

Modélisation *ab initio* du diagramme de phase solide à basse pression et haute température du béryllium

Le béryllium a récemment été pressenti comme ablateur potentiel dans les capsules du NIF (National Ignition Facility), ce qui a engendré la publication de nombreux travaux. Dans le cadre de la construction d'équations d'états multiphasées prédictives, nous avons construit, à partir d'une modélisation entièrement *ab initio*, l'équation d'état et les modules élastiques de ce matériau. Nous nous concentrons ici sur une question encore ouverte : l'existence d'une phase cubique centrée stable à basse pression et haute température.

G. Robert • P. Legrand • S. Bernard CEA - DAM Île-de-France

À pression et température ambiantes, le béryllium adopte une structure hexagonale compacte (*hc*: α) [1]. Vers $T = 1530 \pm 10$ K, la phase *hc* devient cubique centrée (*cc*: β) avant de fondre à $T = 1560$ K. L'isotherme 300 K (déterminée expérimentalement en cellules à enclumes de diamant – CED) jusqu'à 180 GPa [2] semble établie. Paradoxalement, le diagramme de phases à basse pression est mal connu.

Les contours du domaine d'existence de la phase β restent à établir. Les mesures, déjà anciennes, concernant la pente de la ligne de transition en fonction de la pression, sont contradictoires et ne couvrent qu'un faible domaine en pression : la pente de la ligne de transition est positive selon Abey [3] et négative selon François et Contre [1]. Aucune de ces deux expériences ne délimite la phase β en pression. Cependant, le domaine d'existence de la phase β est borné par défaut par d'autres expériences plus récentes : ni les expériences effectuées en CED, entre 15 et 50 GPa et ce, jusqu'à 2000 K, ni les données sous choc disponibles sur l'Hugoniot jusqu'à 35 GPa ne font état d'un changement de phases.

Un certain nombre d'études récentes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été publiées. Les calculs les plus précis dans l'approximation quasi-harmonique (calcul direct de l'énergie libre *via* la méthode DFPT – perturbation à la DFT) prédisent que la structure cubique centrée est stable sous forte pression [4,5]. À basse pression et température nulle, la phase β est dynamiquement instable (spectre de phonons avec fréquences imaginaires au point *N*). Afin d'évaluer qualitativement, la possibilité d'existence de cette phase dans le domaine qui nous intéresse, nous avons étudié le redressement de cette branche avec la température.

Résultats

Nous avons tout d'abord vérifié que les courbes de dispersion de phonons de la structure *hc* calculées à la

densité théorique d'équilibre se comparent très bien aux mesures par diffraction de neutrons à 80 K et pression ambiante, et que l'on n'observe aucune instabilité.

En revanche, pour la phase cubique centrée (figure 1), nous observons que, pour les masses volumiques inférieures à $\approx 2,1$ g.cm⁻³, la fréquence d'un des modes transverses devient imaginaire dans la direction Γ -*N*, ce qui traduit l'instabilité dynamique de cette structure à faible masse volumique.

Pour aller au-delà de l'approximation quasi-harmonique et évaluer l'évolution avec la température de la fréquence de ce mode transverse, nous avons couplé l'utilisation de la méthode dite des phonons froids avec la DFPT : cette méthode relie la variation d'énergie liée à un déplacement atomique à une fréquence en un point (ici le point *N*), et la DFPT permet de calculer l'énergie libre associée à ce déplacement en fonction de la température.

Ainsi, pour une masse volumique donnée, l'énergie libre de Helmholtz $F(T, \lambda)$, selon un déplacement atomique λ , s'écrit :

$$F(T, \lambda) = F(T, 0) + A\omega^{1/2}(T)\lambda^2$$

A est une constante et ω la fréquence engendrée par le déplacement λ .

