



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté par :

Mme. Yasmine CHALABI

Sur le thème

L'effet de la corrélation sur la structure électronique des composés intermétallique de type $RECo_2$ (RE=Gd et Eu) : étude de premier principe

Soutenu le 14 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme. Hayet SI ABDELKADER	MCA	C.U. Maghnia-Tlemcen	Présidente
Mr. Benali RERBAL	MCB	Université de Tlemcen	Examineur
Mr. Mostafa Kerim BENABADJI	MCA	ESGEE. Oran	Encadrant

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Remerciements

Remercions en premier, Dieu tout puissant de m'avoir permis de mener à bien et d'achever ce modeste travail.

Mes premiers remerciements vont à mon encadreur de mémoire **Mr. Mostafa Kerim BENABADJI**, Maître de Conférences « A » à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran, pour son encadrement, son aide et ses précieux conseils.

J'adresse également ma gratitude et mes remerciements à **Mme. Hayet SI-ABDELKADER**, Maître de Conférences « A » au Centre Universitaire de Maghnia - Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Mes vifs remerciements sont adressés à **Mr. Benali RERBEL**, Maître de Conférences « B » à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de l'examiner et de participer à mon jury.

Je souhaite par ailleurs remercier l'ensemble des gens qui m'ont aidé à réaliser ce travail notamment messieurs **Mohammed BENAÏSSA** et **Amine MADOURI** doctorants au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux – (DEPM-URMER).

Enfin, je voudrais exprimer mes plus profonds remerciements à mes chers parents mes plus profond respects vont vers eux. A mon mari **Ibrahim** pour son soutien irréprochable constant et inépuisable. A mon frère **Charaf** et ma chère sœur **Nadia** à ma famille et ma belle-famille pour leurs patience et encouragement tout au long de cette année de mémoire de fin d'étude.

Au final, je dédie ce travail à ma très chère fille **Manel** ainsi que mes nièces **Noor-El-Houda** et **Hanaa**.

Mme. Yasmine CHALABI

Remerciement.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Liste des figures.....	iii
Introduction générale	01

Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves

I. Présentation des phases de Laves.....	04
II. Caractéristiques cristallographiques	05
II.1. Structure type (RE = Gd et Eu)Co ₂ (C15)	05
II.2. Structure type (RE = Gd et Eu)Co ₂ (C14)	06
II.3. Structure type (RE = Gd et Eu)Co ₂ (C36)	07
II.4. Structure de type (CeCu ₂)	08
III. Stabilité des phases de Laves.....	09
IV. Applications	11
IV.1 Turbine à gaz.....	12
IV.2 Composition d'une turbine	12
IV.3 Sout des appareils aéronautiques.....	13
Référence.....	14

Chapitre II : Méthode de Calculs

Introduction.....	17
I. Rappels théoriques.....	17
I.1 Introduction à la mécanique quantique... ..	17
I.2 Méthode de Hartree- Fock.....	20
I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	21
I.3.1 Principe... ..	21
I.3.2 Méthode de Kohn-Sham.....	23
I.3.3 Approximation de la densité locale... ..	24
I.3.4 Approximation du gradient généralisé.....	25
II. Codes de calculs utilisés	26
II.1. le code VASP	26
II.1.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	27
II.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k	29
II.1.3. Densité d'états	29

II.1.4. Approximation des pseudopotentiels	30
Référence	33

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. Propriétés et stabilités structurales	38
I.1. Enthalpies de formations.....	43
I.2. Etude des Transitions de phases.....	45
II. Etude des propriétés électroniques.....	46
III. Les propriétés élastiques	49
III.1. La structure cubique C15	52
III.2. Les structures hexagonales C14 et C36.....	53
Références	56
Conclusion Générale.....	58

Chapitre 01 : Généralités sur les phases de laves

- Figure 1.1** : Milieu d'un atome dans les phases de Laves.....
- Figure 1.2** : Trois structures de phase de Laves (a) et (b) cubique de type C15, (c) type C14 et (d) et Type C36 [7]
- Figure 1.3** : Représentation des Phases de Laves C15.....
- Figure 1.4** : Représentation des Phases de Laves C14.....
- Figure 1.5** : Représentation des Phases de Laves C36.....
- Figure 1.6** : Représentation des Phases de Laves $CeCu_2$
- Figure 1.7** : Changement de phases Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome dans un alliage à base de Mg.
- Figure 1.8** : Représentation sur les compositions d'une turbine a gaz.....

Chapitre 02 : Méthode de Calculs

- Figure 2.1** : Principe du cycle auto-cohérent de VASP
- Figure 2.2** : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

- Figure 3.1** les structure cristallines C14 (A), C15 (B) and C36 (C) AB_2 de type phases de Laves et la structure orthorhombique $CeCu_2$ (D).....
- Figure 3.2** Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés $EuCo_2$ et $GdCo_2$ dans les structures C14, C15, C36 and $CeCu_2$
- Figure 3.3** Les enthalpies de formation des 2 composés $EuCo_2$ et $GdCo_2$ cristallisant dans les 4 structures (C14, C15 et C36 type phases de Laves, et la structure orthorhombique de type $CeCu_2$
- Figure 3.4** La densité d'états électroniques totale calculée pour $EuCo_2$ cristallisant dans les phases C14, C15, C36 et $CeCu_2$, accompagné par les DOS des constituants Eu et Co.....
- Figure 3.5** La densité d'états électroniques totale calculée pour le $GdCo_2$ cristallisant dans les phases C14, C15, C36, accompagné par les DOS des constituants Gd et Co.....
- Figure 3.6** : Les pressions et les transitions de phases entre deux phases.....

Chapitre 01 : Généralités sur les phases de laves

- Tableau1-1** Données cristallographiques de la structure C15 type EuCo_2
- Tableau 1-2** Données cristallographiques de la structure type C14 MgZn_2
- Tableau 1-3** Données cristallographiques de la structure type C36 MgNi_2
- Tableau 1-4** Données cristallographiques de la structure type CeCu_2
- Tableau 1-5** Composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. a(Ln)= Lanthanide et b(Ac)= Actanide.....

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

- Tableau3-1** Les composés RECo_2 (RE=Gd et Eu) avec leurs rayons atomiques ainsi que les rapports des rayons atomiques $r_{\text{Co}}/r_{\text{Re}}$
- Tableau3-2** Les paramètres de structures (a, b, c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa, groupe spatial des éléments ainsi leur valence.....
- Tableau3-3** Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.....
- Tableau3-4** Enthalpies de formation ΔH pour les composés EuCo_2 et GdCo_2 dans les structures C14, C15, C36 and CeCu_2
- Tableau3-5** Les Pressions de transition de phases sur les structures (C14, C15, C36).....
- Tableau3-6** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique.....
- Tableau3-7** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure hexagonale. Les δ_{ij} non mentionnées sont nul.....
- Tableau3-8** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure orthorhombique de type CeCu_2 . Pour les δ_{ij} non mentionnées sont nulles.....
- Tableau3-9** Constantes élastiques C_{ij} en (GPa) des deux composés RECo_2 (RE=Eu, Gd).....
- Tableau3-10** Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G.....
- Tableau3-11** Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G des composés EuCo_2 , GdCo_2 dans les phases de Laves (C15 C14 et C36).....

Introduction Générale

L'évolution humaine est toujours liée à l'utilisation des matériaux, rien n'en témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses presciences. Nous sommes passés par l'âge de pierre, l'âge de bronze, l'âge de fer et nous pouvons adaptés notre ère a l'âge des semi- conducteurs et alliages. Ces alliages ont été découverts en 1932 [1]. En effet, le BOOM technologique extraordinaire qui nous entoure, auquel nous nous sommes familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre développement, a fait que l'homme a appris à se servir de ses propriétés incommensurables de ces matériaux. Ces deniers ont occupé les premières pages des journaux scientifiques, jetant l'ombre sur le pétrole et toutes les ressources non renouvelables qui ont occupés l'homme durant des siècles. Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à de nouvelles caractéristiques propres à l'alliage, c'est extraordinaire ! Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux, qu'est devenue une branche aussi bien importante que la chimie, La science des matériaux a pour objectif de déterminer des relations existantes entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un composé) et les propriétés des matériaux.

L'outil informatique de base sert de guide aux scientifiques et au génie des matériaux par le biais de modèles mathématiques et simulations numériques. Ces derniers peuvent prédire et expliquer les observations expérimentales, ce qui nous ramène à des simulations et des expériences virtuelles qui peuvent nous renseigner sur le comportement des matériaux à moindre coût, là où l'expérience réelle fait défaut.

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie liée au génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimal. Aussi nombreuses qu'elles soient, les méthodes de modélisation et de simulation fonctionnent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est liée à la détermination de son énergie totale. La première différence que l'on détermine est dans la nature des liaisons atomiques de chaque matériaux (covalentes, métalliques, ...etc.). En effet, la nature de la liaison chimique entre les différents atomes constituant des matériaux et principalement les alliages métalliques et intermétalliques qui font l'objet de notre étude, joue un rôle très important pour l'évaluation et l'appréciation du comportement mécaniques de ces derniers.

Pour une éventuelle utilisation dans le secteur de l'industrie lourde à savoir l'automobile et/ou l'aéronautique, nous nous sommes orientés vers l'étude de la stabilité structurale, électronique et mécanique des intermétalliques polaires de type phases de Laves de formule chimique AB_2 , où A et B représentent principalement des métaux alcalins, métaux de transitions ou des terres rares.

Les composés de types Laves, cristallisent dans des structures moins ouvertes (Cubique C15, Hexagonale C14 et C36) que celles adoptés principalement par les intermétalliques classiques B2, leurs conférant ainsi des plans de glissements principaux donnant naissance à une ductilité appréciable. Aussi, la polarité de ces composés, leur favorise une rigidité intrinsèque assez prononcée.

Toutefois, ces matériaux subissent des transitions de phases depuis et vers une structure orthorhombique de type $CeCu_2$, laquelle de part ces propriétés mécaniques réduites, la communauté scientifique dans ce domaine cherche à la contourner.

L'évaluation des propriétés structurales, électroniques et mécaniques du $EuCo_2$ et $GdCo_2$ a fait l'objet de ce travail.

Dans cette optique, nous avons entamé notre étude par donner des généralités sur cette classes de matériaux qu'est les intermétalliques de type Laves en passant par énumérer les différentes caractéristiques structurales de ces phases, ainsi que les domaines d'applications.

La deuxième partie a été consacrée au cadre théorique qui accompagne cette étude, où nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code VASP, et pour la détermination des différentes propriétés nous nous sommes basés sur l'utilisation des Pseudo potentiels Ultra Soft de Vanderbilt dits à normes non conservées.

La dernière partie de notre travail a été consacré à la présentation des principaux résultats obtenus, stabilités structurales, structures électroniques et comportements mécaniques du EuCo_2 et GdCo_2 cristallisant dans de différentes structures cristallines C14, C15, C36 et CeCu_2 .

La présente étude prend fin par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves

I. Présentation des phases de Laves

II. Caractéristiques cristallographiques

II.1. Structure type $RECo_2$ (RE = Gd et Eu) (C15)

II.2. Structure type $RECo_2$ (RE = Gd et Eu) (C14)

II.3. Structure type $RECo_2$ (RE = Gd et Eu) (C36)

II.4. Structure de type $(CeCu_2)$

III. Stabilité des phases de Laves

IV. Applications

IV.1 Turbine à gaz

IV.2 Composition d'une turbine

IV.3 Soute des appareils aéronautiques

Référence

I. Présentation des phases de Laves :

Les phases de Laves sont une classe d'intermétalliques avec plus de 1400 composés binaires et ternaires rapportés dans les livres scientifiques [1]. Ces phases sont identifiées par leur composition générale AB_2 , Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration. Découverts par James Friauf en 1927 [2]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [3]. elles possèdent des structures particulièrement compactes, induites par des conditions électroniques favorables, et qui permettent une occupation de l'espace avec un taux de remplissage de 72% [4] aussi ordonnées avec comme formule chimique AB_2 pour les composés stœchiométriques et un rapport idéal des rayons $\frac{r_A}{r_B} = (3/2)^{1/2}$.

