

De la diffusion diffuse au calcul du diagramme de phase.
Application aux transitions de phase Ordre-Désordre dans les alliages métalliques
(exemple du système Pt-V)

L'objectif de cet exercice est de montrer tout l'intérêt de mesurer les fluctuations au voisinage d'une transition de phase. Nous montrerons que ces fluctuations peuvent être mesurées par diffraction. Une fois mesurées, elles permettent de remonter aux interactions d'un Hamiltonien. Une fois ces interactions déterminées, il est possible de prédire l'ensemble des propriétés thermodynamiques du système (état de base, température de transition, type d'ordre à courte distance).

Nous prendrons un exemple model d'alliage métallique binaire qui présente des effets d'ordre à courte distance entre deux éléments: au dessus d'une température de transition, les deux éléments sont distribués aléatoirement sur les nœuds d'un réseau CFC (groupe d'espace f_{m3m}) où subsiste toutefois un ordre local (ou ordre à courte distance) qui peut être mesuré expérimentalement. Ces phénomènes ont été observés pour la première fois dans Cu_3Au par Cowley (1950) mais les premières mesures qualitatives datent des années 80. En dessous d'une température de transition, un ordre à longue distance apparaît qui diffère suivant les concentrations. Nous prendrons l'exemple du système Pt-V du coté riche en Platine. Trois phases ordonnées sont observées dans ce composé (à $c=1/3$; $c=1/4$ et $c=1/9$). Nous nous intéresserons plus spécialement à la stœchiométrie 1/4: la phase appelée « DO_{22} » est observée à basse température. Elle est représentée sur la figure 1, ainsi que la phase dite « $L1_2$ » couramment rencontrée dans les alliages métalliques à la même concentration et un exemple de phase à longue période que l'on observe à plus haute température ⁽¹⁾.

L'approche théorique s'appuie sur des interactions effectives d'un model d'Ising $H = \sum_{m \neq n} \sigma_n \sigma_m V_{nm} - \sum_n h_n \sigma_n$. Chaque espèce atomique est représenté par un spin : +1 pour un atome de type A -pour le platine dans cet exemple - et -1 pour un atome de type B -le vanadium.

Nous ne traiterons que l'approche de Champ Moyen. D'un point de vue expérimental, le désordre d'origine chimique sera considéré comme seul responsable de la présence de diffusion diffuse ⁽²⁾.

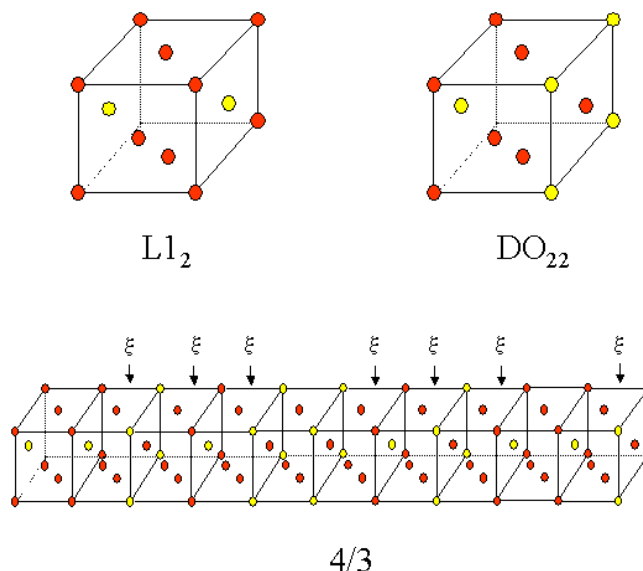


Figure 1: Les deux phases ordonnées $L1_2$ (groupe d'espace $Pm3m$) et DO_{22} (groupe d'espace $I4/mmm$) sont très souvent observées dans les alliages métalliques. La phase « $4/3$ » est un exemple de structure à longues périodes, stable entre 1203K et 1200°C dans Pt_3V . On observe ce type de structure dans de nombreux autres systèmes : Cu-Pd ; Ag-Mg ; Cu-Al ; Ti-Al ; Au-Zn

Les figures [2-4], cartes de gauche, représentent une coupe du plan (001) obtenue par diffusion de neutrons ($\lambda=2.59 \text{ \AA}$) sur les alliages Pt₂V, Pt₃V, Pt₄V et Pt₈V. Se superpose aux tâches de Bragg correspondant à la symétrie du CFC (notées (200), (220)...), une importante diffusion diffuse. Sur les cartes de droite sont représentées la contribution de l'ordre à courte distance seule après ajustement.

