

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**Division Etude et Prédiction des Matériaux
Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables**

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs

Présenté par

Mr. Abdessamad SEKKAL

**ETUDE AB INITIO DES PROPRIETES PHYSIQUES ET LES EFFETS
DE DEFAT DANS LES COMPOSES INTERMETALLIQUES A BASE
DE TERRE RARE**

Soutenue publiquement le 26 / 06 /2014, devant le Jury composé de :

Président	Pr. Ghouti Merad	(Univ. Tlemcen)
Directeur de Thèse	Pr. Abdelnour Benzair	(Univ. Sidi Bel abbés)
Examineurs :	Pr. Ahmed Houari	(Univ. Tlemcen)
	Pr. Boumediene Lasri	(Univ. Saida)
	Pr. Claude Esling	(Univ. Lorraine-Metz)
	Dr. Smain Bekhechi	(Univ. Tlemcen)

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire d'Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM) de l'Unité recherche de matériaux et des énergies renouvelables (URMER) à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Monsieur G. Merad, Professeur à l'université de Tlemcen. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon encadreur M^r Abdelnour Benzair, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés, pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement. Je le remercie également pour leurs conseils et suggestions.

Je veux adresser tous mes remerciements à M^r Merad Ghouti, Professeur à l'université de Tlemcen, qui ma fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime également ma gratitude à Mr Ahmed Houari, Professeur à l'université de Tlemcen, Mr Bekhechi Ismain, Maitre de conférences classe A à l'université de Tlemcen, Mr Claude Esling Professeur Emerite à l'université de Lorraine, et Mr Lasri Boumediene Professeur à l'université de Saida qui ont accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je remercie vivement Pr. Claude Esling pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux-LEM3 et pour son aide précieuse. Je tiens aussi à remercier Dr. J.M. Raulot pour ses conseils ainsi que pour l'espace disque qu'ils ont mis à ma disposition au cours de mon stage au laboratoire LEM3 et pour la formation au calcul en parallèle à laquelle ils m'ont permis de participer, et les discussions que nous avons pu échanger concernant le code de calcul VASP.

Je remercie tous particulièrement les enseignants qui ont attribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail.

Mes Vifs remerciements vont aussi adresser à tous les membres de la Division Etude et prédiction de Matériaux qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Une immense merci à Mes chers parents, dont l'aide, le soutien, les encouragements permanents m'ont permis de poursuivre mes études dans les meilleures conditions. Je le remercie infiniment pour tout

Enfin, je tiens à remercier vivement tous mes amis (es) et mes collègues.

Résumé

Les composés intermétalliques à base de terres rares qui se cristallisent dans la structure CsCl de type B2 ont attiré beaucoup l'attention de la communauté scientifique au cours de cette dernière décennie, dans le champ théorique et expérimental, sont considérés comme des candidats potentiels pour des applications structurales au vu de leurs excellentes propriétés physiques et mécaniques telle que la résistance élevée à haute température, une faible densité, la température de point de fusion élevée et une bonne résistance à la corrosion, Un autre aspect positif de ces composés est qu'ils sont ductiles à la température ambiante. A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour examiner les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu. Le calcul des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée sont en bon accord avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles dans la littérature.

Nous avons calculé les constantes élastiques de nos matériaux. Nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale ou théorique pour les composés LaZn, LaCd, ErCu, ErAu et HoCu pour faire la comparaison. On considère que nos valeurs serviront comme une base de données pour la prédiction dans l'étude dynamique de ces matériaux. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young, la pression de Cauchy, le facteur B/G, le coefficient de Poisson ainsi que la température de Debye. La ductilité ou fragilité de ces composés sont prédites. L'analyse de la densité d'états (DOS) donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. Les propriétés thermodynamiques sont prédites aussi par le modèle quasi-harmonique de Debye dans la gamme de température de 0 à 700 K. En outre, nous avons étudié l'influence de défaut ponctuel sur la structure électronique du composé YCu. Le but est d'avoir une bonne compréhension du rôle de défaut à travers leur effet sur les propriétés structurales et mécaniques. A cet effet, nous avons utilisé la méthode du pseudo-potentiel implanté dans le code VASP. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur les propriétés physicochimiques de ces matériaux. Ce travail sera certainement une contribution importante à la littérature.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET PRESENTATIONS DE MATERIAUX ETUDIÉS	5
1. INTRODUCTION:.....	6
1-2 Domaine d'applications :	7
1-3 Les alliages à base de composé intermétalliques :	8
I-4 Les différentes phases de composés intermétalliques :	9
I-4-1 Les Phase de Hume-Rothery	9
I-4-2 Composés topologiquement compacts	10
I-5 Défaut structuraux	11
1-6 Défaut ponctuels :	12
1-6-1 Les Lacunes	13
1-6-2 Les Interstitiels :	13
1-6-3 Défauts d'anti-site (anti-structure).....	14
1-6-4 Atomes en Substitution.....	14
2- MATERIAUX ETUDIÉS	14
2-1 Les composés intermétalliques R-M de structure cristalline ordonnée B2.....	18
2.2 Comportement mécaniques des intermétalliques R-M binaires :	18
2-3 Effets d'anisotropie	21
2.4 Effet de l'environnement sur la ductilité des composés R-M	23
Références.....	24
CHAPITRE 2 : CADRE THEORIQUE	27
I- La théorie de La fonctionnelle de La densité (DFT)	28
I-1 Introduction	28
I-2 Equation de Schrodinger :	28
I-3 Approximation de Born-Oppenheimer	30
I-4 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	30
I-5 Equations de Khon et Sham.....	31
I-6 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	33
I-6-1 Approximation LDA	33

I-6-2 Approximation GGA.....	34
I-7 Résolution de l'équation de Khon et Sham	36
Références	38
2- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).	39
2-1 Introduction.....	39
2-2 LA méthode des ondes planes augmentées APW.....	39
2-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	42
2-4 Le rôle des énergies de linéarisation.....	45
2-5 la méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	45
2-6 La méthode APW avec les orbitales locales (APW+lo)	46
2-7 Le concept de FP-LAPW	46
2-8 La représentation du potentiel et de la densité de charge	47
2-8.1 Les étoiles	48
2-8.2 Les harmoniques de réseau	48
2-9 Le potentiel de Coulomb.....	49
2-10 Le potentiel d'échange-corrélation	50
2-11 Description de WIEN2k.....	50
Références	52
3- Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) :.....	54
4- Méthode de Pseudopotentiel :	57
4-1 Les pseudopotentiels de Vanderbilt (Ultrasoft Pseudopotential (USPP))	60
4-2 Le Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector Augmented Wave (PAW)).....	61
Références:	62
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	62
1- Étude des propriétés structurales et électroniques	63
1-1 Détails de la procédure de calcul :	64
1-1-a Calculs tous électrons :	64
1-2 Propriétés structurales :	65
1-2-1 Etude des composés à base d'Yttrium Y-M (Mg, Cu, Rh, Ag, In)	66
1-2-2 Etude des composés à base de Lanthanum La-X (X=Mg, Zn, Ag, Cd) :	69
1-2-3 Etude des composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu:.....	70
1-3 Propriétés électroniques :	73

1-3.1 La densité d'états électroniques	74
Références:	87
2- Propriétés Élastiques :	89
2-1 Les constantes élastiques	89
2-2 Propriétés Mécaniques	94
Références:	102
3. Propriétés thermiques	104
3-1 Modèle quasi harmonique de Debye.....	104
3-1-1 Les Propriétés structurales à $T \neq 0$	108
3-1-2 La chaleur spécifique :.....	110
3-1-3 Coefficient de dilatation thermique	114
Références :	118
4- Etude la sous-stœchiométrie :	119
4-1 Introduction :.....	119
4-2 L'incorporation de défaut :	120
4-2-1- Procédure de calcul :	120
4-3- L'effet des défauts sur les propriétés de cohésion	122
4-3-1 Le site préférentiel de l'atome ajouté en substitution.....	122
4-3-2 Propriétés structurales :	124
4-3-3 Propriétés mécaniques :	126
Références	128

Table des Figures :

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET PRESENTATION DE MATERIAUX ETUDIÉS

- Figure1-1** : Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5.....10
- Figure1-2** : Type de défauts ponctuels dans les cristaux : (b) atome étranger interstitiel, (c, d) lacune, (e, f) atome étranger en substitution, (g, h) défaut anti-site..... 13
- Figure 1-3** : Karl Gschneidner démontre la ductilité d'un bouton d'yttrium-Argent(YAg). À la différence de la plupart des matériaux qui sont tout à fait fragiles à la température ambiante (Le gadolinium, silicium, et le germanium ont été brisés avec un coup léger du marteau)...16
- Figure1-4** : Structure cristallographique B2 (CsCl) de composés intermétalliques R-M 18
- Figure 1-5** : Courbe contrainte-déformation pour YCu, DyCu, et YAg. 19
- Figure.1-6**: Courbe contrainte-déformation : comparaison l'élongation entre YAg et l'alliage Al commercial (3105). 20
- Figure 1-7**: Courbe contrainte-déformation du ndag sous tension (a)et (b) compression..... 21
- Figure.1-8**: Représentation du facteur d'anisotropie $(A)^{-1/2}$ en fonction du coefficient de Poisson (ν) pour différents composés intermétalliques de type B2, les composés R-M ductiles sont représentés par des cercles. 22
- Figure 1-9** : Les contours des densités de charge dans le plan (110) pour les matériaux : (a) YCu ; (b) YAg, (c) NiAl. La densité de charge est donnée en électrons/ (a.u)³ 23

Chapitre 2 : CADRE THEORIQUE

- Figure 2-1**: Énergie totale en fonction de volume pour le fer ; la phase bcc est ferromagnétique, et la phase fcc est paramagnétique 35
- Figure 2-2**: Organigramme d'un calcul auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité 37
- Figure 2-3**: Schéma de la répartition de la cellule unitaire en région des sphères muffin-tin et région interstitielle..... 41

Figure 2-4: Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde de tous électrons $\varphi(r)$ et du potentiel de cœur $v(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\varphi^{ps}(r)$ et un pseudopotentiel $v_p(r)$, respectivement 57

Chapitre 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 1-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés : (a) YMg, (b)YCu, (c) YRh, (d) YAg et (e) YIn..... 67

Figure 1-2: Variation du module de compressibilité B(GPa) et le paramètre de mailles a_0 (Å) des composés : YM (M=Mg, Cu, Rh, Ag et In)

Figure 1-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés : (f) LaMg, (g)LaZn, (h) LaAg, (i) LaCd 69

Figure 1-4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés : (j) CeAg, (k) ErAg, (l) NdAg, (m) ErAu, (n), HoCu, (o), (p) DyCu et (q) ErCu. 71

Figure 1-5: Le paramètre de maille (1), le module de compressibilité (2) , calculés à l'équilibre pour les composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, ErAg, ErAu, ErCu, LaMg, LaAg, LaZn, LaCd, CeAg, NdAg, DyCu, HoCu ; comparés avec les données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres calculs théoriques. 73

Figure 1-6 : Densité d'état totale (DOS) des composés YM (M=Mg, Rh, Cu, Ag et In) calculées à l'équilibre. 75

Figure 1-7 : Densité d'état totale (DOS) des composés LaX (X=Mg, Zn, Ag Et Cd) calculées à l'équilibre 76

Figure 1-8 : Densité d'état totale (DOS) des composés CeAg, ErAg, NdAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu calculés à l'équilibre 77

Figure1-9 : Densités d'états partielles des composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag Et In) 80

Figure1-10 : Densités d'états partielles des composés La-X (X=Mg, Zn, Ag, Cd) 80

Figure 1-11-a : Densités d'états partielles des composés CeAg, ErAg, NdAg, ErAu, 82

Figure 1-11-b : Densités d'états partielles des composés ErCu, DyCu et HoCu. 84

Figure 3-1 : Variation de paramètre de maille des cristaux Y-M (M=In,Cu,Rh,Mg,Ag) avec la température..... 108

Figure 3-2 : Variation du volume des cristaux La-X (X=Zn,Ag,Cd,Mg) en fonction de La température..... 109

Figure 3-3 : Variation du volume des cristaux HoCu,DyCu,ErCu,ErAu,NdAg, et CeAg en fonction de la température.....	109
Figure 3-4 : Dépendance en température de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) Pour les matériaux Y-M (M=In,Cu,Rh,Mg,Ag).....	112
Figure 3-5 :Dépendance en température de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) pour les matériaux La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg)	113
Figure 3-6 :Dépendance en température de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) pour les matériaux HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg.....	114
Figure 3-7 : Variation de la dilatation thermique linéaire des cristaux Y-M (M=In, Cu, Rh, Mg, Ag) avec la température.	116
Figure 3-8 : Variation de la dilatation Thermique linéaire des cristaux La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg), avec la température.....	117
Figure 3-9 : Variation de la dilatation thermique linéaire des cristaux HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg avec la température	117
Figure 4-1 : Représentation schématique De la supercellule.	121
Figure 4-2 : Illustration de L'atome d'impureté X(X= Ni ,Ti) en position de substitution dans les structures : A- $Y_{27}Cu_{26}M$, B- $Cu_{27}Y_{26}M$ avec M=Ni,Ti.....	122
Figure 5-3 : Les enthalpies de formations (ΔH) pour les additions (Ni,Ti) dans les composé $Y_{27}Cu_{27}$	123
Figures 4-4 : Variation des paramètres de maille (1) et des Modules de compressibilité (2) en fonction de défaut X pour les composés $Y_{27}Cu_{26N}Ni$ et $Y_{26}Cu_{27}Ti$	126

Table des Tableaux :

Tableau 1-1: Paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié.....	65
Tableau 1-2 : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , calculés à l'équilibre pour les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In) ; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.....	68
Tableau 1-3: Le paramètre de maille, a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , calculés à l'équilibre pour les composés La-M(X=Mg, Zn, Ag, Cd) ; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.....	70
Tableau 1-4 : Le paramètre de maille, a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , calculés à l'équilibre pour les composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu ; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.....	72
Tableau 2-1 : Types de déformation et éléments ε utilisés pour le calcul des constantes élastiques.....	88
Tableau 2-2 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In)	89
Tableau 2-3 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés La-X (M=X, Zn, Ag, Cd)	90
Tableau 2-4 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu.....	93
Tableau 2-5: Le module compressibilité B , le facteur $B \times a_0$, les constantes élastiques C_{ij} , du YM (M = Cu, Ag, Rh, Mg, YIn).Le module de cisaillement (G) dans l'approche Voigt-Reuss-Hill, le module de cisaillement ($G_{\{110\}}$), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le rapport B / G , le coefficient de Poisson (σ), et la pression de Cauchy C_{12} - C_{44} sont calculés à partir des constantes C_{ij} , incluant les données expérimentales et théoriques.....	94
Tableau 2-6: : Le module compressibilité B , le facteur $B \times a_0$, les constantes élastiques C_{ij} , du LaX(X =Ag,Mg,Zn,Cd).Le module de cisaillement (G) dans l'approche Voigt-Reuss-Hill, le module de cisaillement ($G_{\{110\}}$), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le	

rapport B / G , le coefficient de Poisson (σ), et la pression de Cauchy C_{12} - C_{44} sont calculés à partir des constantes C_{ij} , incluant les données expérimentales et théoriques.....	95
Tableau 2-7: Le module compressibilité B , le facteur $B \times a_0$, les constantes élastiques C_{ij} , des composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu and HoCu .Le module de cisaillement (G) dans l'approche Voigt-Reuss-Hill, le module de cisaillement ($G \{110\}$), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le rapport B / G , le coefficient de Poisson (σ), et la pression de Cauchy C_{12} - C_{44} sont calculés à partir des constantes C_{ij} , incluant les données expérimentales et théoriques.....	97
Tableau 2-8: Densité moléculaire(ρ), les vitesses de propagation longitudinal et transversale (v_l , v_t), la vitesse moyenne de son (v_m) et la température de Debye (θ_D) calculées à 0K et 0 GPa dans la phase B2 pour les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, In, Ag), La-X (X= Ag Mg, Zn, Cd), CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu respectivement.....	99
Tableau 3-1 : Propriétés thermiques prédites des différents composés à 300 K : coefficient de dilatation thermique (α , $10^{-5}K^{-1}$), chaleur spécifique (C_v et C_p en J/mol K), les modules de compressibilités isotherme et adiabatique (B et B_s en GPa) ; la température de Debye (θ_D, K) et le paramètre Grüneisen.....	111
Tableau 4-1 : Les valeurs des énergies en eV des atomes Y, Cu, Ni et Ti.....	123
Tableau 4-2 : Les valeurs des énergies de formations des E_f en eV pour les composés $Y_{26}Cu_{27}X$ et $Y_{27}Cu_{26}X$ avec X=Ni et Ti.....	124
Tableau 4-3 : Les paramètres structuraux calculés pour les systèmes $Y_{26}Cu_{27}Ti$ et $Y_{27}Cu_{26}Ni$	125
Tableau 4-4 : Le module de Compressibilités (B) et les constantes élastiques C_{ij} pour $Y_{27}Cu_{26}Ni$, $Y_{26}Cu_{27}Ti$, incluant les valeurs de YCu . Les modules de cisaillement (G et $G \{110\}$), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G , le coefficient de poisson (σ), et le facteur de Cauchy (C_{11} - C_{44}) sont calculés à partir des constantes élastiques C_{ij}	126

Introduction Générale

Les matériaux occupent aujourd'hui dans notre société une place beaucoup plus importante que nous pourrions le croire. Ils sont largement utilisés, que ce soit en matière de transport, de communication, de loisir, ou de production alimentaire, et bien d'autres applications, presque toute notre activité quotidienne est liée d'une façon ou d'une l'autre à la présence des matériaux. Le développement de la technologie et le progrès qu'ont connus les sociétés ont été étroitement associées à l'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des nouveaux matériaux avec une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leurs propriétés.

La compréhension et le développement de nouveaux matériaux exigent la connaissance fondamentale de leur structure, stabilité de phase, et diverses propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques et mécaniques, etc. Ainsi que la théorie et le calcul ont joué un rôle important de concevoir des nouveaux matériaux et la compréhension de leurs propriétés.

Les diverses techniques de calcul des propriétés des matériaux à l'état solide mises au point au cours ces dernières années sont nombreuses, et en particulier les méthodes *ab initio* qui sont devenues un outil indispensable pour prédire et déterminer les différentes propriétés des matériaux. Dans certains cas, des prédictions de nouveaux matériaux ont été faites et plus tard sont confirmées par des mesures expérimentales.

Ainsi le développement de ces méthodes de simulation avec l'augmentation de la puissance des ordinateurs ont permis l'étude d'une grande gamme de matériaux. Parmi lesquels nous citons les composés intermétalliques. Ces derniers occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux. Ceci est dû, en grande partie, aux multiples applications dans l'industrie pour des applications structurales. Par la diversité de combinaisons des éléments métalliques, les composés intermétalliques présentent des possibilités très variées en tant que matériaux structuraux alternatifs aux matériaux métalliques actuellement disponibles.

Les composés intermétalliques de type B2 (structure CsCl) à base de terre rare présentent un intérêt scientifique et technologique considérable, et ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours de la dernière décennie, dans le champ théorique et expérimental, en raison de leurs propriétés mécaniques et physiques, telles que la résistance mécanique élevée à haute température, une bonne ductilité, une bonne résistance à l'oxydation, et une grande stabilité chimique. La société américaine pour les essais et les matériaux (ASTM) a effectué les essais E 399-90 et 813-89 E pour les trois composés intermétalliques de type B2 YCu, YAg et DyCu et il a été constaté que ces composés sont similaires à celle de certains alliages d'aluminium utilisés dans les turbines des avions commerciaux [1].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier une série de matériaux : YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu qui se cristallisent dans la structure B2 de type CsCl. Donc, il s'agit des composés classiques à base de terre rare et métal de transition ou les éléments du groupe II, III, ou IV dans le tableau Mendeleïev, considérés comme des candidats potentiels pour des applications structurales au vu de leurs excellentes propriétés mécaniques. Un autre aspect positif de ces composés est qu'ils sont ductiles à la température ambiante.

Les applications de ces matériaux exigent la connaissance de leurs propriétés mécaniques et thermodynamiques. Cependant, la maîtrise des quantités macroscopiques passe par une bonne compréhension à l'échelle microscopique. C'est pourquoi, nous avons en premier lieu calculé les propriétés électroniques des différents matériaux avant d'entamer l'étude de leurs comportements sous l'effet des contraintes et de la température. Plusieurs études, y compris la théorie et expérience ont été faite pour examiner les diverses propriétés de ces composés intermétalliques, tels que les propriétés mécaniques, y compris l'élasticité, la stabilité et la dislocation, la structure électronique, la densité d'état (DOS) et propriétés thermo-élastiques, Mais, il existe peu de mesures expérimentales et des études théoriques sur les effets des défauts ponctuels sur les propriétés mécaniques de cette nouvelle famille des composés intermétalliques ductiles de type B2. Des études précédentes sur les alliages NiAl et FeAl de type B2 ont prouvé que l'addition d'un troisième élément peut améliorer les propriétés mécaniques. [2,3]. L'étude menée par Xie et al [4] a montré l'effet de la substitution de l'atome Ni par l'atome Cu dans le composé intermétallique Dy₅₀Cu₅₀ sur la structure et leur comportement mécanique. Ce qui suggère que Dy₅₀Cu₄₅Ni₅ présente une ductilité similaire à celle du composé Dy₅₀Cu₅₀.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et thermodynamiques de ces composés. Pour cela, nous avons employé une méthode de simulation quantique de premier principe (ab initio). Il s'agit de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le modèle de quasi-harmonique de Debye pour examiner les propriétés thermodynamiques. En outre, nous avons examiné l'influence de défaut ponctuel sur la structure électronique du composé YCu. Le but est d'avoir une bonne compréhension du rôle de défaut à travers leur effet sur les propriétés structurales et mécaniques. A cet effet, nous avons utilisé la méthode du pseudo-potentiel implanté dans le code VASP.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie quantique qui produit des résultats précis pour la résolution des structures électroniques. Son intérêt réside dans le fait qu'elle réduit le système multi corps par la solution à un corps dans un champ moyen dû aux autres particules. Le potentiel effectif qui tient compte de ce champ est augmenté du potentiel d'échange et de corrélation. L'énergie totale ainsi que celle correspondant à ce dernier terme d'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}) qui comprend les effets à plusieurs corps, est décrite comme fonctionnelle de la densité électronique (ρ).