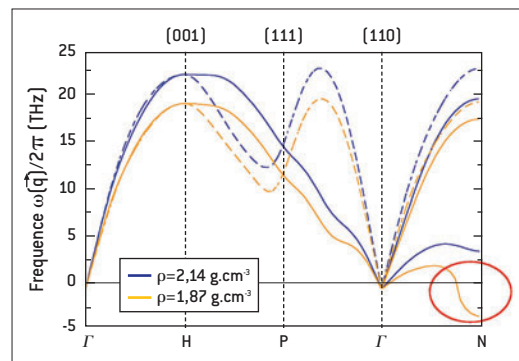


Figure 1. Relations de dispersion de phonons de la structure *cc* calculées en DFPT à température nulle pour deux masses volumiques. Le cercle rouge indique la présence de fréquences imaginaires et par conséquent l'instabilité dynamique de cette structure à basse densité.

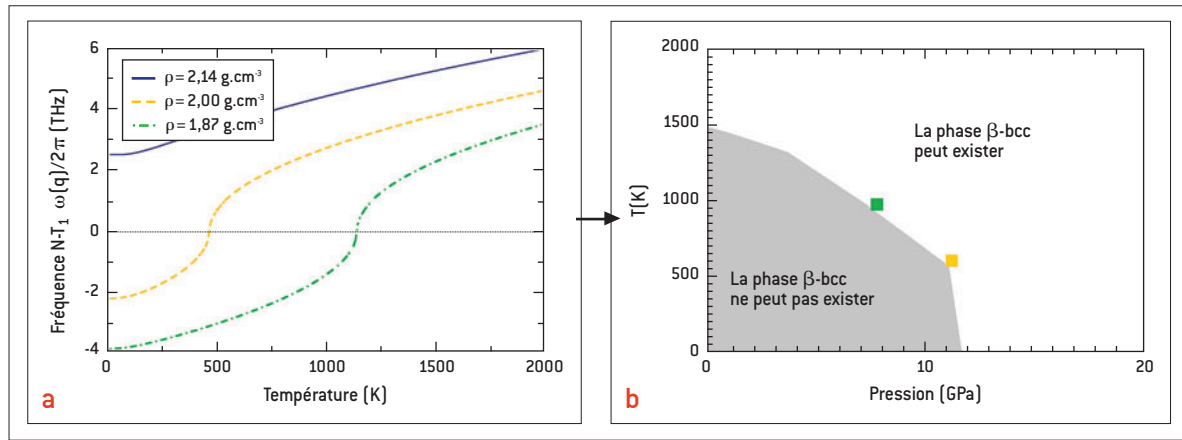


Figure 2. (a) Évolution avec la température de la fréquence au point N du mode transverse T_1 pour trois isochores ; (b) Domaine potentiel d'existence par des effets anharmoniques de la phase cubique centrée. Les carrés correspondent aux isochores de la figure 2a.

Pour les masses volumiques de 2 g.cm^{-3} et $1,87 \text{ g.cm}^{-3}$, les fréquences imaginaires disparaissent pour une température T_s de 500 K et 1100 K respectivement (Figure 2.a), ce qui correspond à des pressions de 12 et 8 GPa. Nous avons ainsi délimité deux régimes (Figure 2.b) : pour des températures inférieures à T_s , la présence de fréquences imaginaires indique que la phase β est instable ; pour des températures supérieures à T_s , cette phase a la possibilité d'exister au moins sous forme métastable.

Discussion

Nous avons déterminé des seuils de température qui sont qualitativement dans le prolongement des résultats expérimentaux de François et Contre [1], donc en contradiction avec ceux obtenus par Abey [3]. Ces résultats peuvent justifier l'existence d'une phase β cubique centrée à basse pression et haute température stabilisée par l'entropie ionique (effets anharmoniques). Si cette phase est

d'énergie libre plus basse que celle de la phase hc , elle pourrait exister dans une poche bornée par les points de François et Contre, la courbe de fusion et l'isochore $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ au-delà de laquelle elle n'est plus thermodynamiquement stable, et n'aurait aucune extension à basse température. Si tel est le cas, ces résultats seraient en accord avec les mesures effectuées par Evans et al., évoquées dans [6].

