figure IV.2</i>	Variation de l'énergie totale du Co ₂₂₅ en fonction du volume par GGA	Page 55
<i>Figure IV.3</i>	Variation de l'énergie totale du Cr ₂₂₉ en fonction du volume par GGA	Page 56
<i>Figure IV.4</i>	Variation de l'énergie totale du Ni ₂₂₅ en fonction du volume par GGA	Page 56
<i>Figure IV.5</i>	Variation de l'énergie totale du Ti ₁₉₄ en fonction du volume par GGA	Page 57
<i>Figure IV.6</i>	Variation de l'énergie totale du Ti ₂₂₉ en fonction du volume par GGA	Page 57
<i>Figure IV.7</i>	Variation de l'énergie totale du TiNi en fonction du volume par GGA	Page 58
<i>Figure IV.8</i>	La première zone de Brillouin de la structure cubique simple	Page 62
<i>Figure IV.9</i>	Structure de bandes électroniques du TiNi par GGA-PBE	Page 63
<i>Figure IV.10</i>	Les densités d'états totales du TiNi, Ti et Ni	Page 64

<i>Figure IV.11</i>	<i>Les densités d'états totales et partielles du Ni</i>	Page 65
<i>Figure IV.12</i>	<i>Les densités d'état totales et partielles du Ti</i>	Page 65
<i>Figure IV.13</i>	<i>La courbe de la variation de la contrainte en fonction de la déformation</i>	Page 68

Liste des tableaux :

<i>Tableau III.1</i>	<i>Les paramètres du calcul</i>	Page 49
<i>Tableau III.2</i>	<i>Les paramètres de la structure cristalline des composés étudiés</i>	Page 50
<i>Tableau IV.1</i>	<i>Paramètres de la structure optimisée des composés étudiés obtenus par GGA-PBE</i>	Page 60
<i>Tableau IV.2</i>	<i>Comparaison des valeurs des paramètres de maille et modules de compressibilité du composé TiNi obtenues par GGA-PBE avec les autres travaux disponibles</i>	Page 60
<i>Tableau IV.3</i>	<i>Tableau IV.3 Les valeurs des moments magnétiques des composés étudiés obtenues par GGA-PBE</i>	Page 67
<i>Tableau IV.4</i>	<i>Les constantes et les modules élastiques des composés étudiés</i>	Page 73
<i>Tableau IV.5</i>	<i>Les constantes et les modules élastiques du TiNi en comparaison avec les autres travaux</i>	Page 74
<i>Tableau IV.6</i>	<i>Valeurs du module de Young (en GPa) de l'os humain</i>	Page 76

.

Introduction Générale

Les biomatériaux représentent une catégorie de composés très importante pour l'être humain et son bien être, et pour plusieurs secteurs en relation avec la vie de l'être humain. Ils couvrent une gamme assez large de champs d'applications allant de la chirurgie orthopédique (prothèses articulaires, ligaments, cartilages, etc.) à la chirurgie esthétique, en passant par le cardiovasculaire (valves cardiaques, prothèses vasculaires, etc.), l'ophtalmologie (lentilles, implants, etc.), l'odontologie-stomatologie et l'endocrinologie-chronothérapie, etc.

Ce type de matériaux prend ainsi de l'ampleur avec l'évolution rapide des besoins variés de la santé et du bien être des personnes, et parce qu'on est devenu capable de contrôler leurs différentes propriétés (mécaniques, physico-chimiques, biologiques, etc.), et on a pu ainsi tirer profit de l'ensemble de leurs propriétés avantageuses qu'ils offrent, et celles qu'on est arrivé à maîtriser et à modifier suivant nos besoins divers. Ces biomatériaux sont mis au point par composition de plusieurs types d'éléments chimiques avec des caractéristiques et propriétés variables et diverses, et on assiste à la production de composés et alliages très prometteurs et très intéressants.

Tout l'intérêt des biomatériaux métalliques réside dans la bonne connaissance de leurs propriétés mécaniques (élasticité, dureté, résistance, etc.) qui doivent être garanties après implantation, et qui sont le résultat de la connaissance d'un ensemble de paramètres et données relatives à leurs propriétés.

Les biomatériaux de types métalliques sont largement utilisés dans le domaine biomédical. Ils sont les biomatériaux les plus attractifs pour les implants orthopédiques : prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet), réparation des fractures (vis, plaques, clous, broches), et pour les applications dentaires en raison de leurs remarquables propriétés physico-chimiques et de leur biocompatibilité élevée avec les tissus humains [1-3].

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et propriétés élastiques de quelques biomatériaux métalliques : Cr, Ti, Co, Ni, TiNi, dans leurs structures cristallines les plus connues.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une méthode *ab initio* (de premier principe), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT), comme intégrée dans le code Wien2k [4], et qui se base sur l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéairement avec un traitement par potentiel total (ou FP-LAPW) pour la modélisation des fonctions d'ondes. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour effectuer l'ensemble des calculs des différentes propriétés et paramètres physiques. Pour le calcul des constantes élastiques, on a choisi le programme d'Ali Reshak et Morteza Jamal [5] intégré à Wien2k, ce dernier utilise la variation de l'énergie totale par rapport à l'énergie initiale du système en fonction des pressions exercées sur le cristal pour modifier sa forme et son volume pour calculer les différentes constantes élastiques des systèmes.

Pour ce faire ce code utilise comme paramètres d'entrée les résultats du calcul self-consistant suite aux calculs réalisés par un calcul utilisant Wien2k dans le cadre de la DFT.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Après cette introduction générale qui expose l'intérêt et le cadre théorique et la méthode suivie dans ce travail, un premier chapitre est consacré à la présentation des biomatériaux, leur définition, leurs types, leurs champs d'application, leurs classes, leurs propriétés, et on s'intéressera en particulier aux biomatériaux métalliques, dont fait partie les composés qui sont le sujet de ce travail.

Le deuxième chapitre présente brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les concepts essentiels relatifs aux approximations de base de cette théorie. La méthode de calcul ainsi qu'une brève description du code Wien2k est présentée dans le chapitre trois. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats obtenus, et à leur interprétation et à une discussion détaillée de ces résultats. Les principaux points de conclusion à relever ainsi que les perspectives de ce travail sont rassemblés dans la conclusion générale en fin de ce mémoire.

Références :

- [1] J.P. Gueneau de Mussy, J.V. Macpherson, J.L. Delplancke, 2003. Characterization and behavior of Ti/TiO₂ / noble metal anodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 1131-1141.
- [2] E. Confortoa, B.-O. Aronssonb, A. Salitoc, C. Crestoud and D. Caillard, 2004. Rough Surfaces of Titanium and Titanium Alloys for Implants and Prostheses, *Materials Science and Engineering C: Biomimetic and Supramolecular systems*, Vol. 24 (5), 611-618.
- [3] M. Niinomi, 2008. Mechanical Biocompatibilities of Titanium Alloys for Biomedical Application, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 1(1), 30-42.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties”, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2,(2001).
- [5] Ali H. Reshak, Morteza Jamal, *Journal of Alloys and Compounds* **543**, 147–151 (2012).

Chapitre 1

Les biomatériaux

Introduction :

Les biomatériaux sont une classe importante de matériaux pour la vie de l'être humain. Ils sont très variés et ont des propriétés physico-chimiques différentes, mais très intéressantes. Le domaine d'application, d'étude et de recherche des biomatériaux voit une extension et un développement très rapide.

Dans ce chapitre, on va présenter les biomatériaux, à travers une définition et puis on va exposer leurs champs d'applications, et leurs différentes propriétés, leurs classes ou catégories, etc. Puis on s'intéressera surtout à une classe importante de biomatériaux, qui sont les biomatériaux de type métallique qui sont le sujet de ce mémoire de master.

I. Les biomatériaux :**1. Définition :**

Il ne peut sans doute pas exister une définition totalement satisfaisante des biomatériaux. Au fil des ans, et au fur et à mesure que la science progressait et aboutissait à une meilleure compréhension de l'interaction entre la biologie et les matériaux dans le corps humain. En 1987, Williams a défini un biomatériau comme :

« Un matériau non vivable utilisé dans un dispositif médical, destiné pour agir réciproquement avec des systèmes biologiques ».

Les biomatériaux recouvrent une grande variété d'applications biomédicales puisqu'ils peuvent être à la fois des matériaux de réparation des lésions tissulaires, des matériaux implantables et être constitutifs de systèmes d'assistance extra corporelle.

L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés. Les biomatériaux peuvent être soit inertes c'est-à dire qu'aucune réaction n'a lieu entre le matériau et les tissus vivants (Alumine, Zircon, Titane,

polymères), soit actifs, c'est-à-dire qu'il y a création d'une liaison entre le matériau et les tissus vivants (céramiques polycristallines en hydrox apatite HAP, bêta-TCP, vitrocéramiques, composites polyéthylène/HAP, etc.), soit résorbables, c'est-à-dire que le matériau réagit avec le milieu et disparaît complètement à plus ou moins long terme (bêta-TCP , bio-verres...). Cependant, ces matériaux doivent répondre à un cahier de charges précis afin de permettre une réponse biologique optimale.

2. Historique :

Les Egyptiens essayaient déjà de remplacer tout ou partie d'organes défaillants par des substituts : fer, cuivre, plomb, bois, plâtre, amalgames, etc. Jusqu'au milieu du XXe siècle les biomatériaux étaient plutôt constitués d'or, d'argent et de cuivre. Ils servaient en chirurgie dentaire et orthopédique [1]. Le développement des biomatériaux en médecine doit beaucoup à la recherche dans les industries chimiques, métallurgiques, nucléaires, aéronautiques qui ont été des viviers féconds et le sont toujours. Leurs connaissances ont été sources de progrès considérables pour la santé. Les progrès de la chirurgie reconstructive, orthopédique et vasculaire sont traduits par une demande de plus en plus pressante de matériaux pour implantation. Ainsi l'acier inoxydable, premier matériau utilisé avec succès dans la conception de prothèses de hanche dans les années 50, résulte de décennies d'industrie chimique. Les polyesters ont été utilisés après les années 50, comme prothèses vasculaires. Puis vinrent les plastiques, mais ils soulevèrent un sérieux problème : leur contact avec les fluides du corps favorisait la libération de substances qui pouvaient se révéler toxiques pour l'organisme. Le titane découvert en médecine à la fin des années 60 par BRANEMARK et coll (1969) était déjà utilisé dans l'aéronautique. Le polyméthyl méthacrylate (PMMA), pour les lentilles intraoculaires, a suivi un cheminement analogue trouvant son origine dans les cockpits d'avions anglais pendant la guerre. Il en est de même pour de nombreux matériaux utilisés depuis longtemps. Dans les années 70, les chercheurs sélectionnèrent donc plastiques et métaux en fonction de leur toxicité. Les alliages à base de titane sortirent parmi les grands gagnants. Mais,

malgré tous leurs avantages, ces biomatériaux ne s'intégraient toujours pas parfaitement au corps humain.

Les matériaux des premiers implants ne devaient pas cependant résister à l'usage et il fallut bien vite essayer de trouver des matériaux adaptés. La science des biomatériaux était née et enrichissait le vocabulaire biomédical d'une série de nouveaux mots destinés à définir les interactions entre un organisme vivant et un matériau.

3. Les champs d'application des biomatériaux :

Les domaines médicaux où l'usage des biomatériaux s'est révélé pertinent sont vastes et très variés. Pour chaque domaine, il y a plusieurs types de produits nécessaires qui sont désignés comme suit [2].

Ophtalmologie :

- Lentilles (souvent exclues du domaine pour cause de brièveté du contact)
- Implants
- Coussinets de récupération
- Produits visqueux de chambre postérieure

Odontologie–Stomatologie :

- Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux
- Traitements prophylactiques
- Orthodontie
- Traitement du parodonte et de la pulpe
- Implants
- Reconstruction maxillo-faciale

Chirurgie orthopédique :

- Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet,
- Orthèses
- Ligaments et tendons artificiels

- Cartilage
- Remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme
- Chirurgie du rachis
- Réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches)
- Matériaux de comblement osseux injectable

Cardiovasculaire :

- Valves cardiaques
- Matériel pour circulation extracorporelle (oxygénateurs, tubulures, etc.)
- Cœur artificiel
- Assistance ventriculaire
- Stimulateurs cardiaques
- Prothèses vasculaires
- Matériels pour angioplastie luminale coronarienne et stents
- Cathéters end veineux

Urologie / Néphrologie :

- Dialyseurs
- Poches, cathéters et tubulures pour dialyse péritonéale
- Rein artificiel portable
- Prothèses de pénis
- Matériaux pour traitement de l'incontinence

Endocrinologie-Chronothérapie :

- Pancréas artificiel
- Pompes portables et implantables
- Systèmes de libération contrôlée de médicaments
- Biocapteurs

Chirurgie esthétique :

- Matériaux et implants pour chirurgie esthétique

Chirurgie générale et divers :

- Drains de chirurgie
- Colles tissulaires
- Peau artificielle
- Produits de contraste
- Produits pour emboisassions
- Produits pour radiologie interventionnelle

4. Les types de biomatériaux :

Les biomatériaux peuvent être classés en quatre grandes familles, selon la nature des liaisons entre les atomes, comment suivant :

a) Les Céramiques :

la céramique est dérivée du mot grec (keramikos), Il s'agit du traitement thermique des matières premières argileuses [2], et défini comme étant l'art et la science de fabriquer des pièces solides composées principalement de matériaux non organiques et non métalliques [Kingery et al.1976]. Ces dernières années, on a réalisé que la céramique et ses composés peuvent également être utilisés pour augmenter ou remplacer différentes parties du corps.

b) Les polymères :

Les biomatériaux à base de polymères ont remplacé d'autres matériaux tels que les métaux, les alliages et les céramiques en raison de leur faible coût, de leur stabilité chimique, de leur facilité de traitement et de leur meilleure résistance à la corrosion.

Les matériaux polymères utilisés sont classés en matériaux synthétiques ou naturels ou un mélange des deux polymères

c) Les Matériaux Naturels :

La synthèse des matériaux naturels est réalisée par un organisme ou une plante. Par conséquent, ils sont en général plus compliqués structurellement et chimiquement que les matériaux synthétiques.

Les biomatériaux d'origine naturelle font l'objet d'intérêts de recherche dans le monde entier. Couramment utilisé pour remplacer ou restaurer la structure et la fonction des tissus/organes endommagés par administration de médicaments et de dispositifs médicaux tels que les sutures, tels que les systèmes.

d) Les composites :

Les composites sont des matériaux qui comprennent deux ou plusieurs phases ou constituants différents avec des interfaces distinctes. En règle générale, l'une de ces phases est une "charge" et l'autre phase est une "matrice" [3]. Les composites sont généralement des combinaisons de différents matériaux. Les propriétés des composites sont déterminées par la forme, la taille, l'orientation et la distribution des matériaux constitutifs ainsi que leurs proportions relatives. Agissant comme charges, les fibres d'un matériau à haute résistance mécanique sont souvent dispersées dans une matrice d'un matériau polymère pour fabriquer un matériau composite à haute résistance et ténacité. Si la charge renforçante est sous forme de fibres, le composite fibré obtenu peut être anisotrope si les fibres, de propriétés identiques, sont alignées dans une certaine direction. Les composites renforcés de particules sont plus susceptibles d'avoir des propriétés isotropes, c'est-à-dire que les particules de renforcement ont des propriétés identiques mais ne sont pas alignées dans une certaine direction.

e) Les métaux et alliages métalliques :

Sous forme de métaux simples tels que Ti, Ni, Co, etc. ou d'alliages de métaux. Ce sont les premiers matériaux à être utilisés comme biomatériaux. C'est la famille la plus utilisée dans le domaine biomédical.

