

## Corrigé du TD6

## 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)

## I. Description et définitions

a) La présence de diffusion diffuse traduit ici la présence d'ordre chimique à courte distance. L'intensité totale diffractée s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \left\langle \sum_n \sum_m f_n f_m \exp(i\vec{q}\vec{r}_{nm}) \right\rangle$$

soit (1)

$$I(\vec{q}) = \sum_n \sum_m \langle f_n f_m \rangle \exp(i\vec{q}\vec{r}_{nm})$$

Puisque ici seuls les  $f_n$  fluctuent.

A haute température, du fait de l'agitation thermique, le problème revient à considérer tous les sites équivalents, avec une densité électronique moyenne par site, correspondant à  $\langle f_n \rangle = c f_a + (1-c) f_b$  quelque soit le site  $n$ .  
où  $c = N_a/N$  est la concentration en atomes A (une concentration  $1-c$  d'atomes B).

Ce terme lié aux fluctuations de densité électronique de chaque site, peut se s'écrire :

$$I_{OCD}(\vec{q}) = I(\vec{q}) - I_{moy}(\vec{q}) \dots d'après(1)$$

$$I_{OCD}(\vec{q}) = \sum \exp(i\vec{q}\vec{r}_{nm}) (\langle f_n f_m \rangle - \langle f_n \rangle \langle f_m \rangle)$$

$$I_{OCD}(\vec{q}) = c(1-c)(f_a - f_b)^2 \left[ \sum \alpha(r_{nm}) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{nm}) \right]$$

$$I_{OCD}(\vec{q}) = c(1-c)(f_a - f_b)^2 \alpha(q)$$

et

$$\alpha_{nm} = \frac{1}{c(1-c)(f_a - f_b)^2} (\langle f_n f_m \rangle - \langle f_n \rangle \langle f_m \rangle)$$

Les paramètres  $\alpha$  sont appelés paramètres de Warren-Cowley.

La normalisation par  $c(1-c)(f_a - f_b)^2$  est choisie de telle façon que  $\alpha(q) = N$  dans le cas désordonné, puisque dans ce cas :

pour  $n \neq m$   $\langle f_n f_m \rangle - \langle f_n \rangle \langle f_m \rangle = 0$

pour  $n = m$   $(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2) = (f_a^2 c + f_b^2 (1-c) - (f_a c + f_b (1-c))^2) = c(1-c)(f_a - f_b)^2$

Relions maintenant les paramètres de la diffraction au spin du modèle d'Ising.

Les paramètres de Cowley s'expriment en fonction des variables de spin  $\sigma_n$  de la manière suivante :

$$\alpha(r_{nm}) = \frac{1}{4c(1-c)} [\langle \sigma_n \sigma_m \rangle - \langle \sigma_n \rangle \langle \sigma_m \rangle]$$

puisque  $f_n$  s'écrit en fonction des variables de spin:

$$f_n = \left(\frac{\sigma_n + 1}{2}\right) f_A + \left(\frac{1 - \sigma_n}{2}\right) f_B$$

avec

$$\langle \sigma_n \rangle = (+1)c + (-1)(1-c) = 2c - 1$$

$$\text{Et } \langle f_n f_m \rangle - \langle f_n \rangle \langle f_m \rangle = \frac{1}{4} (f_A - f_B)^2 (\langle \sigma_n \sigma_m \rangle - \langle \sigma_n \rangle \langle \sigma_m \rangle)$$

b) Les paramètres de Cowley peuvent aussi s'écrire en fonction de la probabilité d'obtenir un atome du type A sur le site n sachant qu'il existe un atome du type B sur le site m:

$$\alpha(r_{nm}) = 1 - \frac{P(a/m/b/n)}{c} \text{ si } c \text{ est la concentration d'atome A.}$$

Nous retrouvons bien:

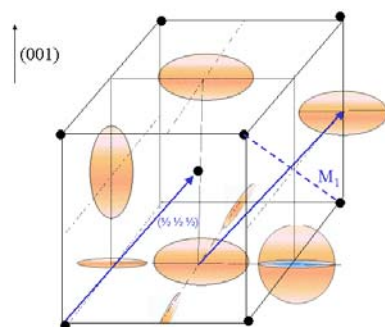
$$\alpha_{nm} = 0 \text{ si } n \text{ différent de } m \text{ puisque } P(a/m/b/n) = P(a/m \cap b/n) / P(b/n) = c$$

$$\alpha_{nm} = 1 \text{ si } n = m$$

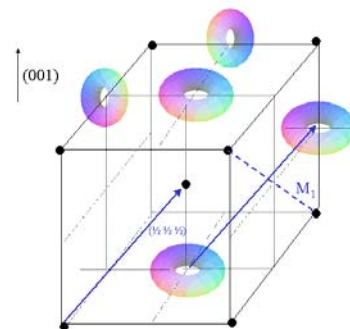
Les propriétés de symétrie de la diffusion diffuse ne reflètent que celles de cette distribution, qui obéit aux symétries du réseau CFC haute température.

c) La Transformée de Fourier d'un réseau CFC donne un réseau cubique centré. Deux éléments de symétrie du C.C. sont utiles pour comprendre la topologie de la diffusion diffuse: la translation  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  et le miroir  $M_1$ :

Forme de la diffusion diffuse dans  $Pt_3V$



Forme de la diffusion diffuse dans  $Pt_2V$



Dans  $Pt_3V$  par exemple, la diffusion diffuse apparaît très circulaire au point  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et très allongée dans la direction  $\langle 100 \rangle$  autour du point  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ . Ces deux formes ne sont en fait que la coupe d'un même objet suivant deux directions perpendiculaires. Dans  $Pt_3V$  donc, la diffusion diffuse se résume à une forme d'assiette plate. Dans  $Pt_2V$ , la forme de la diffusion correspond à un tore (figure de droite). Dans  $Pt_8V$ , il s'agit plutôt de deux sphères accolées selon la direction 001.

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

### i) Calcul des corrélations

b. Le Hamiltonien de Ising permet une bonne description du désordre chimique dans cet alliage binaire :

$$H = \sum_n \sum_{m \neq n} \sigma_m \sigma_n V_{nm} - \sum_n h_n \sigma_n$$

ou

$$H = \sum_n \sigma_n \left[ \sum_{m \neq n} \sigma_m V_{nm} - h_n \right]$$

On peut alors écrire  $H = \sum_n \sigma_n h_{eff}$

$$\text{Avec } h_{eff} = \sum_{m \neq n} \langle \sigma_m \rangle V_{nm} - h_n$$

La valeur moyenne de l'aimantation  $\langle \sigma_n \rangle$  se calcul alors aisément :

$$\langle \sigma_n \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr} \left[ \sigma \exp(-\beta h) \right] = \frac{\exp(-\beta h_{eff}) - \exp(\beta h_{eff})}{\exp(\beta h_{eff}) + \exp(-\beta h_{eff})} = -th(\beta h_{eff})$$

ii) Calcul de la susceptibilité du site  $n$  en fonction d'un champ local, dans le cadre du champ moyen (indiqué par les crochets  $\langle \rangle$ ):

$$\chi_{nn'} = \frac{\partial \langle \sigma_n \rangle}{\partial h_n}$$

$$\text{avec } (th)'(x) = \frac{\text{ch}^2 x - \text{sh}^2 x}{\text{ch}^2 x} = \frac{1}{\text{ch}^2 x} = 1 - \text{th}^2 x$$

et

$$\langle \sigma_n \rangle^2 = th(\beta h_{eff})^2$$

On obtient :

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

iii) La susceptibilité s'écrit plus simplement dans l'espace réciproque :