Ces phases cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et les concentrations en électrons 5d [5]. La discussion des propriétés caractéristiques de ces phases, avait commencé dans les années 1920 - 1930. C'est Laves le premier à avoir étudié cette classe d'intermétalliques, d'où l'appellation « Phases de Laves » donnée par Schulze en 1939 et qui est utilisée jusqu'à ce jour [2]. Ils existent trois structures type : C15-Cubique et (C14- C36)-Hexagonales. Ces dernières années, l'importance que porte la communauté scientifique pour ces phases, a été accélérée, puisqu'elles sont devenues de bons candidats pour plusieurs applications fonctionnelles et structurales.

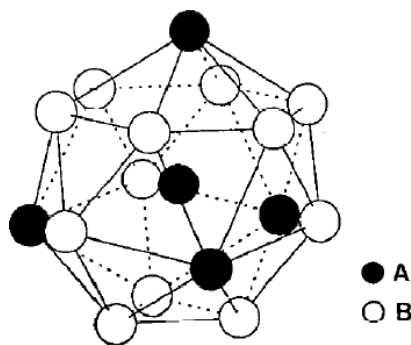


Figure 1.1 : Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [6]

II. Caractéristiques cristallographiques :

Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres ou empilement de couches identiques et décalées selon abcabc pour la structure MgCu_2 (C15) abab pour la structure MgZn_2 (C14) et abacabac pour la structure MgNi_2 (C36) [7]. Ces plans sont parallèles aux plans (111) de la structure cubique (C15) et parallèles aux plans (001) des structures hexagonales (C36, C14)

La majeure différence qu'existe entre les trois phases de Laves à savoir C15, C14 et C36 résulte dans la périodicité de l'empilement de la couche atomique de ces derniers.

II.1. Structure type cubique C15 :

La structure type C15 est une structure à base cubique à faces centrées, où a 8 motifs AB_2 par maille. Les atomes A occupent tous les sommets et les centres des faces de la maille ils forment un réseau de type diamant. Les atomes B se placent dans les sites tétraédrique, joints entre eux par les sommets forment un tétraèdre.

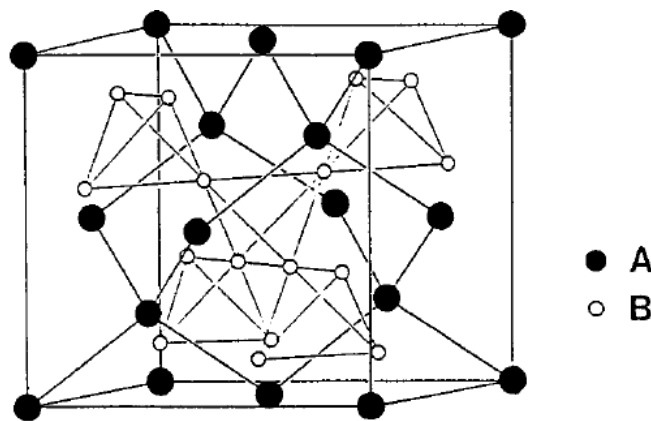


Figure 1.2: Structure type MgCu_2 cubique C15 [6]

Les positions atomiques sont données dans le tableau 1.1 en description centrosymétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de $1/8, 1/8, 1/8$ par rapport à la figure 1.1). Pour chaque atome sont données la position du site dans la notation de Wickoff, les coordonnées atomiques et le taux d'occupation ramené à une unité pour une occupation complète du site.

Tableau 1.1: Données cristallographiques de la structure MgCu₂-C15

Structure type : MgCu ₂ (C15)				
Paramètre de la maille : a=b=c= 6,990 Å				
Groupe d'espace : Fd-3m				
Atome	Site	X	Y	Z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	1/2	1/2	1/2

II.2. Structure type hexagonale C14:

La structure type C14 forme un réseau hexagonal possédant 4 motifs par maille. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres. Ces derniers sont alternativement joints par les bases et par les sommets (Figure 1.4). Les positions atomiques idéales correspondant à cette structure sont consignées dans le tableau 1.2.

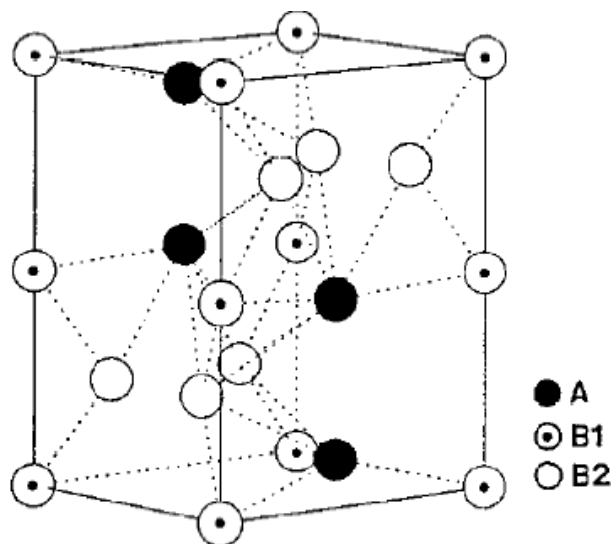
Figure 1.3: Structure type MgZn₂ – hexagonale C14 [6]

Tableau 1.2: Données cristallographiques de la structure type MgZn₂-C14

Structure type : MgZn ₂ (C14)				
Paramètre de la maille : a=b= 5,2 Å, c= 8,6 Å				
Groupe d'espace : P63/mmc				
Atome	Site	X	Y	Z
A	4f	1/3	2/3	1/16
B1	2a	0	0	0
B2	6h	-1/6	2/3	1/4

II.3. Structure type MgNi₂ -C36 :

Cette structure est une structure intermédiaire entre les deux précédentes C15 et C14. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon l'axe c par rapport à la structure C14 qu'on retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalées les unes aux autres.

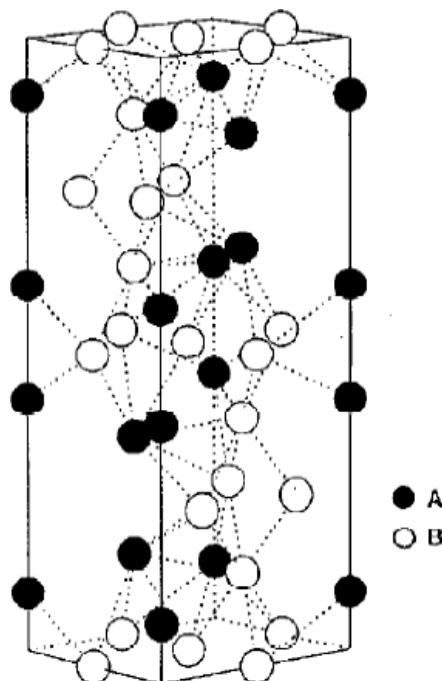
Figure 1.4: Structure cristalline type MgNi₂ - C36 [6]

Tableau 1.3: Données cristallographiques de la structure type $MgNi_2 - C36$

Structure type : $MgNi_2$ (C36)				
Paramètre de la maille : $a=b= 4,8 \text{ \AA}$, $c= 15,8 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : P63/mmc				
Atome	Site	X	Y	Z
A1	4 ^e	0	0	1/6
A2	4f	1/3	2/3	-1/6
B1	4f	1/3	2/3	1/8
B2	6g	1/2	0	0
B3	6h	1/6	1/3	1/4

III. Structure orthorhombique de type $CeCu_2$:

La structure orthorhombique $CeCu_2$ peut être considérée comme un empilement compact tridimensionnel. La maille primitive contient deux unités de formule chimique AB_2 .

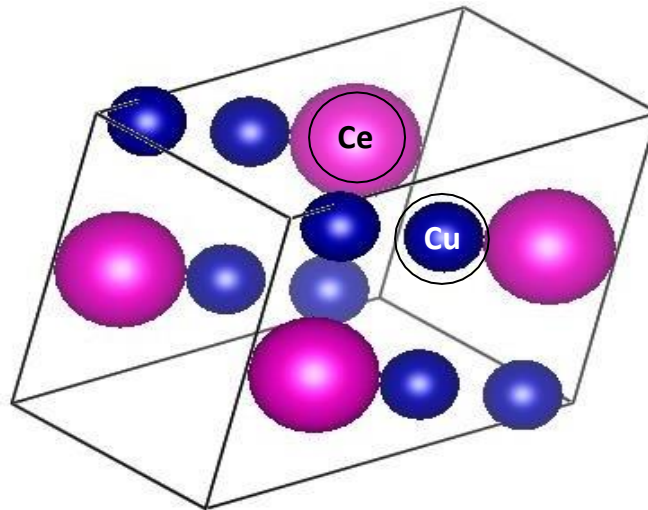


Figure 1.5: Structure cristalline orthorhombique de type $CeCu_2$

Les phases de type $CeCu_2$ existent principalement dans les composés où le facteur dominant semble être le grand rapport de rayon atomique r_A/r_B , (exp. $CaZn_2$: $r_{Ca}/r_{Zn}=1.33$, publiées par J. C. Slater avec une approximation de 0.12\AA [8]).

Tableau 1.4: Données cristallographiques de la structure type CeCu₂ [9]

Structure type : CeCu ₂				
Paramètre de la maille : a=4,43 Å, b= 7,05 Å, c= 7,45 Å				
Groupe d'espace : Imma				
Atome	Site	X	Y	Z
Ce	4 ^e	0	¼	0.5377
Cu	8h	0	0.0510	0.1648

IV. Stabilité des phases de Laves :

L'apparition et la stabilité des phases de Laves sont connues pour être affectées par quelques propriétés électroniques qui jouent un rôle important sur le choix de la structure C14, C15, C36 [4]. Tels que :

- **Facteurs géométriques et électroniques tels que (la taille des atomes A et B) :**

Pour ses facteurs, il est clair que l'empilement le plus compact des sphères rigides est obtenu pour un rapport absolu des deux rayons atomiques r_A / r_B (r_A pour l'atome A et r_B pour l'atome B). Pour les phases de Laves, ce rapport varie entre 1.05 et 1.70. Ce qui leur confère une compacité importante allant jusqu'à 0.72 [2].

- **Différence d'électronégativité :**

La contraction produite de l'attraction entre les atomes A et B est proportionnelle au carré de la différence d'électronégativité entre les atomes A et B [2].

- **La concentration des électrons de valence :**

La concentration électronique joue un rôle important sur le choix de la structure parmi les trois [10]. En effet, une étude faite par Laves et Witte [8], sur des composés pseudos ternaires à base de Mg, a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par

l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre les trois structures.