Conclusion

Au total, nos calculs conduisent au diagramme de phase théorique qui est présenté sur la figure 3. Il est en bon accord avec les autres travaux publiés dans le même formalisme et avec les mesures actuelles du diagramme de phase. Nous avons montré que l'entropie ionique pourrait stabiliser une phase cubique centrée à basse pression et haute température [7]. Il serait intéressant que de nouvelles expériences viennent le confirmer.

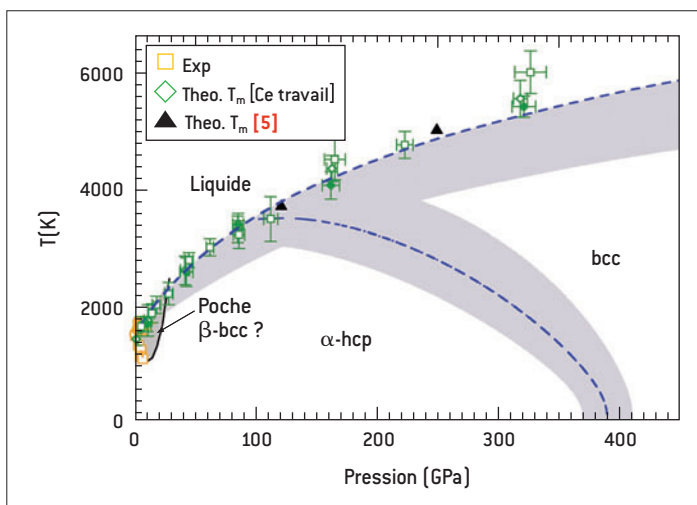


Figure 3. Diagramme de phases expérimental (carrés jaunes) et théorique du béryllium en DFT et dans l'approximation quasi-harmonique. Les symboles verts et les triangles noirs correspondent aux températures de fusion calculées en dynamique moléculaire quantique. Les zones grisées représentent des incertitudes raisonnables sur la position des différentes lignes de transitions de phases prédites par nos calculs.

RÉFÉRENCES

- [1] M. FRANÇOIS, M. CONTRE, "Contribution à l'étude du diagramme pression-température du béryllium pur", Proc. Conférence Intern. Métallurgie du Béryllium, Grenoble 1965, PUF Paris, p. 201-212 [1966].
- [2] W.J. EVANS, M.J. LIPP, H. CYN, C.S. YOO, M. SOMAYAZULU, D. HAUSERMANN, G. SHEN, V. PRAKAPENKA, "X-ray diffraction and Raman studies of beryllium : static and elastic properties at high pressures", *Phys. Rev B*, **72**, 94113 [2005].
- [3] A. ABEY, Pressure Phase Lines and Enthalpies for the $\alpha\beta$ - and β -liquid transitions in beryllium", UCRL53567 [1984].
- [4] G. ROBERT, A. SOLLIER, "Equation of state and elastic properties of beryllium from first principles calculations", *J. Phys. IV*, **134**, p. 257-262 [2006].
- [5] G. ROBERT, A. SOLLIER, Ph. LEGRAND, "Multiphase equation of state and strength properties of beryllium from *ab initio* quantum molecular dynamics calculations", *Shock Compression of condensed Matter-2007*, edited by Mark Elert, AIP Conf. Proc. No 955 (AIP, New York, 2007), p. 97-100 [2007].
- [6] L.X. BENEDICT, T. OGITSU, A. TRAVE, C.J. WU, P.A. STERNE, E. SCHWEGLER, "Calculations of high-pressure properties of beryllium : construction of a multiphase equation of state", *Phys. Rev. B*, **79**, 064106 [2009].
- [7] G. ROBERT, P. LEGRAND, S. BERNARD, "Ab initio calculation of the equation of state and elastic moduli of solid beryllium", soumis à *Phys. Rev. B*.