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

puisque  $\langle \sigma_n \rangle = [1c - 1(1-c)]$

soit :  $1 - \langle \sigma_n \rangle^2 = 4c(1-c)$

On en déduit la T.F. de la susceptibilité:

$$\chi(q) = \frac{\beta 4c(1-c)}{1 + 4c(1-c)\beta V(q)}$$

En appliquant le théorème fluctuation-dissipation :

$$\frac{1}{\beta} \chi_{nm} = \langle \sigma_n \sigma_m \rangle - \langle \sigma_n \rangle \langle \sigma_m \rangle$$

ou

$$\chi(q) = 4c(1-c)\alpha(q)$$

On obtient la formule de KCM (l'équivalent de Bragg-Williams en magnétisme):

$$\alpha(q) = \frac{1}{1 + 4c(1-c)\beta V(q)}$$

avec bien sûr  $\beta = (kT)^{-1}$ .

Cette relation analytique relie directement les mesures expérimentales  $\alpha(q)$  à la T.F. des interactions du modèle d'Ising  $V(q)$ .

On retrouve bien  $\alpha(q)=1$ , dans le cas du désordre parfait, c-à-d à très haute température (quelque soit  $V(q)$ ).

b. A titre d'exemple, calculons  $V(q)$  dans le cas d'un réseau CFC en ne considérant que l'interaction  $V_1$  entre premiers voisins :

$$V(\vec{q}) = V_1 \sum_{\text{1er voisins}} e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

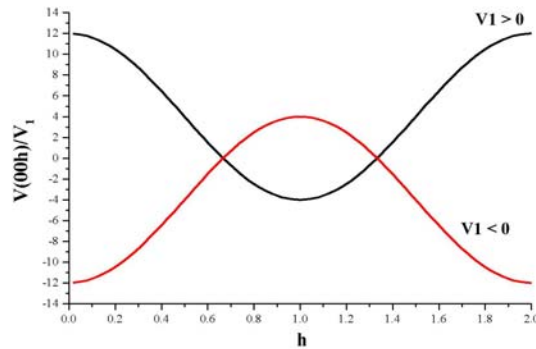
Les 12 premiers voisins d'un CFC sont situés en

$$\vec{r}_i = \pm \frac{\vec{a}}{2} \pm \frac{\vec{b}}{2} ; \vec{r}_i = \pm \frac{\vec{a}}{2} \pm \frac{\vec{c}}{2} ; \vec{r}_i = \pm \frac{\vec{b}}{2} \pm \frac{\vec{c}}{2}$$

Dans la direction  $[h00]$ ,  $V(q)$  s'écrit alors :

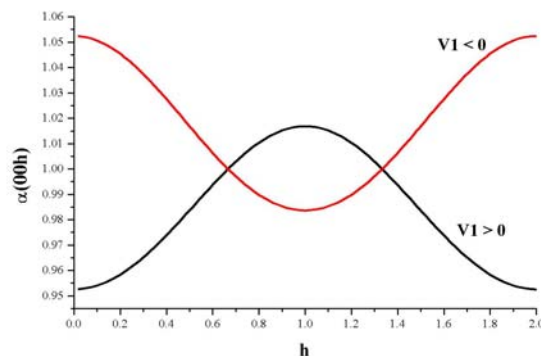
$$V(h00) = V_1 \{2 \exp(\pi h) + 2 \exp(-\pi h)\} \\ + V_1 \{2 \exp(\pi h) + 2 \exp(-2h)\} + 4V_1$$

$$V(h00) = 4V_1 \{1 + 2 \cos(\pi h)\}$$



en utilisant KCM pour le cas  $c=1/4$ , on obtient :

$$\alpha(h00) = \frac{1}{1 + 3\beta V_1 [1 + 2 \cos(\pi h)]} \quad \text{avec } kT=120 \text{ meV à } T=1393\text{K} \\ V_1=46.1 \text{ meV}$$



Les maxima de diffusion sont donc concentrés entre les pics de Bragg pour  $V_1 > 0$ , alors que la diffusion se concentre aux pieds des pics de Bragg pour  $V_1 < 0$ . La première solution correspond aux mesures expérimentales (cf figure 2).