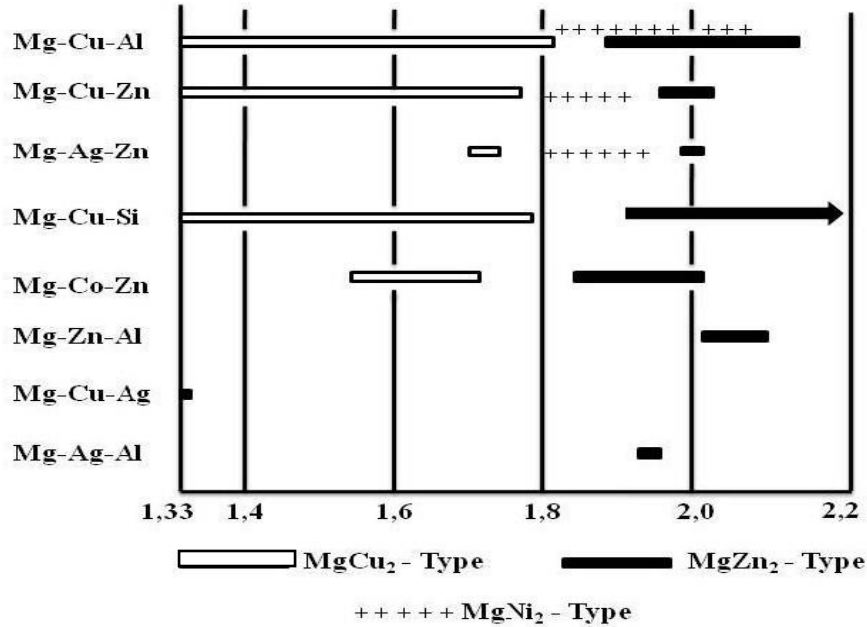


Figure 1.6: Changement de phases Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome [6].

Ces changements de phases ont été attribués à la taille de la zone de Brillouin correspondante à chaque structure, ce qui fait que l'ajout d'électrons en surplus provoque la perturbation des hybridations et donc des liaisons atomiques, ce qui induit un changement de structure. Il est important de signaler que la structure C36 est peu présente par rapport aux structures C14 et C15. Quelques exemples sur des composés intermétalliques sur ses trois structures présentées dans le tableau 1.5 :

Tableau 1.5: Composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. A (Ln)= Lanthanide et B (Ac)= Actanide.[6]

C15 du type MgCu ₂	C14 du type MgZn ₂	C36 du type MgNi ₂
MA ₂ (M=Ca, Ln, Ac)	CsK ₂ , CsNa ₂	CdCu ₂
MB ₂ (M=K, Rb, Cs)	CaLi ₂ , HfAl ₂	TaCo ₂
CaM ₂ (M=Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	MCr ₂ (M= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	MCr ₂ (M=Ti, Zr, Hf)
BaM ₂ (M=Rh, Pd, Pt)		MFe ₂ (M=Sc, Zr, Hf)
MCr ₂ (M=Hf, Nb)	MFe ₂ (M=Sc, Ti, Nb, Ta, Mo, W)	HfM ₂ (M=Mo, Mn, Zn)
MFe ₂ (M=Ln, Y, Zr, U)		MZn ₂ (M=Nb, Ta)
MCo ₂ (M=Ln, Ac, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	TaCo ₂	
YMn ₂ , ScRe ₂ , ScNi ₂	MMn ₂ (M=Ln, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	
YNi ₂ , ZrV ₂ , ZrMo ₂	MOs ₂ (M=Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
ErSi ₂	MRe ₂ (M=Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
	MRu ₂ (M=Sc, Y, Zr)	
	TiZn ₂ , TaZn ₂	

IV. Applications :

Le domaine de recherche le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [11,12]. Ainsi, ces intermétalliques offrent un fort potentiel technique en particulier pour les applications à température élevées.

Leur mise en œuvre est encore complexe et nécessite des procédés industriels de haute gamme. Leur développement a commencé depuis une trentaine d'année ce qui a poussé ses recherche, tout d'abord des raisons économique aussi qu'autre que le stockage de l'hydrogène, les phases de Laves présentent de très bonnes propriétés mécaniques [13]. Elles disposent d'une ductilité appréciable et une rigidité intrinsèque qui est dû à la polarité des liaisons existantes. Par exemple, des recherches en cours visent sur l'utilisation des couches minces des phases de Laves dans les turbines des métaux des

moteurs d'avion, Des turbines à gaz, ou Des turbines de l'industrie marine pour améliorer leur résistance mécanique [14,15]. Le revêtement se fait sur des superalliages qui sont des matériaux métalliques destinés à des utilisations à haute température pareillement que les zones chaudes des turbines à gaz ou des turboréacteurs.

IV.1 Turbine à gaz :

Une turbine à gaz connus sous une autre appellation « turbine à combustion » est une machine tournante thermodynamique appartenant aux familles des moteurs à combustion interne dont le rôle est de crée de l'énergie mécanique à partir de l'énergie contenue dans un hydrocarbure. Le turboréacteur utilise le principe de la réaction pour propulser certaines appareille rapide de l'aviation (avions).

La turbine à gaz est le plus souvent à cycle ouvert et à combustion interne dans ce cas la phase de refroidissement extérieure a la machine et se fait par un mélange a l'atmosphère. Elle peut être aussi fermée et à combustion externe dans ce cas-là, le chauffage et le refroidissement ne se font pas par des échangeurs de température. Cette méthode plus complexe permet l'utilisation de gaz particuliers. Il existe deux sortes de turbines :

- les turbines "centripètes" peu utilisées et seulement pour les réacteurs de faibles puissances.
- les turbines axiales solution utilisée sur la plupart des turboréacteurs et turbopropulseurs. Un turboréacteur double flux la turbine HP (haute pression) entraîne le compresseur HP et la turbine BP (basse pression) entraîne le compresseur BP (base pression)

IV.2 Composition d'une turbine :

Les turbines à gaz sont composées principalement d'une entrée d'un compresseur d'une chambre de combustion d'une turbine et d'une tuyère.

Dans le compresseur un travail est fourni au gaz ce travail entraîne une augmentation de la pression et la température cette dernière des gaz est encore augmentée dans la chambre de combustion. Dans la turbine une partie de l'énergie du gaz est récupérée pour faire tourner le compresseur et l'énergie restante est récupérée à son tour par une détente qui a pour faire baisser la pression et la température.

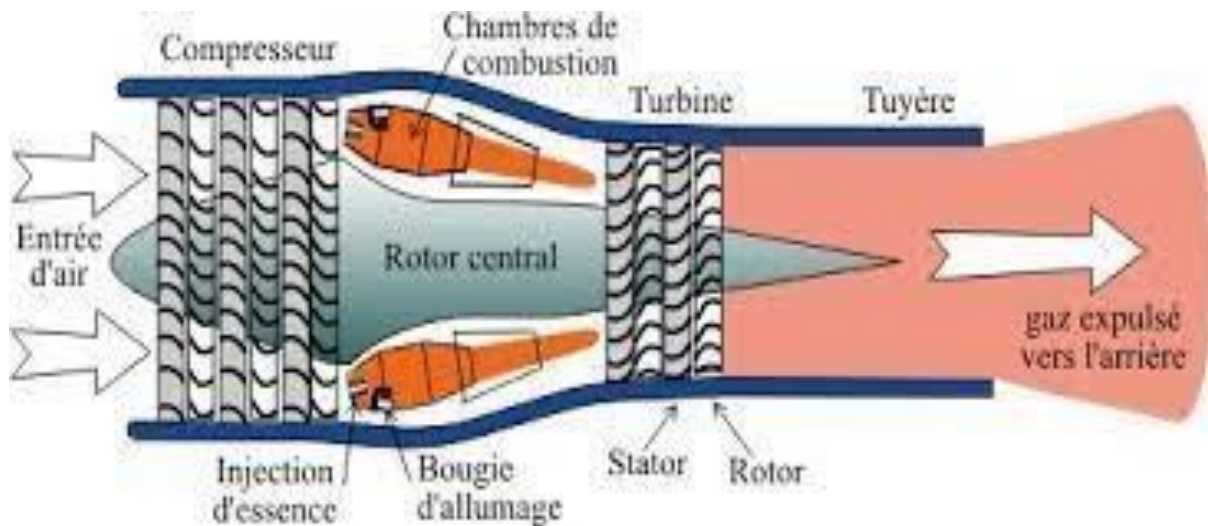


Figure 1.7: Représentation sur les compositions d'une turbine à gaz [16]

IV.3 Soute des appareils aéronautiques :

Les composés intermétalliques polaires de type phases de Laves sont aussi utilisé dans la conception des grands appareils aéronautique, et précisément dans les soutes des avions, vu que ces composés présente une grande résistance à la fatigue mécanique, faisant d'eux d'excellent candidat en génie mécanique.

Pour toutes ces raisons-là, les composés de type phases de Laves n'ont pas cessé à susciter l'intérêt de la communauté scientifique en génie des matériaux, ce qui nous a poussé à étudier de plus près ces composés en évaluant leurs propriétés structurales, électronique et mécaniques.

Référence:

- [01] Alain LE DOUARON, « Intermétalliques composés » Encyclopedia Universalis , consulté le 05 juin 2013 .
- [02] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, Intermetallics 12, (2004).
- [03] J. B. Friauf, J. Am. Chem. Soc. 49(1927)3107.
- [04] D. J. Thoma, J. H. Perepezko, Journal of alloys and compounds 224, (1995).
- [05] R.P. Elliot, W. Rostocker, Transactions of American Society for Metal 50 (1958) 617
- [06] M.K. BENABADJI, Etude de la Stabilité Structurale des Intermétalliques Polaire de type phases de Laves YM₂ (M: Ni, Cu, Zn), (2013).
- [07] J. C. Slater, « Atomic Radii in Crystals », Journal of Chemical Physics, vol. 41, 1964, p. 3199
- [08] C. Allen's, Don T. Cromer, "the crystal structure of CeCu₂", Acta Cryst, (1961).
- [09] F. Laves, H. Witte, Metallwrit, 14 (1935) 645 ;
- [10] C. T. Liu, J. O. Stiegler, Science New serie, Vol 226, No 4675, (1984).
- [11] R. L. Johnston, R. Hoffmann, Z. anorg, Allg. Chem. 616, (1992).
- [12] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, J. Alloy. Comp. 469(2009) 406.
- [13] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, Int. J. Hydrogen Energ. 34 (2009) 1472.

- [14] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P. Rogl et M. Marsman, Phys. Rev. B72 (2005) 054440
- [15] S. Milenkovic et M. Palm, Intermetallics 16 (2008) 1212.
- [16] A. ZEMMOURI, S. TOUATI, A. HAOUAM, « effet de la qualité de l'eau sur les performances de la centrale thermique de Koudiet Ed Draouch, 3ème conférence internationale de mécanique, Annaba 2017.