5. Les propriétés des biomatériaux :

Les propriétés et caractéristiques des biomatériaux, relèvent de la science des matériaux. Les biomatériaux doivent avoir des propriétés (mécaniques, physico-chimiques, etc.) aussi proches que possibles des propriétés de l'organe ou de la partie de l'organe humain [1]. Les principales propriétés des biomatériaux :

a) Propriétés mécaniques :

Certaines propriétés des matériaux entrent dans la catégorie des propriétés mécaniques, qui prédisent la déformation, le comportement à la rupture et la rupture des matériaux sous l'action des forces. Les propriétés mécaniques (comme le module d'élasticité, la dureté, la résistance à la compression, etc.) doivent être aussi proches que possible des propriétés de l'organe remplacé. Elles doivent être garanties après implantation. Les propriétés mécaniques seraient très importantes pour un implant de remplacement de la hanche car on s'attend à ce qu'il supporte de lourdes charges générées pendant la marche, et ces charges peuvent être aussi élevées que plusieurs fois le poids corporel d'une personne.

b) Propriétés physico-chimiques:

Les propriétés physico-chimiques (forme, taille, température de traitement, composition chimique, ...etc.) ont également une importance au niveau de la stérilisation. La stérilité des matériaux implantables doit pouvoir être garantie et implique que ces matériaux puissent être stérilisés de façon à ne pas être vecteurs de germes. Le choix du procédé de stérilisation (par la chaleur, par agent chimique, etc.) est alors fait en fonction des propriétés physico-chimiques des matériaux considérés. Le matériau ne doit pas introduire de toxicité, ni par lui-même ni par ses produits de dégradation ou de relargage ou provoquer de réaction néfaste de la part de l'organisme hôte (réaction immunitaire ou de rejet, thrombose).

Pour certains matériaux et conditions de fonctionnement, les propriétés électrochimiques, qui caractérisent le comportement à la corrosion, peuvent être importantes. Cela serait vrai pour les métaux utilisés pour un stent qui est placé en contact avec du sang à l'intérieur d'une artère. Les propriétés de surface telles que l'énergie de surface, l'hydrophilie ou l'hydrophobicité peuvent être importantes pour les implants car ces caractéristiques influencent si les cellules se fixent au matériau ou déterminent comment les protéines interagiront avec la surface. Étant donné que l'environnement in vivo est très

complexe, la sélection rigoureuse des biomatériaux appropriés en fonction des propriétés des matériaux est essentielle [3].

c) Propriétés biologiques :

Les caractéristiques biologiques se définissent par la réaction du vivant au contact des matériaux. Les matériaux implantables ne doivent pas favoriser le développement in vivo d'une flore microbienne endogène. Certains matériaux sont propices à l'expression des propriétés adhésives des bactéries, ce qui peut favoriser leur prolifération et leur dissémination.

II. Les biomatériaux Métalliques :

1. Définition :

Les matériaux métalliques ou métaux sont des matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques. Il s'agit de corps simples ou d'alliages le plus souvent durs, opaques, brillants, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont généralement malléables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être martelés ou pressés pour leur faire changer de forme sans les fissurer, ni les briser [4].

Les matériaux métalliques sont les prédécesseurs des biomatériaux car ils ont été les premiers à être utilisés dans le domaine des implants [5].

2. Propriétés des métaux :

Les métaux ont un certain nombre de caractéristiques qui peuvent être distinguées par eux, qui sont :

- dureté
- divisibilité
- connexion électrique
- magnétisme
- Poids spécifique

- Par rapport à d'autres biomatériaux comme les céramiques et les polymères, les biomatériaux métalliques ont la propriété d'être capable de supporter des contraintes élevées et aussi de nature cyclique [5].

Les principaux problèmes mal résolus avec les métaux et alliages métalliques sont les suivants :

- Corrosion électrochimique et durabilité,
- Mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéine/métal,
- Réactions immunitaires et d'hypersensibilité,
- Adaptation des propriétés mécaniques,
- Propriétés de frottements et problèmes de débris [5]

3. Les groupes de biomatériaux métalliques :

Les biomatériaux métalliques peuvent être classés en quatre groupes distincts :

- Les aciers inoxydables
- Les alliages à base de Cobalt
- Les alliages à base de Titane
- les autres métaux divers (alliages à base de Magnésium, de Tantale et de Zirconium, Argent).

Il est à noter que les trois premiers groupes sont actuellement les plus productifs.

a) Les aciers inoxydables :

Ce sont des alliages à base de Fer contenant une proportion importante de Chrome (entre 11 et 30 %) et une proportion variable de Nickel. Ceux utilisés en tant que biomatériaux ont l'avantage d'être peu coûteux mais présentent néanmoins plusieurs inconvénients dans l'optique d'une utilisation sur le long terme, tels qu'une faible résistance à la fatigue, la corrosion et l'usure ainsi qu'une toxicité et carcinogénicité du Nickel et du Chrome qu'ils relarguent.

Ainsi, ils sont principalement utilisés dans des dispositifs temporaires tels que des fils chirurgicaux ou des broches.

L'Orthinox, un acier inoxydable à forte teneur en azote, constitue cependant une exception car il présente des résistances à la corrosion et à la fatigue plus importantes que les aciers inoxydables « classiques ». Il est ainsi utilisé pour des applications à plus long terme comme dans divers types de prothèse.

	types	Applications
Aciers inoxydables	Aciers inoxydables classiques	Vis, broches et plaques à os, clous et tiges intramédullaires, fixations internes de fracture, fils chirurgicaux
	Orthinox	Prothèses de hanche, d'épaule, de genou, de cheville, de gros orteil

b) **Les alliages à base de Cobalt :**

Le Cobalt, du fait de sa nature cristalline (présentant d'une part une structure hexagonale compacte et d'autre part une structure cubique à faces centrées), permet à ces alliages d'avoir une meilleure résistance à la fatigue et à l'usure que les aciers inoxydables. Le Cobalt est généralement associé au Chrome qui permet d'augmenter la résistance à la corrosion et à l'usure des matériaux finaux. Plusieurs autres éléments peuvent être ajoutés au Cobalt et au Chrome afin d'affiner les propriétés du matériau final. Le Molybdène et le Nickel permettent d'augmenter encore la résistance à la corrosion et d'augmenter le renforcement des solutions solides obtenues. Du fait de leurs très bonnes propriétés, les principaux alliages contenant ces éléments (Co-28Cr-6Mo) sont utilisés pour des applications à long terme comme dans les prothèses articulaires. Le tungstène permet lui-aussi le renforcement des solutions solides finales mais peut également engendrer une diminution de la résistance à la corrosion. Les alliages contenant ce tungstène (Co-20Cr15W-10Ni et Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe) sont donc plutôt utilisés pour des applications à court terme telles que dans les plaques à os.

Les alliages à base de Cobalt sont très utilisés de nos jours mais présentent néanmoins quelques inconvénients. Ils sont en effet coûteux et peuvent engendrer un relargage du Cobalt, du Nickel et du Chrome qu'ils contiennent, qui sont des éléments reconnus comme toxiques. Du fait de l'importance de leur module élastique (de 220 à 230 GPa) par rapport à celui de l'os (de 10 à 30 GPa), ils sont également sujets à l'effet de déviation de contrainte qui fait glisser le matériau par rapport à l'os, détériorant ainsi l'interface entre ces deux éléments et pouvant mener, à terme, à une perte osseuse et à une fracture de l'os ou de l'implant, accélérant finalement sa détérioration.

	types	Applications
Alliages à base de Cobalt	Co-28Cr-6Mo	Prothèses articulaires métal sur métal, prothèses de hanche, de genou, de cheville
	Co-20Cr-15W-10Ni	Fils et plaques à os
	Co-Ni-Cr-Mo-W	

c) **Les alliages à base de Titane :**

Le Titane est un élément présentant intrinsèquement une très bonne résistance à la corrosion. Il présente deux structures cristallines distinctes : une structure hexagonale compacte (phase α) et une structure cubique centrée (phase β) avec une température de transition entre les deux phases d'environ 885 °C. Le Titane est utilisé sous forme brute non alliée ou sous forme d'alliages qui sont répartis en quatre groupes selon leur microstructure après usinage : les alliages α , proche α , α - β et β . De nos jours, les principaux biomatériaux à base de Titane sont faits de Titane brut non allié ou d'alliages α - β , mais il y a un intérêt grandissant porté aux alliages β , présentant notamment des propriétés mécaniques plus avantageuses. Différents éléments peuvent être associés au Titane afin d'ajuster les propriétés mécaniques des matériaux finaux et, selon que ces éléments augmentent ou décroissent la température de transition entre les phases α et β , leur addition est dite α ou β -

stabilisante. Les principaux éléments associés au Titane pour la fabrication d'implants médicaux sont l'Aluminium, le Vanadium, le Niobium, le Molybdène, le Fer, le Tantale et le Zirconium. Les alliages de Titane sont plus résistants à la corrosion et présentent une meilleure biocompatibilité que les aciers inoxydables et les alliages à base de Cobalt. Ils ont également un module élastique (105-125 GPa) plus proche de celui des os (10-30 GPa). L'alliage α - β Ti-6Al-4V et sa version de très faible teneur en interstices (Ti-6Al-4V ELI) sont les plus utilisés de ces alliages pour des applications médicales, avec le Titane brut non allié. Les biomatériaux à base de Titane pur sont utilisés pour des applications où ils ne subissent pas de charge, tandis que les alliages α - β , aux meilleures propriétés mécaniques, sont plutôt utilisés dans des applications où ils sont mécaniquement sollicités tout comme les aciers inoxydables et les alliages à base de Cobalt, les alliages de Titane sont des biomatériaux fortement utilisés mais ne sont néanmoins pas parfaits. Les alliages α - β présentent notamment une faible résistance au cisaillement et les alliages β une faible résistance à l'usure [6].

Alliages à base de Titane	types		Applications
	Titane brut non allié		Implants dentaires, vis et agrafes pour la chirurgie spinale, implants maxillo-faciaux
	Alliages B-A	Ti-6Al-4V Ti-6Al-4V ELI	Prothèses de hanche, de genou, d'épaule, de coude, de poignet, implants dentaires
		Ti-6Al-7Nb	Plaques de fixation de fractures, vis, clous, tiges et fils chirurgicaux
		Ti-6Al-2.5Fe	Clous intra-médullaires
	Alliages B	Ti-Mo-Zr-Fe	Prothèses de hanche

d) L'alliage TiNi :**i. Les alliages à mémoire de formes**

Les alliages à mémoire de forme (AMF) possèdent une propriété remarquable : après déformation, ils peuvent récupérer intégralement une forme définie par simple chauffage [7]. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines très variés, l'industrie automobile, des dispositifs anti-feux, l'industrie aéronautique, des dispositifs médicaux et bien entendu dans le domaine dentaire [4]. En ce qui concerne l'odontologie, il existe deux grands axes principaux d'application : l'orthodontie et l'endodontie. Ces alliages peuvent être exploités cliniquement pour leurs propriétés pseudo-élastiques remarquables : la super-élasticité et la mémoire de forme.

L'origine de la flexibilité importante de ces alliages ne réside pas dans les notions classiques de l'élasticité. Robert Hooke aurait été bien désemparé devant les propriétés de ces alliages. Ce phénomène a été découvert en 1938, par hasard, par des américains sur des alliages or-cadmium. Il faut attendre 1963 pour que l'alliage nickel-titane à 50% en teneur atomique (NiTi) fasse l'objet de recherches intensives et que des applications apparaissent. W.J. Buhler, ingénieur au Naval Ordnance Laboratory nomma cet alliage NITINOL. G. F. Andreasen fut le pionnier en ce qui concerne les applications orthodontiques, il en décrivit l'utilisation dans les années 1970. Le premier arc orthodontique en nickel-titane fut commercialisé par Unitek Corporation (maintenant 3M Unitek, Monrovia, CA, USA) sous le nom de Nitinol. Les applications endodontiques n'apparaissent que bien plus tard, en 1988 ; H Walia [8] fabriqua les premières limes endodontiques à partir de fils orthodontiques.

ii. TiNi

L'alliage TiNi (50/50), présente une bonne combinaison d'effet de mémoire de forme et de superplasticité, une faible densité, une excellente biocompatibilité associée à une bonne résistance à la corrosion dans les fluides corporels [8]. Cet alliage présente également un faible module d'Young proche

de celui de l'os, et donc très approprié pour une implantation afin d'éviter le relâchement des implants et augmenter leurs durée de vie [9-12]. L'excellente résistance à la corrosion de ces alliages est due à la formation d'un film d'oxyde passif mince et stable de quelques dizaines d'angströms [13,14], Le film d'oxyde formée sur les alliages de Ti d'épaisseur inférieure à 10 nm, se compose typiquement de l'oxyde TiO_2 mais peut coexister avec d'autres oxydes de titane comme TiO et Ti_2O_3 [15].

Cependant, l'utilisation de ces alliages est limitée par la faible tenue à l'usure par frottement, due à leur faible résistance au cisaillement [16,17]. Outre cela, de nombreuses études ont montré que la corrosion électrochimique est l'un des modes de défaillance prédominants d'implants à base de Titane [18]. L'étude de G. Straffelini et al. [16] et de A. Molinari et al. [17] sur les mécanismes responsables de la mauvaise résistance à l'usure a montré que les caractéristiques mécaniques (la faible résistance au cisaillement plastique et le faible durcissement par écrouissage) et les caractéristiques chimiques de surface des alliages de titane influent sur leur résistance à l'usure.

Références :

- [1] S. HAMZA, Cours en biomatériaux avancés. Master Biotechnologie Industrielle. Laboratoire de Recherche en Biomécanique et Biomatériaux Orthopédiques de l'Institut National M.T. KASSAB, (2009)
- [2] J. M DORLOT, J. P BAILON et J. MASOUNAVE," des matériaux ", Ed. École Polytechnique de Montréal, p. 385-405 (1986)
- [3] C. MAULI AGRAUVAL, JOO L.OG, MARK R.APPLEFORD and GOPINATH MANI," introduction to biomaterials ", Cambridge texts in biomedical engineering, ed. Cambridge University Press, (2013)
- <https://doi.org/10.1017/CBO9781139035545>
- [4] <https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal>
- [4] Naima Mansouri, cours "initiation aux biomatériaux", université de Batna 2, (2020)
- [5] Moez Ben Jaber, "biomatériaux et prothèses", Cours en ligne, Institut Supérieur des Technologies Médicales de Tunis, 2009-2010
- [6] Alexandre Hardy, "Biomatériaux fonctionnels à base de complexes de polyélectrolytes compactés de type chitosan/alginate : conception, caractérisation et premières évaluations biologiques". Thèse de doctorat Université de Strasbourg, (2018)
- [7] L. Jordan et P. Rocher, cours les alliages Nickel-Titane (NiTi), 2009-2010
- [8] S. Meddah et al., Rev. Sci. Technol., synthèse 37 : 222-234 (2018)
- [9] G. Rondelli, B. Vicentini, Biomaterials, Vol. 20, (1999) 785-792
- [10] M. Chembath, J.N. Balaraju, M. Sujata, Materials Science and Engineering C, Vol. 56, (2015) 417-425.
- [11] Y.F. Zheng, B.B. Zhang, B.L. Wang, L. Li, Q.B. Yang, L.S. Cui, Acta Biomaterialia, Vol.7, (2011) 2758-2767.