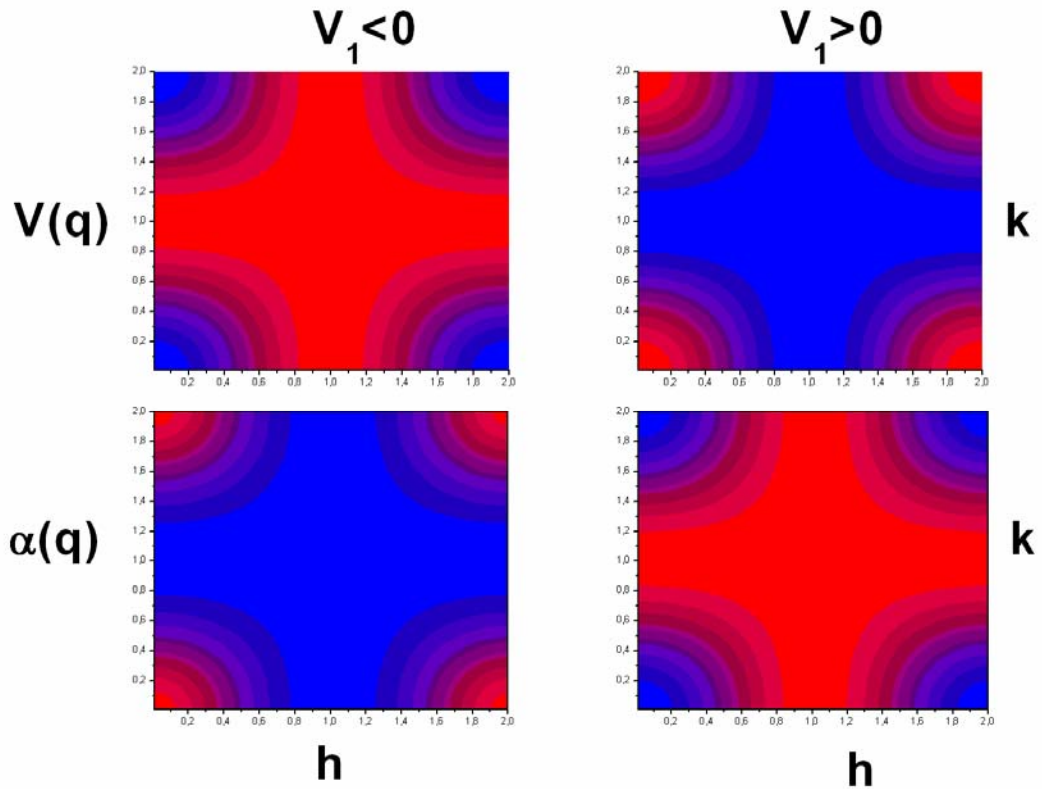
Cette conclusion était en fait prévisible puisque nous avons affaire à un système qui tend à s'ordonner à basse température et non à démixer ; c à d que chaque espèce atomique tend à s'entourer d'atomes de nature différente. Les paires  $\sigma_n \sigma_m < 0$  doivent donc être favorisées afin d'abaisser l'énergie interne du système.

A 2D dans le plan  $l=0$ , nous trouvons :

$$V(h\ k\ 0) = 4V_1 [\cos(\pi h) \cos(\pi k) + \cos(\pi h) + \cos(\pi k)]$$

La carte de  $V(q)$  correspondante est tracée ci-dessous.

Il est clair  $V_1$  doit être positif pour pouvoir reproduire les cartes expérimentales. Bien évidemment, nous sommes encore loin de la forme expérimentale.  $V_1$  seul ne suffit pas.



### III Etude des états de base

c. Calcul des états de base :

i) Calculer  $\langle \sigma_0 \sigma_1 \rangle$  pour les deux phases  $L1_2$  et  $DO_{22}$ . Pourquoi chaque atome a en moyenne le même environnement de premier voisin dans les deux phases ?