Chapitre II : Méthode de Calculs

Introduction

I. Rappels théoriques

I.1 Introduction à la mécanique quantique

I.2 Méthode de Hartree- Fock

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1 Principe

I.3.2 Méthode de Kohn-Sham

I.3.3 Approximation de la densité locale

I.3.4 Approximation du gradient généralisé

II. Codes de calculs utilisés

II.1. le code VASP

II.1.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

II.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

II.1.3. Densité d'états

II.1.4. Approximation des pseudopotentiels

Introduction :

Le problème clé pour étudier et analyser des structures de la matière consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour un système [1]. Cette équation, $\Psi(x; R)$ est la fonction d'onde à plusieurs électrons, et les coordonnées nucléaires interviennent en tant que paramètres. Les valeurs propres $E(R)$ dépendent aussi des paramètres R et définissent les surfaces d'énergie potentielle. Pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [2] pour un système atomique ou moléculaire est appelé un calcul de structure électronique. Les méthodes quantiques de calcul peuvent être classifiées comme *ab initio* (premiers principes) ou semi-empiriques (technique de résolution). Les résultats de calculs *ab initio*. Ces méthodes de calcul consomment relativement un temps court et sont appropriées pour l'étude de gros systèmes. Les calculs *ab initio* ont pour objectif la prédiction des propriétés des matériaux déterminer leurs grandeurs physiques et chimiques pour un système quel que soit la structure électronique son énergie d'ionisation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

I. Rappels théoriques

I.1. Introduction à la mécanique quantique :

En 1905, Einstein expose ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique. [3]. Un corps noir est un corps qui absorbe, sans réfléchir ni diffuser, l'énergie électromagnétique qu'il reçoit. Ainsi, une boîte avec une toute petite ouverture est généralement est une bonne ressemblance du corps noir. Il était impossible d'interpréter un important sujet de recherche au 19^{ème} siècle avec les théories existantes à cette époque alors Planck a déterminé la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique :

L'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, un continuum d'états. Et donc Einstein reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant. Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle reliée à la quantité de mouvement [4]. Cette approche est généralisée en 1925 par le physicien théoricien Alexander Schrödinger qui introduit alors son équation éponyme [5] :

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V}(\vec{r}, t) |\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (1)$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien dépendant du temps, $\psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde du système dépendante du temps t et de la position \vec{r} de la particule et $\hat{V}(\vec{r}, t)$ le potentiel auquel elle est soumise. Dans un grand nombre de cas, l'opérateur d'énergie \hat{H} ne dépend pas du temps.

L'équation 1 se réduit donc à :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2)$$

Où E est l'énergie totale du système.

En posant $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \hat{T}$, l'opérateur énergie cinétique, il vient $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ et on obtient ainsi l'équation de Schrödinger sous sa forme réduite :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3)$$

Dans le cas d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux et décrits par la fonction d'onde poly-électronique $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ d'énergie E , l'hamiltonien total du système est défini en unités atomiques par :

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{aligned} \right. \quad (4)$$

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau.

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux,

$\hat{V}_{Ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux / électrons,

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron / électron et

$\hat{V}_{NN} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.

L'équation 4 peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [5] :

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux} \quad (5)$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons ($M_p = 1836m_e$), on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi, pour les deux termes de l'équation 4 ne dépendant que des noyaux, \hat{T}_N peut être négligé et \hat{V}_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux. Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (6)$$

$$\hat{H}_{noyaux} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN} \quad (7)$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.

I.2. Méthode de Hartree- Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-mono-électroniques [6]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [7]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [8] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Les spin-orbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad (9)$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (10)$$

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$\hat{K}_i(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spin-orbitale ϕ_j .

L'équation 1.1.10 suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde,...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1. Principe :

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [9]. En 1928, Dirac [10] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [11] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ donné, il ne peut lui être associé qu'une densité électronique $\rho(\vec{r})$ unique. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11)$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{ee}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange – corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

I.3.2. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [12] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (12)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (13)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation 13, permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamentale de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (14)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (15)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (16)$$

A partir de l'équation 11 on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (17)$$

Où $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'équation 11 :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (18)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

1.3.3. Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (19)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (20)$$

avec $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [13] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [14] et par Perdew et Zunger [15] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$.

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

1.3.4. Approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (21)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (22)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [16] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [17] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [18,19] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

II. Codes de calculs utilisés

II.1. Le code VASP

Le code VASP [20-23] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette

approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résoud par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure 1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (équation 13) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

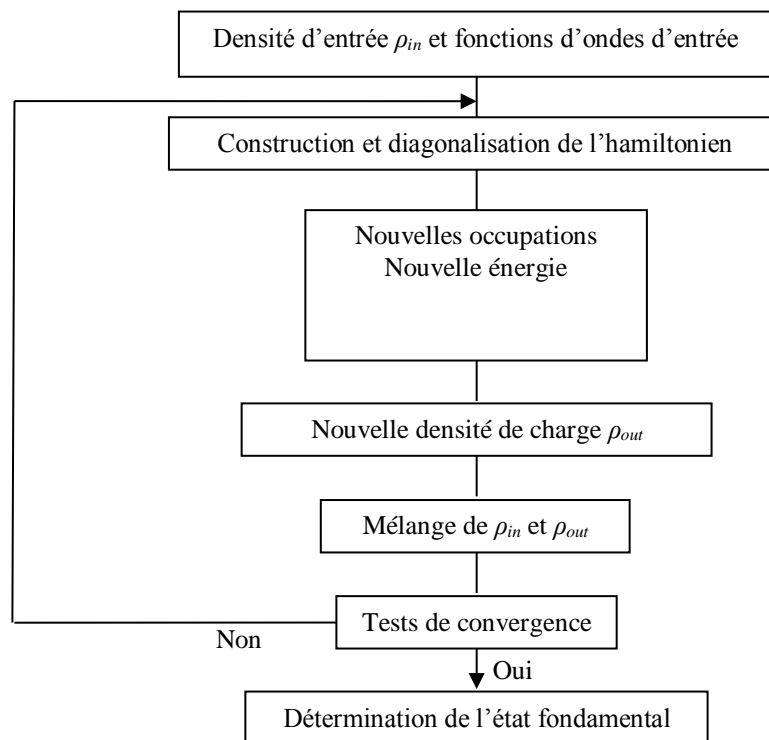


Figure 1: Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc à priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

II.1.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch [24] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (23)$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (24)$$

En remplaçant par cette expression dans l'équation 23 on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (25)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (26)$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

II.1.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [25] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k

nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

II.1.3. Densité d'états

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [26]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudopotentiel.

II.1.4. Approximation des pseudopotentiels

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de coeur, ne participent pas aux liaisons chimiques. Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul.

L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de coeur. La région de coeur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un

rayon de coupure. En dehors de cette région de coeur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 2).

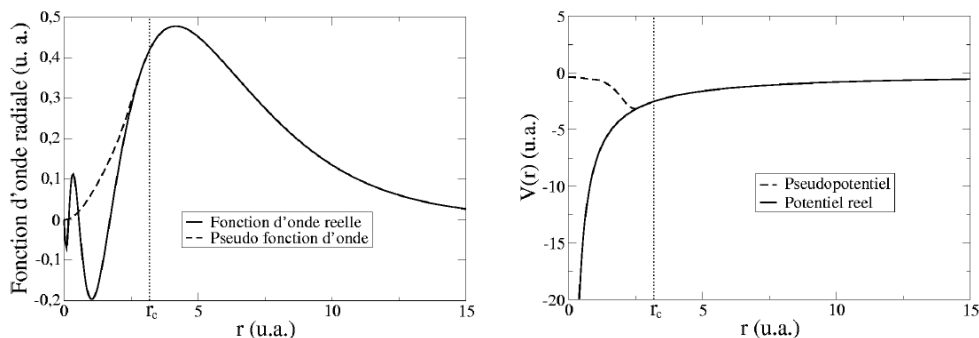


Figure 2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [27], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieur et donc une énergie de coupure (équation 26) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [28] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudopotentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudopotentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [29]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les noeuds dans la région de coeur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de coeur sont décrits par des fonctions d'ondes avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de coeur.

on parlera alors de pseudopotentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudopotentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudopotentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

Tous les pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour plusieurs espèce, les pseudopotentiels qui ont été utilisés tout au long de ce travail sont les Ultra-Soft de Vanderbilt ont été utilisés en GGA (PW91).

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

En ce qui nous concerne, sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'ondes planes. Nous examinerons dans le prochain chapitre les propriétés physiques des composés intermétalliques polaires de types phases de Laves $RECo_2$ ($RE=Eu$ et Gd) en effectuant des tests de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu, i.e. la dimension de la base et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, ainsi de l'énergie de coupure.

Référence :

- [1] M. Planck, Ann. Physik, 4 (1901) 553-563.
- [2] A. Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 132-148.
- [3] L. de Broglie, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1924.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Physik 79 (1926) 361-376.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927) 457-484.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89 ; ibid 24 (1928) 111.
- [7] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [8] J.-L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [9] (a) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73-79.

- [10] (a) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138.
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. (1980) 566-569.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100.
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671-6687.
- [20] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interf. Sci. 184 (1996) 680- 692.
- [21] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
- [22] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251-14269.
- [23] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15-50.
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169-11186.
- [25] F. Bloch, Z. Physik 52 (1928) 555-600.
- [26] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192.
- [27] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233.
- [28] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.
- [29] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. Propriétés et stabilités structurelles

I.1. Enthalpies de formations

I.2. Etude des Transitions de phases

II. Etude des propriétés électroniques

- Structures électroniques des deux composés parents.

III. Les propriétés mécaniques

III.1. La structure cubique C15

III.2. Les structures hexagonales C14 et C36

IV. Conclusion

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode des pseudopotentiels que nous avons choisis et fixés pour nos calculs. Notre objectif est d'examiner la stabilité structurale, les propriétés électroniques et mécaniques des composés intermétalliques de type Laves de formule chimique AB_2 . Il s'agit des deux composés $EuCo_2$ et $GdCo_2$. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code VASP [1-6]. Et tout au long de notre étude nous avons utilisé les Pseudopotentiel Ultrasoft de Vanderbilt [7] pour décrire l'interaction électron-ion. Afin d'effectuer nos calculs nous n'avons besoin de quelques données d'entrée. Nous devons seulement introduire les numéros atomiques des éléments constituant la structure à étudier et leurs arrangements dans l'espace ; positions et vecteurs de translation. L'énergie est minimisée par rapport au volume de la cellule et L'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew et Wang (PW91) est utilisée pour évaluer l'énergie d'échange et de corrélation de toutes les structures étudiées [8]. Les composés dont on s'intéresse sont les $RECo_2$ ($RE : Eu$ et Gd où $RE : Rare Earth$) cristallisent dans les structures, C14, C15 et C36 appelés phases de Laves ainsi qu'une structure orthorhombique de type $CeCu_2$, sachant que la configuration électronique des éléments constitutifs de ces composés est $[Ar]..3d^7 4s^2$ pour le cobalt, $[Xe]..4f^7 6s^2$ pour le Europium , $[Xe]..4f^7 5d^1 6s^2$ pour le Gadolinium sachant que ces derniers représentent deux éléments de la famille des lanthanides RE et le cobalt est un métal de transition M et l'Argon (Ar) et Xénon (Xe) sont des gaz rares.

Les phases de Laves font partie de la classe de Frank-Kasper montrant des structures d'une topologie très condensée. La composition chimique générale est AB_2 avec les plus grands atomes de type A situés dans les centres des polyèdres et de type B plus petits, dans les centres des octaèdres.

L'empilement compacte des atomes de type A et B est obtenu pour un rapport des rayons atomiques $r_A/r_B = (3/2)^{1/2} \approx 1.225$ [9]. Il reste bien connu que les effets de chimie quantique peuvent conduire à une « compression chimique » de l'atome A ce dernier est

habituellement plus électropositif de sorte que les composés ayant un rayon nominal aussi grand que $r_A / r_B \approx 1.4$ peuvent être stable [10] (voir tableau 3-1) :

Tableau 3-1 : Les composés RECo₂ (RE=Gd et Eu) avec leurs rayons atomiques [11] ainsi que les rapports des rayons atomiques r_{RE}/r_{Co} :

Composés	Rayons atomiques des éléments (pm)		Rapports r_{RE}/r_{Co}
EuCo ₂	r_{Eu}	185	1.37
	r_{Co}	135	
GdCo ₂	r_{Gd}	188	1.39
	r_{Co}	135	

Les relaxations et optimisations structurales ont été réalisées à partir des rapports du rayon du tableau 3-1. La variation des énergies de ces phases de Laves AB₂ a été minimisée afin de déterminer les coordonnées atomiques internes.