- [12] D. Mareci, R. Chelariu, G. Doina-Margareta, G. Ungureanu, T. Gloriant, *Acta Biomaterialia*, Vol. 5, (2009) 3625–3639.
- [13] A.W.E. Hodgson, Yves Mueller, D. Forster, Sannakaisa Virtanen, *Electrochimica Acta*, Vol. 47 (2002) 1913-1923.
- [14] D. Masmoudia, R. Capek, Abdelhedic, F. El Halouani, M. Wery, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, (2006) 6651–6658.
- [15] A Revathi, A. Dalmau Borrás, A. Igual Muñoz, C. Richard, G. Manivasagam, *Materials Science & Engineering C*, Vol 76, (2017)1354-1368.
- [16] G. Straffelini, A. Molinari, *Wear*, Vol. 236, (1999) 328-338.
- [17] A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, T. Bacci, *Wear*, Vol. 208, (1997) 105–112.
- [18] R. Wen-Wei Hsua, Y. Chun-Chen, C.-An Huang, Yi-Sui Chen, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 380, (2004)100–109.

Chapitre 2

Concepts théoriques

Introduction :

Dans ce chapitre, on va essayer de donner un aperçu bref et concentré des bases théoriques de notre étude, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations et méthodes utilisés dans ce mémoire, et les détails de nos calculs réalisés dans ce cadre. Ceci sera effectué en insistant sur les approximations clés et en donnant les références et les dates quand elles sont disponibles, sans rentrer dans les détails de ces approximations et leur formulation mathématique car on estime que dans ce mémoire de master, notre but n'est pas de discuter ces théories et approximations, mais d'interpréter les résultats obtenus en utilisant ces approximations et méthodes.

I. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

L'étude de la structure des matériaux et leurs propriétés ainsi que la prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques passe nécessairement par la résolution de l'équation fondamentale en mécanique quantique, la fameuse équation de Schrödinger (1925) [1], non relativiste et indépendante du temps.

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

Où H , est l'hamiltonien du système multi-électrons, Ψ sa fonction d'onde et E son énergie totale. H est constitué de cinq termes (à savoir l'énergie cinétique des électrons, celle des noyaux, et les interactions électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau)

Cette équation décrit le mouvement des particules via leurs énergies cinétiques et les interactions des noyaux et des électrons entre eux. Pour un système réel avec un grand nombre de noyaux et électrons circulant autour de ces noyaux tenant compte de tous les effets qui ont lieu, il est pratiquement impossible de

résoudre cette équation. Plusieurs démarches ont vu le jour pour résoudre ce problème, parmi ces approches, la démarche qu'on utilise dans le cadre de ce mémoire, il s'agit des méthodes du premier principe dites *ab initio*, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) [2] et la méthode de Hartree-Fock ou HF [3,4] (et Post HF), qui n'a besoin de connaître que les atomes constituant le matériau, c'est-à-dire, n'utilisant que les données bien connues du matériau telles que : les positions des noyaux, les nombres atomiques, etc.

La différence principale entre la DFT et la méthode HF réside dans le fait que la DFT essaye de conserver la fonction d'onde du système sans modification et utilise des approximations rigoureuses pour réduire et simplifier l'hamiltonien du système étudié tandis que la méthode HF garde l'hamiltonien et essaye plutôt de simplifier la fonction d'onde par une série d'approximations.

Il faut noter que la DFT et la HF, toutes les deux, reposent sur une première approximation de grande importance, il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer [5], qui est basée sur le fait que les noyaux (du fait de leurs grandes masses relativement à celle des électrons) peuvent être considérés comme figés, ce qui permet de négliger le terme de l'énergie cinétique des noyaux d'une part et rendre constante l'interaction noyau-noyau. Le problème se réduit donc à traiter l'hamiltonien électronique, ce qui est justifié du moment que c'est le comportement des électrons qui caractérise les propriétés des matériaux.

La DFT trouve ses origines dans le modèle de Thomas-Fermi (1920) [6,7], amélioré par Dirac [8], en ajoutant une énergie fonctionnelle de la densité électronique du système, ce qui a donné un rôle central et important à la densité comme paramètre de base pour modéliser un système, et ainsi trouver tous les autres paramètres d'importance (telle que l'énergie totale, etc.) en fonction de cette densité $\rho(\vec{r})$, qui est le nombre d'électrons par unité de volume autour de la position r , c'est une fonction simple mathématiquement, toujours positive, et par simple intégration sur tout l'espace, elle fournit le nombre d'électrons du système. Cette idée est très intéressante du fait que la densité électronique est une quantité mesurable par diffraction des rayons X, pouvant

être représentée en 3D et interprétée facilement, non pas comme la fonction d'onde. Le terme mathématique « fonctionnelle » désigne une fonction qui est fonction d'une autre fonction.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Malgré le génie et l'originalité de l'idée de la DFT, ce n'est qu'en 1964 qu'elle a pris de l'importance, et a pu être exploitée après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9], qui sont la base de la DFT d'aujourd'hui. En effet, le premier théorème prouve qu'il est possible d'obtenir, en principe, l'énergie de l'état fondamental E (c'est-à-dire l'état le plus bas en énergie) d'un système d'électrons (et donc toutes les propriétés de ce système) en ne connaissant que la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 . Le second, stipule que la densité qui minimise l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Autrement dit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.2})$$

et
$$E(\rho_0) = \min[E(\rho)] \quad (\text{II.3})$$

En utilisant cette nouvelle formulation du problème centrée sur l'emploi de la densité électronique et en pouvant calculer exactement l'interaction entre électrons (interaction électrostatique de répulsion) et l'interaction électrons-noyaux (interaction électrostatique d'attraction), il ne reste du problème initial que de trouver l'énergie cinétique des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

III. Les théorèmes de Kohn et Sham:

Les électrons étant des fermions, ils ont des spins demi-entiers et obéissent donc au principe d'exclusion de Pauli et on est incapable de tenir compte des spins des électrons et trouver leur énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Et là vient le théorème de Kohn et Sham (1965) [10] pour contourner le problème en remplaçant le système réel d'électrons en interaction

par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe mais possédant la même densité électronique et a introduit un terme dit d'échange et de corrélation : $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui inclut l'énergie cinétique et l'interaction de Coulomb constituant la plus faible contribution à l'énergie totale du système (ce qui est important). Et on aboutit à des équations (dites de Kohn et Sham) utilisant ce terme d'échange et de corrélation, le seul qui reste à trouver, et employant une base pour représenter les fonctions d'ondes (qui sont généralement de la même forme que les orbitales atomiques) qui ont la forme suivante :

$$\psi_i(k,r) = \sum C_{ij} \Phi_j(k,r) \quad (\text{II.4})$$

Il faut donc déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour la simplification des calculs, la résolution de ces équations se fait pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Le calcul se déroule d'une façon itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (self consistant). Tout ça est entrepris par l'introduction d'une densité de charge initiale.

Le problème initial est résumé, à ce stade, à trouver cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui est bien sûr fonction de la densité électronique. Cependant ce terme d'échange et de corrélation (qui est proposé pour inclure tous les termes inconnus) n'est pas connu exactement et tout le travail réside dans le choix et la formulation de ce terme.

Il faut noter que les équations basées sur ces théorèmes ont permis à la DFT de prendre cet essor et devenir un outil incontournable pour l'étude et la prédiction des structures et des propriétés des systèmes car ils ont permis une modélisation par les méthodes numériques, donc facilement exploitables par tous les chercheurs, moins coûteuses en temps de calcul par rapport à d'autres méthodes. Elle a été d'ailleurs récompensée par un prix Nobel en la personne de Walter Kohn en 1998.

IV. L'Approximation de la Densité Locale :

Plusieurs approximations ont vu le jour au fur et à mesure pour tenter de modéliser le terme d'échange et de corrélation. La première étant l'approximation de la densité locale ou LDA [11] (pour Local Density Approximation) qui est basée sur le model du gaz homogène d'électrons et qui propose un traitement local de la densité, donc les effets d'échange et de corrélation sont dominés par la densité au point r , qui varie d'une manière lente. Ce qui a apporté une bonne simplification de calcul et a pu rendre la DFT exploitable dans les calculs de la structure électronique des systèmes. Dans ce cadre, plusieurs fonctionnelles sont proposées pour essayer de bien paramétrer cette fonctionnelle dont : Kohn et Sham [9], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Zunger [14], Hedin et Lundqvist [15] et Perdew et Wang [16]. La LDA a bien réussi avec les métaux mais elle a failli à bien décrire les systèmes lourds où les interactions électron-électron sont dominantes ; il a été vérifié qu'elle sous-estime systématiquement le paramètre de maille et le gap des semiconducteurs et isolants de 30 à 40 % et surestime le module de compressibilité.

V. L'Approximation du Gradient Généralisé :

Une nouvelle approximation est proposée pour essayer de remédier aux défauts de la LDA, il s'agit de l'approximation du gradient généralisé ou GGA (pour Generalized Gradient Approximation) qui tient compte non seulement de densité en un point local mais de son voisinage via sa dérivée par rapport à la position (gradient). La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke [17], mais pour la partie corrélation, il existe différentes fonctionnelles ; on peut citer celles de Perdew *et al.* (1992) [18], Perdew *et al.* (1996) [19] et Perdew *et Wang* [16].

La GGA a amélioré considérablement les résultats de la LDA et connaît jusqu'à présent un succès inégal. Mais elle a failli pour les systèmes fortement corrélés tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares. Plusieurs

améliorations à la GGA ne cessent de voir le jour, on peut citer les méthodes souvent dites méta-GGA [20-22] qui tiennent compte des dérivées d'ordre supérieur de la densité électronique par rapport à la position. En tirant profit du traitement exact de l'énergie d'échange par la méthode HF (Hartree-Fock), des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA ont vu le jour. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) [22]

VI. Approches pour les systèmes fortement corrélés :

Toutes les différentes fonctionnelles (LDA, GGA, méta-GGA, etc.) sont limitées face aux systèmes fortement corrélés (avec des états d et f), tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares ; le modèle du gaz homogène n'est plus valable pour un traitement correct. Une approche basée sur le modèle d'Hubbard [23-25] est venue améliorer ces fonctionnelles en ajoutant un paramètre U de répulsion électrostatique et ces fonctionnelles sont dites généralement LDA+ U et GGA+ U [26-28].

Il faut ajouter que pour certains cas de certains systèmes à base d'atomes lourds, il faut tenir compte de l'effet souvent appelé spin-orbite, dans lequel on tient compte de l'interaction entre le spin de l'électron et de son mouvement sur son orbitale, car le mouvement de l'électron sur son orbite donne naissance à un champ magnétique proportionnel à son moment cinétique $\vec{L}$. Celui-ci peut interagir souvent avec le moment magnétique intrinsèque $\vec{S}$ associé au spin du même électron. Il faut donc prendre en considération le nombre quantique $\vec{J}$ du moment angulaire total, défini par la somme du moment angulaire orbital $\vec{L}$ et le spin $\vec{S}$. Ce qui permet par exemple de lever la dégénérescence des états énergétiques. Mais malgré tout, ce type d'interaction reste relativement faible.

VII. Les méthodes de modélisation des fonctions d'ondes :

Lors de la solution du problème à N corps, on est aussi confronté au problème des fonctions d'ondes ; et là, il faut noter que le choix des bases des fonctions d'ondes est aussi crucial pour la qualité des résultats ainsi que pour le temps de calcul. On peut citer la méthode des ondes planes ou APW (pour Augmented Plane Wave Method) formulée par Slater [29], qui est la base des autres méthodes qui suivront et LAPW (pour Linearized APW) développée par Anderson [30] et la méthode des orbitales linéarisées [31,32]. Dans le cadre de ce travail, on utilise la méthode FP-LAPW (pour Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method) qui est dotée d'une bonne précision tout en étant rapide (temps machine réduit relativement). En effet, celle-ci est basée sur l'APW mais avec plusieurs améliorations, concernant le potentiel complet et le choix du modèle des sphères atomiques sans chevauchement, avec des régions interstitielles; cependant, ici on distingue deux régions, à savoir le cœur (constitué du noyau et des électrons qui lui sont proches) et les électrons de valence, qui sont plus loin du noyau. Ce qui n'empêche pas d'avoir affaire, des fois, à des états semi-cœur. Une amélioration consiste à utiliser des orbitales locales pour certaines situations pour bien traiter tous les états correctement [33].

Références :

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926)
- [2] R. Parr and W. Yang, "*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*", ed. Oxford University Press, New York, (1989)
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928)
- [4] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930)
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. der Phys., **84**, 457 (1927)
- [6] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phi. Soc. , **23**, 542 (1927)
- [7] E. Fermi, Z. Phys., **48**, 73 (1928)
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., **26**, 376 (1930)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864 (1964)
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **A140**, 1133 (1965)
- [11] L. J. Sham and W. Kohn, Phys. Rev., **145**, 561 (1966)
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1001 (1934)
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971)
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., **B45**, 13244 (1992)
- [17] A. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992)
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)

-
- [20] P. Jemmer et P. Knowles, Phys. Rev. A **51**, 3571 (1995)
- [21] R. Neumann and N. Handy, Chem. Phys. Lett. **266**, 16 (1997)
- [22] A.D. Becke. J. Chem. Phys., **104**, 1040 (1996)
- [23] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc., A276-238 (London), (1963)
- [24] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen and J. Zaanen. Phys. Rev., **B39**, no. 3, 1708 (1989)
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen. Phys. Rev., **B44**, 943 (1991)
- [26] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson. Phys. Rev., **B43**, no. 10, 7570 (1991)
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky. Phys. Rev., **B48**, 16929 (1993)
- [28] P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev., **B63**, 235114 (2001)
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev., **51**, 846 (1937)
- [30] O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)
- [31] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991)
- [32] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000)
- [33] Khaled DINE, thèse de Doctorat en physique des matériaux, université de Sidi Bel Abbes, 2016.

Chapitre 3

Méthode et paramètres de calcul

Introduction :

Les calculs menés dans cette étude sur les biomatériaux métalliques, ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et réalisés par le code wien2k qui intègre cette théorie et ses différentes approximations.

Dans ce chapitre on va décrire le code Wien2k brièvement et ensuite citer les méthodes et approximations employées pour réaliser les différents calculs ab initio des différentes propriétés et paramètres des composés étudiés. Ainsi que les paramètres utilisés par le code Wien2k. On donne aussi un aperçu du code Wien2k, qui intègre ces méthodes de calcul ab initio.