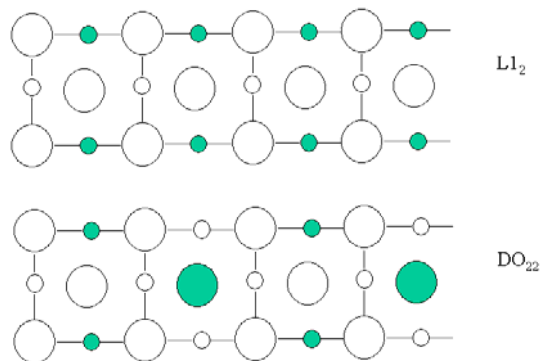
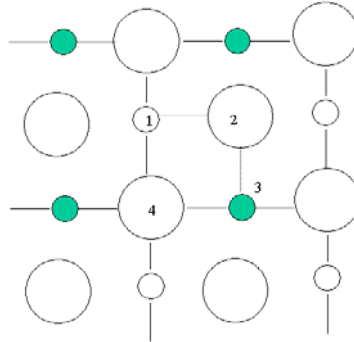


Figure 1: Configuration dans l'espace réel. Les cercles les plus larges correspondent à  $z=0$ . Les plus petits à  $z=1/2$ .

Les plans mixtes en Pt et V sont soit en phase ou en antiphase dans ces deux états DO<sub>22</sub> de L1<sub>2</sub>.

Ils sont distants de 1 cube CFC, c-à-d d'une distance qui équivaut à la distance entre seconds voisins. Les deux phases ont le même environnement de premiers voisins.

Dans la phase L1<sub>2</sub>, il y a 12 premiers voisins et 4 sites différents :



Atome 1 (Pt) : 8 atomes de Pt et 4 de V

Atome 2 (Pt) : 8 atomes de Pt et 4 de V

Atome 3 (V) : 12 atomes de Pt

Atome 4 (Pt) : 8 atomes de Pt et 4 de V

Il faut donc faire la moyenne du produit  $\sigma_0\sigma_1$  sur les 4 sites et les douze premiers voisins :

$$\langle \sigma_0\sigma_1 \rangle = (4/12 + 4/12 + 4/12 - 1)/4 = 0$$

ii) Calcul des énergies des phases DO<sub>22</sub> et L1<sub>2</sub> à 0K en prenant en compte les interactions jusqu'au quatrième voisin.

$$E = \frac{1}{2} \left\langle \sum_n \sum_{m \neq n} \sigma_m \sigma_n V_{nm} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_n \sum_p \sigma_{n+p} \sigma_n V_{n(n+p)} \right\rangle = \frac{N}{2} \sum_n V_n \langle \sigma_0 \sigma_n \rangle * \text{multiplicité}$$

On trouve  $\Delta E$  (DO<sub>22</sub>-L1<sub>2</sub>) ~ 4 meV

Cette valeur est très faible. Elle mesure en réalité le coût d'une paroi d'antiphase. Ce coût étant faible, le système peut aisément créer de telles parois. Ce calcul explique pourquoi il apparaît de multiples phases à longues périodes dans ce système (agencement de parois d'antiphase sur une base de L1<sub>2</sub>). Cependant DO<sub>22</sub> est moins stable d'après ce calcul ce qui est contraire à l'expérience. Cette différence provient sans doute du fait que l'on s'est limité au 4<sup>ème</sup> voisin.

### III. Limites du champ moyen

a. Calcul de la température de transition en ne considérant que les interactions premiers voisins.

le long de l'axe (h00) on a:

$$\alpha(h00) = \frac{1}{1 + 3\beta V_1 [1 + 2\cos(\pi h)]}$$

$\alpha$  diverge en (001) pour  $kT_c=3V_1$

soit  $T_c=1608K : 328K$  au-dessus de la température de transition expérimentale.

L'erreur (importante) commise s'explique par le fait que seule l'interaction entre premiers voisins a été prise en compte et que l'approche de champ moyen est inexacte proche des températures critiques.

En utilisant des simulations Monte Carlo et un Hamiltonien comprenant 9 interactions, les températures de transition dans le système Pt-V sont reproduites avec 15% d'erreur.