Les coordonnées atomiques optimales obtenues à partir de la minimisation de l'énergie sont : *Eu (Gd) 4f* (0.33, 0.67, 0.062), *Co 2a* (0, 0, 0) et *6h* (0.83, 0.66, 0.25) pour la structure C14, *Eu (Gd) 8a* (0.125, 0.125, 0.125) et *Co 16d* (0.50, 0.50, 0.50) pour la structure C15, *Eu (Gd) 4e* (0, 0, 0.093) et *4f* (0.33, 0.67, 0.16), *Co 2a* (0, 0, 0) *8g* (0.50, 0.50, 0.50) et *6h* (0.16, 0.33, 0.25) pour la structure C36[12]. Cependant, ces composés subissent souvent des transitions de phase, en particulier depuis et vers la structure orthorhombique de type CeCu₂ et les coordonnées atomiques optimales de cette structure sont *Eu(Gd) 4e* (0, 0.25, 0.5377) et *Co 8h* (0, 0.0510, 0.1648) [13].

Les structures C14, C15 et C36 de type phases de Laves, et la structure orthorhombique de type CeCu₂, sont présentées sur la Figure 3-1.

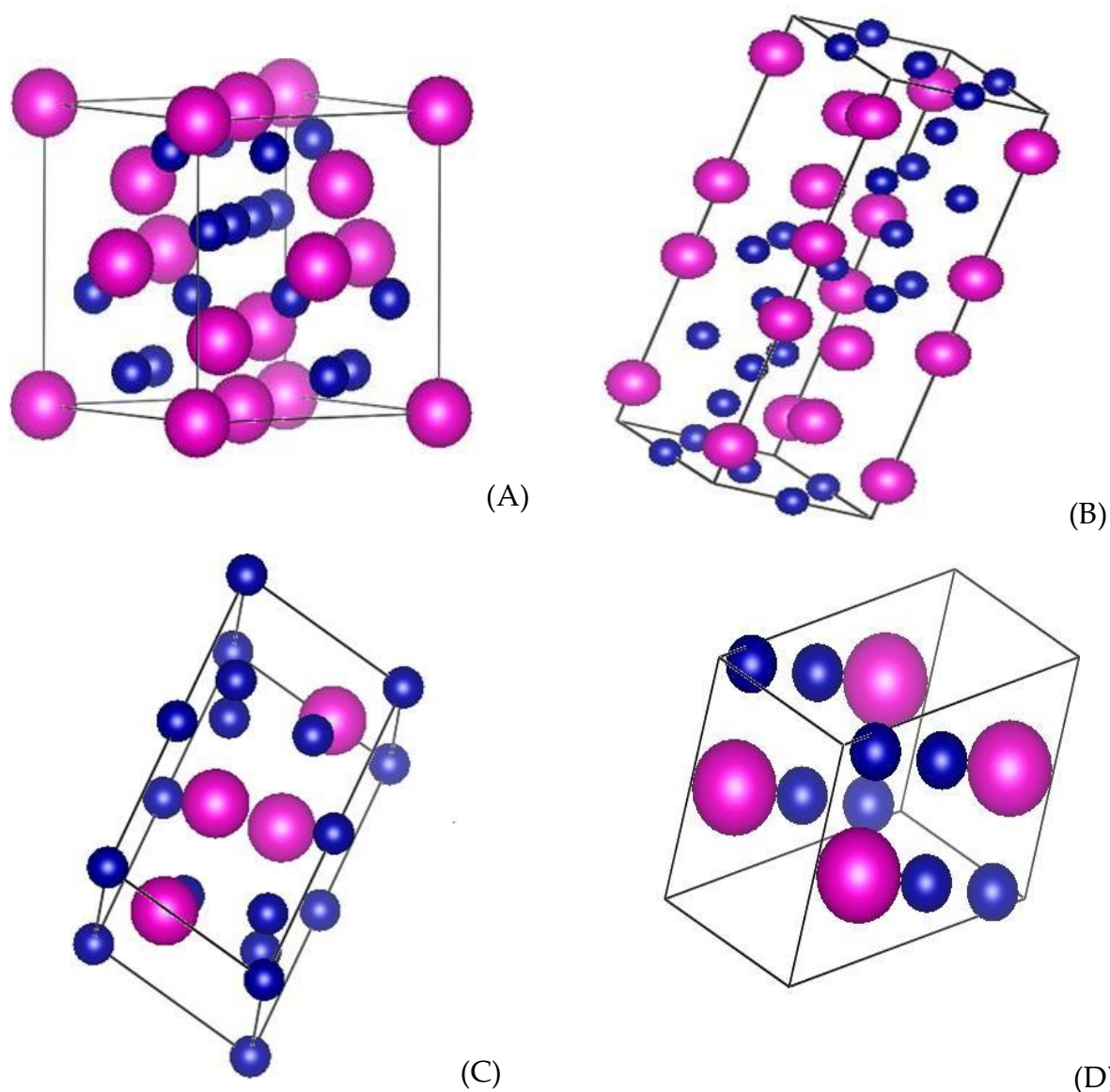


Figure 3-1: les structure cristallines C15 (A), C36 (B) and C14 (C) AB₂ de type phases de Laves et la structure orthorhombique CeCu₂ (D).

I. Propriétés et stabilités structurales :

Nous avons commencé dans notre étude par optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB). La convergence a été obtenue pour les structures de types phases de Laves (C14, C15 et C36) à partir d'une mèche de 8×8×8 pour la structure cubique C15, 8×8×8 pour les deux structures hexagonales C14 et C36 et une grille de 11×11×11 pour la structure orthorhombique de type CeCu₂ (Voir figure 3.2).

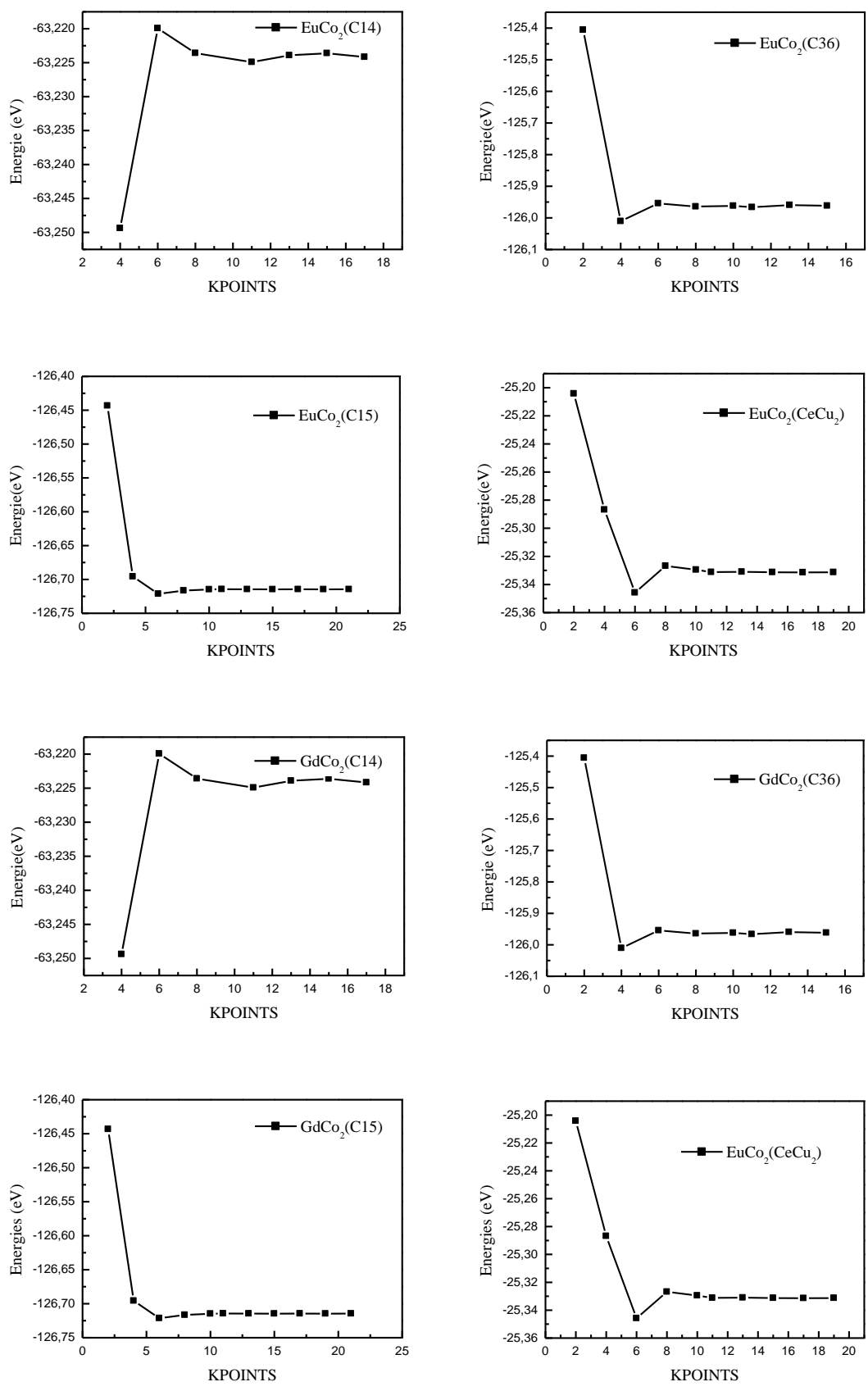


Figure 3.2. : Test de convergence du nombre de points spéciaux pour la discrétisation de la première zone de Brillouin du composé EuCo₂ et du GdCo₂