I. Brève description du code WIEN2k :

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [1], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes de recherche à travers le monde [3]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [4], les systèmes supraconducteurs à haute température [5], les surfaces des métaux de transition [6], les oxydes non ferromagnétiques [7], et les molécules [8]. Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (figure III. 1) [9], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [3]:

- Une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.
- L'exécution du cycle self consistant (SCF) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [9]:

NN : Un programme qui calcule les distances entre les atomes, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : un programme qui produit les densités atomiques, et détermine comment les différents orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure des bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, produit l'expansion pour les harmoniques du réseau, et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

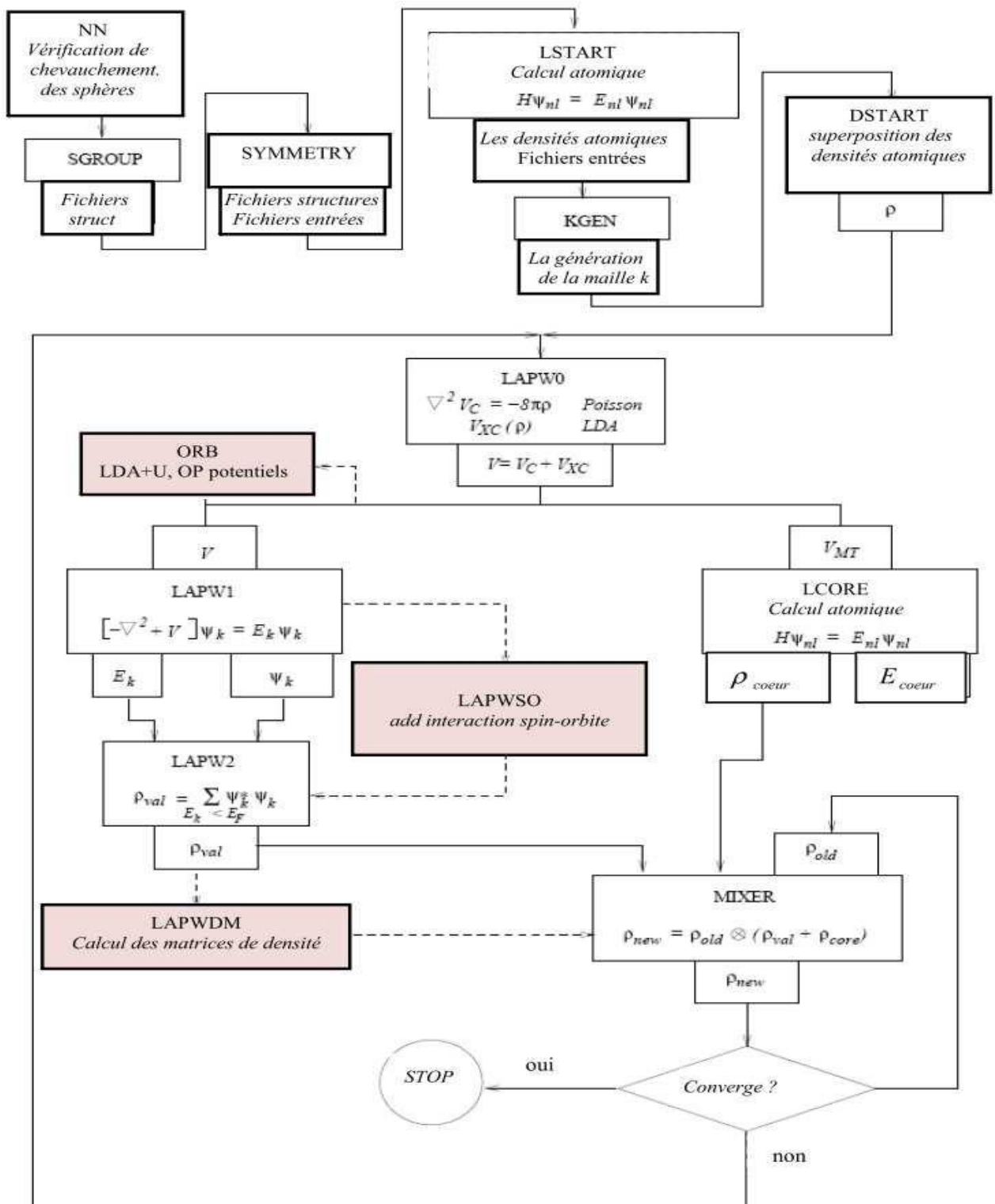


Figure III.1 : L'organigramme du code WIEN2k [9].

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la (figure III.2) [10], qui est composé de cinq programmes indépendants [11]:

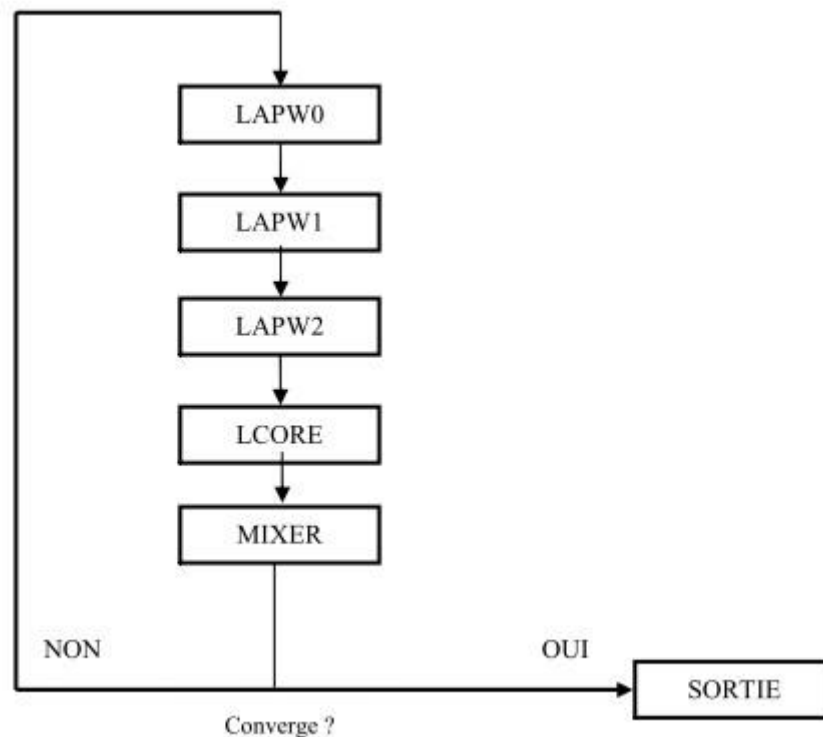


Figure III.2 : Le schéma représentant le cycle SCF de WIEN2k [10]

- (1) LAPW0 : Génère le potentiel d'une densité de charge donné.
- (2) LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) LAPW2: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) CORE: calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER: mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

LPW0, LPW1, et LPW2 s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Ils commencent par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). La commande LAPW0 calcule «le potentiel externe» comme la somme du potentiel de coulomb et d'échange et corrélation en utilisant toute la densité comme entrée, et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de

Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales et les vecteur propres, ces derniers sont utilisés pour calculer la densité électronique de valence (clmval) par LAPW2. Cette densité trouvée ainsi que la densité des états du cœur (clmcor) calculée par LCORE sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme entrée dans LAPW0 dans le cycle suivant. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Grâce à d'autres programmes présents dans le code WIEN2k, d'autres propriétés peuvent être calculées telles que la densité de charge, structure des bandes, densité d'états, etc.

II. Méthodologie et Paramètres de calcul :

Les calculs réalisés dans cette étude sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [9]. Les atomes des composés étudiés sont traités par la méthode FP-LAPW. Dans cette méthode les fonctions d'ondes, la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin (MT) non chevauchées, et en ondes planes dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire.

Il faut noter que dans le code Wien2k, les états de cœur et de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités par une approche relativiste de Dirac-Fock, tandis que les états de valence sont traités par une approche relativiste scalaire.

Les fonctions électroniques d'échange et de corrélation ont été traitées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) [12]. Parallèlement, nous avons utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale. Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW à une énergie de coupure de $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin dans la cellule unitaire et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Nous considérons que les calculs auto-cohérents (self consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy. On a

commencé par la relaxation des positions atomiques ; une fois la structure relaxée obtenue, nous avons utilisé ces positions atomiques pour calculer les paramètres d'équilibre de la structure (paramètres de maille, volume et les modules de compressibilité), et ce en ajustant l'équation de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [13].

Paramètres et données des composés étudiés :

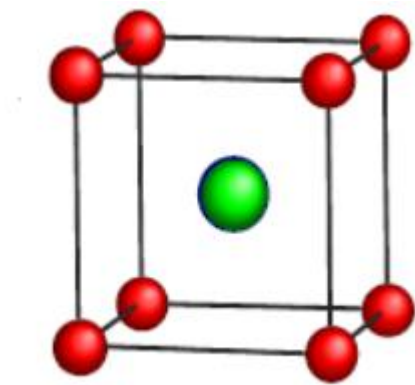


Figure III.3 structure cristalline du système TiNi

	Co_194	Co_225	Cr_229	Ni_225	Ti_194	Ti_229	TiNi_221
RMT	2.20	2.25	2.20	2.25	2.50	2.50	2.20 2.40
R*Kmax	7.50	8	9	8	9	99	7.5
K points	3500	3500	3500	3500	3500	3500	2200
Energie de séparation (Ry)	- 8	- 8	- 6	- 8.50	- 6	- 6	-8.50

Tableau III.1 : Les paramètres de calcul

	<i>Structure</i>	Groupe d'espace	Z (Formula unit)	Positions atomiques	Configuration électronique
Co_194	Hexagonale	194	2	1/3 2/3 1/4 2/3 1/3 3/4	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Co_225	CFC	225	4	0 0 0	
Cr_229	CC	229	2	0 0 0	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Ni_225	CFC	225	4	0 0 0	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Ti_194	Hexagonale	194	2	1/3, 2/3, 1/4 2/3, 1/3, 3/4	[Ar] 3d ² 4s ²
Ti_229	CC	229	2	0 0 0	
TiNi_221	C			0, 0, 0 1/2, 1/2, 1/2	Ti : [Ar] 4s ² 3d ² Ni : [Ar] 4s ² 3d ⁸

*C : cubique / CC: cubique centré (BCC) / CFC : cubique à faces centrées (FCC) /
H : hexagonale*

Tableau III.2 : Les paramètres de la structure cristalline des composés étudiés

Références :

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comp. Phys. Commun. 147, 71 (2002).
- [3] C. Hébert, Micron 38, 12–28 (2007).
- [4] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [5] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B42, 2051 (1990).
- [6] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [7] X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [8] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun. 94, 31 (1996).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties”, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [10] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190–198 (2003)
- [11] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications 126, 294– 309 (2000).
- [12] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [13] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944)

Chapitre 4

Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux résultats des calculs effectués des propriétés structurales, électroniques et élastiques de quelques composés biomatériaux métalliques (Cr, Co, Ti, Ni, TiNi). L'ensemble de ces calculs a été réalisé dans le cadre de la DFT et avec l'approximation GGA dans sa version de 1996 de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) comme implanté dans le code Wien2k [1]. Quand aux propriétés élastiques on a fait appel au programme élaboré par Ali Reshak et Morteza Jamal [2] et qui est intégré au code Wien2k.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline du composé étudié, en effectuant une optimisation du volume pour trouver les paramètres de maille et le volume de cette structure cubique, on a aussi calculer le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie totale du système (qui correspond à l'énergie totale minimale d'équilibre obtenue après optimisation). Après les propriétés structurales, nous sommes passés à l'étude de la structure électronique à travers l'analyse de la structure de bandes électroniques et la densité des états électroniques. A la fin, nous allons présenter les résultats des calculs des constantes et modules élastiques.

I. Les propriétés structurales :

La modélisation des propriétés des matériaux au moyen du calcul ab initio (ou de premier principe) est devenue un outil puissant pour la compréhension des propriétés physiques fondamentales de ces matériaux.

Les paramètres d'équilibre du réseau d'un cristal sont les paramètres de maille qui minimisent l'énergie totale. La minimisation de cette énergie en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles auto-cohérents de sorte que le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du système converge à moins de 10^{-4} Ry (critère de convergence).

L'interpolation de l'énergie totale du système en fonction du volume V_0 de l'équation d'état de Murnaghan [3] conduit à la détermination des paramètres de maille, le module de compressibilité B qui est une mesure de la rigidité du cristal, et sa dérivé par rapport à la pression B' .

La première étape de tout notre travail dans le cadre de ce mémoire de master est l'étude et l'optimisation de la structure de ces composés par l'approximation GGA-PBE.

On a commencé par l'optimisation de la structure cristalline en variant le volume total de la cellule unitaire du système ainsi conçu, ce qui permet de trouver l'énergie totale d'équilibre du système à l'état fondamentale. Il faut noter que cette valeur d'énergie totale trouvée correspond à la valeur minimale de cette énergie qui correspond à la densité électronique du volume d'équilibre comme énoncé par le théorème de l'énergie minimale de Hohenberg et Kohn. Cette variation de l'énergie totale en fonction de la variation du volume est présentée par la figure IV.1.