Ce travail débute par un bref rappel sur les composés intermétalliques, à la description de leurs propriétés, nous présenterons aussi les matériaux étudiés qui sont : YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu leurs avantages qui met en valeur l'intérêt de travail effectué. Le deuxième chapitre passe en revue les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ensuite, on décrit les principes généraux de la méthode des ondes plane augmentées mise au point dans un code Wien-2k et la méthode des Pseudopotentiels implanté dans le VASP, conduisant à la détermination des propriétés fondamentales des matériaux considérés. Le détail du calcul, les résultats obtenus et leurs interprétations sont donnés dans le chapitre 3. Enfin, nous avons terminé ce travail par une conclusion générale, une perspective pour la suite de travaux.

Références:

- [1] K.A. Jr. Gschneidner, A.M. Russell, T.A. Lograsso, S.B. Biner, L.O. CHC and J.R. Morris.
Oak Ridge National Laboratory, FY, 2003-2005; 127-134.
- [2] J.H. Schneibel, E.D. Specht, W.A. Simpson, *Intermetallics* 4 (1996) 581.
- [3] L.M. Pike, I.M. Anderson, C.T. Liu, Y.A. Chang, *Acta Mater.* 50 (2002) 3859.
- [4] S. Xie, K.A. Gschneidner Jr., A.M. Russell, *Scripta Mater.* 59 (2008) 810

Chapitre 1 : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

Les sceptiques ont parfois plaisanté en disant que

" Les composés intermétalliques sont les matériaux de future, et ils le seront toujours ! " ¹.

¹Alan M. Russell. Advanced engineering materials 2003, 3, 5 N°09.

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

1. Introduction:

Les composés intermétalliques binaires constituent une nouvelle classe des matériaux. Ils sont composés de deux ou plusieurs éléments métalliques de type métal-métal ou métal-semi métal dont les structures cristallines sont différentes de celles des métaux constitutifs. Ainsi, ces éléments sont répartis dans des proportions bien précises formant une solution solide ordonnée continue pour un ordre atomique à longue distance pour certains domaines de concentration. Les composés AB, A_3B , AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phase intermédiaire est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. De façon très restrictive, on parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. D'ailleurs, cet état ordonné peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé. Ils sont formés lorsque la force de liaison entre les atomes différents (par exemple A-B) est plus grande que celle entre des atomes tels que (A-A, B-B). Ces matériaux possèdent des structures cristallines ordonnées. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence(ou concentration électronique), facteur de taille des atomes, facteur électrochimiques (différence d'électronégativité).

Dans les composés intermétalliques à la différence des métaux ordinaires la nature non-directionnelle de la liaison métallique est partiellement perdue, et les liaisons prennent un caractère mixte, devenant partiellement métallique, partiellement covalente, et partiellement ionique, Cela peut modifier profondément le caractère de la nouvelle phase en termes de structure cristalline, chimique, mécanique et électrique, et en raison de leurs liaisons mixtes ils occupent une position intermédiaire entre les métaux et les céramiques [1]. Il est noté que ces matériaux sont supposés aussi pour combler les lacunes existantes entre les structures des céramiques et les alliages métalliques. Le désordre dans ces composés est souvent substitutionnel et spécialement les matériaux intermétalliques binaires qui présentent, comme les composés ioniques, des environnements d'un atome d'une espèce par des atomes de l'autre espèce. Cette situation perdue dans tout le domaine de température pour des éléments de caractéristiques atomiques différentes. Pour des éléments proches, il y a un phénomène de désordre qui apparaît à haute température [2]. En comparaison avec les matériaux métalliques, les composés intermétalliques présentent des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes une résistance mécanique élevée à haute température, une faible densité,

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

température de point fusion élevée, une bonne résistance à la corrosion, et de stabilité thermique [3-5] qui sont souvent supérieurs aux métaux ordinaires.

1-2 Domaine d'applications :

La recherche intensive des matériaux intermétalliques a commencé au début des années 1970 en vue de l'attente qu'ils peuvent devenir d'excellents candidats pour des applications structurales à haute température, en particulier dans le domaine d'automobiles, aviation et des applications aérospatiales à fin d'augmenter la température d'utilisation et réduire le poids . Ces deux grandeurs constituent les préoccupations majeures des utilisateurs. D'une part, l'objectif est de minimiser le poids tout en augmentant le domaine d'utilisation afin que les impératifs de résistance mécanique et de rigidité qui imposent la conception des différents éléments structuraux puissent être satisfaits le plus économiquement possible. Pour ce faire, ils essaient de maximiser la résistance et la rigidité par unité de poids dans la conception des structures et le choix de matériaux, tout en maintenant les coûts à un niveau raisonnable. D'autre part, l'augmentation de la température du cycle de travail se traduit par un meilleur rendement thermique. L'industrie est donc à la recherche de matériaux « alternatifs » légers ayant une résistance spécifique la plus élevée possible et pouvant travailler à plus hautes températures.

Dans la littérature, on trouve de nombreux articles donnant une perspective sur les matériaux intermétalliques. Parmi la grande famille de ces matériaux citons-les aluminiums de Fer (FeAl), de Nickel (NiAl), et de Titane (TiAl), ont des potentialités importantes comme matériaux de structure aux hautes températures puisque ils ont des points de fusion plus élevés et des propriétés mécaniques intéressantes à des températures élevées [4, 6,7]. Par exemple, le Ni_3Al , sa température de fusion proche les $1100^{\circ}C$ et jusqu' à $1400^{\circ}C$, Ni_3Al présente une excellente résistance à l'oxydation. Ses propriétés mécaniques ont été étudiées en détail en température. Il en ressort que le composé possède une limite d'élasticité élevée lorsque la température s'élève dans une certaine gamme de température ($600-1100^{\circ}C$), tandis que les alliages conventionnels montrent une diminution générale de la résistance avec la température, sont nettement différentes de celles des alliages en solution solide [5]. Aluminium de Nickel et de Fer peuvent fournir une excellente résistance à l'oxydation à des températures allant de 1100 à $1400^{\circ}C$ du fait de leur haute teneur en aluminium et des points de fusion élevés.

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

Aluminium de Fer (FeAl) peuvent être utilisés en tant que revêtements particulièrement pour la résistance à la corrosion dans les applications contenant du soufre, et dans les applications automobiles pour remplacer l'acier inoxydable. Ils offrent également des avantages pour des matériaux à coût faible, la conservation des éléments constitutifs, et une très faible densité (5.4 g/cm^3) en comparaison avec les aciers inoxydables (10 g/cm^3). Par conséquent, ils ont longtemps été considérés pour des applications dans les industries pétrochimiques, les centrales électriques conventionnelles, les usines de conversion du charbon. Cependant, la faible ductilité à la température ambiante et l'insuffisance de la résistance au fluage à haute température exprime leurs utilisations pour des applications structurales [5]. Les composés intermétalliques Ti-Al présentent un intérêt pour des composants de moteurs d'avions et les applications aérospatiales, mais la résistance à l'oxydation des composés intermétalliques contenant du Ti est beaucoup plus faible pour des températures élevées [5].

Certain composés intermétalliques covalents comme InSb et GaAs sont utilisés comme des semi-conducteurs, d'autres (de type A_3B) ont des températures critiques de supraconduction élevées: 18,05 K pour Nb_3Sn et 17,9 K pour V_3Si . Ces composés présentent un intérêt pour les industries contemporaines.

La variété de ces matériaux et le nombre élevé de leurs structures a pour conséquence une richesse et une diversité considérable de leurs propriétés :

Ils présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) sont la source de durcissement structural de la plupart des alliages industrielle. Lorsque les composés intermétalliques sont disséminés dans une matrice métallique pure ou solution, ils freinent le mouvement des dislocations, leur utilisation comme constituant principal d'alliages à haute résistance à température élevée fait l'objet de nombreuses recherches.

1-3 Les alliages à base de composés intermétalliques :

Un effort important est actuellement consacré à l'amélioration de différentes propriétés par la diversité de combinaisons des éléments métalliques ou non-métalliques avec des composés intermétalliques en vue d'élargir la gamme d'utilisation de ces matériaux en fonction des grandeurs physiques (la pression et la température). Plusieurs études théoriques et

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

expérimentales ont montré que les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par l'addition d'un troisième élément tel que le carbone, le bore, et les éléments de métaux de transition (3d-4d) [8,9]. Par exemple, l'addition Des éléments tels que Nb, Cu, Ta, Zr, B et C ont été envisagées pour le renforcement de précipitation, tandis que Cr, Ti, Mn, Si, Mo, V et Ni sont ajoutés dans l'alliage FeAl pour le renforcement de solution solide [5]. En général, l'adjonction d'éléments de renforcement, soit une précipitation ou une solution solide de renforcement pour améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction élevée et la résistance au fluage. Les travaux de recherche sur les composés FeAl [10] et NiAl [11] mirent en évidence l'effet bénéfique du dopage en bore sur le comportement à la rupture à température ambiante : une fragilité intrinsèque intergranulaire le mode de rupture après le dopage en bore devient intragranulaire par clivage avec un gain effectif d'allongement à la rupture. La présence de carbone (C) dans ces alliages peut améliorer la ductilité en fournissant des interfaces matrice en carbure qui agissent comme des pièges à l'hydrogène, ce qui réduit la sensibilité de l'alliage à la fragilisation par l'hydrogène [12,13]. En outre, Dans les alliages TiAl de type B2, l'addition de vanadium (V), le manganèse (Mn), le tantale (Ta) et le niobium (Nb) améliorent également la ductilité sans effet notable sur la limite élastique. L'addition d'éléments comme le chrome (Cr) et le hafnium(Hf) semble augmenter la limite élastique. La tenue à l'oxydation est plutôt améliorée par Ta, Nb et Cr, tandis que V et Mn ont tendance à l'abaisser [14].

I-4 Les différentes phases de composés intermétalliques :

Les composés intermétalliques peuvent être classés en deux grandes catégories selon la stabilité du composé qui dépend généralement de la structure électronique (Ses liaisons chimiques, la coordinence, l'ordre), sa composition chimique et son domaine de stabilité en fonction de la température et de la pression, et sa structure cristallographique. Parmi les plus importants, citons [15] :

Composés intermétalliques formés entre deux métaux : phases de *Hume-Rothery* et les composés topologiquement compacts.

I-4-1 Les Phase de Hume-Rothery

Les phases *Hume-Rothery* dépendent essentiellement au nombre (concentration) des électrons par atomes, à partir des quelles un changement de structure entraîne une modification d'énergie du solide. Les structures de ces composés sont déterminées par la

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

concentration électronique des électrons de valence autour des nombres caractéristiques suivant :

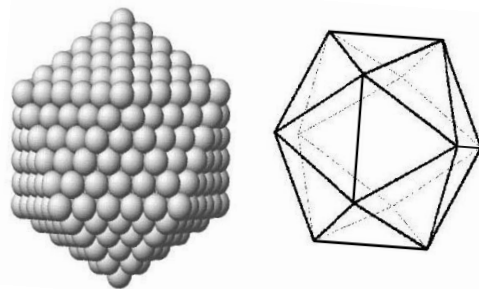
- $\frac{7}{4}$ pour une structure Hexagonale compacte (**Phase ϵ**). Comme la structure CuZn_3
- $\frac{3}{2}$ pour une structure cubique centré (**Phase β**) : CuZn
- $\frac{21}{13}$ pour une structure cubique avec une maille géante (**phase γ**). celle de la structure Cu_5Zn_8 contient 52 atomes avec un groupe d'espace $I\bar{4}3m$ (cI52), cette structure peut être observée par une super cellule de $3 \times 3 \times 3$ d'une maille cubique centré (bcc) [16].

Ces rapports désignent le nombre des électrons de valence par rapport aux nombres d'atomes métalliques.

I-4-2 Composés topologiquement compacts

Les composés topologiquement compacts sont basés sur l'empilement des sphères atomiques. Au lieu de considérer la compacité au sens géométrique qui correspondent à la compacité maximale des sphères atomique de même taille. Cette notion est introduite par J. S Kasper et F. C Frank en deux temps 1958-1959 [15], considère aussi que l'interaction entre les proches voisins peut être décrite par des figures géométriques. Dans ce cas l'espace géométrique est rempli avec des polyèdres convexes irréguliers : les polyèdres de Kasper. Ceux-ci, au nombre 4 n'ont que des faces triangulaires (20, 24, 26, 28) avec des sommets où convergent 5 ou 6 arêtes. Parmi ces quatre polyèdres, nous citons l'icosaèdre régulier de Kasper avec ses 20 faces triangulaires équilatérales égales et ses 12 sommets marquant des axes d'ordre 5. (Fig. I-4). La symétrie icosaédrique se retrouve dans d'autres polyèdres comme le dodécaèdre, formé de douze faces pentagonales identiques, ou le triacontaèdre, formé de trente faces égales en forme de losange.

Figure1-1 : Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5



Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

Ces polyèdres s'interpénètrent de façon que chaque atome situé en un sommet d'un polyèdre se trouve au centre d'un autre polyèdre (chaque atome étant entouré d'un tel polyèdre). La structure peut être décrite par un empilement de tétraèdre plus ou moins distordu.

Pour préciser les termes, nous parlons de composé intermétallique quand la composition stœchiométrique est atteinte, et de phase ou alliage intermétallique s'il agit d'une solution solide sur la base du composé. Il existe donc une diversité colossale de composés intermétalliques tant par leurs nombre que par leur variété (type de phases, cristallographie...) et leurs champ d'application est par conséquent très vaste.

I-5 Défaut structuraux

Pour comprendre les propriétés des matériaux intermétalliques à haute température par exemple, une compréhension du comportement de défauts ponctuels dans ces alliages est essentielle, il a été montré que la résistance mécanique des composés ordonnés peut être fortement influencée par la présence de défauts dans leurs structure cristalline (défauts structuraux). Il a ainsi été suggéré que l'augmentation de la résistance est due à l'augmentation de ces derniers. Certains défauts ponctuels diminuent la mobilité atomique tandis que d'autres l'augmentent. En outre, l'alliage de solution solide aura une incidence sur les concentrations de défauts et donc joue un rôle important dans le comportement mécanique. Cette notion de défaut est fondamentale pour expliquer les différentes propriétés physiques des matériaux intermétalliques.

Les structures cristallines des matériaux intermétalliques que nous avons décrit précédemment revient à considérer le solide est parfaitement ordonné, construit par reproduction périodique de la cellule élémentaire. Cependant, cette situation n'est naturellement valable que si le cristal ne reçoit aucune énergie sous quelque forme que ce soit. En fait, cet état ordonné n'existe qu'à zéro kelvin car il présente l'état de plus basse énergie. S'il n'en est pas ainsi, des altérations se produisent dans la structure du cristal idéal affectant les atomes qui deviennent susceptibles soit de se déplacer autour de leurs positions d'équilibre soit même de quitter leurs positions et un certain degré de désordre apparait. En principe, tout écart à l'arrangement parfaitement ordonné du cristal peut être considéré comme un défaut. Dans un matériau intermétallique (type B2), Les défauts se repartissent en deux catégories [17] :

Les défauts **intrinsèques** ou défauts physiques : Ces défauts n'entraînent aucune modification chimique du solide puisqu'ils font partie intégrante de sa structure cristalline. Ces défauts sont aussi qualifiés de défauts stœchiométriques. Les défauts **extrinsèques** ou

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

défauts chimiques : ils entraînent des modifications dans la composition chimique du composé. Lorsque le défaut apparaît localement sur des sites répartis au hasard dans le cristal, on dit que les défauts sont ponctuels par opposition aux défauts ordonnés formant des défauts étendus (plans de cisaillement).

Le formalisme de ces défauts a été développé par Schottky et Wagner dès 1930 [18], suivis par un certain nombre de chercheurs qui ont apporté chacun leur représentation - Rees (1954) et Kroger – Vink (1960) pour décrire les différentes populations de défauts.

1-6 Défaut ponctuels :

Les défauts ponctuels sont d'une importance primordiale pour comprendre les différents comportements des matériaux. Ainsi, certaines propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la structure et très peu des défauts (module d'Young, coefficient de dilatation linéaire, propriétés magnétiques et ferroélectriques). D'autres, en revanche, sont fortement influencées par la nature et la concentration des défauts qu'ils contiennent (comportement sous contrainte, phénomène de diffusion et traitement thermique, conductibilité électrique, etc.). Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique.

Il existe quatre types de défauts ponctuels [17,19] (Figure 1-1) : les lacunes, les interstitiels, les défauts d'anti-site et les atomes en substitution, comme cela est décrit sur la figure (1-1) suivante. La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

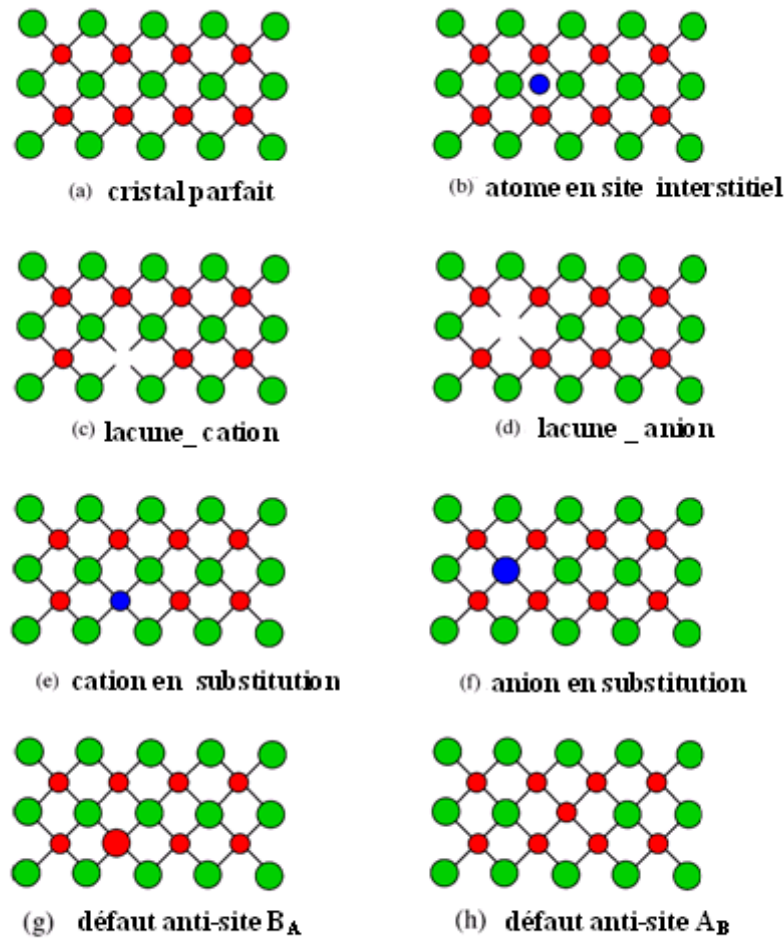


Figure 1-2 : Type de défauts ponctuels dans les cristaux : (b) atome étranger interstitiel, (c, d) lacune, (e, f) atome étranger en substitution, (g, h) défaut anti-site.

1-6-1 Les Lacunes

Ce défaut correspond à un site atomique inoccupé dans la structure. Les lacunes jouent un rôle fondamental dans la diffusion à l'état solide qui engendre des déplacements d'atomes sur de longues distances et est la base des traitements thermiques

1-6-2 Les Interstitiels :

Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages.

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

1-6-3 Défauts d'anti-site (anti-structure)

Ce type de défaut correspond à un échange de deux atomes normaux sur deux sites voisins. Le cation A va occuper le site de l'anion B et réciproquement. Ce type de défaut s'observe souvent dans les composés intermétalliques et dans les composés dont les éléments présentent peu de différence d'électronégativité. Leurs liaisons sont plutôt covalentes.

1-6-4 Atomes en Substitution

C'est un atome étranger qui se place à un nœud du réseau cristallin. Ce type de défaut joue également un rôle important dans la constitution des alliages.

2- Matériaux étudiés

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques (les caractéristiques mécaniques rapportées à la densité) est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient le domaine d'application considéré. Un des meilleurs exemples que puisse donner est les composés intermétalliques ductiles à base de terres rares.

Les composés intermétalliques ont été connus pour posséder des propriétés chimiques, physiques, électriques, magnétiques et mécaniques qui sont souvent supérieurs aux métaux ordinaires. Parmi ces composés, nous citons à titre d'exemple les composés intermétalliques binaires de type **B2 (FeAl, NiAl)**. Ils présentent des propriétés physiques et mécaniques intéressantes en raison de leurs excellentes résistances à l'oxydation, une rigidité élevée, une résistance à la corrosion, un point de fusion élevé associé à une bonne tenue mécanique en température, et une faible densité qui sont nécessaires pour des applications à haute température. Mais dans leur quasi-totalité souffrent de leurs faibles ductilités et ténacités (une fragilité élevée) à la température ambiante qui limite fortement leurs utilisations. Pourtant des voies d'investigation sont explorées pour résoudre ce lourd handicap.