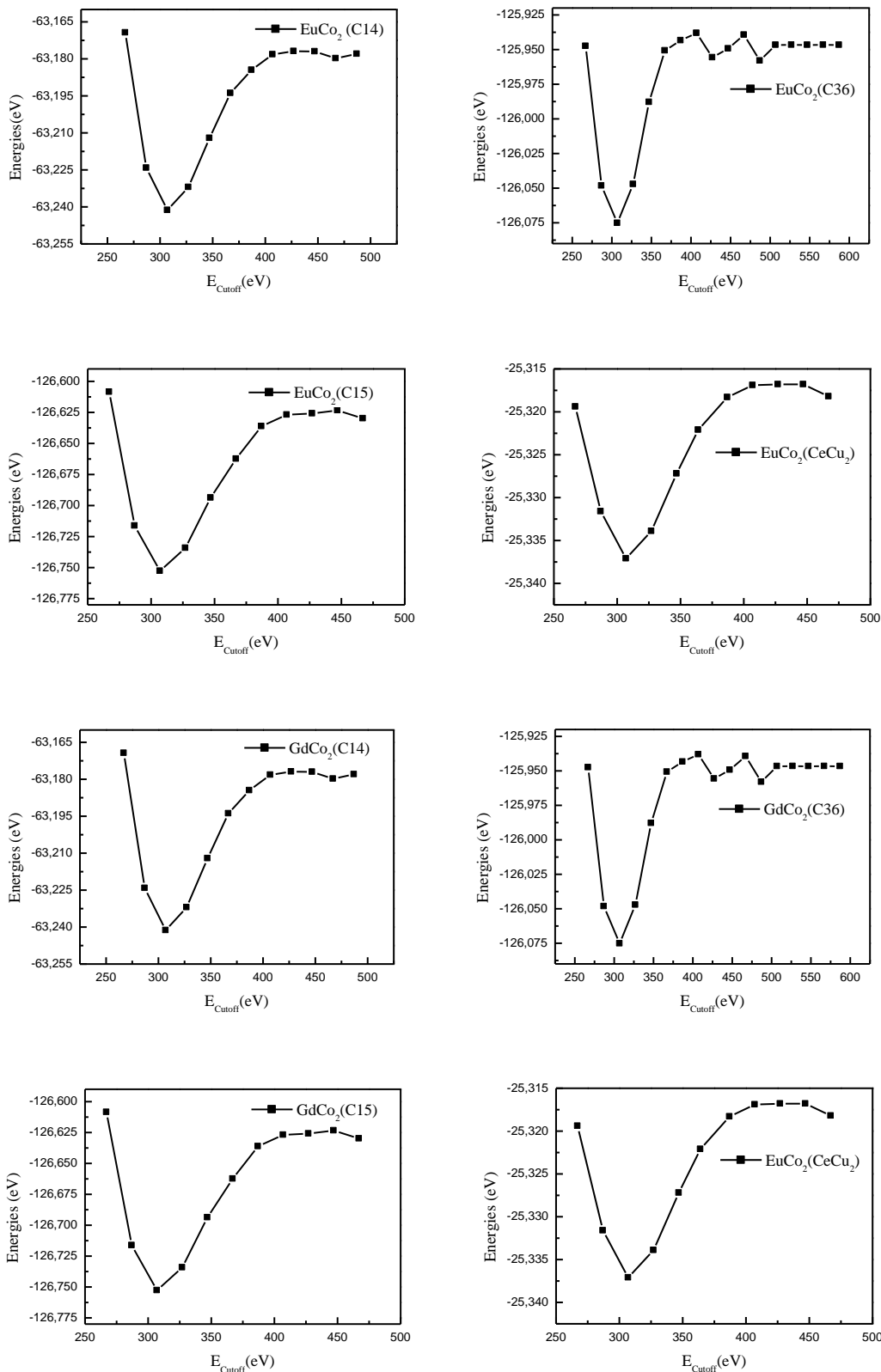


Figure 3.3. Tests de convergence de l'énergie de coupure limitant le nombre de fonction d'ondes planes utilisés des deux composés EuCo_2 et GdCo_2

L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant le présent système pour les deux composés étudiés a été obtenue après optimisation et est égale à 407 eV pour les phases C15, C14 et CeCu₂ et à 587 eV pour la phase C36. Le choix de ces paramètres permet de gagner en termes de temps de calcul et capacité de la mémoire (*Voir figure 3.3*).

L'optimisation structurale du RECo₂ ou (RE= Eu, Gd) s'effectue en calculant l'énergie totale E en fonction du volume V. Pour déterminer les paramètres de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compression, on a ajusté la courbe énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [14], donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (I.1)$$

Où B₀ et B₀' sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V₀ représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

Dans le tableau 3-2, nous avons présenté les paramètres de mailles (a, b et c) ainsi que les modules de compression B₀ des différents éléments qui constituent les composés étudiés (Eu, Gd et Co).

Tableau 3-2 : Les paramètres de structures (a, b, c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa, groupe spatial des éléments ainsi leur valence [15].

Paramètres / éléments	Eu	Gd	Co
Valence	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Groupe spatial	Im3m	P6 ₃ /mmc	Fm3m
Paramètres de maille (Å)			
a	4.44	3.10	3.46
b	-	-	-
c	-	5.76	-
Module de Compression B₀ (GPa)	13.30	51.2	243.2

Après avoir évalué les paramètres de structures des différents éléments constituant les composés étudiés dans l'optique de les utiliser pour la détermination de l'enthalpie de formation, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des propriétés structurales des deux composés.

Nous avons commencé par étudier la variation des énergies en fonction des volumes pour l'ensemble des deux composés dans les différentes phases à savoir les trois phases de Laves (*Voir figure 3.4*) et la phases orthorhombique CeCu₂.

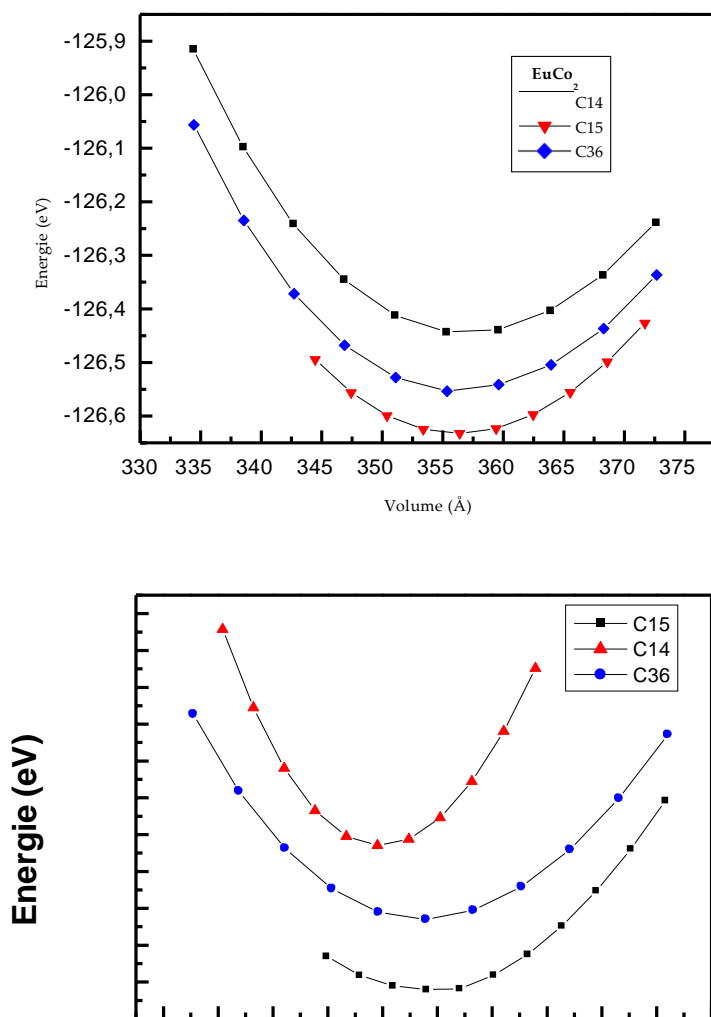


Figure 3.4: Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés EuCo₂ et GdCo₂ dans les structures C14, C15, C36.

La **figure3.4** présente la variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux composés cristallisant dans les trois phases citées précédemment. Nous avons obtenus des résultats montrant que la structure la plus stable est la structure cubique C15 pour le EuCo_2 et GdCo_2 .

A partir de la **figure3.4**, nous constatons que les structures hexagonales et cubique des phases de Laves ont à peu près le même volume d'équilibre pour un système donné. Pour le EuCo_2 , La structure orthorhombique CeCu_2 avec un empilement plus ouvert à un volume d'équilibre inférieure à celui des structures avec un empilement moins compacte. Les valeurs tirées des différentes courbes ont été reproduite dans le tableau 3.3. Il est à signaler que l'étude a été faite sous relaxation structurale.

Tableau 3-3 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.

Structure	Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
CeCu₂ <i>g.s : Imma</i>	EuCo₂	4.17	4.89	7.33	63.84	4.78
	GdCo₂	4.19	4.89	7.34	62.20	4.35
C14 <i>g.s : P6₃ / mmc</i>	EuCo₂	6.53		8.36	105.004	4.45
	GdCo₂	5.04		8.17	259.77	5.48
C36 <i>g.s : P6₃/ mmc</i>	EuCo₂	4.61		16.74	102.01	5.82
	GdCo₂	3.27		16.98	261.44	4.84
C15 <i>g.s : Fd3m</i>	EuCo₂	7.08 7.223 ^{GGA-a} , 7.35 ^{exp-a}			106.56	4.59
	GdCo₂	7.13 7.237 ^{GGA-a} , 7.295 ^{exp-a}			139.27	5.81

a- Ref. [16]

Nous remarquons que les résultats obtenus pour les composés sont en très bon accord avec ceux trouvés dans la littérature pour la structure C15 et l'erreur est à environ 0.2 Å.

I.1. Enthalpies de formations :

Afin de pouvoir étudier la stabilité énergétique de ces composés nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formation des deux composés cristallisant dans les quatre structures :

$$\Delta E_f = E_{tot}^{AB_2} - (E_{solid}^A + 2E_{solid}^B) \quad (I.2)$$

E_{solid}^A et E_{solid}^B représentent les énergies par atome des éléments A et B dans leurs états solides et $E_{tot}^{AB_2}$ représente l'énergie totale du composé pour une seule molécule.

A température 0 K et une pression égale à $P=0$ Pa [16], $\Delta E_f(AB_2) = \Delta H_f(AB_2)$

Les résultats obtenus rapportés sur le tableau 3.4, représentent les enthalpies de formation des deux composés cristallisant dans les différentes structures citées précédemment.

Tableau 3.4: Enthalpies de formation ΔH_f pour les composés EuCo_2 et GdCo_2 dans les structures C14, C15, C36 and CeCu_2 .

Enthalpies de formation ΔH (eV)		
Structures	EuCo_2	GdCo_2
CeCu_2	2.560	2.710
C14	-0.307	-0.781
C36	-0.321	-0.806
C15	-0.330	-0.832

Afin d’apprécier les résultats obtenus, on s’est proposé de les projetés sous forme d’histogrammes, et à partir de la *figure 3.5*, on en a conclu que les trois phases de Laves présentent des enthalpies de formation négatives, vérifiant ainsi leurs stabilité énergétique alors que la phase orthorhombique est instable énergétiquement pour les deux composés vu qu’elle présente des enthalpies de formation positives.

On constate aussi que la phase de Laves cubique-C15 est la plus stable énergétiquement avec des enthalpies de formation de « -0.33 eV »- EuCo_2 et de « -0.832 eV »- GdCo_2 .

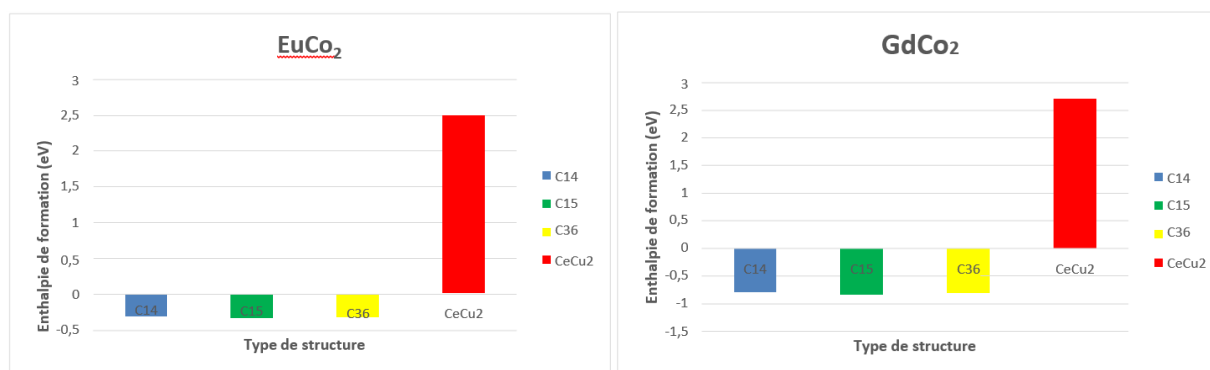


Figure 3.5 : Les enthalpies de formation des deux composés EuCo_2 et GdCo_2 cristallisant dans les phases de Laves, et la structure orthorhombique de type CeCu_2 .