I. Description

- Que traduit la présence de cette diffusion ? Rappeler l'expression de cette contribution.
- Pourquoi la diffusion diffuse obéit-elle aux symétries du réseau cubique ?
- A partir du plan (001) du réseau réciproque mesuré et en vous aidant des symétries du réseau, décrivez la forme en 3D de la diffusion diffuse pour chaque concentration.

II. Calcul des corrélations dans l'approche de champ moyen

- En utilisant l'approximation de champ moyen (appelé approximation de Bragg-Williams) démontrer la relation:

$$\langle \sigma_n \rangle = \tanh(-\beta [h_n - \sum_{m \neq n} V_{nm} \langle \sigma_m \rangle])$$

En déduire la susceptibilité :

$$\chi_{nq} = \frac{\partial \langle \sigma_n \rangle}{\partial h_q} = -\beta (1 - \langle \sigma_n \rangle^2) [\delta_{nq} - \sum_{m \neq n} V_{nm} \frac{\partial \langle \sigma_m \rangle}{\partial h_q}]$$

Montrer que la susceptibilité s'écrit plus simplement dans l'espace réciproque comme:

$$\chi(q) = \beta (1 - \sigma_n^2) [1 - V(q) \chi(q)]$$

A l'aide du théorème fluctuation dissipation [$\chi(q) = \beta 4c(1-c) \alpha(q)$ avec

$$\alpha_{nm} = \frac{1}{4c(1-c)} (\langle \sigma_n \sigma_m \rangle - \langle \sigma_n \rangle \langle \sigma_m \rangle); \alpha(q) \text{ défini les paramètres de Cowley},$$

déterminer la relation de Krivoglaz-Clapp-Moss (KCM) qui relie directement les corrélations à la Transformée de Fourier des interactions :

$$\alpha(q) = 1 / [1 + \beta 4c(1-c)V(q)]$$

- En ne considérant que les interactions entre premiers voisins, calculer la Transformée de Fourier des interactions V(q) le long de la direction (00h). En utilisant la formule de KCM, en déduire la forme de la diffusion diffuse le long de cet axe suivant le signe de V₁. En la comparant aux cartes expérimentales, en déduire le signe de V₁ pour le système Pt-V. Ce résultat n'était-il pas prévisible ?

III. Etude des états de base du système

- Calcul des états de base

En utilisant des simulations Monte Carlo inverses, les interactions effectives qui rendent compte des corrélations mesurées ont été déterminées ; Nous ne traiterons que le cas des 4 premiers voisins. On obtient à partir des corrélations mesurées dans Pt_3V :

$$V_1 = 46.1 \text{ meV}, V_2 = -9.4 \text{ meV}, V_3 = 3.8 \text{ meV}, V_4 = 5.2 \text{ meV}.$$

- i) Calculer $\langle \sigma_0 \sigma_1 \rangle$ pour les deux phases $L1_2$ et $D0_{22}$. Pourquoi chaque atome a en moyenne le même environnement de premier voisin dans les deux phases ?
- ii) On donne $\langle \sigma_0 \sigma_2 \rangle_{L1_2} = 1, \langle \sigma_0 \sigma_3 \rangle_{L1_2} = 0 ; \langle \sigma_0 \sigma_4 \rangle_{L1_2} = 1$
 $\langle \sigma_0 \sigma_2 \rangle_{D0_{22}} = 2/3 ; \langle \sigma_0 \sigma_3 \rangle_{D0_{22}} = 1/3 ; \langle \sigma_0 \sigma_4 \rangle_{D0_{22}} = 1/3$
 Calculer les énergies des phases $D0_{22}$ et $L1_2$ à 0K en prenant en compte les interactions jusqu'au quatrième voisin.
 Quelle est la phase la plus stable à 0K ? ce résultat est il en accord avec l'expérience ? Remarques.