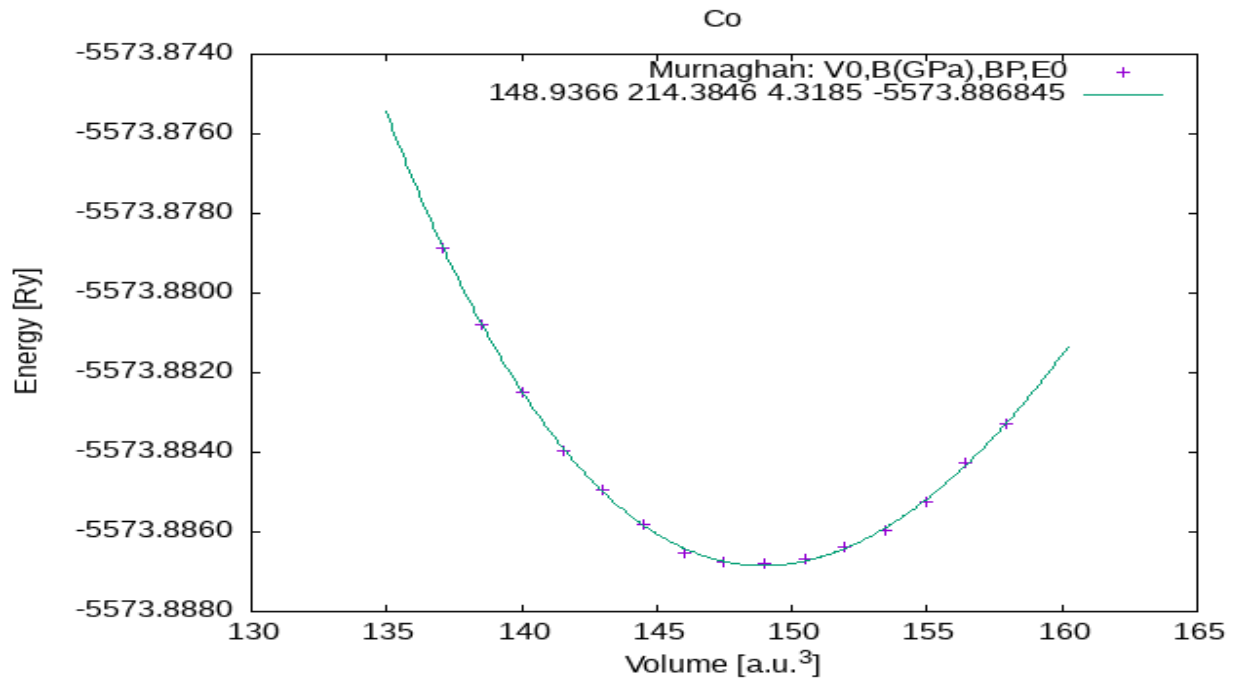


Figure IV.1 Variation de l'énergie totale du Co₁₉₄ en fonction du volume par GGA

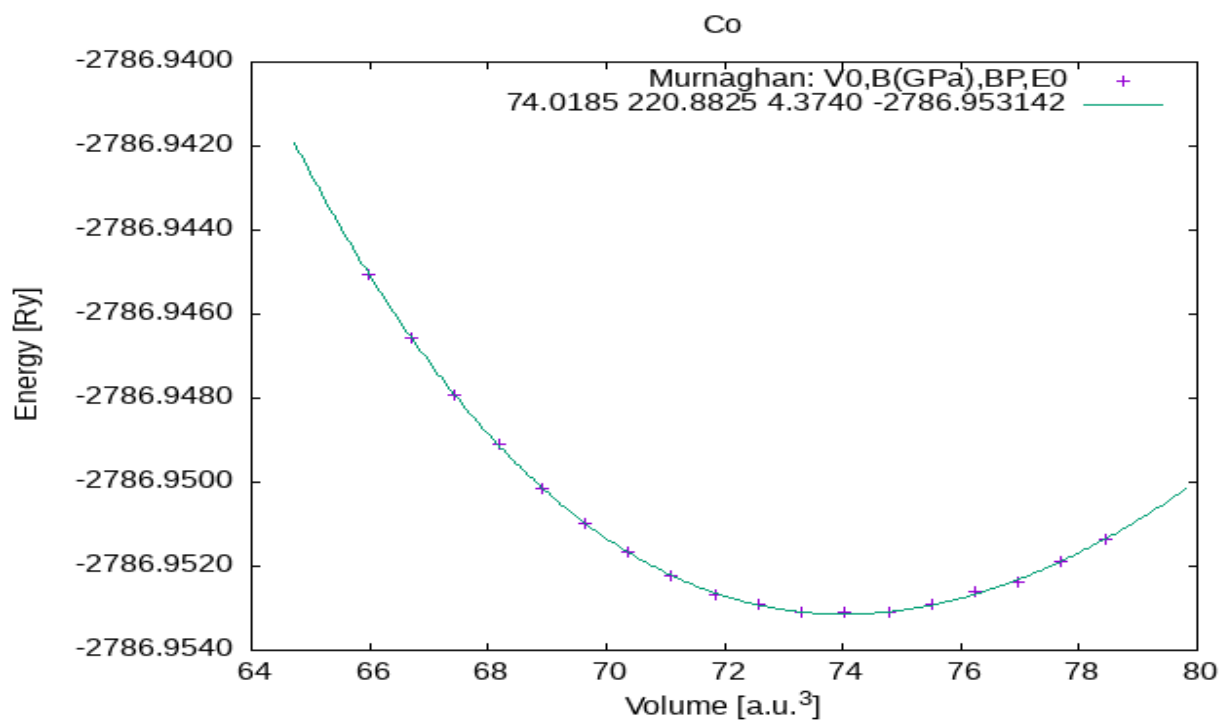


Figure IV.2 Variation de l'énergie totale du Co₂₂₅ en fonction du volume par GGA

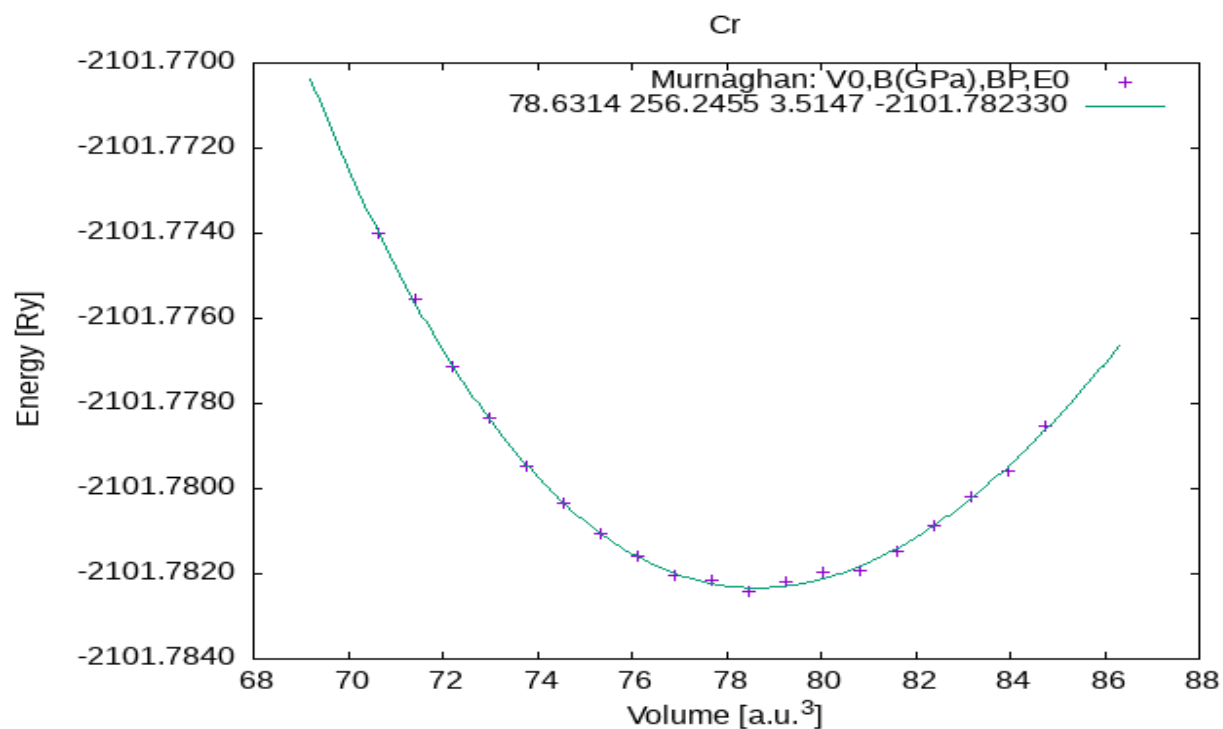


Figure IV.3 Variation de l'énergie totale du Cr₂₂₉ en fonction du volume par GGA

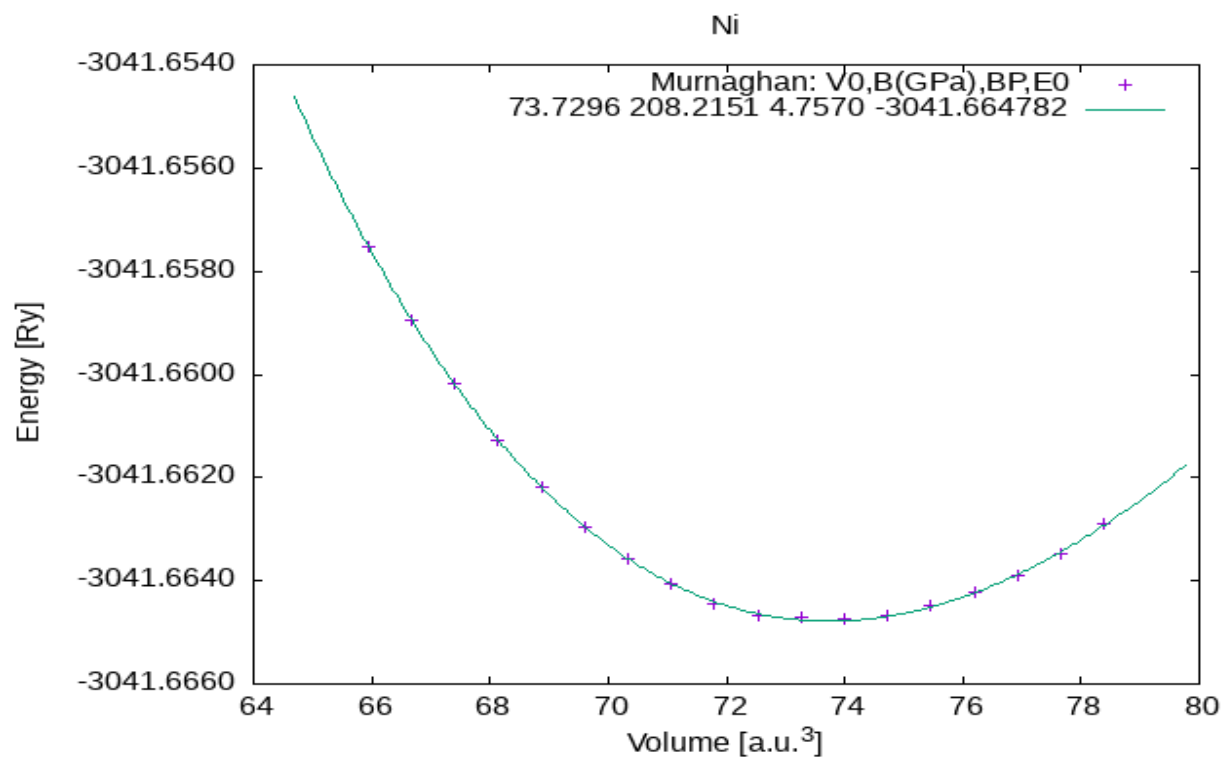


Figure IV.4 Variation de l'énergie totale du Ni₂₂₅ en fonction du volume par GGA

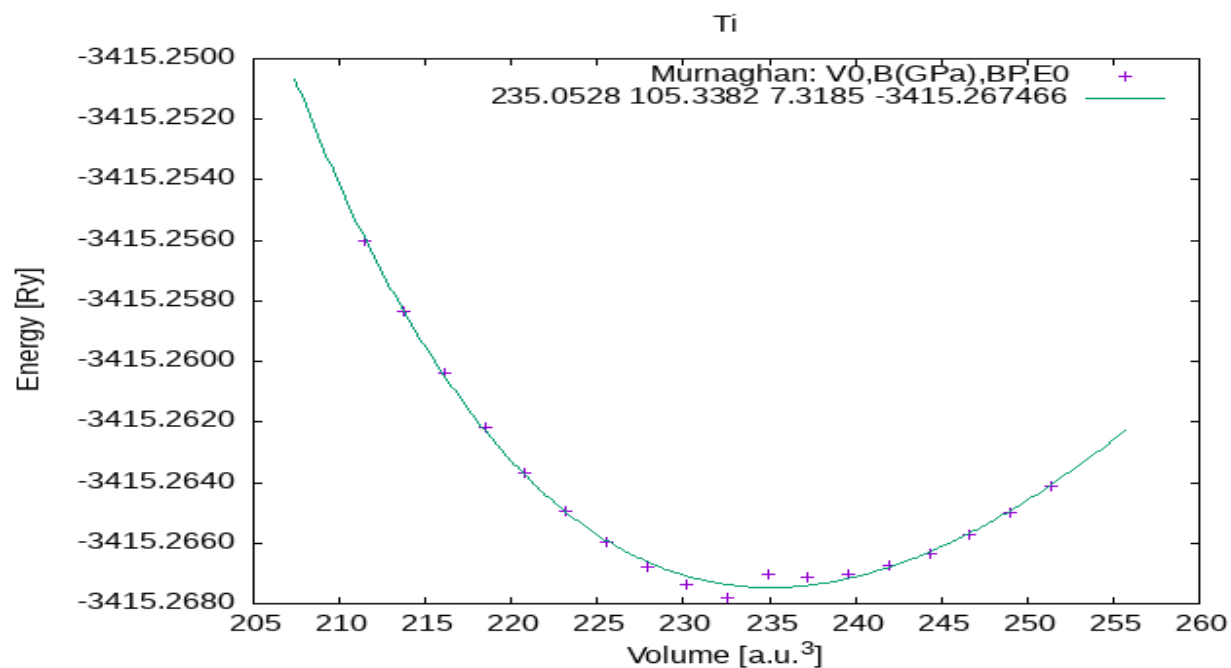


Figure IV.5 Variation de l'énergie totale du Ti₁₉₄ en fonction du volume par GGA

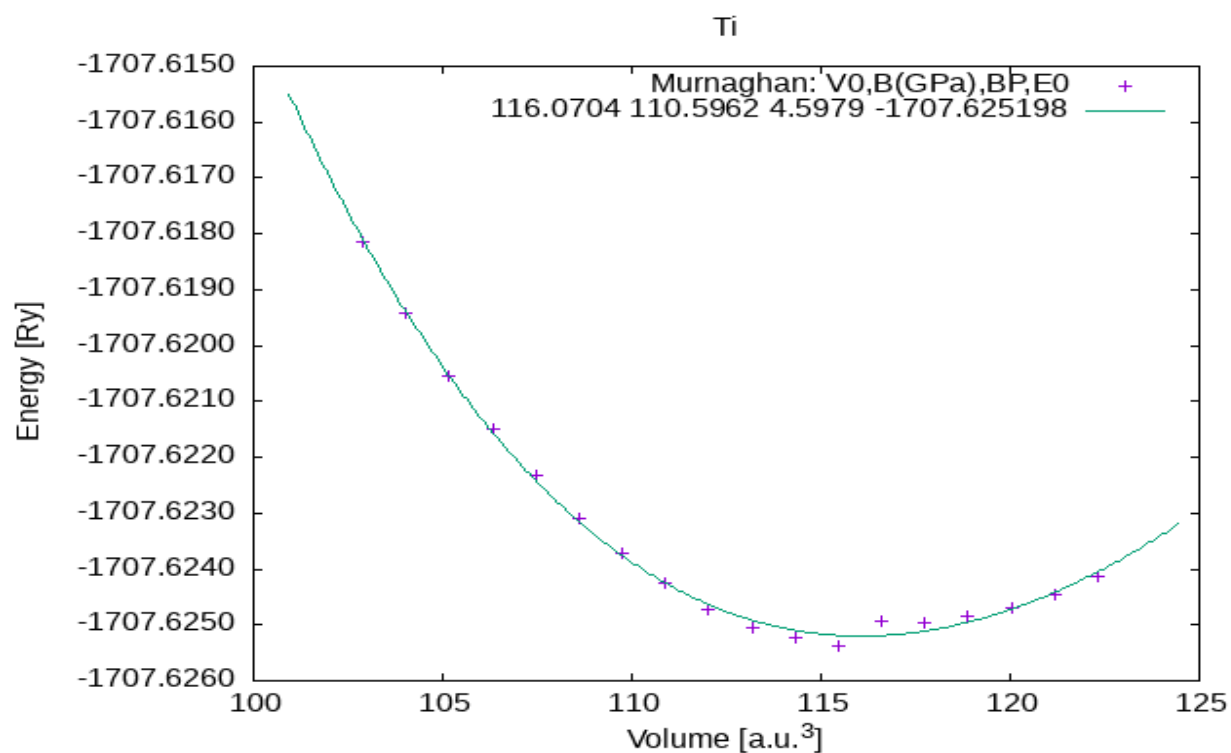


Figure IV.6 Variation de l'énergie totale du Ti₂₂₉ en fonction du volume par GGA

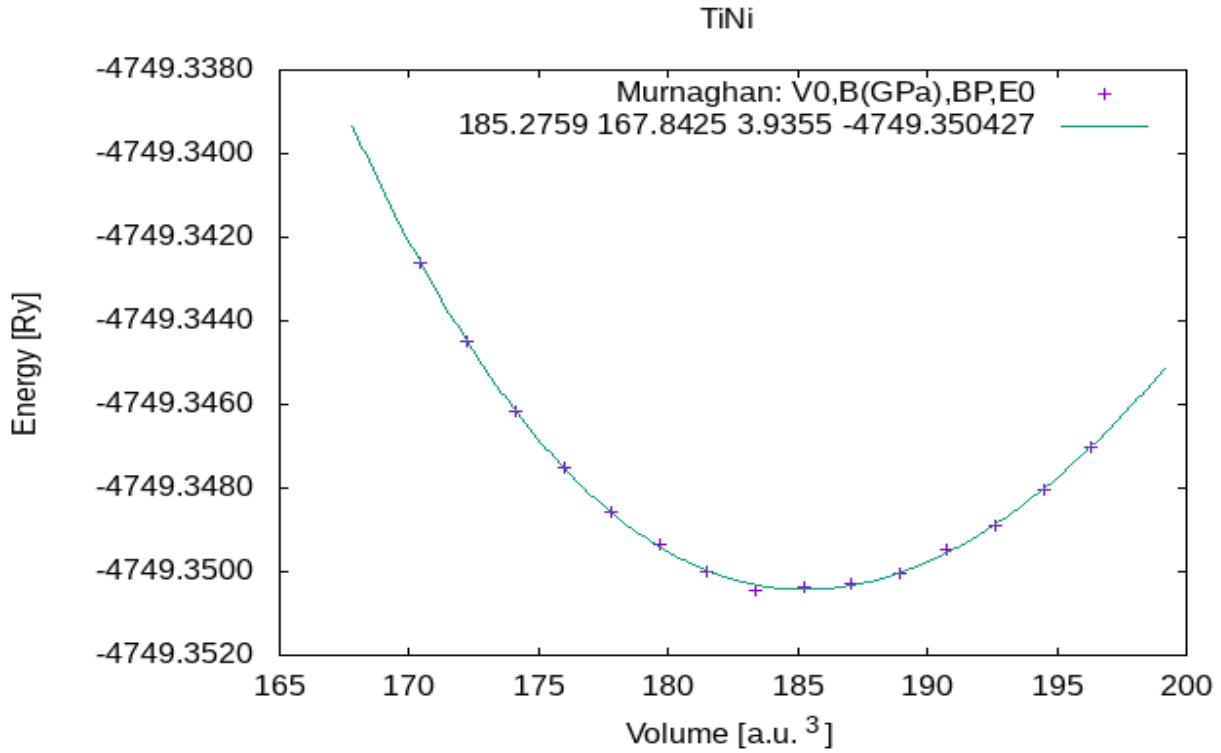


Figure IV.7 Variation de l'énergie totale du TiNi en fonction du volume par GGA

Pour déterminer les paramètres d'équilibre, à savoir le volume, les paramètres de maille, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume.

Les paramètres d'équilibre de l'état fondamental (le volume, et par conséquent le paramètre de maille) sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

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

La relation entre le volume et le volume d'équilibre étant :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B} \right]^{-1/B'} \quad (\text{IV.2})$$

Le module de compressibilité est relié au volume et à la variation d'énergie totale par la relation suivante :

$$B = V \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.3})$$

Le paramètre du réseau est calculé en tenant compte du volume d'équilibre obtenu par le minimum de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume, c'est à dire $E_{tot} = f(V)$.

Le volume de la cellule unitaire d'une structure cubique simple (comme pour le groupe d'espace 221, $z=1$) étant défini par :

$$V = a^3 \quad (\text{IV.4})$$

Le volume de la cellule unitaire d'une structure cubique centrée (BCC) (comme pour le groupe d'espace 229, $z=2$) étant défini par :

$$V = \frac{1}{2} a^3 \quad (\text{IV.5})$$

Le volume de la cellule unitaire d'une structure cubique à faces centrées (FCC) (comme pour le groupe d'espace 225, $z=4$) étant défini par :

$$V = \frac{1}{4} a^3 \quad (\text{IV.6})$$

Le volume de la cellule unitaire d'une structure hexagonale étant défini par :

$$V = a^2 \cdot c \cdot \sin(60) \quad (\text{IV.7})$$

Ce qui permet de trouver assez facilement le paramètre de maille d'équilibre pour chaque composé depuis la valeur du volume ainsi optimisé.

D'après les courbes de l'optimisation du volume des composés étudiés (figures ci-dessus), on a relevé les valeurs des paramètres de la structure comme suit :

	Co_194	Co_225	Cr_229	Ni_225	Ti_194	Ti_229	TiNi_221
a (Å)	2.599	3.527	2.856	3.522	3.029	3.252	3.0168
c (Å)	3.772	3.527	2.856	3.522	4.385	3.252	3.0168
c/a	1.451	1	1	1	1.448	1	1
V ((ua) ³)	148.9366	74.0185	78.6314	73.7296	235.0528	116.0704	185.2759
B (GPa)	214.38	220.88	256.25	208.22	105.34	110.60	167.84

Tableau IV-1 : Paramètres de la structure optimisée des composés étudiés obtenus par GGA-PBE

Pour une meilleure validation de nos résultats, et vu que l'étude a touché un grand nombre de composés, on a regroupé les valeurs obtenues par notre optimisation avec ce qui est disponible des autres travaux expérimentaux et théoriques pour le composé TiNi seulement dans le tableau IV.2.

	a (Å)	V ((ua) ³)	B (GPa)	observation
Note travail	3.0168	185.2759	167.84	GGA-PBE
Autres travaux	2.993	180.977	160	GGA-PBE/ PAW VASP [4]
	3.00	182.205		Exp [5]
	3.016	185.0396		Exp [6]
	2.977		156	LDA, pseudopotentials [7]

Tableau IV.2 Comparaison de valeurs des paramètres de maille et modules de compressibilité du composé TiNi obtenues par GGA-PBE avec les autres travaux disponibles

Et d'après cette comparaison, on peut relever les points suivants :