I.2. Etude des Transitions de phases :

La théorie prédit une haute pression de transition structurale à partir de l’intersection des courbes d’énergies en fonction du volume pour le EuCo₂ et GdCo₂ des structures à empilement compacte de types phases de Laves. Etant donné que les calculs sont effectués sans effets de la température, et simulant ainsi l’état à T=0 K, nous utilisons la relation qui définit l’enthalpie libre :

$$G=E+pV \quad (1.4)$$

. La différence d’énergie libre de Gibbs- ΔG entre deux phases 1 et 2 à une pression p est donnée par la différence entre les intersections des tangentes parallèles à l'axe des coordonnées :

$$p = -(\partial E_1/\partial V)_{V=V_1} = -(\partial E_2/\partial V)_{V=V_2} \quad (1.5)$$

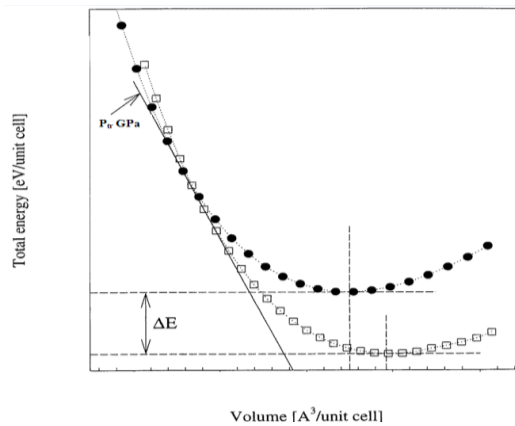


Figure 3.6 : Détermination des pressions de transitions de phases

Une transition de phase aura lieu à une pression à laquelle les tangentes coïncident ($\Delta G=0$) [17]. Avec cette méthode commune de tangentes, les pressions de transition de la structure de type C15 est estimées à 130 GPa (C15 vers C36) et de 39.40 GPa (C15 vers C14) pour le EuCo₂ et de 218,22 GPa (C15 vers C36) et 15.56 GPa (C15 vers C14) GdCo₂, respectivement (voir **tableau 3-5**).

Tableau 3-5 : Les Pressions de transition de phases sur les structures (C14, C15, C36)

Composés	Pression de transition de phase P_{tr} (GPa)	
	EuCo ₂	GdCo ₂
	C15	
C36	130	218.22
C14	39.40	15.56

Les résultats affichés dans le tableau 3.5 montrent clairement que pour passer de la structure cubique C15 à celle hexagonale C36, il faut appliquer une pression très importante et ce pour les deux composés, tandis que le passage de la structure C15 à la structure C14 nécessite une pression moins importante et qui pourra représenter un facteur de risque vis-à-vis l'application à laquelle sont destinés ces composés intermétalliques.

II. Etude des propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer le caractère prédominant et la nature des liaisons dans les deux composés RECo₂ (RE=Eu et Gd).

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles des composés EuCo₂ et GdCo₂ sont présentées dans les figures 3.7 et 3.8. Pour les deux composés le niveau de Fermi séparant la bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) est pris comme origine des énergies.

A partir de la figure 3.7, nous constatons que les densités d'états électroniques du Co jouent un rôle dominant et très important dans la densité totale du EuCo₂. Dans ce composé, pouvant cristalliser dans les quatre structures C14, C15, C36 et CeCu₂, les électrons du Cobalt prennent place de -5 à 2 eV. Les DOS de l'atome cobalt contribuent clairement au niveau de Fermi et responsable majoritairement du caractère métallique de l'EuCo₂ et qui est le cas aussi pour le composé GdCo₂ (*Voir figure 3.8*) [18-19].

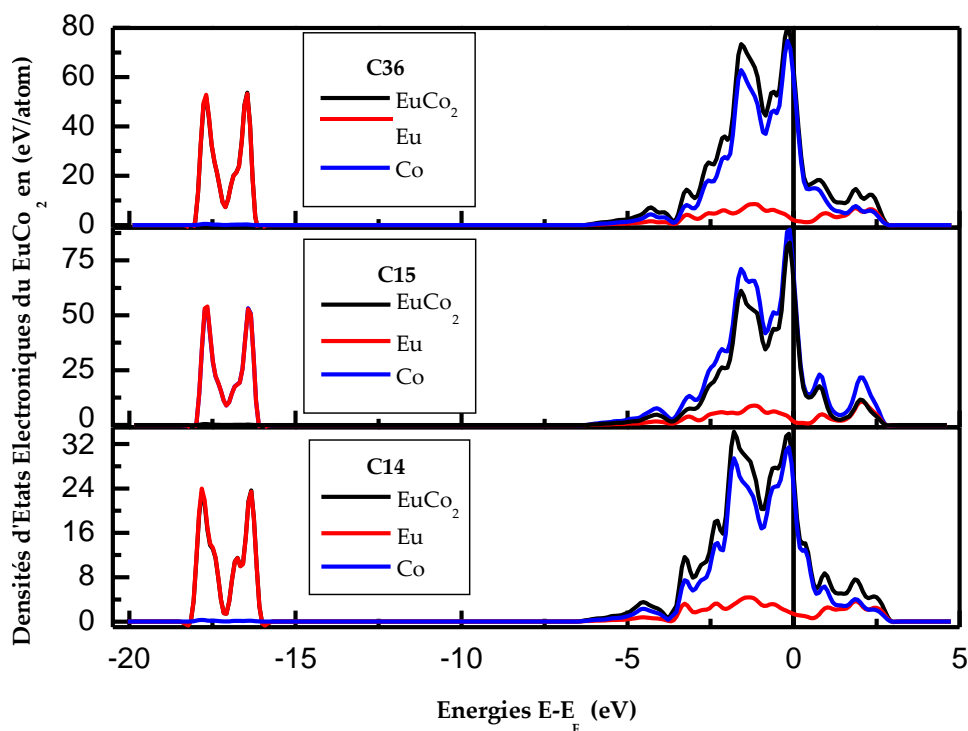


Figure 3.7: La densité d'états électroniques totale calculée pour EuCo_2 cristallisant dans les phases C14, C15 et C36, accompagné par les DOS des constituants Eu et Co.

Les densités d'états totales et partielles de GdCo_2 cristallisant dans les 3 structures sont présentées dans la **figure 3.8**. Nous remarquons en premier lieu que les DOS du Gd jouent un rôle très important dans la densité total et partiel du composé. La densité d'états électroniques du Gd est localisée principalement entre -5 à 2 eV environs, mais leur contributions reste du moins négligeable devant les DOS-Co.

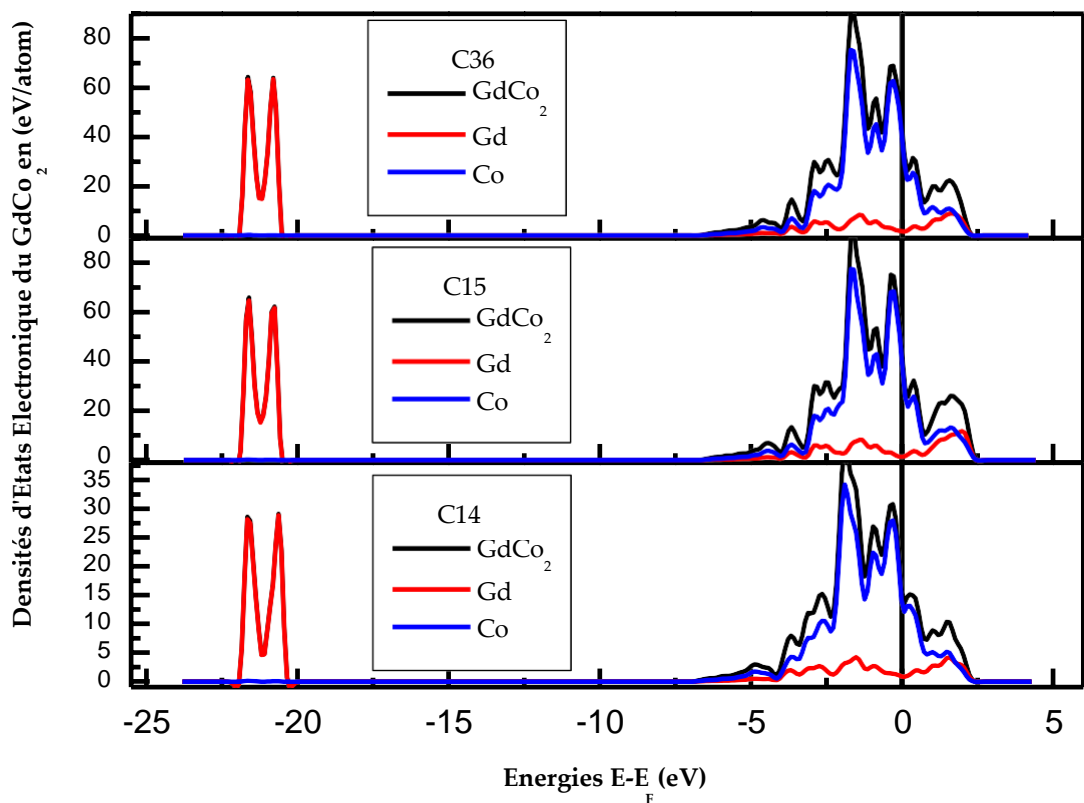


Figure 3-8: La densité d'états électroniques totale calculée pour le GdCo₂ cristallisant dans les phases C14, C15, C36, accompagné par les DOS des constituants Gd et Co.

Il est clair à partir de ces figures que les deux matériaux étudiés RECo₂ (RE=Eu et Gd) ont un caractère métallique très prononcé au niveau de Fermi qui est dû aux atomes du cobalt.

Au niveau de -4 et -2 eV, on remarque qu'il y a des hybridations entre les états électroniques des éléments de terres rares et celle du Co, donnant naissance à un caractère covalent ionique et par conséquent une rigidité intrinsèque des deux composés.

Rappelons que la phase orthorhombique de type $CeCu_2$ est énergétiquement instable et inexistante et pour cela nous nous sommes contentés de tracer l'allure des densités d'états électroniques des trois phases de Laves.

III. Les propriétés élastiques :

Pour s'assurer de la stabilité mécanique des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des propriétés élastiques des phases de Laves qui présentent selon la littérature de bonnes propriétés mécaniques, pour des éventuelles utilisations en couches minces (revêtements) ou de précipités dans les turbines en métaux pour différentes industries.

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [20-21]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et cinq constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44}) pour les deux structures hexagonales (C_{14} et C_{36})[22].

Le module d'élasticité peut être calculé par un grand nombre de méthodes *ab initio* qui existent dans la littérature [23]. Dans notre étude nous avons utilisé une approche basée sur les travaux de Mehl [24-26].

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant les vecteurs du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R=(a,b,c)$ en une autre déformée $R'=(a',b',c')$ et cela en utilisant une matrice de contrainte δ telle que :

$$R'=R(1+\delta) \quad (\text{III.1})$$

Où 1 représente la matrice unité.

La matrice de contrainte δ est définie comme suit :

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix}$$

L'énergie de déformation est donnée dans la notation de Voigt par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \times \sum_{k=2}^n \sum_{i_1 \dots i_k} \frac{1}{k!} C_{i_1 \dots i_k} \delta_{i_1 \dots i_k} \quad (III.2)$$

$E(V_0, 0)$ représente l'énergie du cristal non déformé. V_0 et V sont respectivement, les volumes du cristal avant et après application de la contrainte. $C_{i_1 \dots i_k}$ étant à la $k^{\text{ème}}$ constante élastique du cristal. Et les composantes de déformations sont définies par :

$$\begin{cases} \delta_k = \delta_{ij} \text{ pour } k = 1,2,3 \\ \delta_k = 2\delta_{ij} \text{ pour } k = 4,5,6 \end{cases}$$

L'énergie $E(V, \delta)$ est évaluée en utilisant des calculs du premier principe. Un développement limité de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques. Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour huit déformations différentes ($x = \pm 0.01 * n ; n=1,4$). La relaxation des positions internes a été également effectuée pour l'ensemble des calculs. Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la déformation x_i en utilisant le polynôme :

$$E(x) = a + b(x-x_0)^2 + c(x-x_0)^3 + d(x-x_0)^4 \quad (III.3)$$

Cette procédure a été utilisée pour déterminer les constantes élastiques de la phase cubique C15, les cinq constantes des phases hexagonales (C14, C36). Les contraintes de déformation appliquées sont regroupées dans les **tableaux 3.6 et 3.7** pour les systèmes cubique et hexagonales.