Des dizaines de milliers de composés intermétalliques binaires sont connus, mais seulement un quelques dizaines présentent ductilité appréciable à la température ambiante. Le premier de ces composés intrinsèquement ductiles est le matériau AgMg [5], a été identifier dans le début des années 1960 pour avoir une bonne ductilité à la traction à température ambiante. Quelques années plus tard (1970), encore plus ductilité à température ambiante a été observée pour d'autres composés B2 : AuZn, CoZr. Après, K. Schneider, A. Russell et al [20] en 2003 ont découvert une nouvelle famille des composés intermétalliques (Rare earth-Metal) de type

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

B2 à base de terre rares qui possèdent une ductilité remarquable lors d'une expérience en température et atmosphère ambiantes, la découverte a été annoncée dans le journal « Nature », et a le potentiel de les rendre utiles dans l'industrie pour des applications structurales.

L'équipe de recherche de laboratoires d'Ames de l'université IWOA, USA menée par le métallurgiste Karl Gscheidner a estimé environ 130 composés intermétalliques binaires à base de terre rare ont une structure B2. Cependant, une douzaine de composés intermétalliques qui sont examinés et déterminés entièrement ductiles (YAg YCu, DyCu, CeAg, ErAg, ErAu, ErIr, ErCu, HoCu, NdAg, YIn, YRh) à température ambiante ; Les composés YZn, CeMg, ScRu et TbCu ont été trouvés à avoir une très faible ductilité à la traction.

Le métallurgiste Karl Gscheidner a dit : "Beaucoup de matériaux intermétalliques sont trop fragiles pour manipuler, si tu les laisses tomber, ils se brisent. Mais tu peux battre sur ces derniers nouveaux matériaux R-M avec un marteau, et ne se briseront pas ils sont ductile." (Figure 1-3). La ductilité est généralement améliorée par des techniques telles que les tests à haute température [21], dans une atmosphère avec l'humidité nulle [22] ou en ajoutant des dopants [23].

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.



Figure 1-3 : Karl Gschneidner démontre la ductilité d'un bouton d'yttrium-Argent(YAg). À la différence de la plupart des matériaux qui sont tout à fait fragiles à la température ambiante (**Le gadolinium, silicium, et le germanium** ont été brisés avec un coup léger du marteau).

Dans ce présent travail, nous avons étudié les composés : Yttrium-Argent (YAg), Yttrium-Cuivre (YCu), Yttrium- Rhodium (YRh), Yttrium –Magnesium (YMg), Yttrium-Indium (YIn), Lanthane- Argent (LaAg) , Lanthane-Zinc (LaZn), Lanthane -Magnesium (LaMg), Lanthane –Cadium (LaCd), Cerium-Argent (CeAg), Neodymium-Argent (NdAg), Erbium-Argent (ErAg), Erbium-Or (ErAu), Erbium-Cuivre (ErCu), Dysprosium-Cuivre (DyCu), Holmium-Cuivre (HoCu)

Ces composés intermétalliques binaires sont simplement préparés par des quantités appropriées d'éléments de grande pureté (99.9% purs) pour former des composés équimolaires avec la stœchiométrie exacte (1 :1). Ils ont été élaborés à partir du centre de préparation de matériaux de laboratoire d'Ames à l'université IOWA. A.M. Russell, Z. Zhang, K.A. Jr. Gschneidner et al [23], par exemple, ont montré pour le YCu, la croissance en cristal simple a été préparée par des quantités appropriées de Y et Cu, les éléments ont été fondus dans des creusets et puis scellés par une soudure d'un faisceau d'électrons, sous une atmosphère d'Argon (Ar) basant sur le procédé de Bridgman, qui est un procédé de croissance de cristaux monocristallins. Les matériaux à faire croître sont d'abord mis dans une ampoule scellée. L'ampoule est ensuite chauffée avec un gradient de température, de sorte que le matériau polycristallin soit chauffé au-dessus de son point de fusion. Après, L'ampoule est lentement tirée vers le bas de la zone chaude vers la zone froide (un refroidissement), afin de provoquer la cristallisation. L'ampoule est ensuite brisée pour récupérer le cristal. Le processus peut être suivi dans une géométrie horizontale ou verticale. Il est noter que cet ordre a été répéter plusieurs fois avant la croissance en cristal a commencé à fournir un mélange

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

complet et homogène des constituants élémentaires (Pour assurer la homogénéité compositionnelle dans tout le mélange). Les températures de croissance en cristal étaient 1100 °C pour le YCu. Le composé résultant ont été caractérisées par différentes techniques : diffraction de rayons X et microscopie électronique. Ces derniers ont confirmé que le spécimen analysés étaient monophasés dont la structure cristalline observée est entièrement la structure B2 de type CsCl [20].

Les composés intermétalliques R-M combinent deux types d'atomes différents, les métaux de terre rare **R** (Lanthanides) d'une part et les éléments de transition **M** ou un élément de groupe II, III, ou IV du tableau Mendeleïev, d'autre part.

Les lanthanides (R) sont les éléments chimiques caractérisés par une structure électronique incomplète au niveau 4f ($[4f^n 5d^1 6s^2]$). Ils ont un numéro atomique (Z) compris entre 57 et 71 et possèdent un rayon atomique assez grand de l'ordre de 1.8 \AA . Le rayon atomique diminue avec l'augmentation de Z, phénomène connu sous le nom de contraction des lanthanides. Comme la couche électronique externe (5d-6s) ne varie pas dans la série, les métaux de terre rare ont des comportements chimiques similaires. Les éléments de terre rare se composent de 14 éléments (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) plus le Lanthane (La). Pour des raisons pratiques, la liste inclut souvent le Yttrium et le Scandium pour un total de 17 [25], puisque ces deux éléments sont très semblables dans les caractéristiques aux lanthanides.

Utilisation des métaux purs de terre rare ou des alliages les contenant comme un composant dominant tout naturellement ont été limités par leur coût élevé qui ne résulte pas de leur rareté mais de la difficulté extrême de les extraire à partir de leurs minerais, et plus de manière significative, de les épurer [25]. Néanmoins, ils trouvent des utilisations croissantes en tant qu'additifs dans les alliages (Alliage de magnésium, Aluminium, métaux de transitions) en améliorant les propriétés mécaniques aux températures ambiante et élevée (Y), la résistance de la fatigue, la résistance à chaud, et également la résistance à la corrosion. Certains composés intermétalliques et d'oxydes contenant des métaux de terre rare ont trouvé une large application : il y a des céramiques basées sur des oxydes de terre rare (YO_3), qui ont été longtemps employé pour stabiliser la céramique de la zirconie (ZrO_2) à haute température. En ce qui concerne l'atome M, c'est un élément de transition 3d et sa dimension est nettement plus petite que les lanthanides (le rayon atomique est très inférieur par rapport aux métaux de

terre rare). ainsi, la différence significative électronégativité entre l'atome **R** et **M** favorise la formation de liaison **R-M**.

2-1 Les composés intermétalliques R-M de structure cristalline ordonnée B2

Les composés intermétalliques **R-M** définis précédemment, cristallisent dans un même système cristallographique nommé B2 Figure (1-4), cette structure ordonnée correspond à celle du sel CsCl [20]. Elle peut être décrite comme une maille cubique simple avec un motif de deux atomes (0, 0,0) et (1/2,1/2,1/2) les atomes du métal de terre rare (**R**) occupent l'une de ces positions tandis que les atomes du métal de transition occupent l'autre. Ainsi chaque espèce d'atomes a huit atomes de l'autre espèce pour plus proche voisin. La conséquence de cet arrangement ordonné est un abaissement de la symétrie de structure cubique centrée à la structure cubique simple. Cette structure correspond à celle décrite par la règle de Hume-Rothery pour une concentration égale à 3/2.

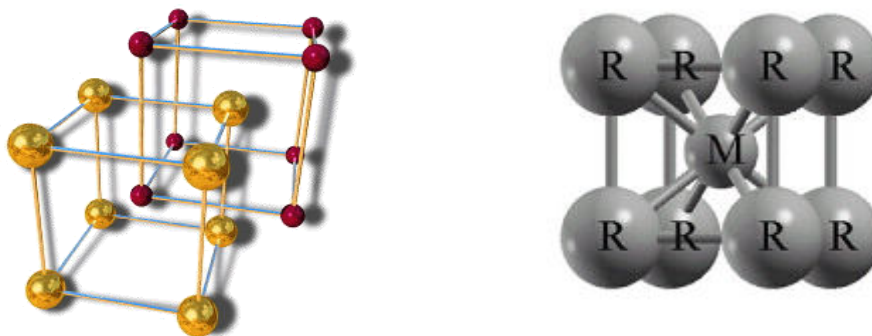


Figure1-4 : Structure cristallographique B2 (CsCl) de composés intermétalliques R-M

2.2 Comportement mécaniques des intermétalliques R-M binaires :

Pourquoi ces matériaux RM se déforment alors que les autres intermétalliques s'éclatent ! Plusieurs travaux, y compris la théorie et expérience ont été faite pour examiner les diverses propriétés de ces composés intermétalliques tels que les propriétés mécanique, structure électronique, la densité d'états (DOS), la stabilité et de dislocations [26-32]. Leurs résultats indiquent que les systèmes de glissements, la taille de grain, et les éléments de terres rares sont des facteurs qui peuvent contribuer à la grande ductilité de ces composés R-M. Cependant, à ce jour, les raisons de la ductilité élevée de ces composés intermétalliques RM à la température ambiante ne sont pas encore déterminées.

Les composés YAg, DyCu, YCu ont été largement étudié [31,33] dans le domaine expérimental que de la théorie. Ces trois matériaux montrent une ductilité en traction (une

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

résistance significative à la traction) de 11 à 20 % d'élongation avant la rupture en $T = 298\text{ K}$ et l'air ambiant (Figure.1-3) qui est exceptionnellement grande pour un composé intermétallique ; la plupart des intermétalliques poly-cristallins prolongeraient juste de 0 à 1% avant rupture. Le composé le plus ductile est le YAg avec un allongement de 20%. La courbe contrainte –déformation (Figure (1-5)) pour ces trois échantillons montrent une déformation plastique variée qui suggère un effet de contrainte de vieillissement.

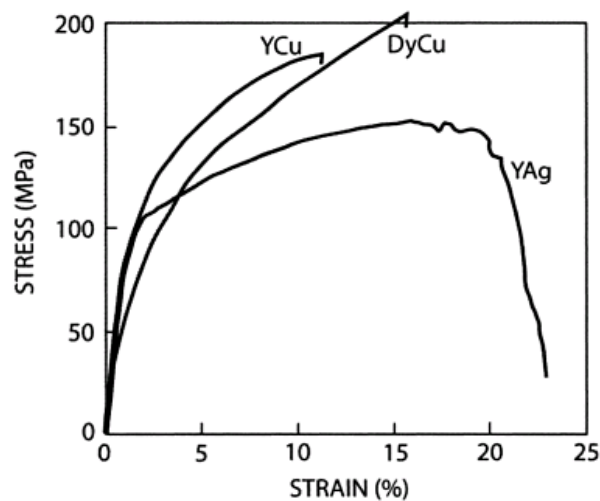


Figure 1-5 : Courbe contrainte-déformation pour YCu, DyCu, et YAg.

Des mesures de la ténacité des composés DyCu, YCu et YAg avec des essais de traction standards à la température ambiante (298K) en l'air normal ont montré qu'il existe une différence significative entre les trois phases intermétalliques RM dans la structure B2 [31]. Les valeurs mesurées de DyCu, YCu et YAg sont 22.5, 12.0 and 19.1 $\text{MPa m}^{1/2}$, respectivement, qui sont beaucoup plus grande que celle du composé intermétallique B2-NiAl traditionnelle (5.1 à 6.4 $\text{MPa m}^{1/2}$). Dans d'autres mesures [34], les valeurs de l'allongement pour le cristal YAg et des alliages d'aluminium commercial(3105) sont comparables. La figure (1-6) ci-dessous illustre la courbe de contrainte- déformation de YAg comparé avec l'alliage Aluminium commercial(3105)..

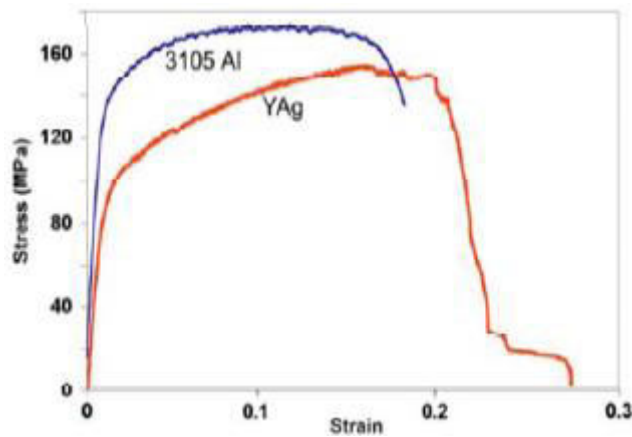


Figure 1-6: Courbe contrainte-déformation : comparaison l'élongation entre YAg et l'alliage Al commercial (3105).

Dans la référence [35] G.H. Cao et al en 2011 ont étudié le comportement mécanique du composé NdAg sous tension et de compression à la température ambiante. Les résultats de tests de tension et de compression démontrent que l'intermétallique NdAg présente une ductilité excellente avec un allongement de 18 % et une contrainte de compression 69% (figure 1-7) respectivement.

Du point de vue des différences de rayons atomiques, il est noté que la ductilité des composés RM semble plus surprenante que la ductilité observée dans AgMg, AuZn et CoZr. Les composés RM ont des différences rayons atomiques de 22% (pour YAg) à 37% (pour YCu et DyCu); ces différences sont plus importantes que les différences entre Ag et Mg dans AgMg (10%), Au et Zn dans AuZn (7,6%) et Co et Zr dans CoZr (21%). Des études ont montré que les différences dans les rayons atomiques pour ces systèmes sont compatibles

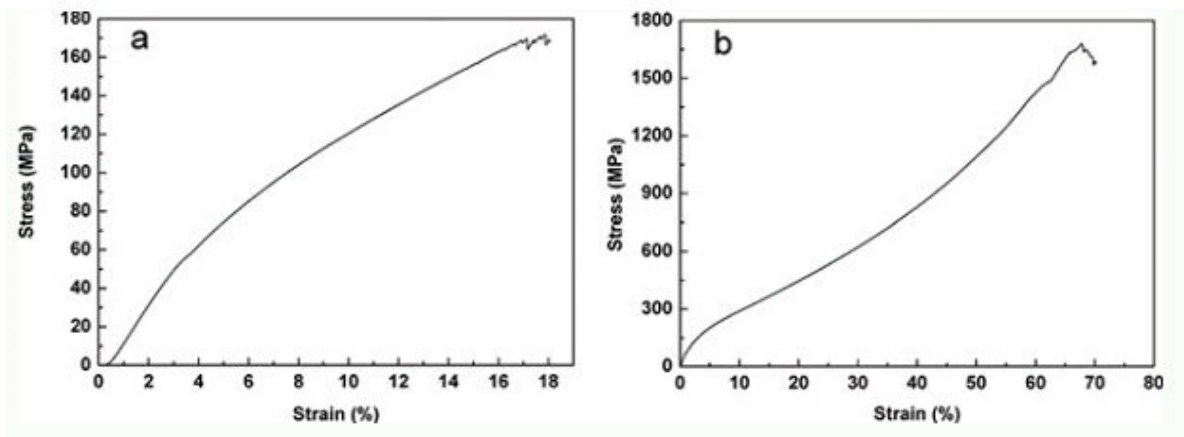


Figure 1-7: Courbe contrainte-déformation du NdAg sous tension (a) et (b) compression

avec la mesure dans laquelle leurs structures B2 peuvent tolérer des écarts d'équilibre à la stœchiométrie. Par conséquent, la déformation du réseau devient importante quand les rayons atomiques diffèrent considérablement [35].

2-3 Effets d'anisotropie

Un des facteurs qui a été proposé pour expliquer la ductilité dans les composés RM est la location des composés B2 (RM) sur un tracé du rapport d'anisotropie ($A^{-1/2}$) en fonction du coefficient de Poisson (ν), représenté dans la figure (1-8), qui a été introduit par Yoo, et al [35,36]. La constante d'anisotropie (A) est définie par les constantes élastiques des matériaux : $A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$. Lorsque $A = 1$, le matériau est isotrope, et les perspectives de la ductilité sont maximisées; quand A et le coefficient de Poisson dévient en dehors des limites marquées par la ligne en pointillé sur la Figure (1-8). Le matériau est considéré moins ductile. Les trois composés RM (DyCu, YCu, YAg) tracés dans la figure (1-8) sont tous situés à proximité des métaux simples (BCC), plutôt que des composés ioniques ou intermétalliques. Bien que la valeur prédite de ce type de tracé soit imparfaite, l'emplacement des trois composés RM est interprété pour signifier que la liaison dans les trois composés RM ressemble plus à celle d'éléments métalliques (Ta, V, et W) que les composés ioniques ou intermétallique.

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

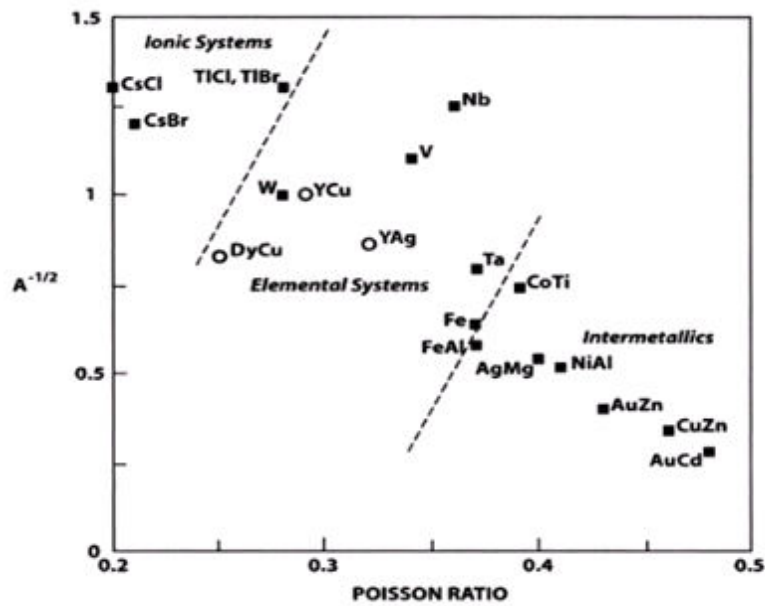


Figure 1-8 : Représentation du facteur d'anisotropie $(A)^{-1/2}$ en fonction du coefficient de Poisson (ν) pour différents composés intermétalliques de type B2, les composés RM ductiles sont présentés par des cercles.

Le comportement quasi-isotrope des constantes élastiques des composés intermétalliques RM apparaît également à faciliter le mouvement des dislocations dans ces matériaux. Le Calcul de J. Morris [26] a également indiqué que la liaison dans YAg et YCu est moins directionnel que dans le composé NiAl (la liaison entre Ni et Al) et qu'il ya moins de réarrangement de charge dans YAg et YCu que dans NiAl (figure (1-9)). Ainsi, la liaison dans les composés RM ressemble plus à celle des métaux ordinaires que les composés intermétalliques.

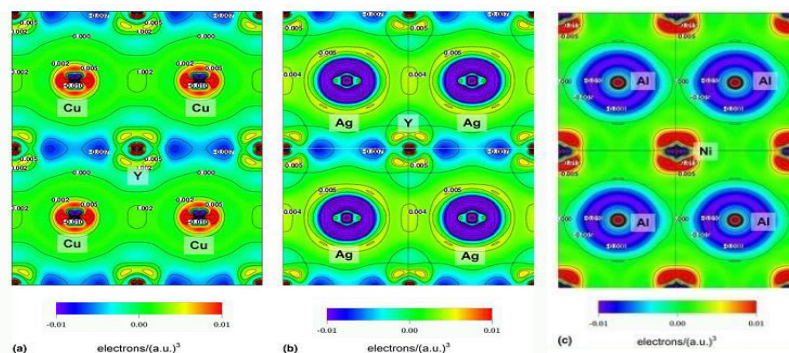


Figure 1-9 : Les contours des densités de charge dans le plan (110) pour les des matériaux : (a) YCu ; (b) YAg, (c) NiAl. La densité de charge est donnée en électrons/ $(a.u.)^3$

2.4 Effet de l'environnement sur la ductilité des composés R-M

De nombreux alliages et des composés intermétalliques, y compris certains composés B2, présentent une ductilité et ténacité beaucoup plus élevées lorsqu'ils sont testés dans des atmosphères vides ou ultra-secs, tandis qu'ils ne l'effectuent pas dans l'air ordinaire et l'humidité normale [37, 38, 39]. La fragilisation engendrée par l'environnement est considérée comme le résultat de la réaction de matériau avec la vapeur d'eau atmosphérique, qui fait introduire des atomes d'hydrogène dans les joints de grains du matériau où elle réduit la résistance de la liaison dans les joints de grains et favorise la rupture inter-granulaire d'une part. D'autre part, il a été suggéré que la présence des atomes de terres rares dans les composés intermétalliques « R-M » peut former des hydrures de terres rares qui bloquent la fragilisation des joints de grains induite par l'hydrogène H observé dans certains intermétalliques. Les métaux de terre rare absorbent H sous la forme RH_x (avec $2 \leq x \leq 3$) à des températures et des pressions proches des conditions ambiantes. De nombreux exemples bien connus de composés absorbants l'hydrogène, sont les phases B2, les phases de laves AB_2 ou les phases dérivées de AB_5 ($LaNi_5$) [40] dans lesquels A est un élément de terre rare ou un métal de transition et B un élément de transition ou un élément *p*. Les hydrures sont fragiles. La fragilisation due par l'environnement baisse les propriétés mécaniques (la ductilité) après une longue exposition à la vapeur d'eau (H_2O). Cette fragilisation est traduite par une propagation des fissures (rupture fragile des matériaux ductiles) ; la formation de phases fragiles peuvent provenir d'un changement de phases dus à la pénétration de l'hydrogène à l'intérieur des matériaux; la présence de l'hydrogène diminuerait les forces de cohésion interatomiques et provoquer la rupture fragile (ce qui faciliterait le déplacement ou l'émission de dislocations et favoriser la rupture en localisant la déformation plastique). L'hydrogène peut aussi contribuer à l'écrantage de façon anisotrope, les interactions entre les dislocations dans un empilement. Cela conduirait à amplifier les concentrations de contrainte en tête d'empilement en permettant de rassembler un plus grand nombre de dislocations. Cet effet conjugué avec l'abaissement de l'énergie de clivage. [20].