- globalement, les résultats obtenus par nos calculs GGA-PBE, et qui concerne les paramètres de la structure du composé concordent

parfaitement avec les autres travaux, notamment avec les travaux expérimentaux des références [5-6] et sont plus meilleurs que les autres travaux théoriques [7].

- La valeur du module de compressibilité calculé par GGA-PBE est très proche du travail théorique effectué par la même approximation GGA-PBE de la référence [4].

Avec ces valeurs optimisées pour les paramètres de la structure de notre système cristallin, on peut alors passer à l'étude des autres propriétés électroniques du composé TiNi et les constantes et modules élastiques de tous les composés étudiés.

II. Les propriétés électroniques du TiNi :

1. Les structures de bandes électroniques :

La structure électronique de tout composé est d'une importance capitale pour toute étude des propriétés physiques des matériaux (électroniques, optiques, magnétiques, etc.), car l'existence ou l'inexistence du gap d'énergie ainsi que sa valeur ainsi et son type (direct ou indirect), et la structure des bandes électroniques détermine toutes les propriétés physiques du composé en question [8].

En fonction de l'existence ou l'inexistence de la bande interdite, et en fonction de sa largeur, et en fonction de la position du niveau de Fermi, on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant. Les valeurs du gap au niveau de la région du niveau de Fermi déterminent la densité électronique et donc les propriétés électroniques, thermoélectriques et optiques du matériau.

Il faut rappeler que les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction de son vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Une fois l'optimisation structurale effectuée, nous avons utilisé les informations recueillies (paramètre de maille à l'état fondamental) pour

effectuer un calcul self-consistant avec une grille de points spéciaux. Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergies du composé étudié suivant un chemin spécifique formé par les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique a une forme de cube (figure IV.8). Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté Γ) et un ensemble de points de haute symétrie dits : points spéciaux.

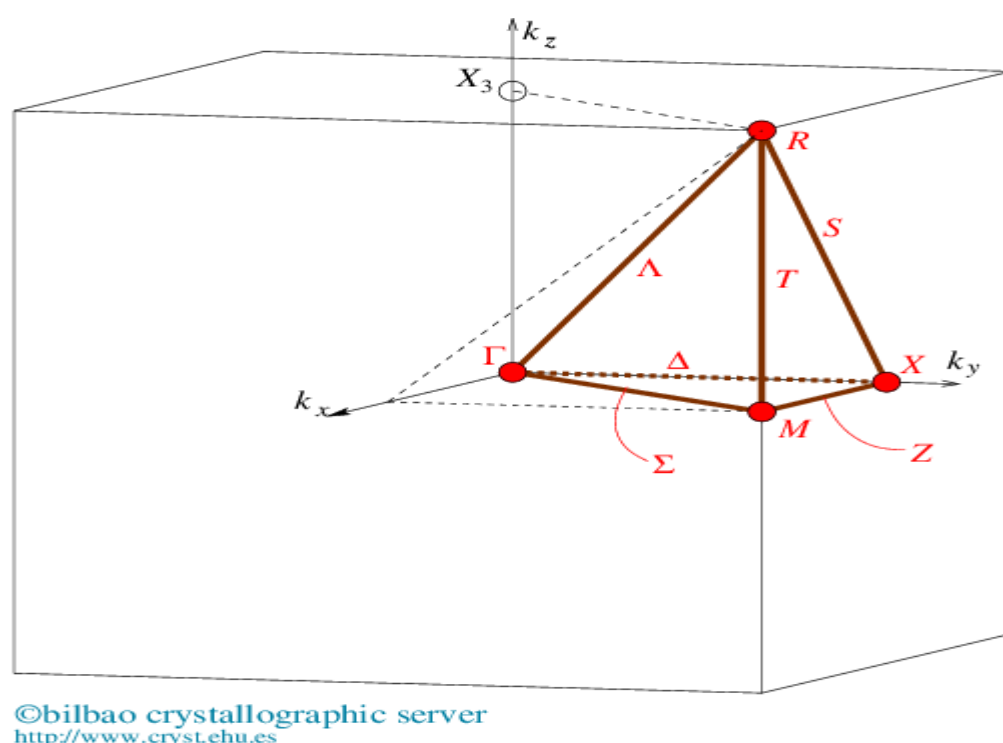


Figure IV.8 : La première zone de Brillouin de la structure cubique simple [9]

La structure de bandes du TiNi calculée par GGA-PBE dans la première zone de Brillouin entre les énergies -10 eV et 6 eV selon un chemin formé par les points de haute symétrie suivants : Γ (0,0,0), X (0,1/2,0), M (1/2,1/2,0), R (1/2,1/2,1/2) est présentée dans la figure IV.3, le niveau de Fermi est y représenté aussi.

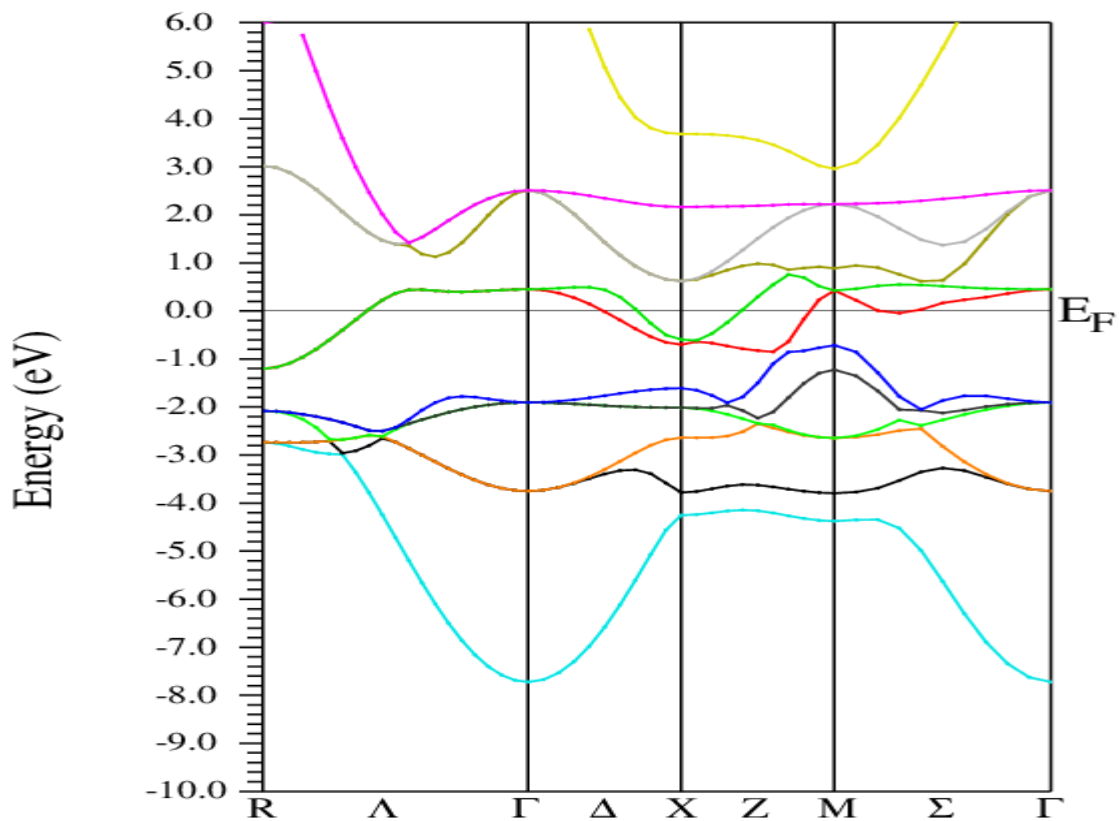


Figure IV.9 Structure de bandes électroniques du TiNi par GGA-PBE

Pour la structure électronique du composé étudié TiNi présentée dans les figures IV.9 on peut faire les remarques suivantes :

- Absence de bande interdite (gap électronique nul), ce qui confirme que le composé TiNi est de type métal
- Deux bandes électroniques croisent le niveau de Fermi, et assurent la continuité électronique entre les bandes de valence et les bandes de conduction.
- Une faible dégénérescence au niveau de Fermi, ce qui explique la faible densité d'état au niveau de Fermi, et justifie l'absence de magnétisme chez le TiNi.

2. Les densités d'états électroniques :

Pour mieux comprendre la structure de bande et les propriétés électroniques, il est intéressant de déterminer les densités des états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables des liaisons atomiques dans le composé en question [8].

A cet effet, nous allons présenter les résultats du calcul de la densité des états (ou DOS) totales et partielles du matériau TiNi, dans sa structure cubique centrée, en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation GGA-PBE. Ces densités sont présentées dans les figures IV.10 à IV.12.