IV. Limites du champ moyen

- a. Calculer la température de transition à partir de l'interaction de premiers voisins. Comment expliquez-vous cette valeur par rapport à la température mesurée $T_c = 1280\text{K}$?

(1) *La situation à la concentration $c=1/4$ est en fait plus compliquée. La phase $D0_{22}$ est l'état de base de basse température mais au dessus de 700C° , une autre phase ordonnée appelée la phase 4/3 est observée : cette phase se construit simplement à partir de la phase $L1_2$ et correspond à la présence de 3 antiphases distribuées sur 4 cubes (voir figure III). Cette phase se désordonne à $T=900\text{C}^\circ$. On peut noter aussi que la présence d'un élément dopant, même en faible concentration, déstabilise cette phase 4/3 au profit d'autres phases à longues périodes du même type.*

(2) *En réalité, une partie importante de la diffusion diffuse est aussi liée à la présence de distorsions locales du réseau CFC : la différence de « taille » entre les atomes de Vanadium et de Platine engendre des distorsions du réseau, phénomène qui est couplé à l'ordre à courte distance. Sur la figure 2. (gauche) est représenté l'intensité diffuse totale (ordre à courte distance + distorsion de réseau). La figure de droite correspond à la contribution de l'ordre à courte seule après ajustement. Les tâches noires représentent les Bragg fondamentales et les phonons acoustiques associés.*

Cartes expérimentales

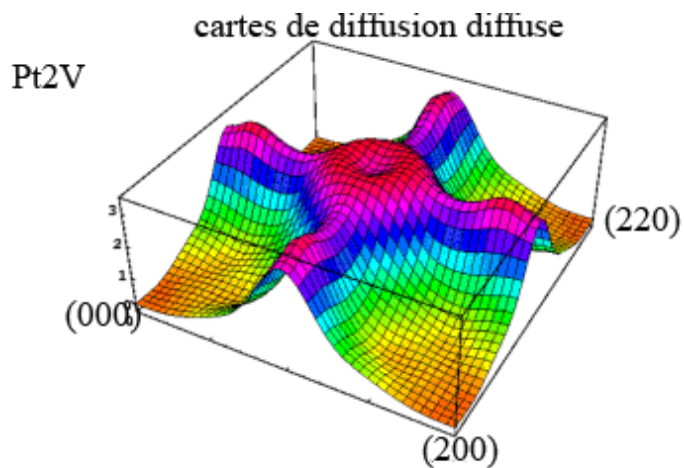


Figure 2 : Plan $l=0$ de l'alliage Pt_2V dans la phase désordonnée à $T=1488K$.