Références

- [1] A. M. Russell. Ductility in intermetallic compounds. *Advanced engineering materials* 2003, 3, 5 N°09.
- [2] J Rieu, G Goux. *Mem Sci Rev Métall* 1969;65:689.
- [3] S. S. Chouhan, P. Soni, G. Pagare, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan. *Physica B* 2011; 406: 339- 344
- [4] N. S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi. *Intermetallics* 2000, 8: 1313
- [5] Yakov N. Berdovsky. *Intermetallics Research Progress, Nova science publishers* 2008:p 1-64
- [6] Liu CT, George EP, Maziasz PJ, Schneibel JH. *Mater Sci Eng A* 1998;258:84.
- [7] Miracle DB, Darolia R. In: Westbrook JA, Fleischer RL, editors. *Intermetallic compounds. Practice*, vol. 2. Wiley; 1994. p. 53.
- [8] Fraczekiewicz A, Gay A-S, Biscondi M. *Mater Sci Eng* 1998;258:108.
- [9] Munroe PR, Kong H. *Intermetallics* 1996;4:403.
- [10] crimp M.A , Vedula K, Effect of boron on the tensile properties of B2 FeAl, *Mat. Sci. Eng*, 78:193-200
- [11] F.Moret, R. Baccino, P. Marttel et L. Guetaz Propriétés et applications des alliages intermetalliques B2-FeAl *Journal de Physique IV* 6 1996 :282
- [12] Baligidad RG, Prakash U, Radhakrishna A, Rao VR. *Scripta Mater* 1997;36:667.
- [13] Deevi SC, Sikka VK, Maziasz PJ, Cahn RW, editors. *Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications*. Materials Park, OH: ASM; 1996. p. 177–86.
- [14] T. KHAN et S. NAKA; Potential and Prospects of intermetallics for structural applications in Aerospace industry. 14^{ème} colloque “Matériaux pour l’Aéronautique et l’espace France 18-19 juin 1991.
- [15] Jean Philibert, Alain Vigns, Yves Bréchet, Pierre Combrade. *Metallurgie du Minerai au Matériau* (2002) Page : 321-326.
- [16] V.F. DEGTYAREVA, M.K. SAKHAROV, N.I. NOVOKHATSKAYA, O. DEGTYAREVA, P. DERA, H.K. MAO and R.J. HEMLEY. Stability of Hume-Rothery Phases in Cu-Zn Alloys at Pressures up to 50 GPa. *VOLUME 37A, DECEMBER 2006—* 3381

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

- [17] Gérard Aka. Chimie du solide, partie B : Défauts ponctuels dans les solides: Modèle du cristal réel ; *école nationale supérieure de chimie de paris*.2013
- [18] C. Wagner and W. Schottky; Z. Phys. Chem., (B), Volumes 11, 1930, p.163
- [19] Dmytro KANDASKALOV. Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc, Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse) 2013.
- [20] K.A. Gschneidner, Jr , A.M. Russell,A.O.Pecharsky, Z. Zhang, T.A. Lograsso, J.R. Morris, D.K. Hsu, C.H.C. Lo, Y.Y. Ye,A.J. Slager, and D.C. Kesse, “A New Family of Ductile Intermetallic Compounds,” Nature, 2, 591 (2003).
- [21] K.H. Hahn, K. Vedula, Scr. Metall. 23 (1989) 7.
- [22] C.T. Liu, E.P. George, J.H. Maziaz, J.H. Schneibel, Mater. Sci. Eng. A 258 (1998) 84.
- [23] C.T. Liu, C.L. White, J.A. Horton, Acta Metall. 33 (1985) 213.
- [24] A.M. Russell, Z. Zhang, K.A. Gschneidner Jr, T.A. Lograsso, A.O. Pecharsky, A.J. Slager, D.C. Kesse. Mechanical properties of single crystal YCu and (Tb_{0.88}Dy_{0.12}) Zn B2 intermetallic compounds. Intermetallics 13 (2005) 567.
- [25] Roman Lundin and John R. Wilson. Rare Earth Metals Find Interesting New Uses 2007.
- [26] Morris JR, Ye Y, LeeY B,Harmon BN, Gschneidner K A Jr and Russell A M 2004 Acta Mater: 52 4849.
- [27] Wu Y, HuWand Han S2008 Physica B:Condens.Matter 403 3792
- [28] Xie S,Russell AM,Becker ATandGschneidner K AJr 2008 Scr. Mater. 58 1066
- [29] RussellA M,Zhang Z,Lograsso T A,Lo CCH, PecharskyA O,MorrisJR,YeY, Gschneidner K A JrandSlager A J 2004 Acta Mater. 52 4033
- [30] Chen Q and Biner SB 2005 Acta Mater. 53 3215
- [31] Zhang Z, Russell A M, Biner S B, Gschneidner K A Jr and Lo. C. C. H, Fracture toughness of polycrystalline YCu, DyCu, and YAg Intermetallics 13(2005) 13 559-564
- [32] M. Divis, J. Kuriplach, Physica B 205 (1995) 353.
- [33] A.M. Russell, Z.Zhang, T.A. Lograsso, C.C.H. Lo, A.O. Pecharsky, J.R. Morris, Y.Ye, K.A. Gschneidner Jr, A.J. Slager. Acta Materialia 52 (2004) 4033
- [34] Gschneidner KA, Jr., Russell AM, Lograsso TA, Biner SB, Lo CHC and Morris JR. Oak Ridge National Laboratory, FY, 2003e2005; 127e134.
- [35] A.M. Russell, Ductile ,Stoichiometric B2 intermetallics, intermetallics research progress Chapter 5: pp. 213-235

Chapitre I : Etude bibliographique et présentation de matériaux étudiés.

[36] Yoo, M.H; Takasugi, T; Hanada, S. Izumi, O. Mater. Trans JIM, 1990, 31, 435-442

[37] Ko, S.H; Gnanamoorthy, R; Hanada, S. *Mater. Sci. Eng. A* 1997, A222, 133-139.

[38] Liu C.T, Lee E. H, Mckamey C.G. *Scripta Metall.* 1989, 23, 875.

[39] Baker I, Wu D, Kruijver S.O, George E.P. *Mater Sci. Eng.* 2002, A329-331, 729-733

[40] M. Latroche. Études structurales de composés intermétalliques et leurs hydrures par diffraction des neutrons et rayonnement X. LCMTR, UPR 209, CNRS, 2-8, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France.

[41] Jean Philibert, Alain Vigns, Yves Bréchet, Pierre Combrade. *Metallurgie du Minerai au Matériau*. 2ième édition. P.898

Chapitre 2 : Cadre théorique

I- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-1 Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences de matériaux sont fortement liées à la compréhension des systèmes d'électrons et les noyaux en interaction. Toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées si l'on dispose de calcul efficace pour déterminer par exemple les propriétés électroniques qui permettent d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, optiques et thermiques. L'interaction entre les noyaux et les électrons est forte, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est imposée comme une méthode de choix pour étudier les systèmes électroniques, le concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de sa densité en considérant la densité électronique comme variable de base, ainsi elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N corps, ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise, très difficilement obtenue avec les méthodes ab initio standard.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité sont L.H.Thomas [1] et E. Fermi [2] en 1927. Dans leurs modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène, car leurs inconvénient est qu'elle ne décrit par la liaison entre les atomes, donc les molécules et les solides ne peuvent pas traiter par cette théorie. Ce modèle à été amélioré par P. A. Dirac [3] en 1929 avec un terme d'échange, un peu plus tard J.C.Slater [4] proposera un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local, cette méthode appelée Hatrée Fock-Slater, utilisée essentiellement en physique du solide.

Le développement de la DFT a débuté avec les théorèmes Hohenberg, Khon et Sham[5,6] en deux temps, en 1964 et en 1965 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

I-2 Equation de Schrodinger :

Dans un système matériel constitué par N électrons en interaction avec M noyaux atomiques, en mécanique quantique, l'état du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrodinger donnée par cette équation :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Avec

$$H = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I-2})$$

H : Opérateur Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons)

$$\psi = \psi_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) * \psi_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M) \quad (\text{I-3})$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système.

T_n, T_e : est l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement.

$$T_n = \sum_k^M \frac{-\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k}, \quad T_e = \sum_i^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \quad (\text{I-4})$$

V_{ee} : l'énergie potentielle répulsive entre les électrons.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I-5})$$

V_{ne} : l'énergie d'attraction électrons-noyaux.

$$V_{ne} = \sum_{i < k} \frac{-Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (\text{I-6})$$

V_{nn} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{I-7})$$

La solution de l'équation (I-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais

Comment résoudre le problème à plusieurs corps ? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrodinger les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental ?

Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation.

Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de Born-Oppenheimer.

Dans la suite, on utilisera les unités atomiques $e = \hbar = m_e = 1$ pour simplifier l'écriture des équations

I-3 Approximation de Bron-Oppenheimer

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure de bande électronique de matériaux à l'état solide qui utilisent cette approximation.

Cette approximation consiste de façon générale à dissocier le mouvement de noyaux à celui des électrons [7] et l'on ne prend en compte que celui des électrons, car les noyaux sont bien plus massifs que les électrons ($m_{\text{noyau}} = 1836 m_{\text{électron}}$), ce qui va nous permettre de fixer les positions des noyaux. En plus, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante externe aux nuages électroniques.

L'hamiltonien global du système devient :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (\text{I-8})$$

Où T_e : énergie cinétique

$$T_e = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (\text{I-9})$$

V_{ext} : l'interaction avec le potentiel externe

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N v_i = \left(\sum_{j=1}^{N_{\text{noyaux}}} -\frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \right) \quad (\text{I-10})$$

Avec $(r_i - R_j)$ la distance entre l'électron i et le noyau j

V_{ee} : la répulsion coulombienne électron-électron

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=i+1}^N \left(\frac{1}{|r_i - r_k|} \right) \quad (\text{I-11})$$

I-4 Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [5], ces derniers énoncent que la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective, et que la densité contient autant d'information sur le système que la fonction d'onde. Hohenberg et Kohn établissent les faits suivants :

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré est une fonctionnelle de la densité des particules pour un potentiel externe V_{ext} donné.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I-12})$$

$$\rho(r) = |\psi(r)|^2 = \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{I-13})$$

Où ρ est normé

Ainsi la variation du potentiel extérieur implique une variation définie par la densité électronique de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (\text{I-14})$$

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{I-15})$$

$F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle inconnue de ρ indépendante de V_{ext} qui agit sur le système

- le deuxième énoncé stipule l'existence d'un principe de variation par rapport à ρ , et ils ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle de la densité :

$$E = \min E[\rho(\rho)] \quad (\text{I-16})$$

Si on a un système à un spin polarisé, l'énergie totale devient fonctionnelle de la densité des deux états de spin (*up* \uparrow , *down* \downarrow)

$$E = E[\rho \downarrow, \rho \uparrow] \quad (\text{I-17})$$

Malheureusement dans ce théorème la fonctionnelle $F[\rho]$ est difficile à approcher directement pour obtenir des résultats quantitatifs. C'est grâce à une idée simple mais ingénieuse de Kohn et Sham qui trouvaient une solution à ce terme ($E[\rho(r)]$).

I-5 Equations de Kohn et Sham

En 1965, W. Kohn et L. J. Sham [6] ont écrit la densité électronique $\rho(r)$ comme étant la somme des densités de particules libres, et ils ont utilisés le principe de variation pour déterminer la densité d'état et l'énergie de l'état fondamental donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$

La fonctionnelle d'énergie pour un système en interaction s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I-18})$$

ou T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction. V_H (le terme de Hartree) est le potentiel d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique (c'est-à-dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons) s'écrit :

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I-19})$$

V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} décrit l'interaction coulombienne des électrons avec le potentiel externe.

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(r)v(r) d^3r \quad (\text{I-20})$$

L'équation de Schrodinger s'écrit alors comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (\text{I-21})$$

Où la densité $\rho(r)$ est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_i \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{I-22})$$

Il est utile de noter que l'idée de base de Kohn et Sham est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel externe $V(r)$ par un système modèle de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ mais la densité est la même que celle du système réel, par conséquent la fonctionnelle d'énergie s'écrit :

$$E_{eff}[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{eff}(r)\rho(r) \quad (\text{I-23})$$

Puis on applique la procédure variationnelle à $E[\rho]$ on abouti à l'équation de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I-24})$$

C'est une équation de Schrödinger pour une particule avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif, dans laquelle le potentiel effectif est décrit par l'expression suivante :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{I-25})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu par la dérivation de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité $\rho(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I-26})$$

Dans la mesure, ces équations couplées sont résolues par itération ou le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on arrive à un problème dit autocohérent ou self consistent. Il reste toute fois à donner une écriture explicite pour le terme d'énergie d'échange et de corrélation.

I-6 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. Cette fonctionnelle contient les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie qui rend compte des aspects physique essentiels de l'effet d'échange (Energie d'échange E_x) d'une part en prenant en considération le principe de Pauli, qui stipule que la probabilité de trouver deux électrons de même spin en même point de l'espace soit nulle. Et les électrons de spin identique ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres, pris en compte la nature de la fonction d'onde qui doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle pairs d'électrons ; de l'effet de la corrélation de coulomb (Energie de corrélation ($E_c = E_{xc} - E_x$)) d'autre part qui contient l'interaction coulombienne dus à la charge des électrons, et une contribution de l'énergie cinétique [8]

En résumé, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est décomposée en deux :

Une contribution d'échange : $E_x[\rho] = U_{ee}[\rho] - E_H[\rho]$ et de corrélation : $E_c[\rho] = T + U_{ee}[\rho]$

En sommant ces deux équations on obtient $E_{xc}[\rho] = T - E_H[\rho]$.

Pour que les équations de Khon et Sham deviennent utilisable dans la pratique, on a besoin d'une formule de $E_{xc}[\rho]$ et pour cela, on est obliger de passer par des approximations.

I-6-1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (*Linear Density Approximation*) est la première approximation utilisée en DFT, elle est en fait appliquée dans un seul cas, ou la densité d'énergie d'échange et de corrélation au point r est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$ (la LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho]$ comme une fonctionnelle locale de la densité c'est-à-dire elle dépend de la densité en r : $E_{xc}[\rho] = E_{homogene}[\rho(r)]$).

$$E_{xc}^{homogene} = V \left(\frac{N}{V} \right) E_{xc}^{homogene} \left(\frac{N}{V} \right) \quad (\text{I-27})$$

Il est vérifié que la densité ρ à une variation lente à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire l'énergie d'échange et de corrélation comme suit :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3 r \quad (I-28)$$

et

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\partial \rho} \quad (I-29)$$

Où $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

L'énergie d'échange-corrélation d'un système interagissant dans cette approximation a été déterminée selon un calcul Monté-carlot par Cepely et al [9] qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation en fonction du rayon Wigner-Sertz $r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/2}$. L'extension de la

LDA en cas la polarisation de spin est prise conduite à la LSDA, où S désigne le spin. Elle est importante pour la description des systèmes dans un champ magnétique.

Introduire le spin consiste à considérer deux états $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité, et le terme E_{xc} est maintenant fonction de deux spins $E_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))$, par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int E_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) d^3 r \quad (I-30)$$

En générale, l'approximation LDA est applicable pour de nombreux systèmes proches du modèle de gaz électronique (les électrons dans les solides), mais elle présente un sérieux défaut pour des interactions à long distance comme les molécules par exemple, elle conduit souvent à de très mauvaise donnée énergétique telles que l'énergie de liaisons et de gap faible pour les semi-conducteurs et les composés isolant.

I-6-2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les résultats provenant d'un calcul LDA sont généralement satisfaisants, mais dans l'approximation du gradient généralisé (*Generalized gradient approximation*), on considère que les fonctions d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Avec cette approximation les résultats sont meilleurs qu'avec la LDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons chimique est fortement réduite, et donc d'améliorer les résultats sur les énergies totales. Elle a aussi tendance à mieux

prendre en compte l'inhomogénéité de la densité. L'énergie d'échange –corrélation en GGA s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (I-31)$$

Où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Il existe plusieurs paramétrisations de la fonction « f » qu'ont été utilisés en GGA, les plus répandues sont celles de Perdew et Wang (1992) [10], et Perdew et al (1996) [11]. Un bon exemple indique l'amélioration apportée par GGA est celui du Fer .Comme on le voit sur la figure (2-1) la LSDA a montré que Fe dans la phase fcc est plus stable que Fe(bcc) qui est l'état fondamental observé expérimentalement[12], tandis que la GGA a inversé l'ordre de stabilité des phases .

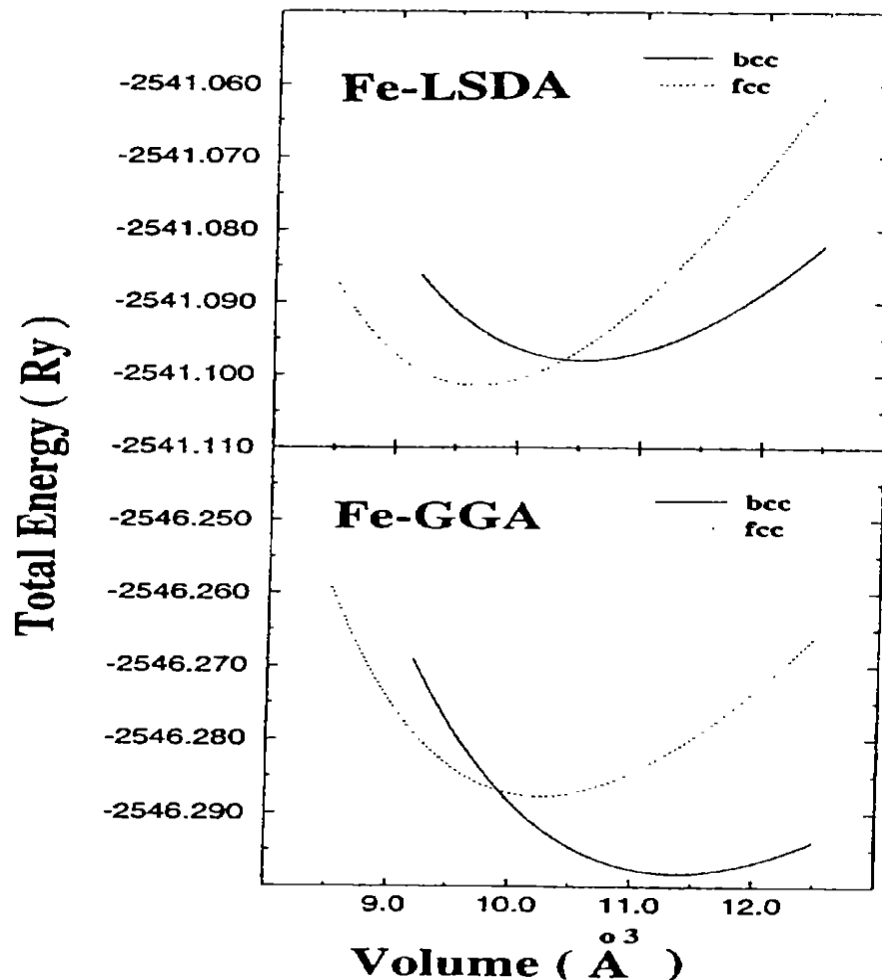


Figure. 2-1 : Energie total en fonction de volume pour le Fer ; La phase bcc est ferromagnétique, et la phase fcc est paramagnétique [12]

I-7 Résolution de l'équation de Khon et Sham

Pour pouvoir résoudre les équations de Khon et Sham numériquement, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électronique sur une base de fonctions, ces fonctions peuvent être écrites comme une combinaison linéaires des orbitales, appelées les orbitales de Khon et Sham :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{I-32})$$

Dans laquelle $\Phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

Il est possible de déterminer les coefficients C_{ij} en résolvant l'équation séculaire d'une manière auto-cohérente pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale en maintenant les orbitales orthogonales entre eux.

$$(H - E_i S) C_i = 0 \quad (\text{I-33})$$

avec H représente l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

Les équations de Kohn et Sham sont résolues donc d'une manière itérative selon un organigramme (Fig.I-2) proposé ci-dessous.