Tableau 3-6 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique.

Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale, $C_{11}-C_{12}$, et en utilisant la formule $B=(1/3)(C_{11}+2C_{12})$, il est possible d'extraire C_{11} et C_{12} .

Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{1-x^2}$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
2	$\delta_{12} = \delta_{21} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{4-x^2}$	$\frac{1}{2}C_{44}x^2$

Tableau 3-7 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure hexagonale. Les δ_{ij} non mentionnées sont nul.

Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = \delta_{22} = x$	$(C_{11} + C_{12})x^2$
2	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
3	$\delta_{33} = x$	$\frac{1}{2}C_{33}x^2$
4	$\delta_{23} = \delta_{32} = x$	$2C_{44}x^2$
5	$\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{33} = x$	$\frac{1}{2}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})x^2$

Les constantes élastiques calculées pour les deux composés EuCo_2 GdCo_2 cristallisant dans les trois phases de Laves (C_{14} , C_{15} et C_{36}) sont regroupés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Constantes élastiques C_{ij} en (GPa) des deux composés étudiés RECo_2 ($\text{RE}=\text{Eu}$, Gd).

Structure	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
EuCo₂									
C15	143.16	-	-	40.71	-	-	91.97	-	-
C14	153.35	151.85	166.02	27.18	28.44	31.77	87.27	75.24	75.57
C36	162.04	158.11	168.09	26.54	27.77	32.09	88.12	78.13	75.60
GdCo₂									
C15	155.16	-	-	41.80	-	-	96.21	-	-
C14	194.48	197.51	202.00	39.79	38.87	48.89	99.38	97.41	94.90
C36	172.04	178.30	198.20	40.26	39.22	50.10	101.2	98.34	95.78

A partir du tableau 3.8, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [27] ci-dessous indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

- **Structure Cubique :**

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11}$$

- **Structure Hexagonale :**

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{12} + C_{33}) > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$$

III.1. La structure cubique C15 :

Le module de compression et de cisaillement décrit souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [28] et de Reuss (r) [29]. Pour le cas de la structure cubique, le module de compression B et le module de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (III.4)$$

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

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (III.6)$$

Et la résultante du module de cisaillement G est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.7)$$

Le module de Young E se présente comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (III.8)$$

Le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A peuvent être calculés en fonction des constantes élastiques à partir des expressions suivantes :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III.9)$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (III.10)$$

III.2. Les structures hexagonales C14 et C36 :

Le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous:

$$B = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right] \quad (III. 11)$$

$$G = \left\{ C_{44} \left[\frac{C_{44}(C_{11} - C_{12})}{2} \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (III. 12)$$

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2](C_{11} - C_{12})}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} \quad (III. 13)$$

$$\nu = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} \quad (III. 14)$$

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad (III. 15)$$

Tableau 3-11 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G des composés EuCo₂, GdCo₂ dans les phases de Laves (C15 C14 et C36).

Composés	B	G	E	A	V	B/G
EuCo₂						
C15	109.03	34.66	94.03	0.26	0.35	3.14
C14	105.26	33.02	89.69	0.15	0.35	3.18
C36	82.13	23.64	64.71	0.07	0.36	3.47
GdCo₂						
C15	115.86	36.87	100.01	0.14	0.35	3.14
C14	130.82	45.66	122.72	0.07	0.34	2.86
C36	123.63	41.32	103.56	0.05	0.33	2.99

A partir du module de compression et de cisaillement nous pouvons dire que les phases de laves présentent une bonne dureté cette information est croisée avec l'empilement compacte des atomes dans les structures

Nous remarquons aussi que les rapports B/G des deux composés cristallisant dans les différentes phases de Laves est supérieure à 1.75 (la limite de rigidité), indiquant que le EuCo_2 et le GdCo_2 présente une bonne ductilité et ceci en bon accord avec le fort caractère métallique qui a été signalé dans les figures 3-7 et 3-8 au niveau de Fermi.

Nous constatons aussi que les composés possèdent un module de Young E élevé, donc une bonne rigidité intrinsèque due au caractère covalent-polaire des liaisons chimiques entre les atomes de type différent et ce selon le calcul de la différence d'électronégativité entre les atomes de type différents qui est de 0.66 eV (Eu-Co) et (Gd-Co) selon l'échelle de Pauling [30-32]. Ceci est confirmé par la valeur du coefficient de Poisson comprise entre 0.3 et 0.5.

Contrairement aux intermétalliques classiques cristallisant pour la plupart dans un réseau B2 c'est-à-dire cubique centré ce qui les rendent fragiles et réduit largement leur ductilité

(absence de plans de glissement principaux), les intermétalliques polaires de type phases de Laves tout en étant plus dures possèdent une ductilité appréciable, couplée à une rigidité intrinsèque. Tout cela fait de ces matériaux d'excellents candidats pour d'éventuelles utilisations dans le domaine de l'aéronautique (revêtement des turbines à gaz et plusieurs d'autre utilisation dans différente industrie.

Référence:

- [1]- G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [2]- G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [3]- G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [4]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [5]- W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [6]- D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [7]- J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.A. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [8]- Y. Kitano, M. Takata, Y. Komura, J. Microsc. 142 (1986) 181.
- [9]- J. Hafner, in: F.R. de Boer, D.G. Pettifor (Eds.), The Structures of Binary Compounds, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 147.
- [10]- EniG. Tableau périodique des éléments. KTF-Split, 22 Jan. 2021. Web. 28 June 2021
- [11]- W. Yu, N. Wang, X. Xiao, Solid State Sci. 11 (2009) 1400.
- [12]- Allen C. Larson, Don T. Cromer, Acta Cryst. 14 (1961) 73.
- [13]- J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.A. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [14]- F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [15] EniG. Tableau périodique des éléments. KTF-Split, 22 Jan. 2021. Web. 28 June 2021
- [16] Bouharkat, M., Bentouaf, A., et Mebsout, R. computational condensed matter,24(2020)48
- [17]- C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, Comput. Mater. Sci. 51 (2012) 146.
- [18]- S. Kal, E. Stoyanov, J.-P. Belieres, T. Groy, R. Norrestam, U. Haussermann, J. Solid State Chem. 181 (2008) 3016.
- [19]- C.L. Fu, X. Wang, Y.Y. Ye, K.M. Ho, Intermetallics 7 (1999) 179. 309
- [20]- J. Nyle'n, F.J. Garcí'a, B.D. Mosel, R. Pottgen, U. Haussermann, Solid State Sci. 6 310 (2004) 147.
- [21]- J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).

- [22]- S. Bhagavantam, *Crystal symmetry and physical properties* (Academic Press), London, New York (1996). Chapitre III : Résultats et Discussions 54
- [23]- M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford : Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [24]- Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174103.
- [25]- Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 104104.
- [26]- M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [27]- M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [28]- F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094113.
- [29]- L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17431.
- [30]- M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 41 (1985) 494.
- [31]- M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45 (1989) 20.
- [32]- M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [33]- W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Teubner (1928).
- [34]- Y. Cao, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Z. Nong, *Physica B* 412 (2013) 45–49.
- [35] Georges Guinier, *Éléments de physique moderne théorique*, Bordas 1950, p. 167
- [36] G.L. Miessler et D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall Int. Inc. Ed., 1991, p. 74.
- [37] Taylor & Francis, Boca Raton, *Electronegativity dans CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91e éd. (Internet Version 2011), W. M. Haynes, éd. CRC Press.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce mémoire était d'étudier par le biais de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité les composés intermétalliques polaires de type phases de Laves, en tenant compte de trois aspects majeurs : i) la stabilité de ces matériaux à l'état fondamentale, ii) les structures électroniques de ces phases, et iii) leurs propriétés mécaniques.

Nous avons étudié en premier lieu la stabilité structurale de ces composés RECo₂ (RE : Eu et Gd) dans quatre phases distinctes, les trois phases de Laves (la structure cubique C15 de type MgCu₂, la structure hexagonale C14 de type MgZn₂ et la structure hexagonale de type MgNi₂) ainsi que la structure orthorhombique de type CeCu₂. L'étude a montré que les deux composés GdCo₂ et EuCo₂ cristallisent dans la phase cubique C15 avec une énergie minimale à l'équilibre, sachant que les phases C14 et C36 restent énergétiquement favorables et la phase CeCu₂ est énergétiquement instable pour l'ensemble des deux composés.

L'examen de l'évolution des structures électroniques, nous a permis de constater que les atomes de Cobalt sont les premiers responsables de la métallicité de ces composés. L'origine de la dureté peut être principalement attribuée à la liaison entre atomes du même type des métaux de transitions (Co-Co). La différence d'électronégativité qui existe entre les atomes de types différents Eu-Co et Gd-Co est responsable de la polarité de la liaison donnant lieu à la rigidité intrinsèque. Ce fait a été confirmé après l'analyse des propriétés mécaniques. Cette analyse a montré que les phases de Laves ont une bonne ductilité, une haute dureté et une rigidité très intéressante, ce qui rend ces matériaux des candidats idéals pour les revêtements thermiques dans les domaines faisant intervenir des sollicitations extrêmes.

Résumé :

Les intermétalliques polaires de type phases de Laves jouent ces dernières années un rôle très important dans le domaine de métallurgie, faisant ainsi l'objet d'un très grand nombre de travaux relatifs entre autre à leur cristalochimie et la stabilité de leurs structures. Dans ce mémoire on a utilisé une étude par simulation *ab initio* et en se basant sur la DFT, pour examiner la stabilité structurale, les structures électroniques qui nous permettrons de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes et de pouvoir apprécier les propriétés mécaniques de ces composés RECo₂ (RE :Eu et Gd).

Mots clés : intermétalliques, phases de Laves, terres rares, propriétés mécaniques, stabilité structurale.

Abstract:

Polar intermetallic type Laves phases play in recent years a very important role in the field of metallurgy, and subject to a large number of works related among other things to their crystal chemistry and stability of their structures. In this thesis we used a simulation study and *ab initio* based on the DFT, to examine the structural stability, electronic structures that allow us to determine the nature of chemical bonds present and to appreciate the mechanical properties of these compounds RECo₂ (RE :Eu and Gd).

Key words: Intermetallics, Laves phases, Rare Earth, Mechanical properties, Structural stability.

ملخص:

لعبت السبائك القطبية من نوع Laves في السنوات الأخيرة دوراً هاماً في مجال علم المعادن، و تخضع لعدد كبير من الأعمال ذات الصلة بالكيمياء الخاصة بهذه المواد و باستقرار هياكلها، و في هذه المذكرة و باستعمال دراسة المحاكاة و استناداً على طريقة *ab initio* و على أساس DFT قمنا بدراسة الاستقرار الهيكلي و الهياكل الإلكترونية التي سمحت لنا

بتحديد طبيعة الروابط الكيميائية و تقييم الخواص الميكانيكية لهذه المركبات RECo₂ (RE :Eu et Gd).

الكلمات المفتاحية: السبائك، هياكل Laves ، المكونات النادرة، الخواص الميكانيكية، الاستقرار الهيكلي.