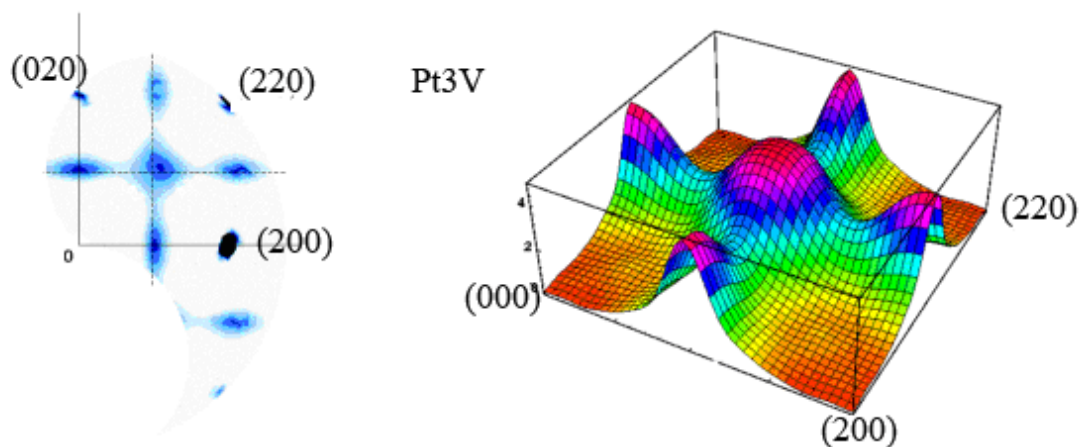


Figure 3 : Plan $l=0$ de l'alliage Pt_3V dans la phase désordonnée à $T=1393K$

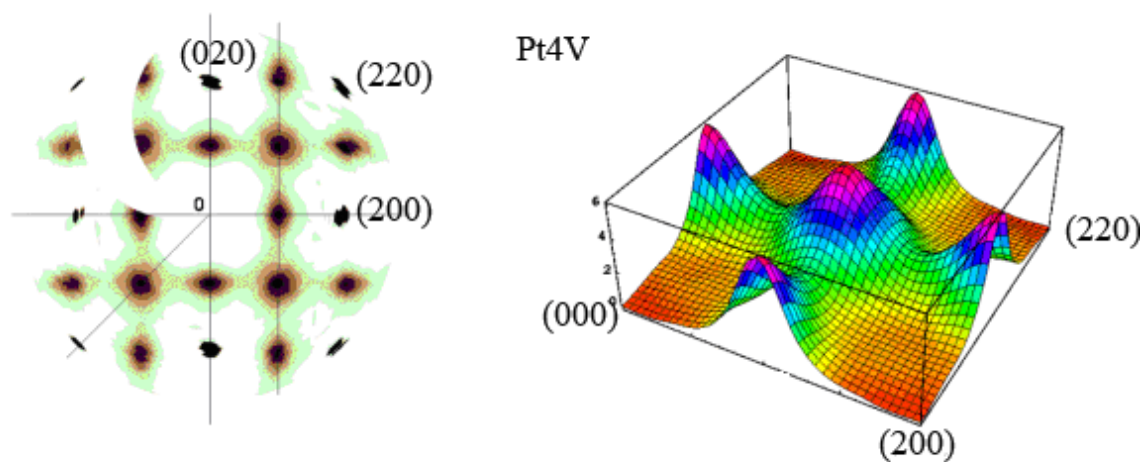


Figure 4 : Plan $l=0$ de l'alliage Pt_4V ($T=1219K$)

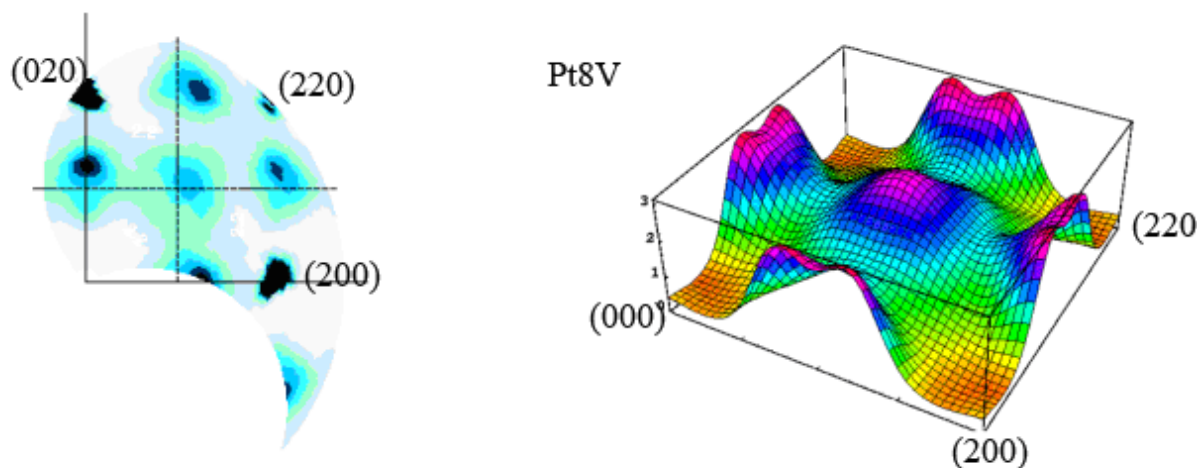


Figure 5 : : Plan $l=0$ de l'alliage Pt_8V ($T=1224K$)