On commence par introduire une densité de charge initiale ρ_{in} qui diagonalise l'équation (I-33), ensuite la densité de charge résultante ρ_{out} est construite à partir des vecteurs propres en utilisant l'équation (I-22).

Si les critères de convergence sont respectés pour le calcul de la densité on arrête le calcul, et aller à déterminer les propriétés du matériau, sinon la densité ρ_{out} est mixée avec la densité ρ_{in} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out} \quad (\text{I-34})$$

avec i représente le nombre d'itération et α le paramètre de mixage .On continuera à effectuer ces itérations jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

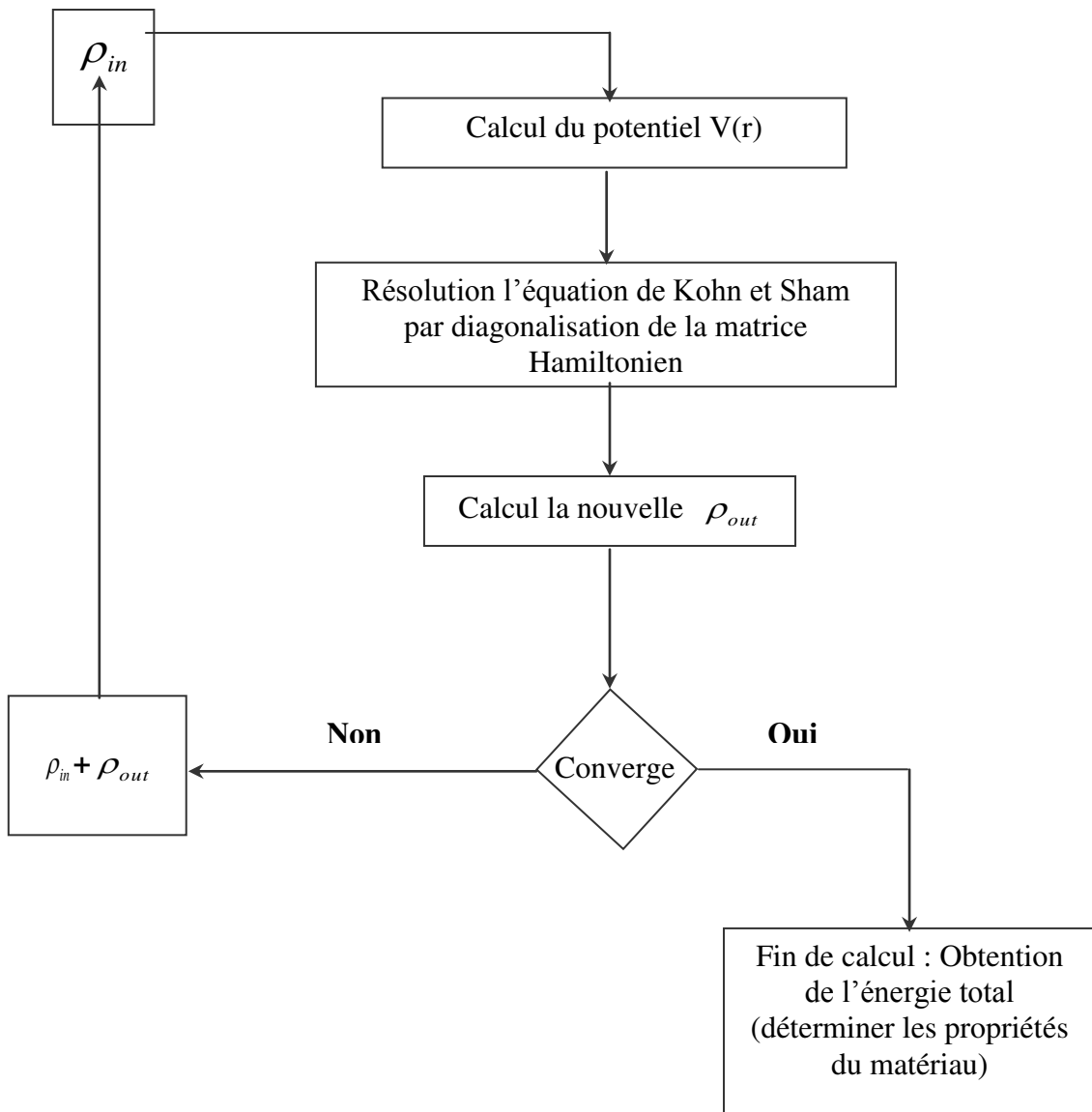


Figure. 2-2 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité

Références

- [1] L.H. THOMAS. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23:542, 1927.
- [2] E. FERMI. *Z. Phys.*, 48: i 3, 1928.
- [3] P.A.M. DIRAC. *Proc. Roy. Soc(London)*, 123 :714, 1929
- [4] Slater, *Phys.Rev*, 34, 1293, 1929
- [5] P. HOHENBERG and W. KOHN. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [6] W.Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [7] M.Born, J.R. Oppenheimer, *Ann.Physik*, 84, 457, 1927.
- [8] P. J. Perdew and S. Kurth, Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century, in *A Primer in Density Functional Theory*, edited by C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, page 1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [9] D.M. CEPERLEY and B. J. ALDER. *Phys. Rev. Lett.* 45:566, 1980.
- [10] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev.B* 45, 13244 (1992)
- [11] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [12] P. SODERLIND. *Theoretical Studies of Elastic, Thermal and Structural Properties of Metals*. PhD thesis, 1994.

2- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

2-1 Introduction

En fonction des représentations qui sont utilisées précédemment (dans la partie de DFT) pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Il existe plusieurs méthodes pour traiter la DFT, dont toutes issues de la même base, qui est la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham. Parmi ces méthodes qui ont été développées, nous citons les méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1] permettent de traiter les métaux de transition ou les éléments d. La méthode des ondes sphériques (ASW)[2] et la méthode d'orbitale Muffin-Tin linéaire (LMTO)[3,4], qui ont été également appliquées pour décrire les propriétés électroniques des solides, les méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Il est important de noter que le choix d'une méthode se fait dans le but d'augmenter à la fois la vitesse de calcul et la précision numérique sur les résultats obtenus.

Dans la première partie de ce manuscrit concernant les propriétés physiques des nos composés, les calculs ont été principalement effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à tout électron (FP-LAPW) développée par Anderson [4], et qui est fondamentalement une amélioration de la méthode APW élaborée par Slater [5,6] en 1937. Avant d'entamer la méthode FP-LAPW, nous rappelons brièvement la méthode APW.

2-2 La méthode des ondes planes augmentées APW

Dans le cas d'un cristal parfait, les fonctions d'ondes du système peuvent être exprimées en utilisant le théorème de Bloch qui stipule : toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau [7] satisfaisant l'équation aux valeurs propres

$$\begin{aligned} H_n \Phi_n &= E_n \Phi_n \\ \Phi_n(\mathbf{r}) &= e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})} \varphi_n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2-1)$$

Où Φ_n la fonction d'onde du système périodique, \mathbf{k} vecteur d'onde, et φ_n une fonction périodique à la même périodicité que le système étudié, associé à une bande n. Pour déterminer φ_n il est recommandé de décomposer en onde plane à l'aide de la série de Fourier

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad n = 1 \dots N \quad (2-2)$$

avec \vec{g}, \vec{k} représentent, respectivement, vecteur du réseau réciproque et vecteur de la zone de Brillouin. Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches des noyaux. Alors il est plus intéressant de développer les fonctions Φ_n non pas sur une base des ondes planes mais sur une combinaison d'orbitales atomiques localisées aux environs des noyaux et ondes planes. C'est la méthode dite des ondes planes augmentées (APW), car l'utilisation des fonctions d'ondes planes mène à quelques inconvénients : leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés ; un coût important dans les calculs.

Dans cette méthode, l'espace est divisé via la géométrie de Muffin- Tin en deux : des sphères de rayons R_α appelés sphères de Muffin- Tin (MT) et une partie interstitielle qui le reste de l'espace (figure.2-3). les fonctions d'ondes sont écrit de la façon suivante : solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et onde plane dans la région interstitielle.

$$\phi_{\vec{k}, \vec{g}}^{\omega}(r) = \begin{cases} \frac{1}{V^{1/2}} \sum_g C_g e^{i(\vec{g}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{g}} U_l(r) Y_l^m(\hat{r}) & r \leq R_\alpha \end{cases} \quad (2-3)$$

où V est le volume de la cellule unitaire, \hat{r} désigne les angles θ et φ indiquant la direction du vecteur r en coordonnées sphériques, Y_l^m les harmoniques sphériques, $A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{g}}$ et C_g les coefficients du développement, et $U_l(r)$ sont des solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (2-4)$$

Avec $V(r)$ le potentiel sphérique, E_l paramètre d'énergie, et les fonctions $U_l(r)$ sont orthogonales à tout état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères [4]. Le chevauchement entre les états est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{\partial^2 r U_1}{\partial r^2} - U_1 \frac{\partial^2 r U_2}{\partial r^2} \quad (2-5)$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

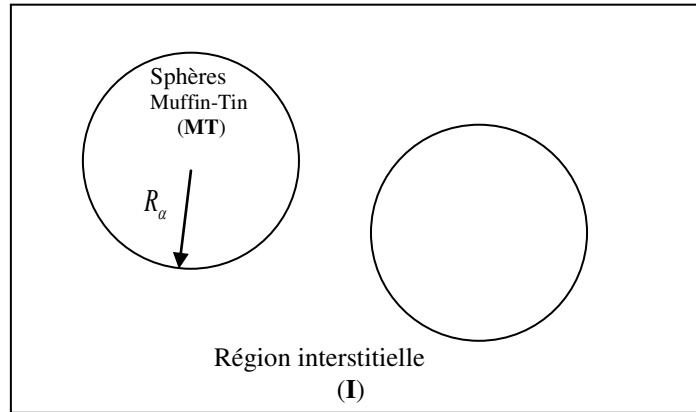


Figure 2-3 : Schéma de la répartition de la cellule unitaire en région des sphères Muffin-Tin et région interstitielle

Les coefficients $A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{g}}$ peuvent se déterminer en imposant les conditions de continuité des fonctions d'ondes aux bords des sphères MT, ils doivent être définis en termes C_g . Pour se faire, il est nécessaire de développer les ondes planes en fonction des fonctions de Bessel [8]. L'expression des coefficients $A_{l,m}$ devient :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi^l}{V^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_g C_g j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{g} \right| R_\alpha \right) Y_{l,m}(k+g) \quad (2-6)$$

Où j_l est la fonction de Bessel d'ordre l , et l'origine est pris au centre de la sphère.

La modification introduite par Slater sur le choix particulier de ces fonctions d'ondes dans des régions différentes est justifiée par le fait que les ondes planes sont présentées comme des solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant (l'approximation de Muffin-Tin), alors que les fonctions radiales le sont dans le cas du potentiel sphérique. Cependant, APW est formé par un ensemble de fonctions continues, et qui couvrent tout l'espace, la ou chaque fonction se compose en d'onde plane dans la région interstitielle plus une somation de fonctions, qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger donnant un ensemble de paramètres d'énergie E_l , de nombre quantique n et moment angulaire l à l'intérieur des sphère MT. Si l'énergie E_l est maintenue fixée, utilisé seulement comme un paramètre pendant la construction de la base APW, le Hamiltonien pourrait être établi en terme de cette base. Ceci mènerait à une équation séculaire pour les énergies de bande. Malheureusement, il est constaté, que la base APW n'offre pas assez de liberté variationnelle

si les énergies E_l sont gardées fixes. Une description précise peut seulement être réalisée si l'énergie E_l est égale à celle de la bande. Ceci signifie que les bandes d'énergie pour un point k ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation, puisque les fonctions $U_l(r)$ dépendent des énergies de bande, la solution de l'équation séculaire devient un problème non linéaire, ce qui est beaucoup plus difficile que le problème séculaire.

Un autre inconvénient de la méthode APW est, qu'il est difficile de se prolonger pour utiliser un potentiel cristallin général au delà de l'approximation (Muffin-Tin) du potentiel sphérique, parce que le choix optimal de E_l n'est plus l'énergie de bande. Enfin,

pour un choix donné de E_l , les fonctions radiales $U_l(r)$ disparaissent à la limite des sphères et par conséquent, les coefficients $A_{l,m}$ divergent, de plus les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. Ceci s'appelle le problème d'asymptote, il peut entraîner des difficultés numériques si U_l devient très petit. Afin de surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, celles proposées par Koelling[9] et par Anderson[4]. Ces derniers emploient à l'intérieur des sphères MT des ondes planes à condition que la valeur de la fonction et sa première dérivée radiale soient continues par rapport à l'énergie E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW donnant une structure de bande exacte.

2-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La différence entre les bases de la méthode APW et LAPW est la représentation des fonctions d'ondes dans la région sphérique. Cependant, la méthode LAPW développée par Anderson en 1975[4], permet de lever la dépendance énergétique de la solution de l'équation de Schrödinger par un développement de Taylor autour d'une énergie fixe. Par conséquent la fonction $U_l(r)$ s'écrit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (2-7)$$

avec \dot{U}_l la dérivée de la fonction U_l , et $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La Méthode LAPW présente une erreur de l'ordre $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'ondes qui est la même que le principe de variation, et une erreur de l'ordre $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bande. En raison de cet ordre élevé la linéarisation fonctionne très bien (même pour des régions ayant une énergie grande). Dans la plus part des cas, un seul paramètre d'énergie E_l est suffisant d'obtenir toutes les bandes de valence. Cependant, parfois la région d'énergie doit être fractionnée en deux parties avec l'ensemble séparées de paramètres d'énergie, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. Pour cela il est important de rappeler les bases de la méthode LAPW.

Dans la méthode LAPW [4,15] les fonctions de base ont la forme suivante :

$$\phi_{k,g}^{\sigma}(r) = \begin{cases} \frac{1}{V^{1/2}} \sum_g C_g e^{i(\frac{\sigma}{g+k}) \cdot r} & r \in \text{région interstitielle} \\ \sum_{lm} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} \dot{U}_l(r)] Y_l^m(\hat{r}) & r \in \text{Sphères MT} \end{cases} \quad (2-8)$$

Où $B_{l,m}$ les coefficients de la dérivée de la fonction radiale $\dot{U}_l(r)$. il est important de noter que la détermination des coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ impose la continuité de la fonction d'onde et sa dérivée à la limite de la sphère MT.

Dans la base LAPW, les fonctions sont des ondes planes dans la région interstitielle, alors que dans la région des sphères Muffin-Tin sont des ondes planes linéairement augmentées. Ainsi les fonctions $U_l(r)$ deviennent les solutions régulières de l'équation radiale de Schrödinger pour la partie sphérique pour un paramètre d'énergie E_l fixe, comme dans la méthode APW, et le terme $B_{l,m} \dot{U}_l(r) Y_l^m(\hat{r})$ doit obéir à la condition suivante :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \mathcal{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2-9)$$

La solution de cette équation doit être rendue la condition d'orthogonalité $\int_{R_{MT}} r^2 U_l(r) \mathcal{U}_l(r) dr = 0$. Puisque n'importe quelle combinaison linéaire de $U_l(r)$ et $\mathcal{U}_l(r)$

résout

également l'équation (2-9).il est impératif que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères Muffin-Tin.

$$\int_0^{R_{MT}} r^2 U_l(r)^2 dr = 1 \quad (2-10)$$

Une fois les fonctions $U_l(r)$ et $\mathcal{U}_l^{\&}(r)$ soient orthogonale, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont tous orthogonales puisque $Y_l^m(\hat{r})$ sont également orthogonales. Car les fonctions LAPW sont en général non orthogonales aux états de cœur ; qui sont traités séparément dans la méthode LAPW. Ce facteur peut pose des problèmes en présence d'un grand nombre des états de cœurs. Le détail de ces problèmes se trouve dans le livre de Singh [10], qui décrit tous les détails de la méthode LAPW.

En résumé, la méthode LAPW porte quelques avantages par rapport à la méthode APW :

Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes est déterminée par une simple diagonalisation, par contre dans la méthode APW, l'énergie est calculée pour chaque bande. En outre, si $U_l(r)$ est nulle à la limite de sphères, sa dérivée radiale $\mathcal{U}_l^{\&}(r)$ sera une constante et donc le problème d'asymptote sera éliminé. D'autre part, la continuité de la fonction $\mathcal{U}_l^{\&}(r)$ garantie le non découplément des ondes planes avec les fonctions radiales.

La méthode LAPW peut être prolongée au potentiel Muffin-Tin non sphérique, parce que sa base offre assez de liberté variationnelle que la méthode APW. Ceci est lié à la présence de deux fonctions radiales dans la sphère au lieu d'une seule.

Nous notons aussi que la précision de la base d'onde plane sera déterminer par K_{\max} : qui ne sera pas valable pour l'ensemble de base APW et LAPW, et le meilleur critère pour juger cette exactitude est le produit ($R_{\min} \cdot K_{\max}$) entre le plus petit rayon Muffin-Tin R_{\min} et K_{\max} , qui représente aussi l'extension des ondes planes dans la région interstitielle.

2-4 Le rôle des énergies de linéarisation

Les fonctions $U_l(r)Y_{l,m}$ et $\mathcal{U}_l^{\&}(r)Y_{l,m}$ sont orthogonales à n'importe quel état de noyau confiné dans la sphère. Malheureusement, ceci n'est pas toujours satisfait excepté en l'absence des états de cœur ayant le même l , et par conséquent les états semicœurs et les états de valence peuvent être confondre. Cette non orthogonalité n'apparaît pas dans la méthode APW., alors même avec FP-LAPW le choix de E_l doit être délicat vu la présence de la non orthogonalité de quelques états de cœur. Afin d'obtenir un calcul précis relatif à la structure électronique il faut

que le paramètre d'énergie E_l doit être plus proche de l'énergie de la bande si la bande a le même l . Quant il y a un chevauchement entre les états de noyaux et les états semicoeurs, la meilleure solution est d'utiliser un développement en orbitale locale proposé par Singh et al [11,12].

2-5 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW en orbitale locale consiste à traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant les états semi-cœurs, qui est un état intermédiaire entre les états de cœurs confinés dans la sphère MT, et les états de valences hors la sphère MT, traités par la base LAPW. Nous pouvons dire que, les états de cœurs sont considérés comme s'ils étaient dans un atome libre, mais dans un potentiel dû aux états de valence.

Un orbitale local est défini par :

$$\phi_{k,s}^{LO}(r) = \begin{cases} 0 & r \in \text{région interstitielle} \\ \sum_{lm} [A_{l,m}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{l,m}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l})] Y_l^m(\hat{r}) & r \in \text{Sphères MT} \end{cases} \quad (2-11)$$

Dans l'équation (2-11) la fonction radiale $U_l(r, E_{1,l})$ et sa dérivée sont utilisés avec une linéarisation $E_{1,l}$ qui est la valeur la plus grande des deux états de valences dans la base LAPW, et la valeur $E_{2,l}$ est la plus petite de ces deux états. Les orbitales locales ne sont pas liées aux ondes plane dans la région interstitielle, donc ne dépendent pas au vecteur d'onde k . les coefficients C_{lm} sont déterminées tel que l'orbitale locale soit normalisé, et se rend nul en valeurs et en dérivées à la frontière des sphères MT.

2-6 La méthode APW avec les orbitales locales (APW+lo)

La dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base pose problème pour la méthode APW. Ce problème a été réglé avec la méthode LAPW+LO, qui a coûté l'augmentation la taille de la base dû à l'addition des orbitales locales.

Dans la méthode APW+lo la base sera indépendante en énergie et a toujours la même taille que celui de la base APW. Les fonctions de base dans la méthode APW+lo [13] sont décomposées comme suit :

Des ondes planes augmentées APW avec E_l fixé

$$\phi_{k,g}^{\overline{\sigma}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{V^{1/2}} \sum_g C_g e^{i(\frac{\overline{\sigma}}{g+k}) \cdot r} & r \in \text{région interstitielle} \\ \sum_{lm} A_{l,m} U_l(r) + Y_l^m(\hat{r}) & r \in \text{Sphères MT} \end{cases} \quad (2-12)$$

et des orbitales locale qui sont différent de ceux utilisé avec LAPW.

$$\phi_{k,g}^{lo \overline{\sigma}}(r) = \begin{cases} 0 & r \in \text{région interstitielle} \\ \sum_{lm} [A_{l,m}^{lo} U_l(r, E_l) + B_{l,m}^{lo} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_l^m(\hat{r}) & r \in \text{Sphères MT} \end{cases} \quad (2-13)$$

Dans l'équation (2-13) le même ensemble d'énergies E_l utilisées par les fonctions APW sont utilisés par les orbitales locales (lo). Les coefficients $A_{l,m}^{lo}$ et $B_{l,m}^{lo}$ sont déterminés par la normalisation de la fonction d'onde $\langle \phi_i^{lo} | \phi_j^{lo} \rangle = \delta_{ij}$.

Dans un calcul, une base mixte de LAPW et APW +lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l. Pour de meilleurs résultats, il est noté d'utiliser la méthode APW+lo pour les états d, f, et les états dans des atomes ayant une petite taille de sphère muffin tin et laisser la base LAPW pour les autres états [14].