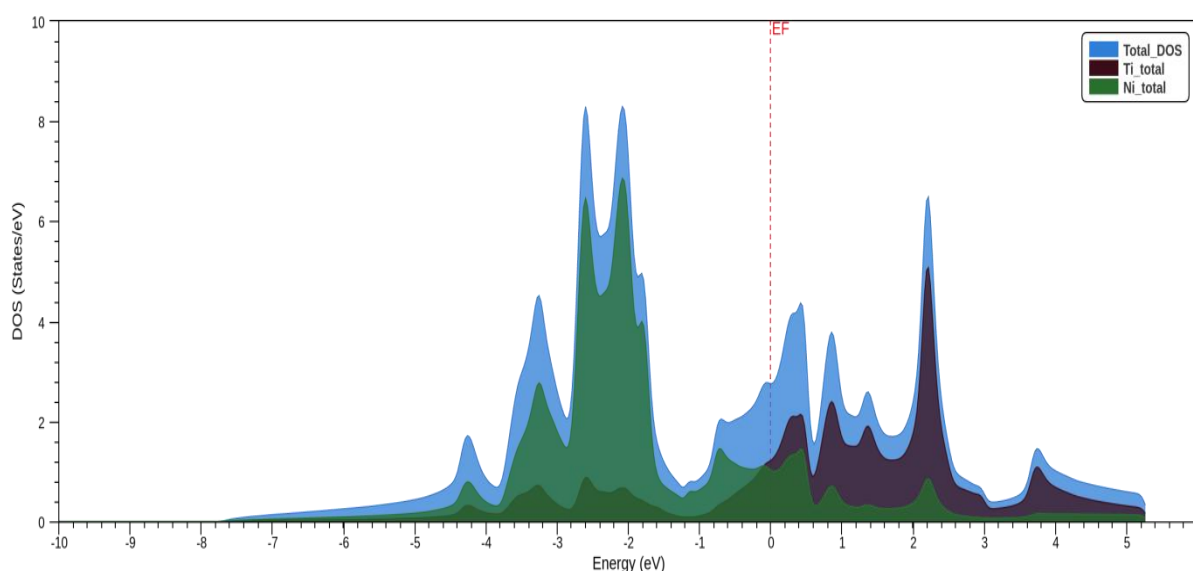


Figure IV.10 Les densités d'états totales du TiNi, Ti, et Ni

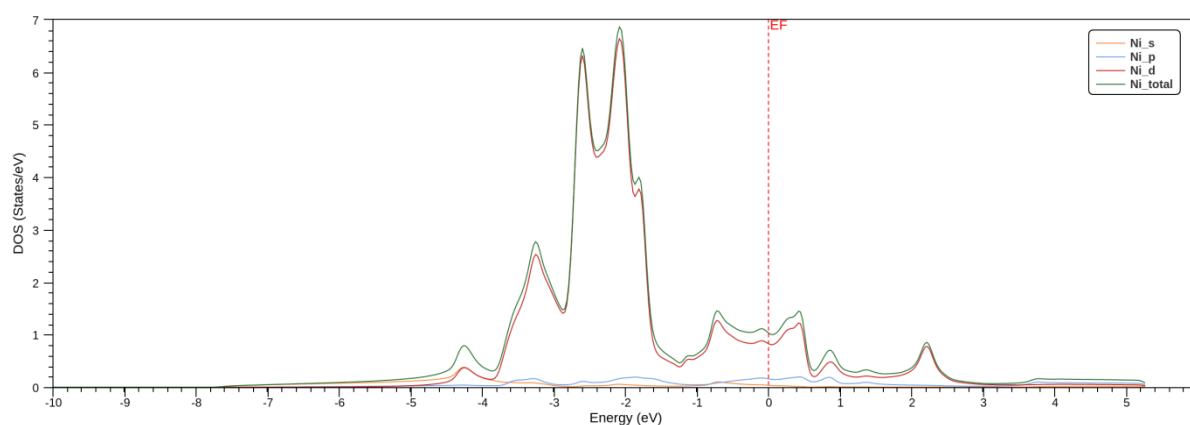


Figure IV.11 : Les densités d'état totales et partielles du Ni

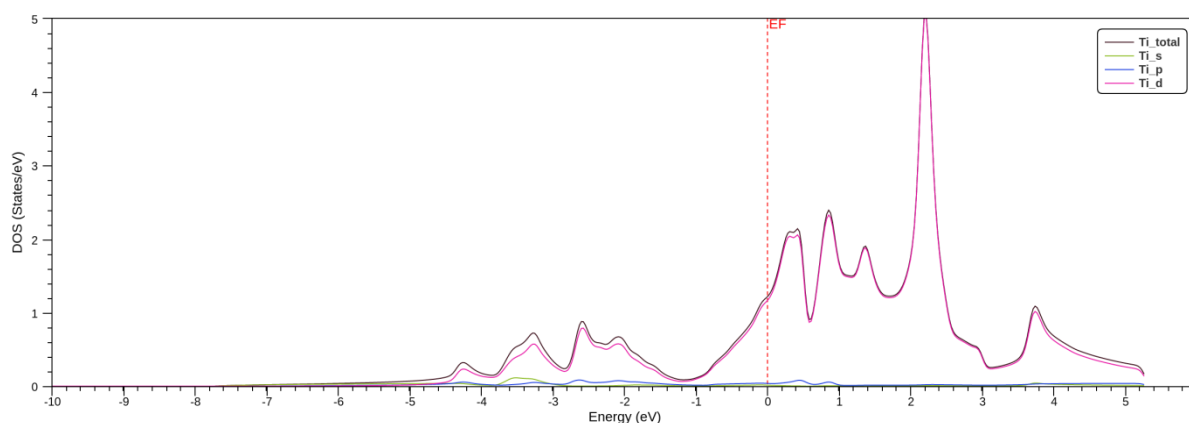


Figure IV.12 : Les densités d'états totales et partielles du Ti

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. On peut résumer les principales remarques et constats concernant ces densités comme suit :

- Une continuité de la distribution de la densité d'états électronique au niveau de Fermi et absence de gap électronique au niveau de Fermi, ce qui confirme que le composé est de type métallique, ce qui confirme le calcul précédent des structures de bandes.
- Globalement, cette densité d'état est caractérisée par trois régions, à partir de la densité d'état partielle, on peut définir le caractère de chaque région de ce composé.

- La première région qui présente les parties les plus profondes de la bande de valence est dominée par une forte densité des états électroniques d (Ni), elle est située dans l'intervalle d'énergie allant de -1 eV à -4 eV.
- La seconde région, qui se situe juste au dessous du niveau de Fermi (bandes de valences), dans la plage d'énergie ($-1 \rightarrow 0$ eV), elle est dominée par une contribution forte des états d(Ni), cependant la contribution des états d(Ti) s'accroît de plus en plus en s'approchant du niveau de Fermi, de telle sorte qu'on a une mutuelle hybridation entre les deux états d de Ti et de Ni.
- Finalement, au dessus du niveau de Fermi, la plus basse bande de conduction est dominée par les états d(Ti) (états d(Ti) majoritaires et donc les électrons libres sont dus aux états d(Ti)) avec un pic aux alentours de 1.5 eV, et une contribution de plus en plus faible des états d(Ni) en s'éloignant du niveau de Fermi vers les bandes de conduction hautes.

III. Les propriétés magnétiques :

Etant donné que dans les composés étudiés ici concernent des atomes connus par leur magnétisme (tels que : Cr, Co et Ni), on a tout pour penser à étudier le magnétisme et le comportement et les phases magnétiques dans ces composés. En partant de ces considérations, on a effectué le calcul du moment magnétique par l'approximation GGA_PBE, dans la cellule unitaire de ces composés métalliques.

Le tableau IV.3 présente l'ensemble des résultats obtenus pour ces composés. On a calculé alors le moment magnétique atomique et le moment magnétique total du composé, qui intègre les moments de tous les atomes, en plus du moment calculé dans la région interstitielle. On peut relever alors que le Cobalt dans sa structure hexagonale possède un moment magnétique total plus grand que dans la structure cubique à faces centrées, malgré la valeur très proche entre les moments magnétiques atomiques dans les deux structures. Il est à noter aussi la valeur faible pour le Nickel ($0.62 \mu_B$) et qui

est ne contribue à aucun moment magnétique dans le composé TiNi, qui se voit être non magnétique. Quant au Titane, on n'enregistre aucun magnétisme. En dernier lieu, il faut noter les ordres magnétiques de ces différents composés et éléments comme cités dans tous les travaux théoriques et expérimentaux.

	Co_194	Co_225	Cr_229	Ni_225	Ti_194	Ti_229	TiNi_221
MM atome	1.66	1.71	0.00171	0.66	0	0	0
MMT	3.17	1.65	0.00153	0.62	0	0	0
Ordre magnétique	FM	FM	AFM	FM	NM	NM	NM

Tableau IV.3 Les valeurs des moments magnétiques des composés étudiés obtenues par GGA-PBE

IV. Les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques font partie des propriétés mécaniques d'un matériau, elles définissent comment subit-il une déformation ou une pression puis récupère sa forme d'origine après la fin de la déformation. Ces propriétés jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotropique de la liaison et de la stabilité structurelle [8]. Ces propriétés sont déterminées par le biais du calcul d'un ensemble de paramètres dont les constantes élastiques et modules de compressibilité et de cisaillement, etc. Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre les comportements mécaniques et dynamiques de cristaux, et donnent des informations importantes concernant la nature des forces opérant dans les solides. Ces constantes peuvent également prédire la stabilité structurale des matériaux [2], et sont donc très importantes pour s'informer sur les propriétés mécaniques du matériau.

L'élasticité d'un milieu est sa capacité de regagner sa forme initiale après la suppression de la contrainte appliquée. La contrainte (ou stress en anglais)

c'est la résistance interne exercée par le matériau à la déformation, ou la force interne produite dans un matériau suite à l'application d'une charge ou force extérieure. Dans le domaine de l'élasticité, la déformation est être réversible et donc linéairement proportionnelle à la force exercée. Les coefficients de proportionnalité nous donnent les constantes élastiques qui sont l'objectif de cette partie de ce mémoire.

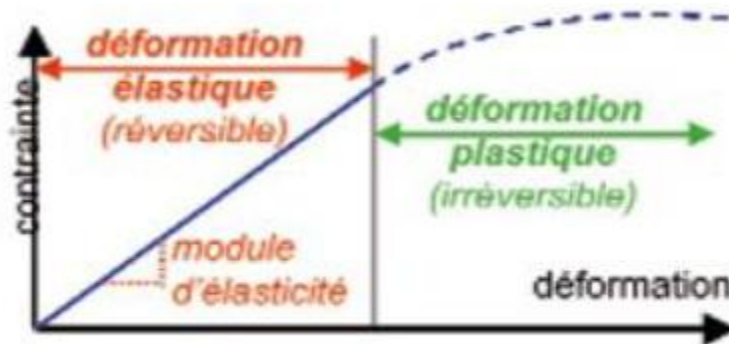


Figure IV.13 : La courbe de la variation de la contrainte en fonction de la déformation [10].

L'élasticité décrit la capacité d'un matériau à résister à la déformation (c'est-à-dire la taille et la forme) lorsqu'il est soumis à des forces externes [11]. Cela peut être considéré de deux manières complémentaires :

- quelle force est nécessaire pour déformer (étirer ou comprimer) le matériau d'une certaine quantité ;
- Le degré auquel un matériau se déforme (s'étire ou se comprime) lorsqu'une certaine force externe lui est appliquée.

L'élasticité est considérée comme un processus réversible. Lorsque la force est supprimée, le matériau reprend sa taille et sa forme d'origine. Ceci n'est vrai que jusqu'à un certain point : si un matériau est trop déformé, alors il sera définitivement modifié [11].

Pour les petites déformations, la plupart des matériaux élastiques présentent une élasticité linéaire et peuvent être décrits par une relation linéaire entre la contrainte et la déformation. Ces relations sont quantifiées avec des constantes élastiques comme le tenseur d'élasticité et sa quantité inverse, le tenseur de

compliance, dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire. Ces tenseurs peuvent être utilisés pour calculer des nombres tels que le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson, qui sont particulièrement utiles pour décrire le comportement élastique des matériaux isotropes [11].

Pour un système cubique on a :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}, C_{12} = C_{21} = C_{13} = C_{31} \text{ et } C_{44} = C_{55} = C_{66}$$

Ce qui réduit le nombre de constantes élastiques indépendantes non nulles à trois constantes élastiques seulement : C_{11} , C_{12} , C_{44} , et le tenseur des constantes pour un tel système devient alors :

$$C = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}$$

Pour qu'un système cubique soit stable mécaniquement, il faut qu'il obéisse aux trois conditions appelées : critères de stabilité de Born [12] suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{IV.8})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{IV.9})$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{IV.10})$$

Cependant, pour un système hexagonal on a :

$$C_{11} = C_{22} \neq C_{33}, C_{12} = C_{21}, C_{13} = C_{31} = C_{23} = C_{32}, \text{ et } C_{44} = C_{55} \neq C_{66}$$

Ce qui réduit le nombre de constantes élastiques indépendantes non nulles à six: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} , et le tenseur des constantes devient alors :

$$C = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{vmatrix}$$

$$\text{Avec : } C_{66} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \quad (\text{IV.11})$$

Les conditions de stabilité de Born pour un système hexagonal sont :

$$C_{11} > |C_{12}| \quad (\text{IV.12})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{IV.13})$$

$$(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (\text{IV.14})$$

Pour décrire le comportement élastique d'un matériau, on détermine souvent un certain nombre de modules et coefficients tels que : le module de compression (B), le module de cisaillement (G ou C_s) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) (appelé aussi coefficient d'anisotropie). Ces paramètres sont obtenus en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre de certaines approximations connues et utilisées par la communauté scientifique, telles que l'approximation de Voigt [13] et l'approximation de Reuss [14], etc.

Dans les structures cubiques, les modules cités ci-dessus sont calculés à partir des formules suivantes :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV.15})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{IV.16})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{IV.17})$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{IV.18})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{IV.19})$$

Cependant, ces équations de Voigt, Reuss et Hill pour une structure hexagonale sont comme suit :

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (\text{IV.20})$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12(C_{44} + C_{66})}{30} \quad (\text{IV.21})$$

$$G_R = \frac{5}{2} \cdot \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]C_{44}C_{66}}{3B_VC_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2(C_{44} + C_{66})} \quad (\text{IV.22})$$

$$G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{IV.23})$$

$$A = \frac{4C_{44}}{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})} \quad (\text{IV.24})$$

L'isotropie caractérise l'invariance des propriétés physiques d'un milieu avec des changements de direction, et l'opposé de l'isotropie est l'anisotropie. Un matériau est dit isotrope si ses propriétés mécaniques sont les mêmes dans toutes les directions.

Le coefficient d'anisotropie A est égal à 1 dans le cas d'un matériau élastiquement isotrope, et supérieure à 1 pour un matériau élastiquement anisotrope.

Certains auteurs utilisent la notion de compressibilité définie par un facteur K tel que :

$$K = \frac{1}{B} \quad (\text{IV.25})$$

Donc plus B augmente le matériau est peu compressible.

Le module de cisaillement G (ou C_s) pour un système cubique est parfois défini aussi par :

$$C_s = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{IV.26})$$

Quant au module de Young E et le coefficient de Poisson ν , ils sont obtenus directement à partir des modules de compressibilité B et de cisaillement G par les formules suivantes [13]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV.27})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV.28})$$

Le rapport G/B est très adopté comme moyen de prédiction de matériaux surtout dans les calculs de premier principe [16]. Consistent par rapport à l'expérience, un rapport faible implique que le matériau se déforme d'une manière élastique [10]. En 1954, Pugh [17] a montré que les métaux purs à petit rapport G/B (souvent appelé : rapport de Pugh) ont généralement une plage de déformation plus étendue et sont donc plus plastiques que ceux à grand rapport G/B . Cette règle empirique est également vraie pour les composés intermétalliques comme le démontre Fu [18].