2-7 Le concept de FP-LAPW

Les méthodes APW et LAPW définies précédemment utilisent des approximations sur le potentiel introduit dans l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} V_0 = \text{constant} & \text{région interstitielle} \\ V_0^{MT}(r) & \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (2-14)$$

Dans la méthode FP-LAPW [16,17] (Full Potential Linearized Augmented plane waves) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel. Ce dernier est développé à l'intérieur de la sphère MT en harmonique sphérique et des séries de Fourier dans la région interstitielle :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_g V_g e^{igr} & \text{région interstitielle} \\ V_{lm}^{MT}(r) Y_l^m(\hat{r}) & \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (2-15)$$

Cette méthode peut être utile pour déterminer le potentiel de coulomb pour une densité de charge donné sans faire des approximations sur la forme du potentiel.

La densité de charge est représentée de la même manière que $V(r)$:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho e^{igr} & \text{région interstitielle} \\ \rho_{lm}^{MT}(r) Y_l^m(\hat{r}) & \text{Sphère MT} \end{cases} \quad (2-16)$$

2-8 La représentation du potentiel et de la densité de charge

La représentation de la densité de charge et du potentiel est très semblable à celles des fonctions d'ondes. A l'intérieur des sphères MT ces deux quantités sont développées en harmoniques sphériques et des fonctions radiales, et des ondes planes dans la région interstitielle. La solution des équations de Kohn-Sham obtenue par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel. Pour une représentation cohérente, la densité et le potentiel doivent être deux fois la fonction d'onde. Ceci mène à un grand nombre de paramètres à stocker. Heureusement la symétrie du système est d'utiliser pour réduire ce nombre et elle est exploitée de la manière suivante :

Dans les sphères la densité à la symétrie du site ; dans la région interstitielle la densité possède la symétrie du groupe d'espace. La densité est une quantité réelle.

Suivant les explications citées ci-dessus, ceci conduit à employer des étoiles dans la région interstitielle et des harmoniques du réseau dans les sphères MT.

2-8.1 Les étoiles

Les étoiles sont utilisées dans la région interstitielle au lieu des ondes planes, elles sont définies par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(\vec{r}-\vec{r}_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iRGr} \quad (2-17)$$

avec R est la composante de rotation des opérations de symétrie du groupe $\{R/t\}$, N_{op} et m_s sont respectivement les nombre des opérations du groupe d'espace et des ondes planes indépendantes dans les étoiles, et φ le facteur de phase assure que les étoiles ont une symétrie complète du réseau.

2-8.2 Les harmoniques de réseau

Les harmoniques de réseau K sont employés pour décrire les états à l'intérieur des sphères, cependant ils sont déterminés en utilisant la symétrie des sites atomiques

$$K_{V,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{V,m}^\alpha Y_l^m(r - R_\alpha) \quad (2-18)$$

ou R_α est la position du centre de l'atome α . Les coefficients $C_{V,m}^\alpha$ peuvent être calculés de telle sorte qu'elles soient orthogonales, et que les harmoniques sphériques restent réelles et invariantes par les opérations de symétrie de site.

Il est important de noter que les harmoniques de réseaux sont une combinaison linéaire des harmoniques sphériques. La densité de charge donnée par un développement sur les harmoniques de réseau et les étoiles est de la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho_s(r) \phi_s(r) & r \in I \\ \sum V_V(r) K_V(r) & r \in \text{Sphère}MT \end{cases} \quad (2-19)$$

et de la même façon le potentiel est développé :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_s V_s(r) \phi_s(r) & r \in I \\ \sum V_V(r) K_V(r) & r \in \text{Sphère}MT \end{cases} \quad (2-20)$$

2-9 Le potentiel de coulomb

Le potentiel utilisé dans l'équation de Kohn-Sham contient le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ et le potentiel de coulomb qui est la somme de potentiel nucléaire et de Hartree.

$$V_C(r) = V_H(r) + V_{ee}(r) \quad (2-21)$$

Le potentiel $V_C(r)$ doit être déterminé en fonction de la densité de charge par la résolution de l'équation de Poisson :

$$\Delta V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2-22)$$

L'intégration de cette équation dans l'espace réel n'est pas une tâche facile, mais dans l'espace réciproque, l'équation du Poisson est diagonale, et la solution de cette équation devienne très simple,

$$V_C(G) = \frac{4\pi}{G^2} \quad (2-23)$$

Cependant, et en raison de la représentation de la densité de charge et du potentiel dans les deux régions, la solution de l'équation de Poisson dans l'espace réciproque apparaît pratique. la densité de charge des noyaux varie rapidement à cause des états de noyaux qui sont très localisés. Par conséquent, le développement de Fourier de $\rho(G)$ ne converge pas, et une utilisation directe de l'équation (II-23) est impossible. Cette difficulté est enlevée par une méthode dite pseudo-charge.

La méthode pseudo-charge développé par Hamann [18] et Wienert [19] est basée sur le fait que la densité de charge dans la zone interstitielle est faible et elle varie rapidement à l'intérieur des sphères, de plus, hors de la sphère, Le potentiel de Coulomb dépend de la charge interstitielle et des multipôles de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (2-24)$$

Les multipôles q du développement de la densité de charge interstitielle sont calculés par les parties radiales $\rho_v(r)$ du développement de la densité de charge en harmonique du réseau.

$$q_{lm} = \sum_v c_{vm} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{lv} dr \quad (2-25)$$

R_α est le rayon de la sphère α , r : représente la position par rapport au centre de la sphère.

Les multipoles des ondes planes e^{iGr} sont déterminés en utilisant la fonction Bessel :

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr} \sum_l i^l J_l(|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (2-26)$$

Avec r_α est la position de la sphère α , r la coordonné radiale.

2-10 Le potentiel d'échange-corrélation

La seule différence entre le potentiel de coulomb et le potentiel d'échange-corrélation est la représentation de ce dernier dans l'espace réel car il est linéaire, et donc, le calcul doit être se fait dans cet espace, puisqu'il est diagonal.

Le potentiel $V_{xc}(r)$ a deux représentations selon la région considérée :

Dans la région interstitielle, les coefficients d'ondes planes sont d'abord déterminés par la représentation des étoiles, transformés dans l'espace réel, puis nous calculons le potentiel $V_{xc}(r)$ pour chaque point de la maille, qui est transformé de nouveau dans la représentation

d'ondes planes en retournant à l'espace réciproque, les coefficients d'étoile sont recalculés. La charge interstitielle est représenté dans l'espace réel par la transformée de Fourier.

Dans les sphères, le potentiel $V_{xc}(r)$ est défini entre les harmoniques de réseau K et l'espace réel, ou K est calculé à chaque point de la maille radiale discrète en utilisant l'équation (II-18), et transformé à l'espace réel, et à partir de K le potentiel $V_{xc}(r)$ peut être alors calculé.

2-11 Description de WIEN2k

La méthode FP-LAPW, reproduite sous forme programmes implémentés dans le code Wien élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [20]. Le choix de tel ensemble de la base de fonctions d'ondes (APW+lo, LAPW) est mixte. Dans ce code, les calculs se réalisent en deux étapes : Une initialisation du système dans la quelle les densités électroniques et les points spéciaux sont générées. Le chevauchement des sphères atomiques est vérifié par le contrôle de la distance inter atomique et la somme de rayon Muffin-Tin qui ne peut pas être supérieure à la distance inter atomique.

Lorsque les densités électroniques sont déterminées en utilisant la symétrie du réseau, nous pouvons passer à la deuxième étape qui est basé sur les solutions auto-cohérente des équations de Khon et Sham, dans lequel la densité finale du système étudié est calculée à partir de la densité initiale. Une fois, le potentiel de coulomb est calculé par la résolution de l'équation de Poisson, et le potentiel d'échange-corrélation traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA), nous calculons les états et les valeurs propres du système qu'ils sont nécessaires pour la détermination de la densité de charge de valence et de cœur, et quant la convergente est atteinte, la procédure du calcul est arrêté. Nous notons aussi que le temps de calcul dépend au nombre de cycles.

Références

- [1] F. Bloch, *Physi* **52**, 555 (1928).
- [2] A.R. Williams, J. Kubler et C.D Gelatt Jr. , *Phys. Rev. B* **191**,6094(1979).
- [3] H. L. Skriver : *The LMTO Method* .Springer 1984
Victor Antonov, Bruce Harmon. Alexander Yaresko *Electronic structure and Magneto-optical properties of solids*. Kluwer academic Publishers.
- [4] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [5] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential" , *Phys. Rev.*, **51**, 846, 1937.
- [6] J.C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [7] C.Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ème} ed. Dunod(1983)
- [8] A. Messiah, *Mecanique Quantique* (dunod, Paris, 1959);English translation, *Quantums Mechnics*(1961).
- [9] D.D. Koelling and G.O. Abrman, *J. Phys.FS*, 2041(1975).
- [10] D. Singh, *Plane waves, pseudopotentiels and the LAPW method*, 1994.
- [11] D. J.Shaughnessy, G.R. Evans and M. J.Dr By, *J. Phys.F***14**, 1671(1987).
- [12] D. J. Singh, *Phys. Rev. B***43**, 6388(1991)
- [13] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of LAPW methods: a step-by-step introduction* ,institut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U.Leuven,Begium,2002, ISBN 90-807215-1-4.(<http://www.wien2K.at/reg user/textbooks>)
- [14] G. H. K. Madesen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjostedt, Nordstom,*Phys. Rev. B***64**,195134 (2001)
- [15]K.Schwarz and P.Blaha,lecture Notes in Chemistry **67**,139(1996).
- [16]D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.***212**, 662(1979)
- [17] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys.Rev. B***24**,864(1991)
- [18]D.R.Hamann,*Phys.Rev.Lett.***B42**, 662(1979).
- [19] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**,2433(1981).
- [20] P. Blaha, K. Schawarz, P. Sorantin, S. B. trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59(1990)339.
- [21] G. Kresse et J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [22] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [23] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [24]M.MethfesseletA.T.Paxton,*Phys.Rev.B* 13 (1989) 3616.
- [25] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [26] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids - Vol. 2*, McGraw-Hill,

New York (1965).

[27] W.A.Harissan, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10 (1974) 1516.

[28] M.L.Cohen and J.R.Chelikosky, 'in electronic structure and optical proprieties of semiconductors, Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).

[29] K.Kassali, These de Doctorat, Université de Sétif, Algérie, (2005).

[30] J.R.Celikowsky and M.L.Cohen, Phys.Rev.B14, (1976)556.

3- Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) :

La méthode des ondes planes orthogonalisées (Orthogonalized Plane Wave, OPW) développée par Herring [1] a été établie pour obtenir des oscillations rapides (fortes) de la fonction d'onde dans la région de cœur ionique et d'onde plane dans la région interstitielle. Herring note qu'il est très difficile d'utiliser un petit nombre d'ondes planes tout en conservant le comportement du cœur où les ondes ont des oscillations rapides. Pour résoudre ce problème, il considère des ondes planes orthogonalisées aux niveaux de cœur plutôt que des fonctions d'ondes planes classiques, ainsi il a défini la fonction OPW comme suit :

$$\Psi_k(r) = \exp(ikr) + \sum_c b_c \varphi_k^c(r) \quad (3-1)$$

où c définit le cœur, et le second terme de l'équation est une sommation sur tous les niveaux du cœur. Les coefficients b_c sont calculés de façon que la fonction d'onde Ψ_k soit orthogonale à toutes les fonctions de cœur

$$\int dr \varphi_k^c(r) \Psi_k(r) = 0 \quad (3-2)$$

Ce qui donne :

$$b_c = - \int dr \varphi_k^c(r) \exp(ikr) \quad (3-3)$$

La fonction $\Psi_k(r)$ est orthogonale aux fonctions d'onde de cœur. Lorsque les fonctions d'onde $\varphi_k^c(r)$ dans la région de cœur sont très localisées, leurs contributions sont faibles dans la région interstitielle et dans ce cas la fonction $\Psi_k(r)$ est similaire à une fonction d'onde plane simple. De plus la fonction OPW ($\Psi_k(r)$) satisfait les conditions de Bloch [2] puisque les deux fonctions d'onde plane ($\exp(ikr)$) et de cœur ($\varphi_k^c(r)$) les satisfont également. Par conséquent, la fonction d'onde totale $\phi_k(r)$ peut être décrite sur la base de ces fonctions OPW sous la forme suivante :

$$\phi_k(r) = \sum_K C_K \Psi_{k+K}(r) \quad (3-4)$$

Nous avons utilisé dans la suite de ce calcul la méthode du pseudo-potential introduite dans le code VASP, notamment au chapitre 3 pour étudier l'effet de défaut ponctuel sur les

propriétés structurales et mécaniques du composé YCu. Les principes fondamentaux de cette méthode sont détaillés dans la suite de ce chapitre.

Référence :

[1] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

[2] C.Kittel, Physique de l'état solide, 5^{ème} ed. Dunod(1983)

4- Méthode de Pseudopotentiel :

La méthode de pseudopotentiel est basée sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques des matériaux dépendent essentiellement aux électrons de valences, tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant gelés dans leurs configurations atomiques [1]. Elle consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques immobiles appelé : Pseudopotentiel.

Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction engendrée par le potentiel exact sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul des électrons de cœur. Les fonctions d'onde de valence relativement oscillantes dans la région de cœur (Figure 2-4) résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli, et qui seraient partiellement difficile à décrire à partir d'une base d'onde plane, donc sont remplacées par des pseudofonctions d'onde qui sont dépourvues de nœuds dans la région de cœur. Le pseudopotentiel est construit d'une manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les fonctions d'onde exactes de valence, en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations dans la région du cœur ionique. En dehors de cette région du cœur ionique, limitée par un rayon r_c (figure 2-4), les pseudo-fonctions d'onde doivent être similaires aux fonctions d'ondes de valences, qui sont appelées, fonctions d'ondes de valence (tous électrons).

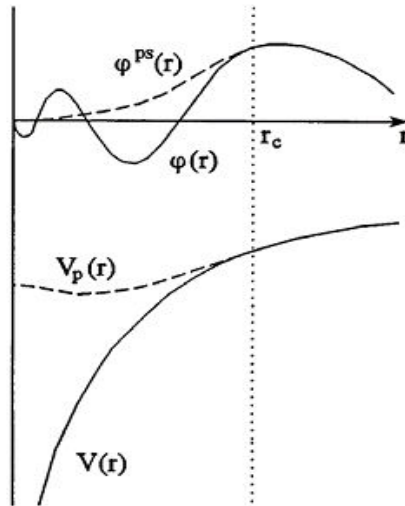


Figure 2-4 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde de tous électrons $\varphi(r)$ et du potentiel de cœur $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\varphi^{ps}(r)$ et un Pseudopotentiel $V_p(r)$, respectivement

Ces pseudofonctions d'onde sont plus « douces » que les fonctions d'onde exactes et elles peuvent être représentée correctement en utilisant un nombre du vecteur d'onde K très inférieur à celui nécessite dans le traitement des fonctions d'onde exactes. De ce fait, le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudopotentiel plus doux. En résumé, la méthode de Pseudopotentiel permet d'étudier les électrons de valence tout en gardant l'information des électrons de cœur en utilisant le formalisme ci-dessous :

Pour les électrons de valence, la fonction d'onde exacte ψ_k^v est définie par une combinaison linéaire des ondes planes orthogonalisées (OPW), soit φ_k^v la partie onde plane des fonctions OPW, définie par l'équation :

$$\varphi_k^v(r) = \sum_k c_k \exp(i(k + K) \cdot r) \quad (4-1)$$

d'où la fonction d'onde propre aux électrons de valence s'écrit alors :

$$\psi_k^v(r) = \varphi_k^v(r) - \sum_c \left(\int dr' \varphi_k^{c*}(r') \varphi_k^v(r') \right) \varphi_k^c(r) \quad (4-2)$$

et la fonction d'onde $\psi_k^v(r)$ doit être orthogonale aux états du cœur, $\langle \varphi_k^c | \psi_k^v \rangle = 0$

Avec $\psi_k^v(r)$ satisfait l'équation de Schrödinger avec les valeurs propres des énergies des électrons de valence $H\psi_k^v = E^v \psi_k^v$

On remplace l'expression (4-2) dans l'équation de Schrödinger ce qui peut se développer sous la forme suivante :

$$H\varphi_k^v(r) - \sum_c (\int (dr' \varphi_k^{c*}(r') \varphi_k^v(r')) H \varphi_k^c(r)) = E^v [\varphi_k^v(r) - \sum_c (\int dr' \varphi_k^{c*}(r') \varphi_k^v(r')) \varphi_k^c(r)] \quad (4-3)$$

Les fonctions d'onde des électrons de cœur satisfont aussi l'équation de Schrödinger pour leur valeur propre de l'énergie E^v

$$H\psi_k^c = E^v \psi_k^c \quad (4-4)$$

Ce qui donne,

$$H\varphi_k^v(r) \sum_c (\int (dr' \varphi_k^{c*}(r') \varphi_k^v(r')) E^c \varphi_k^c(r)) = E^v [\varphi_k^v(r) - \sum_c (\int dr' \varphi_k^{c*}(r') \varphi_k^v(r')) \varphi_k^c(r)] \quad (4-5)$$

Ce qui est égal à :

$$H\varphi_k^v(r) - \sum_c [(E^v - E^c) (\int dr' \varphi_k^{c*}(r') \varphi_k^v(r')) \varphi_k^c(r)] = E^v \varphi_k^v(r) \quad (4-6)$$

C'est-à-dire

$$(H + V_R) \varphi_k^v(r) = E^v \varphi_k^v(r) \quad (4-7)$$

Où V_R représente le potentiel répulsif défini par :

$$V_R \varphi_k^v(r) = \sum_c [(E^v - E^c) (\int dr' \varphi_k^{c*}(r') \varphi_k^v(r')) \varphi_k^c(r)] \quad (4-8)$$

De plus le terme $H + V_R$ peut s'écrire de la forme suivante :

$$H + V_R = \frac{p^2}{2m} + V_c + V_R \quad (4-9)$$

Avec $V_p = V_c + V_R$

V_p : Le pseudopotentiel, est défini comme la somme d'un potentiel attractif V_c et un potentiel répulsif V_R , ce dernier est positif et devient faiblement répulsif dans la région de valence et faiblement attractif dans la région de cœur (annule partiellement la contribution attractive du potentiel dans la région de cœur). Donc, le pseudopotentiel présente une variation beaucoup plus douce.

En outre, si le pseudopotentiel est ajusté de telle façon que la charge assimilée dans la région de cœur ionique correspondante à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge associée à la fonction d'onde « tout électron », le pseudopotentiel est dit à norme conservée [2-4] (les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité). Ainsi, la méthode du pseudopotentiel simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiels à norme conservée permet de décrire d'une manière correcte la densité de charge de valence, et surtout ils doivent également être transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans des

environnements chimiques différents. Mais, la conservation de la norme trouve ses limites dans le cas des atomes de terres rares ou des métaux de transition. Ces atomes possèdent des orbitales de valence localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important pour les décrire au voisinage du noyau. Pour combler les insuffisances de la conservation de la norme (pseudopotentiel à norme conservée) il est nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels qui ne conservent pas la norme (Pseudopotentiel à norme relaxé). Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur délimité par le rayon r_c . Les pseudopotentiels peuvent être obtenus à partir de plusieurs méthodes. Dans la suite, nous avons décrit les méthodes fournies par le programme VASP [5], la méthode ultra-doux (Ultrasoft Pseudopotential (USPP)) développée par David Vanderbilt [6], et la méthode PAW (Projector Augmented Wave) introduite par Peter Blöchl [7].

4-1 Les pseudopotentiels de Vanderbilt (Ultrasoft Pseudopotential (USPP))

En 1990, David Vanderbilt [6] introduit une nouvelle classe de pseudopotentiels dans lesquels les pseudo-fonctions sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous électrons au-delà de rayon r_c (à l'extérieur de la région du cœur). De plus, elles sont plus douces dans la région de cœur (en deçà de r_c). C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'ultrasoft. A cette fin, la valeur de rayon r_c utilisée est plus grande que celui utilisé pour le pseudopotentiel à norme conservée. Par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être réduit (Ce changement a pour effet de réduire l'énergie de coupure (E_{cut}) pour décrire les orbitales localisées). Toutefois, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes afin de récupérer la charge manquante [6]. Comparé au pseudopotentiel à norme conservée, il apporte une nette amélioration en termes de précision et de douceur des fonctions d'onde.

Les pseudopotentiels Ultra-doux présentent un inconvénient qui vient surtout de l'abandon de la conservation de la norme qui entraîne une baisse de la transférabilité de pseudopotentiels, ce qui est le cas des matériaux à base de terre rare.

Malgré cet inconvénient, L'approche de Vanderbilt est actuellement largement utilisée dans les calculs ab initio, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudopotentiels Ultrasoft (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

4-2 Le Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector Augmented Wave (PAW))

Peter Blöchl [7] a contribué à améliorer en 1994 le concept des méthodes à base de pseudopotentiel classique et Ultrasoft (Ultradoux) de Vanderbilt en combinant ces méthodes à la méthode LAPW décrite précédemment pour former des pseudopotentiels de type « PAW » (Projector Augmented-Wave). Il est implémenté notamment dans le code VASP grâce à Georg Kresse [8]. Dans le contexte de PAW, la fonction d'onde des électrons de cœur est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle + |\phi_c\rangle - |\phi_c^{PS}\rangle \quad (4-10)$$

où $|\psi_c^{PS}\rangle$, $|\phi_c\rangle$, $|\phi_c^{PS}\rangle$ sont respectivement la pseudo-fonction d'onde de cœur, la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur.

La méthode PAW offre en outre la possibilité d'inclure des électrons des couches de semi-cœur en complément des électrons de valence, afin d'obtenir des résultats plus précis que les pseudopotentiels ultra-doux. Néanmoins les pseudopotentiels PAW sont généralement moins doux.

Référence:

- [1] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev., B 21, 2222(1980).
- [2] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43 1494 (1979).
- [3] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, Phys. Rev., B 26, 4199(1982).
- [4] N. Troullier, et J.L. Martins, Phys. Rev., B 43, 8861 (1991).
- [5] Kresse G, Furthmuller J. Phys Rev B 1996;54:11169.
- [6] D. Vanderbilt, Phys. Rev., B, 41, 7892 (1990).
- [7] P. Blochl, . Phys. Rev., B50, 17953 (1994).
- [8] G. Kresse, et D. Joubert, Phys. Rev., B59, 1758 (1999).

Chapitre 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1- Étude des propriétés structurales et électroniques

Les applications d'un nouveau matériau exigent de bien maîtriser ses différentes propriétés physiques. L'aptitude à la propagation des fissures, à titre d'exemple, est à la fois régie par des paramètres mécaniques (module de Young), thermo-élastiques (coefficient de dilatation) et thermiques (la conductivité thermique). Cependant, la connaissance de ces quantités macroscopiques passe par une bonne compréhension des propriétés fondamentales du solide, particulièrement sa structure électronique. Toutes les propriétés physiques sont en effet reliées de manière directe ou indirecte aux propriétés électroniques. Le calcul de celles-ci passe d'abord par la détermination des propriétés structurales du matériau. En d'autres termes, il faut que la configuration du système à l'équilibre soit établie.

Dans cette optique, nous avons jugé nécessaire de calculer les propriétés structurales et électroniques de différents composés intermétalliques à base de terres rares qui ont soit fait leurs preuves dans le domaine des applications structurales, ou sont envisagées pour cette application; et ceci, avant d'entamer l'étude de leurs propriétés mécaniques et thermodynamiques. Le choix des matériaux dans cette thèse s'est porté sur les matériaux qui ont la formule chimique R-M, avec R : terre rare et M est un métal de transition ou un élément de groupe II,III, ou IV, avec une stœchiométrie exacte 1:1. Dans la famille des composés intermétalliques de terre rare nous avons sélectionné les matériaux suivants: YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, ErAg, ErAu, ErCu, LaMg, LaAg, LaZn, LaCd, CeAg, NdAg, DyCu, HoCu. D'autre part et en vue de traiter les effets du défaut dans ces composés, nous avons choisi le matériau : YCu.

Les propriétés de l'état fondamental de nos systèmes sont obtenues en employant deux méthodes des premiers principes : la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) et la méthode du pseudopotentiel (PP) décrites dans le chapitre 2. Celles-ci, rappelons le, sont basées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie nous avons en premier lieu fait usage de la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel totale (FP-LAPW) pour étudier la structure électronique de ces composés intermétalliques de type B2. Néanmoins, la simulation de leur alliage s'est avérée plus abordable en utilisant une technique moins coûteuse en temps de calcul, à savoir la technique du pseudopotentiel (*ab initio*).

Nous avons fait appel à la techniques des relaxations structurales et estimé l'effet d'additions (Ti et Ni) sur les propriétés calculées dans la deuxième partie.

Une méthode ab initio basée sur l'approximation du pseudopotentiel, est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système à grand nombre d'atomes. C'est une technique qui ne cesse de percer dans le domaine de la physique quantique. Les méthodes par ondes planes augmentées (tous électrons) sont trop coûteuses en termes de ressources de calcul pour être employées sur des systèmes de taille conséquente. Cette approche tient sa force du fait qu'elle ne fait appel à aucune approximation sur le potentiel. Elle permet de traiter les états du cœur, les états de semi-cœur et ceux de valence incluant ainsi les interactions entre ces états.

1-1 Détails de la procédure de calcul :

1-1-a Calculs tous électrons :

La première étape des calculs menés consiste à obtenir les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, ErAg, ErAu, ErCu, LaMg, LaAg, LaZn, LaCd, CeAg, NdAg, DyCu, HoCu en utilisant la méthode FP-LAPW implantée dans le code WIEN2K[1]. Les effets d'échange et de corrélation ont été traité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burker et Ernzerhof (PBE96)[2].

Afin d'obtenir l'exactitude des calculs auto-cohérent, nous avons testé la convergence des paramètres numériques qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW pour chaque composé. Dans cette méthode, les paramètres les plus importants sont : le nombre des points spéciaux « k » utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin ; et le produit entre le plus petit rayon de muffin tin R_{mt} et le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$). Ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans les régions interstitielles. Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur une large gamme des systèmes afin de déterminer le paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux k. Les rayons muffin-tin que nous avons utilisés pour les différentes atomes (Y, Ag, Cu, Rh, Mg, In, Er, Au, La, Zn, Cd, Ce, Nd, Dy, Ho) sont choisis

telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Les valeurs minimales R_{mt} , en unité atomique (u.a), sont données comme suit : 2.1 pour Y (2.0 dans le cas de YCu, YRh, YMg et YIn) ; 2.1 pour Ag (2.2 dans le cas de NdAg et 2.3 dans le cas de CeAg) ; 1.87 pour Cu ; 2.3 pour Rh et La ; 1.8 pour Mg ; 2.8 pour In ; 2.6 pour Er (2.5 dans le cas de ErAg) ; 3.0 pour Au ; 3.1 pour Nd ; 2.7 pour Ce, Dy, et Ho ; 2.1 pour Cd et Zn. Le choix de paramètre de coupure $R_{mt} \times K_{max}$, la grille des points spéciaux « k » dans la zone de Brillouin irréductible, le moment angulaire maximal l_{max} ainsi que le G_{max} choisis pour nos calculs de l'énergie total et les autres propriétés sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1-1 Paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié

Composés	Paramètres $R_{mt} \times K_{max}$	G_{max} (Ryd) ^{1/2}	Grille de k	Nombre de points k	Points spéciaux (k)	l_{max}
YAg	8.00	14	15×15×15	3380	120	10
YCu	7.00	14	10×10×10	1000	56	10
YRh	7.00	14	10×10×10	1000	56	10
YMg	7.00	14	10×10×10	1000	56	10
YIn	7.00	14	15×15×15	3380	120	10
ErAg	7.50	12	15×15×15	3380	120	8
ErAu	7.50	12	15×15×15	3380	120	8
ErCu	7.50	12	15×15×15	3380	120	8
LaMg	8.00	14	15×15×15	3380	120	10
LaCd	8.00	14	15×15×15	3380	120	10
LaZn	8.00	14	15×15×15	3380	120	10
LaAg	8.00	14	15×15×15	3380	120	10
CeAg	8.00	14	15×15×15	3380	120	10
NdAg	8.50	14	15×15×15	3380	120	10
DyCu	7.50	14	15×15×15	3380	120	10
HoCu	8.00	14	15×15×15	3380	120	10

1-2 Propriétés structurales :

Les matériaux YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, ErAg, ErAu, ErCu, LaMg, LaAg, LaZn, LaCd, CeAg, NdAg, DyCu et HoCu cristallisent dans la structure B2 de type CsCl dans le groupe d'espace Pm3m (N°221) avec les atomes de terres rares occupent la position (0,0,0) et les métaux de transitions occupent la position (1/2,1/2,1/2)[3]. La détermination de l'énergie totale comme fonction du volume pour chaque composé en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre : le volume V_0 , le paramètre de maille a_0 , le modules de compressibilité B et sa dérivé B' par rapport à la pression.

Les données structurales sont ajustés à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4] donné par :

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

E_0, V_0 : sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre.

B : le module de compression, il est défini comme suit :

$$B = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} \quad (1-2)$$

B' : La dérivée du module de compression

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (1-3)$$

Les propriétés structurales calculées pour les différents composés intermétalliques à $T=0$ et $P = 0$ K sont portées dans les tableaux (3-1), (3-2) et (3-3), incluant les données expérimentales et les résultats obtenus par les différentes approches numériques y sont également reportées en vue de juger d'évaluer la qualité des résultats obtenus. Nous présenterons d'une manière séparée dans ce qui suit les différents composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In), La-M(X=Mg, Zn, Ag, Cd) et CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu.

1-2-1 Etude les composés à base d'Yttrium Y-M (Mg, Cu, Rh, Ag, In)

La figure (1-1) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume des différents composés YMg, YCu, YRh, YAg, YIn respectivement.

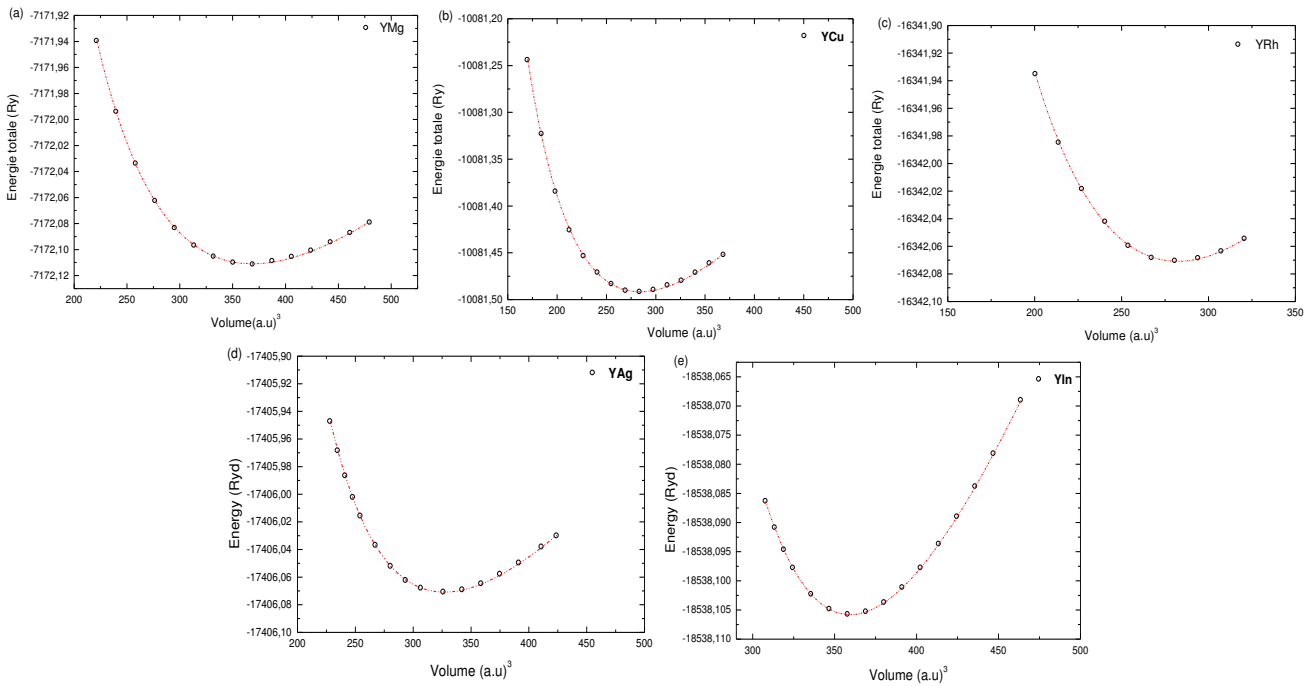


Figure 1-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés : (a) YMg, (b) YCu, (c) YRh, (d) YAg et (e) YIn

Le tableau (1-2) résume les valeurs du paramètre de maille a_0 , de son module de compressibilité B et sa première dérivé B' , calculée pour les Y-M ($M=Mg, Cu, Rh, Ag, In$), y compris des valeurs expérimentales et les résultats théoriques, Nos résultats montrent que le paramètre de maille est en bon accord avec la disposition des résultats expérimentaux et les calculs théoriques pour les composés YMg, YCu, YRh et YIn respectivement (Figure1.5). Toutefois, il existe une petite différence de valeur expérimentale [3] ($a_0=3.415 \text{ \AA}$) de l'ordre de 1.61% pour le YRh et proche de la valeur théorique de Wu. Y et *al* [5] obtenue avec un calcul pseudopotentiel (PAW-GGA) à 3.02 % près. D'autre part, les valeurs du module de compressibilité B prédites par nos calculs FP-LAPW sont raisonnablement proches des valeurs prédites par des calculs pseudopotentiels de réf [6, 7, 8] pour YMg et de réf [9, 10] pour YAg, et ainsi de ceux de la méthode FP-LAPW de réf. [11], [12] pour YCu et YIn respectivement. Pour le composé YCu nous avons enregistré une différence de 27% entre la valeur du module de compressibilité B prédite par nos calculs et la valeur théorique de S. khadeer [13] calculée par la méthode TB-LMTO avec l'approximation des sphères atomiques (ASA).

Nous remarquons à partir de ce tableau (1-2) que le module de compressibilité est inversement proportionnelle au paramètre du maille pour les cinq matériaux (YMg, YCu, YRh, YAg et YIn), c'est-à-dire ces matériaux caractérisés par les plus faibles valeurs du paramètre de maille, ont les modules de compressibilités les plus élevés (Figure 1.2) ; résultat que nous pouvons interpréter en prenant en considération la longueur de la liaison et la taille des ions dans le réseau.

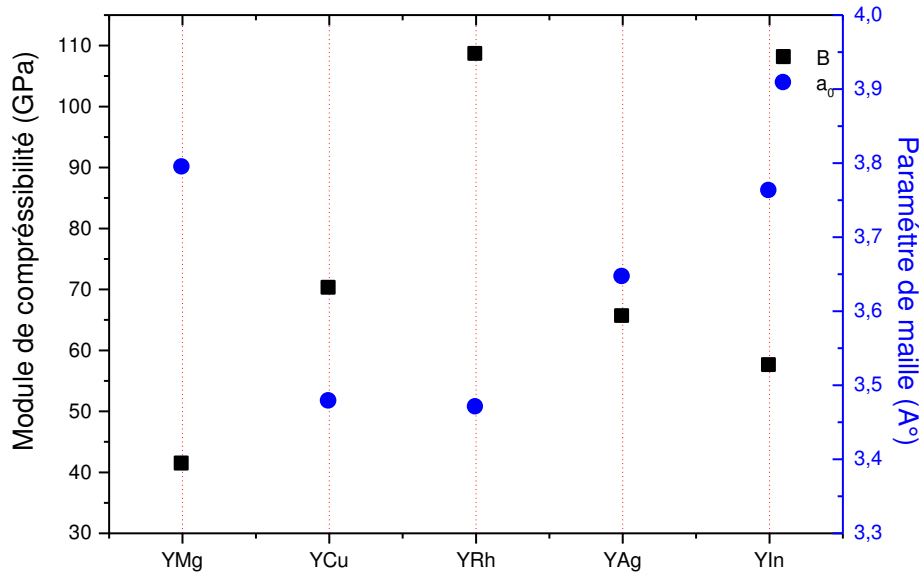


Figure 1.2: Variation du module de compressibilité B(GPa) et le paramètre de mailles a_0 (Å) des composés : YM(M=Mg,Cu,Rh,Ag et In)

Tableau 1-2 : Le paramètres de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , calculés à l'équilibre pour les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In) ; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

	a_0 (Å)			B_0 (GPa)			B_0'		
	Nos calculs	théories	Expr	Nos calculs	théorie	Expr	Nos calculs	théorie	Expr
YMg	3.794	3.794 ^a	3.796 ¹	41.343	41.75 ^a	-	3.167	-	-
	-	3.795 ^b	-	-	41.25 ^b	-	-	-	-
	-	3.796 ^c	-	-	42.06 ^c	-	-	-	-
YCu	3.478	3.477 ^d	3.476 ²	70.149	97 ^e	70.1 ³	3.316	4.6 ^g	-
	-	3.418 ^e	3.477 ³	-	70 ^d	-	-	-	-
	-	3.473 ^f	-	-	70.7 ^c	-	-	-	-
YRh	3.470	3.368 ^h	3.415 ¹	108.507	113.4 ^h	-	2.853	-	-
YAg	3.646	3.641 ^g	3.619 ³	65.522	68.5 ^g	70.5 ³	3.96	1.13 ^j	-
	-	3.644 ⁱ	-	-	68.4 ⁱ	-	-	5.0 ^g	-
	-	3.634 ^d	-	-	66.11 ^j	-	-	-	-
YIn	3.762	3.765 ^k	3.806 ⁴	57.462	58.18 ^k	-	4.526	4.28 ^k	-

^a référence [6] ; ^b référence [7] ; ^c référence [8] ; ^d référence [11] ; ^e référence [13]. ^f référence [14] ; ^g référence [12] ; ^h référence [5] ; ⁱ référence [9] ; ^j référence [10] ; ^k référence [12]

¹ référence [3] ; ² référence [14] ; ³ référence [11] ; ⁴ référence [2]

1-2-2 Etude des composés à base de Lanthanum La-X (X=Mg, Zn, Ag, Cd) :

Afin d'examiner les propriétés structurales des composés LaMg, LaZn, LaAg et LaCd, nous avons présenté dans la figure (1.3) la variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire. Les propriétés structurales sont données dans le tableau 1-3. Les valeurs théoriques et les données expérimentales sont aussi présentées.

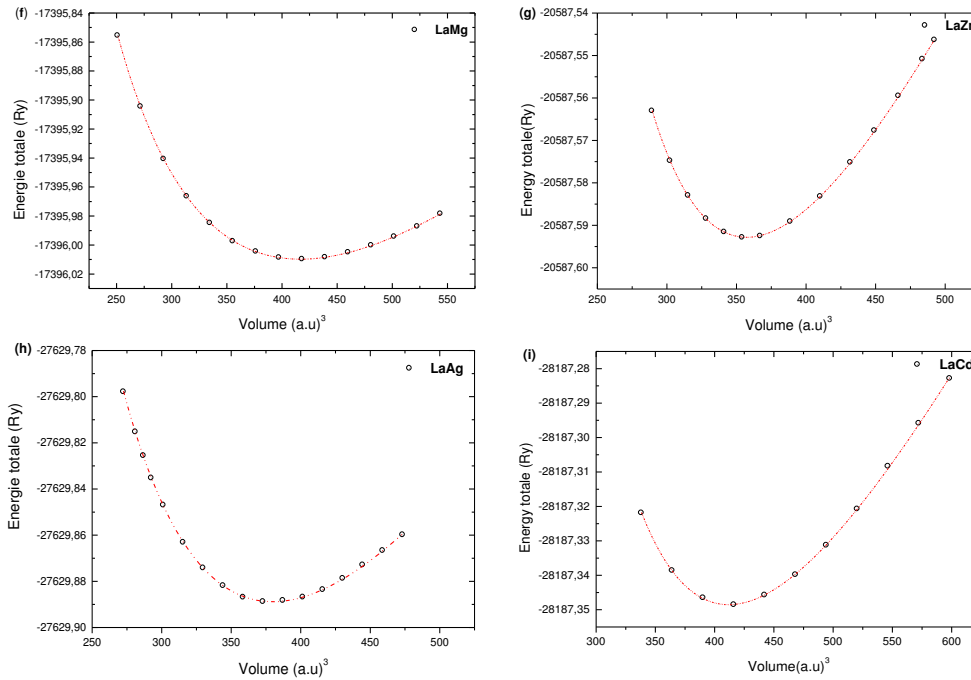


Figure 1-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés : (f) LaMg, (g)LaZn, (h) LaAg, (i) LaCd

Le paramètre de maille de LaMg calculé avec l'approximation PBE96-GGA diffère de 0.5% de la valeur expérimentale [15] et de 0.25 % du calcul théorique précédent utilisant la méthode du Pseudopotentiel avec l'approximation PW91-GGA [6]. Pour LaZn, la valeur calculée par la méthode FP-LAPW est en bon accord avec la valeur expérimentale mesurée et la valeur théorique [15]. Le paramètre de réseau calculé pour LaAg et LaCd est en parfait accord avec l'expérience qui donne des valeurs de 3.826 \AA et 3.93 \AA pour LaAg et LaCd respectivement. Ces valeurs sont surestimées par rapport à celles obtenues par X. Tao et al [9] utilisant l'approche du pseudopotentiel pour LaAg et du calcul A. Hasegawa[16] utilisant la méthode APW. À partir de ce tableau, Nous avons remarqué que le paramètre de maille augmente en amplitude en fonction du nombre atomique (Z) des métaux de transition que l'on déplace du Zn, Ag à Cd, respectivement.

Les modules de compressibilité calculés sont en bon accord avec les mesures expérimentales et des études théoriques qui ne sont disponibles que pour LaAg et LaMg.

Nous remarquons que notre module de compressibilité pour LaMg est sous-estimé avec une différence de 0.01 Å° en comparaison à celle calculé par la PW-GGA [6]. Dans le cas du LaAg, le module de compressibilité calculé est sensiblement plus grand environ 1.01 % de la valeur 52.3 GPa prédite dans le réf [9]. Pour ces composés nous avons enregistré une différence plus faible entre les grandeurs calculées et les données expérimentales et théoriques disponibles (voir la figure 1-5). Nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales du module B des composés LaMg, LaZn et LaCd. Pour LaZn et LaCd nos résultats sont considérés prédictifs.