Le calcul des constantes élastiques et des modules d'élasticité des composés étudiés présenté ici est réalisé en utilisant le programme de calcul des constantes élastiques développé par Ali Reshak et Morteza Jamal [2], et intégré au code Wien2k. Ce programme calcule les constantes élastiques des différents types de systèmes cristallins en utilisant la dérivative de second ordre $E''(\epsilon)$ par ajustement polynomial de l'énergie en fonction de la déformation $E = E(\epsilon)$, à déformation nulle ($\epsilon=0$).

Le tableau IV.4 regroupe les résultats des calculs relatifs aux constantes élastiques effectués par l'approximation GGA-PBE avec 10000 points k . Il est à noter ici que pour réaliser un calcul des constantes élastiques, il est très recommandé d'utiliser un grand nombre de points k , et ce pour assurer une meilleure précision, et s'approcher plus des valeurs expérimentales.

	Ti_229	Ti_194	Co_225	Co_194	Cr_229	Ni_225	TiNi_221
C₁₁ (GPa)	165	170	280	350	490	268	165
C₁₂ (GPa)	117	78	165	160	130	150	143
C₁₃ (GPa)		70		105			
C₃₃ (GPa)	165	185	280	396	490	268	165
C₄₄ (GPa)	35	93	142	90	95	126	42
C₆₆ (GPa)		46		95			
B (GPa)	133	106.78	203.3	204	250	189.33	150.33
G_v (GPa)	30.6	66.87	108.2	103.4	129	99.2	29.6
G_R (GPa)	29.57	71.06	105.9	117.60	110.3	86.64	19.74
G (GPa)	30.085	75.25	107.05	110.50	119.65	92.92	24.67
G/B	0.23	0.67	0.53	0.54	0.48	0.50	0.16
E (GPa)	83.93	182.81	273.2	280.80	309.56	239.57	70.17
A	1.46	1.73	2.47	0.67	0.53	2.14	3.82
A^{-1/2}	0.83	0.76	0.64	1.22	1.37	0.68	0.51
ν	0.39	0.21	0.28	0.27	0.29	0.29	0.42

Tableau IV.4 Les constantes et les modules élastiques des composés étudiés

TiNi	Notre travail	EMTO-CPA [16]	Theoretical [19]	Experimental [20]	Materials project [22]
a (Å)	3.0168	3.017	2.977	3.015 [21]	2.99
C ₁₁ (GPa)	165				175
C ₁₂ (GPa)	143				153
C' (GPa)	11	35	12	17	12
C ₄₄ (GPa)	42	53	50	35	48
A=C ₄₄ /C'	3.82	1.53	4.17	2.09	3.14
A ^{-1/2}	0.51	0.81	0.49	0.69	0.56
B (GPa)	150.33	157	156	140	160
G (GPa)	24.67	46	35	28	27
G/B	0.16	0.29	0.23	0.20	0.169
ν	0.42	0.37	0.39	0.41	0.42

Tableau IV.5 Les constantes et les modules élastiques du TiNi en comparaison avec les autres travaux

$$\text{Où : } C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$

Il est à noter que le choix des paramètres de calcul notamment les paramètres de maille et RMT influe considérablement sur les valeurs des constantes élastiques.

La première remarque qu'on peut faire est le caractère anisotropie des constantes élastiques du TiNi (valeurs 170, 144, 43), chose très prévisible pour ce genre de structure intermétallique (ceci étant une conséquence directe des formes surfaces de Fermi), et c'est le cas pour la majorité des matériaux.

Selon les valeurs des constantes élastiques obtenues par notre calcul GGA-PBE du tableau IV.3 les trois critères de stabilité mécanique de Born sont bien vérifiés pour le composé TiNi, ce qui confirme un fait connu sur ce matériau.

Nos valeurs sont plus proches de celles calculées par la même approximation GGA-PBE de la référence [4] par rapport aux autres travaux théoriques et

expérimentaux disponibles. Il est à noter qu'on a trouvé un coefficient de poisson très proche du travail expérimental de la référence [20].

Le module de compressibilité (B) donne une mesure de la résistance au changement de volume suite à une pression hydrostatique appliquée, tandis que le module de cisaillement (G) indique la résistance au changement de forme induit par une force de cisaillement, ou une déformation réversible [17].

Le coefficient de Poisson permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Tandis que le module de Young ou module d'élasticité (longitudinal) est la constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique (c'est ainsi, la constante de raideur du matériau) [23]. Il est défini comme étant le rapport entre la contrainte et la déformation, et il est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité. Il décrit donc, la résistance du matériau à la déformation uniaxiale. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide, et plus il est faible, plus le matériau est moins rigide, donc plus élastique et souple [24].

La valeur du coefficient de Poisson ν est une indication sur le degré de directionnalité des liaisons covalentes [25,26]. Pour les matériaux covalents, la valeur de ν est de l'ordre de 0.1 alors qu'elle est de l'ordre de 0.25 ou plus pour les matériaux ioniques [27]. D'après la valeur obtenue de ce coefficient (0.41), on peut dire qu'il s'agit d'un matériau à comportement plus ionique que covalent. D'autre part, le coefficient de Poisson peut être utilisé pour caractériser la ductilité ou la fragilité de la matière [28,29]. De telle façon que si $\nu < 1/3$, le matériau se comporte d'une manière friable ou fragile alors que si $\nu > 1/3$, le matériau se comporte d'une manière ductile. Donc, d'après la valeur du coefficient de Poisson qui est 0.41 (donc $> 1/3$), on peut dire que l'intermétallique TiNi est plutôt ductile et non fragile.

os	Méthode de mesure	
	ultrasons	flexion
Fémur adulte	18.5 à 20	8.6 à 12.1
Pariétal enfant (os du crane)		1.7 à 7
Fibula enfant	15.3 ± 2.9	10.13 ± 5.29
Côte enfant	14.87 ± 2.61	

Tableau IV.6 : Valeurs du module de Young (en GPa) de l'os humain [10].

Selon plusieurs études sur les propriétés élastiques de l'os humain, Il a été trouvé un module de Young moyen de 22.7 GPa et un coefficient de poisson moyen de 0.27 [10].

L'os humain est élastique et suit la loi de Hooke. Il s'allonge proportionnellement à la contrainte en traction qu'il subit [30].

Le module d'élasticité de l'os humain a longtemps été estimé et calculé. Récemment, le module d'élasticité de l'os cortical (compacte, rigide, cylindrique) était considéré comme étant d'environ 20 GPa, tandis que le module d'élasticité de l'os spongieux était de 6,5 GPa. Cependant, il faut noter que les choses sont beaucoup plus complexes et que le module de Young varie beaucoup d'un point à l'autre de l'os et selon le type d'os [30].

Il est à noter que les métaux tels que le Nickel, le chrome et le Cobalt sont souvent utilisés en alliages et non à l'état brut.

Les alliages à base de Chrome et Nickel résistant à la corrosion et à l'usure et sont peu coûteux mais ils sont plus adaptés aux utilisations temporaires, et non permanente. Cependant, leurs défauts sont la faible résistance à la fatigue et à l'usure et ces alliages présentent une toxicité.

Quant aux alliages à base de Cobalt, ils possèdent une meilleure résistance à la fatigue et à l'usure, mais ils sont coûteux et sont toxiques, et peuvent présenter une détérioration de l'interface avec l'os, et donc mener à une perte osseuse.

Le Titane est un élément présentant intrinsèquement une très bonne résistance à la corrosion. Les alliages à base de Ti ont une meilleure biocompatibilité que les aciers inoxydables et les alliages à base de Cobalt. Et ont un module d'élasticité (module de Young) plus proche aux os humains. Quant au composé TiNi, son plus grand avantage est un faible module de Young, proche de celui des os, et une bonne biocompatibilité et une bonne résistance à la corrosion. Ce qui lui favorise beaucoup par rapport aux autres composés étudiés dans le cadre de ce travail.

Le composé intermétallique TiNi, et suivant ses valeurs des constantes et modules élastiques (comme présentées sur le tableau IV.4), constitue le meilleur choix pour les applications biomédicales pour les raisons suivantes :

1. Il possède un très bon module de Young (ou module d'élasticité), de valeur 70 GPa, qui est la plus proche à celle de l'os humain parmi tous les composés étudiés.
2. Il a un coefficient de Poisson de valeur 0.42 ($>1/3$), donc il se comporte d'une manière ductile et non fragile [28, 29].
3. Son rapport G/B [16] est de l'ordre de 0.16, c'est le plus faible rapport parmi tous les composés étudiés, donc ce composé se déforme d'une manière élastique (déformation réversible) et non plastique (déformation irréversible) [10]. Ce rapport caractérise en même temps un bon rapport entre G et B . G appelé module de cisaillement (shear modulus), qui caractérise la résistance au changement de forme induit par une force de cisaillement. B quant à lui, appelé module de compression ou des fois de compressibilité (bulk modulus), et qui caractérise la résistance au changement de volume suite à une pression hydrostatique.

Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [2] Ali H. Reshak, Morteza Jamal, Journal of Alloys and Compounds 543, 147–151 (2012).
- [3] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, vol. 30, p. 244, 1944.
- [4] <https://materialsproject.org/materials/mp-571/>
- [5] Van Loo F.J.J., Bastin G.F., Leenen A.J.H., Journal of the Less-Common Metals **57** (1978) 111-121
- [6] Denys R.V., Zavaliy I.Y., Berezovets V.V., Paul Boncour V., Pecharskii V.K., Intermetallics 32 (2013) 167-175
- [7] Y. Ye, C. T. Chan, and K. M. Ho, Phys. Rev. B 56 (1997) 3678
- [8] Khaled DINE, thèse de doctorat, université de Sidi Bel Abbes, (2016).
- [9] bilbao crystallographic server, <http://www.cryst.ehu.es>
- [10] <http://www.ism.univmed.fr/baron/enseignement/RapportManu.pdf>
- [11] <https://docs.materialsproject.org/methodology/materials-methodology/elasticity>
- [12] M. Born and K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford University Press, UK, (1954).
- [13] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik: Taubner, Leipzig (1928).
- [14] Reuss A, Angnew Z. Math Meth 9, 55 (1929).
- [15] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, McGraw-Hill, New York, (1973).

- [16] Q. M. Hu et al., Phys. Rev. B 76, 224201(2007)
- [17] S.F. Pugh, "The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7", Philosophical Magazine, 45, N°367, pp. 823 – 843, (1954).
- [18] C. L. Fu, J. Mater. Res. 5, 971 (1990)
- [19] Y. Y. Ye, C. T. Chan, and K. M. Ho, Phys. Rev. B 56, 3678 (1997).
- [20] O. Mercier, K. N. Melton, G. Gremaud, and J. Hägi, J. Appl. Phys. 51, 1833 (1980).
- [21] E. Goo and R. Sinclair, Acta Metall. 33, 1717 (1985).
- [22] <https://materialsproject.org/materials/mp-571>
- [23] Encyclopedie online Wikipedia
- [24] M. Mattesini, R. Ahuja and B. Johansson, "Cubic Hf₃ and Zr₃N₄: A Class of Hard Materials", Phys. Rev. B 68, 184108 (2003).
- [25] T. Tian, X.F. Wang and W. Li, "Ab Initio Calculations on Elastic Properties in L12 Structure Al₃X and X₃Al-Type (X=Transition or Main Group Metal) Intermetallic Compounds", Solid State Communications, 156, 69–75 (2013).
- [26] F. Kong, Y. Hu, Y. Wang, B. Wang and L. Tang, "Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of anti-ReO₃ Type Cu₃N under Pressure from first Principles", Computational Materials Sciences, 65, 247 – 253 (2012).
- [27] J. Haines, J.M. Leger and G. Bocquillon, "Synthesis and Design of Superhard Materials", Annual Review of Materials Research, 31, 1–23(2001).
- [28] A.J. Wang, S.L. Shang, Y. Du, Y. Kong, L.J. Zhang, L. Chen, D.D. Zhao and Z.K. Liu, "Structural and Elastic Properties of Cubic and Hexagonal TiN and AlN from First-Principles Calculations", Computational Material Science, 48, N°3, 705 – 709 (2010).

[29] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, "Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook", in: I.N. Frantsevich (Ed), Naukova Dumka, Kiev, (1983).

[30] Maazouz Hammoudi, ' biomécanique de l'os' ; cours à l'université de Batna 2, http://staff.univ-batna2.dz/sites/default/files/mazouz_hammoudi/files/cours_biomecanique_de_los-1.pdf

Conclusion Générale

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW), on a effectué par le biais du code Wien2k des calculs de premiers principes des propriétés structurales et électroniques de quelques composés métalliques : Cr, Co (de structure cubique et hexagonale), Ti (de structure cubique et hexagonale), Ni et TiNi. Ainsi que le calcul de ses constantes et modules élastiques. Ce composé est très intéressant et très prometteur de point de vue applications biomédicales (surtout en chirurgie orthopédique et dentaire) pour ses propriétés comme alliage à mémoire de formes ou AMF.

Ce travail a été réalisé par l'emploi de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, sans polarisation du spin, pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques.

Après optimisation de la structure cubique centrée de ce composé, on a obtenu les principaux paramètres : paramètres de maille, volume, module de Compressibilité et sa dérivée.

Avec les paramètres de structure ainsi optimisés, on a effectué un calcul des propriétés électroniques, puis celles des constantes élastiques pour obtenir les valeurs de tous les modules et coefficients élastiques.

A la fin de ce travail, on peut formuler un certain nombre de points de conclusion importants comme suit :

- L'approximation GGA-PBE a donné de très bons résultats en très bon accord avec les autres travaux théoriques similaires pour les propriétés structurales et avec une faible surestimation de ces paramètres par rapport aux travaux expérimentaux (chose connue et validée par la communauté scientifique).
- Le caractère métallique de ces composés, du à la continuité des états électroniques et l'absence d'un gap électronique.
- Pour le composé TiNi, les densités électroniques des bandes de valences sont dominées principalement par les états d(Ni) et celles de conduction par les états d(Ti).

- la plus basse bande de conduction est dominée par les états d(Ti), et une contribution plus faible des états d(Ni).
- Le composé TiNi constitue le meilleur candidat pour les applications biomédicales par rapport à tous les composés étudiés. Cette conclusion se base sur un bon coefficient de Poisson, de l'ordre de 0.42, qui lui confère un comportement ductile et non fragile, un module de Young de valeur 70 GPa, qui est le plus proche à celui l'os humain, et un très bon rapport G/B, qui est le plus faible par rapport à tous les composés étudiés, et qui caractérise un matériau qui se déforme d'une manière élastique (donc réversible) et non plastique (déformation irréversible).

Donc le composé TiNi, dans sa structure cubique étudiée ici, possède une bonne stabilité mécanique. Il a des propriétés élastiques favorables aux applications biomédicales (composé intermétallique à mémoire de forme AMF). Ce qui confirme donc que ce composé est effectivement très intéressant et très prometteur de point de vue biomédical.

En perspectives, pour améliorer les valeurs des constantes élastiques et ainsi améliorer les modules et coefficients élastiques du TiNi, et augmenter ainsi son champs d'applications, on pourrait examiner l'effet d'alliage par Fe, Co (substitution du Ni) et par Al, V, Cr et Mn (substitution du Ti).