Tableau 1-3: Le paramètres de maille, a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , calculés à l'équilibre pour les composés La-M(X=Mg, Zn, Ag, Cd) ; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

	a_0 (Å)			B (GPa)			B'		
	Nos calculs	théories	Expr	Nos calculs	théories	Expr	Nos calculs	Théories	Expr
LaMg	3.95	3.96 ^a	3.97 ¹	34.44	34.45 ^a	-	3.00	-	-
LaZn	3.754	3.752 ^b	3.76 ²	46.71	-	-	4.33	-	-
LaAg	3.828	3.826 ^c	3.814 ¹	52.83	52.3 ^c	53 ³	3.56	-	-
LaCd	3.937	3.910 ^d	3.91 ⁴	42.686	-	-	4.18	-	-

^a référence [6] ; ^b référence [15] ; ^c référence [9] ; ^d référence [16]

¹ référence [3]; ² référence [15] ; ³ référence [17] ; ⁴ référence [18]

1-2-3 Etude les composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu:

Aussi le tableau (1-4) résume les propriétés structurales calculées pour les différents composés et comparer aux résultats expérimentaux et théoriques précédents. La figure (1.4) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume à T=0 et P = 0 pour les sept matériaux. Les résultats sont ajustés à l'équation (3-1) de Murnaghan.

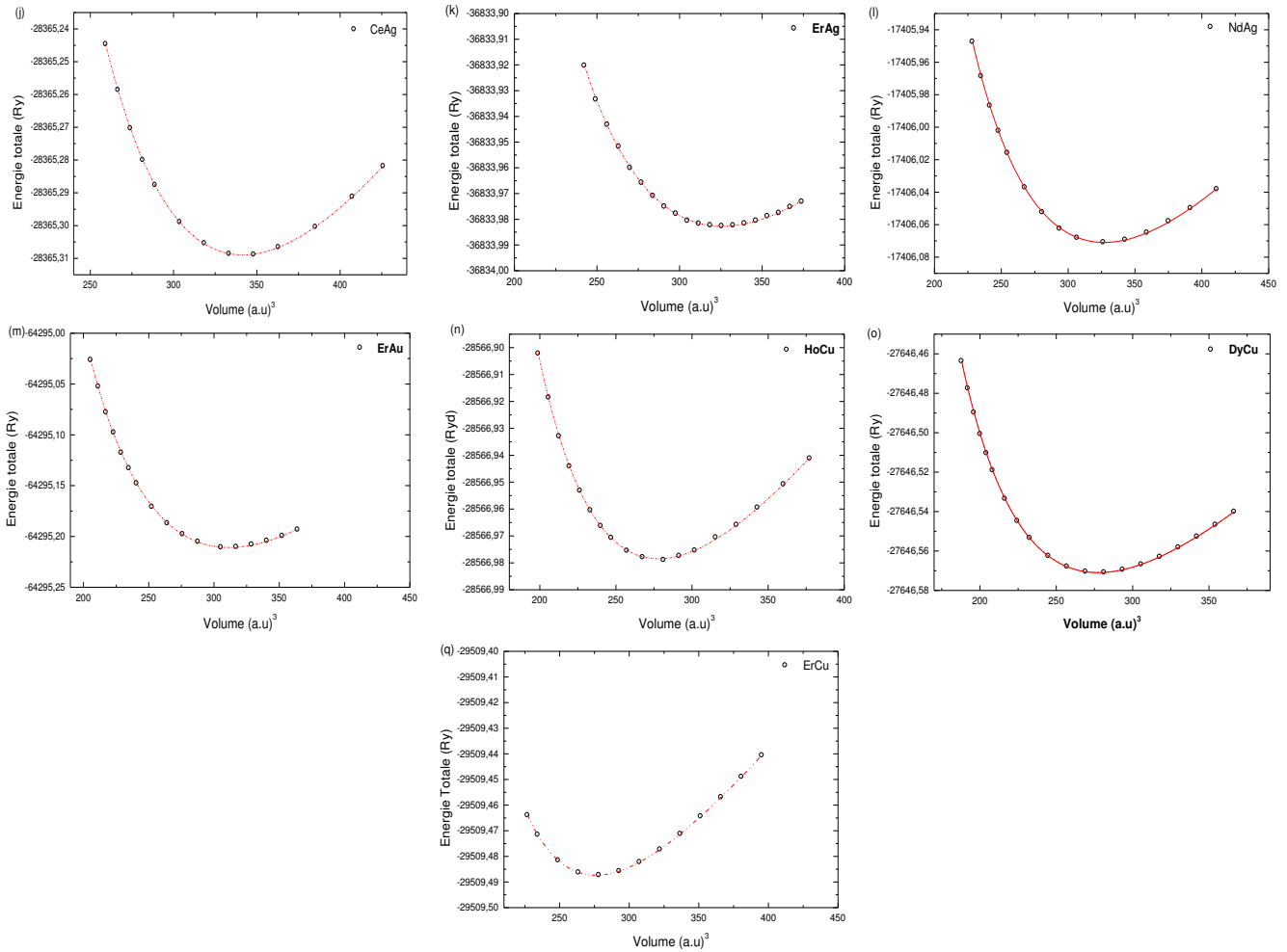


Figure 1-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés : (j) CeAg, (k) ErAg, (l) NdAg, (m) ErAu, (n), HoCu, (o), (p) DyCu et (q) ErCu.

Les résultats issus de la méthode FP-LAPW sont généralement en bon accord avec les valeurs théoriques et les données expérimentales disponibles dans la littérature (figure 1.5) pour les composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu. On note une erreur entre 0.03 et 4.5 % sur les paramètres de réseau. Pour CeAg et DyCu, les résultats théoriques sont aussi obtenus par la méthode des ondes planes linéairement augmentées.

A notre connaissance, les matériaux ErCu ErAu et HoCu ont fait l'objet de très peu d'études théoriques. Vu que certaines données expérimentales ne sont pas disponibles dans la littérature, le module de compressibilité des trois composés ErCu ErAu et HoCu sont purement prédictifs. Pour NdAg, ErAg nous ne disposons pas de mesures expérimentales du module B, mais celui-ci est en accord avec les résultats théoriques précédents [9], [19] pour les deux composés NdAg et ErAg respectivement. Notre calcul prévoit pour ce module une valeur de 55.371 GPa pour DyCu sensiblement plus petite que la valeur de 63.9 GPa prédite

dans la réf [24]. Dans le cas de CeAg, la valeur calculée du module de compressibilité est surestimé de 14.6 % de la valeur expérimentale ($B=49.6$ GPa) donné dans la réf [20].

Tableau 1-4 : Le paramètres de maille, a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , calculés à l'équilibre pour les composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu ; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

	a_0 (Å)			B_0 (GPa)			B_0'		
	Nos calculs	théories	Expr	Nos calculs	théorie	Expr	Nos calculs	Théorie	Expr
CeAg	3.69	3.814 ^a	3.75 ¹	56.86	55.1 ^a	49.6 ²	4.46	-	-
	-	3.595 ^b	-	-	57.6 ^b	-	-	-	-
NdAg	3.664	3.755 ^a	3.716 ¹	59,701	59.2 ^a	-	4.09	-	-
ErAg	3.486	3.601 ^a	3.584 ¹	71.444	72.3 ^a	-	5.13	-	-
	-	-	-	-	-	-	4.02	-	-
ErAu	3.587	-	3.527 ³	77.462	-	-	3.619	-	-
ErCu	3.446	-	3.432 ³	52.686	-	-	4.51	-	-
DyCu	3.453	3.459 ^c	3.619 ⁴	55,371	63.6 ^C	-	4.169	-	-
	-	-	3.456 ⁵	-	-	-	-	-	-
HoCu	3.45	-	3.449 ⁶	53.43	-	-	4.05	-	-

^a référence [9] ; ^b référence [19] LSDA ; ^c référence [16]

¹référence [3] ; ²référence [20] ; ³ référence [21] ; ⁴référence [14] ; ⁵ référence [22] ; ⁶ référence [23]

En outre, nous avons remarqué dans la figure (1.5.1) que le paramètre de maille des composés à base de l'argent Ag ReAg (Re=Y, La, Ce, Nd, Er) est inversement proportionnel au nombre atomique(Z) d'atome de terre rare, c'est-à-dire le paramètre de maille diminue en augmentant le nombre atomique d'atome de terre rare d'une part. D'autre part, le module de compressibilité augmente avec l'augmentation du nombre atomique de terre rare à l'exception du YAg. Cependant, dans les matériaux Re-Cu (Re=Y, Dy, Ho, Er) nous avons trouvé que le paramètre de maille et le module de compressibilité décroissent en élevant le nombre atomique Z des atomes (Y, Dy, Ho, Er) (voir la figure (1.5.2)).

En résumé, nous avons constaté que L'évolution du le paramètre de maille et module de compressibilité dans cette famille paraît être contrôlée non seulement par la taille de l'atome M (Métal) mais aussi par la taille de l'atome R et la longueur de la liaison ($R-M$).

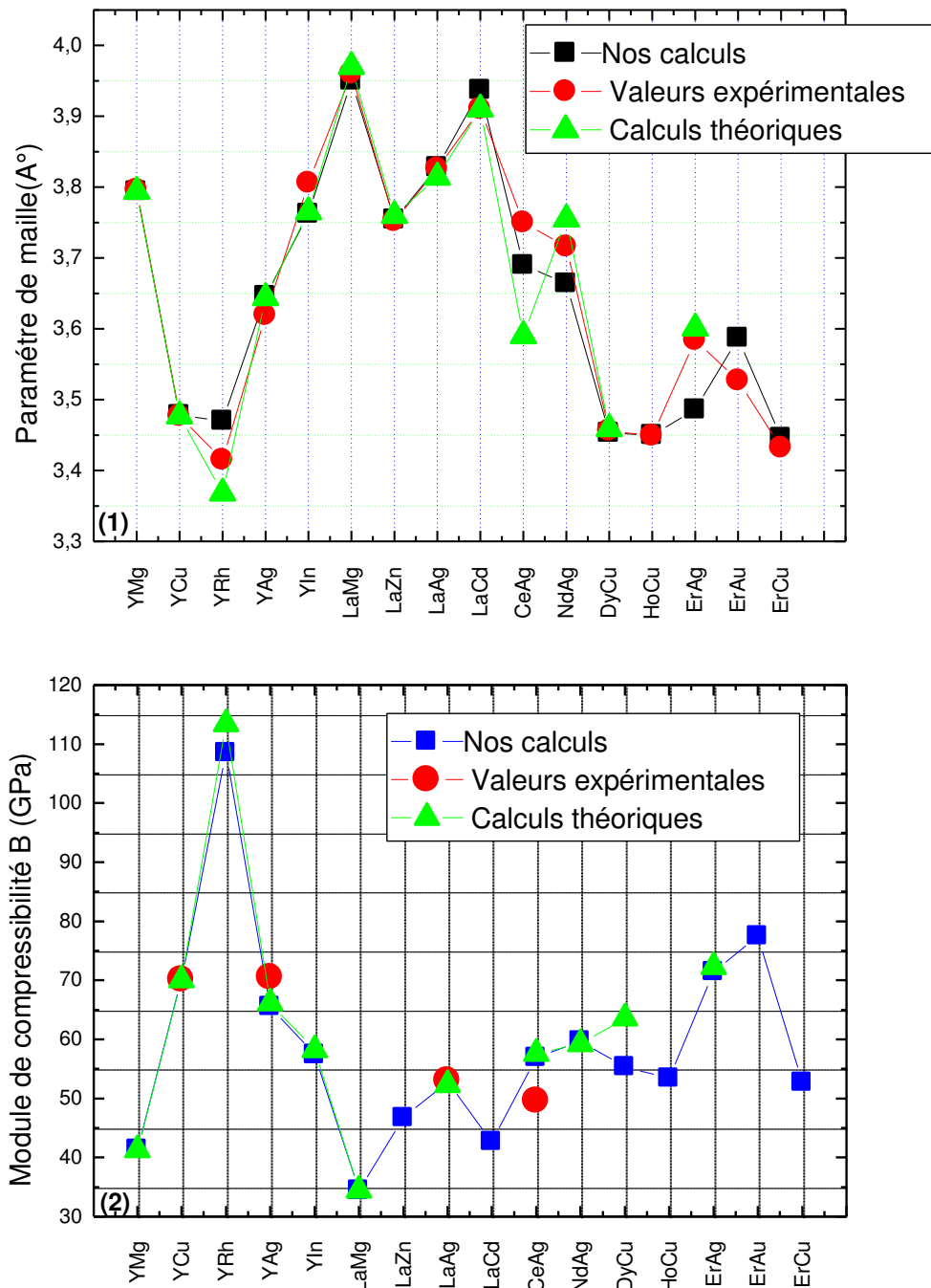


Figure 1-5 : Le paramètres de maille (1), le module de compressibilité (2) , calculés à l'équilibre pour les composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, ErAg, ErAu, ErCu, LaMg, LaAg, LaZn, LaCd, CeAg, NdAg, DyCu, HoCu ; comparés avec les données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres calculs théoriques.

1-3 Propriétés électroniques :

La densité d'état (DOS) permet d'avoir accès aux propriétés électroniques et de transport d'un matériau. La densité d'état donne une estimation du nombre de la population des états

liants et anti-liants ayant une énergie donnée. Aussi, elle nous permet d'avoir une information sur la conductivité électronique. 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'état partielles qui permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

1-3.1 La densité d'états électroniques

Les densités d'état (DOS) des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques à l'équilibre plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. La densité d'état est calculée par la méthode du tétraèdre standard [25] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

Dans notre calcul, nous avons utilisé 120 points spéciaux (une grille de $15 \times 15 \times 15$ de points k dans la zone irréductible de Brillouin), pour le calcul de la densité d'état. L'intérêt de cette étude est de comprendre la variation de la population électronique près de niveau de Fermi (EF).

Les figures (1.6), (1.7) et (1.8) représentent respectivement les densités d'état totales (DOS) des matériaux étudiés. Le niveau de Fermi est fixé à l'origine des énergies.

Une similitude globale est trouvée entre la DOS totale calculée par notre méthode et celle obtenue par des calculs théoriques précédentes. Le calcul de la DOS partielle des ErCu et HoCu et ErAu est prédictif. Nous avons remarqué qu'elles sont très similaires en allure avec seulement un léger déplacement de quelques bandes pour les composés : YCu, YAg, CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu, et une similitude du DOS est observé aussi pour les matériaux à base de Lanthane LaM (M=Mg, Zn, Cd, et Ag). Par contre, les composés YMg, YRh et YIn ont une DOS différente. En plus, l'existence de DOS non nulle près de niveau de Fermi assure la conductivité métallique de ces composés de type B2, et la position de niveau de Fermi près de la bande de conduction dans la densité d'état justifie le caractère métallique.

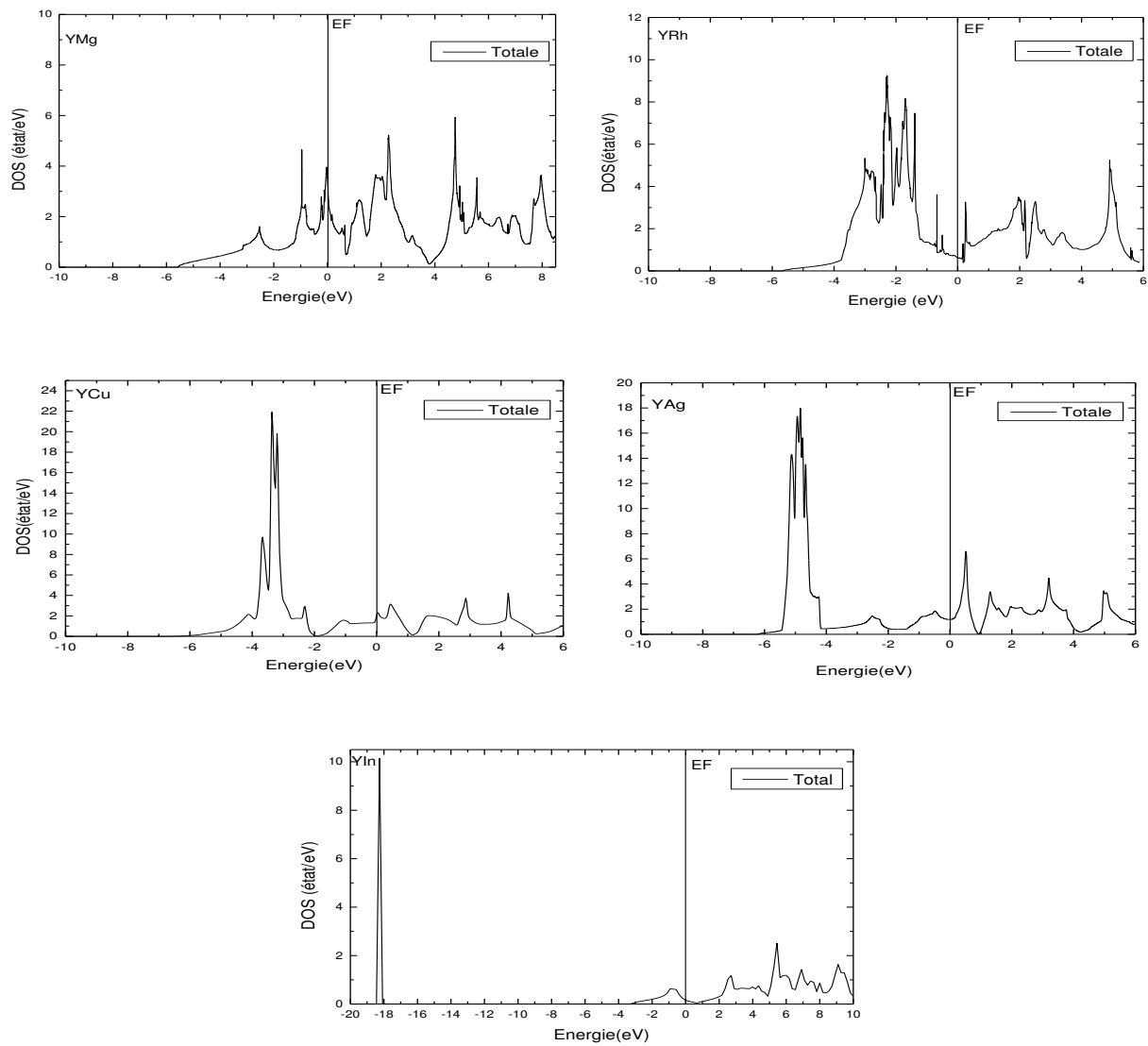


Figure 1-6 : Densité d'états totales (DOS) des composés YM (M=Mg, Rh, Cu, Ag et In) calculées à l'équilibre.

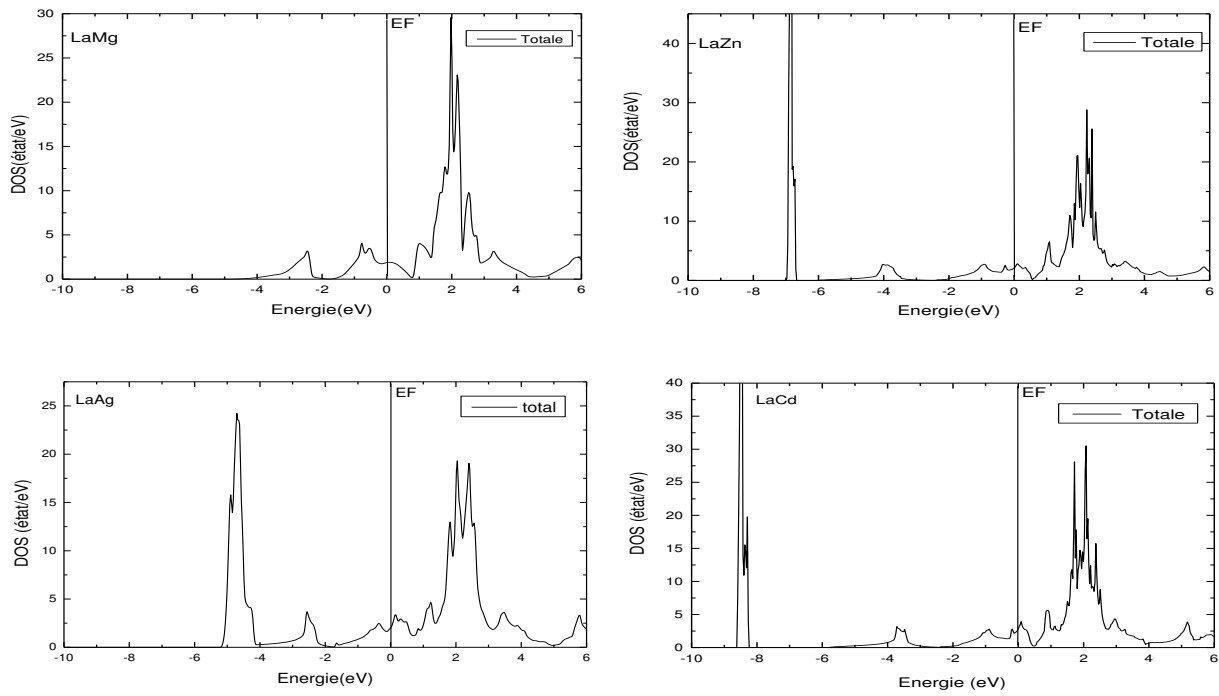


Figure 1-7 : Densité d'états totales (DOS) des composés LaM (M=Mg, Zn, Ag et Cd) calculées à l'équilibre

Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique de ces matériaux, nous avons analysé la contribution de chaque caractère atomique sur une série de bande de la décomposition de la densité totale selon le nombre quantique l . Nous avons projeté les densités d'états partielles des états de valence de Y, La, Ce, Nd, Dy, Ho, Er, Ag, Cu, Rh, Mg, In, Au, Zn et Cd caractérisé par les états de valence (s, p, d, f). Les figures (1.9), (1.10), (1.11-a) et (1.11-b) représentent les densités d'état partielles des composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, ErAg, ErAu, ErCu, LaMg, LaAg, LaZn, LaCd, CeAg, NdAg, DyCu, HoCu, respectivement.

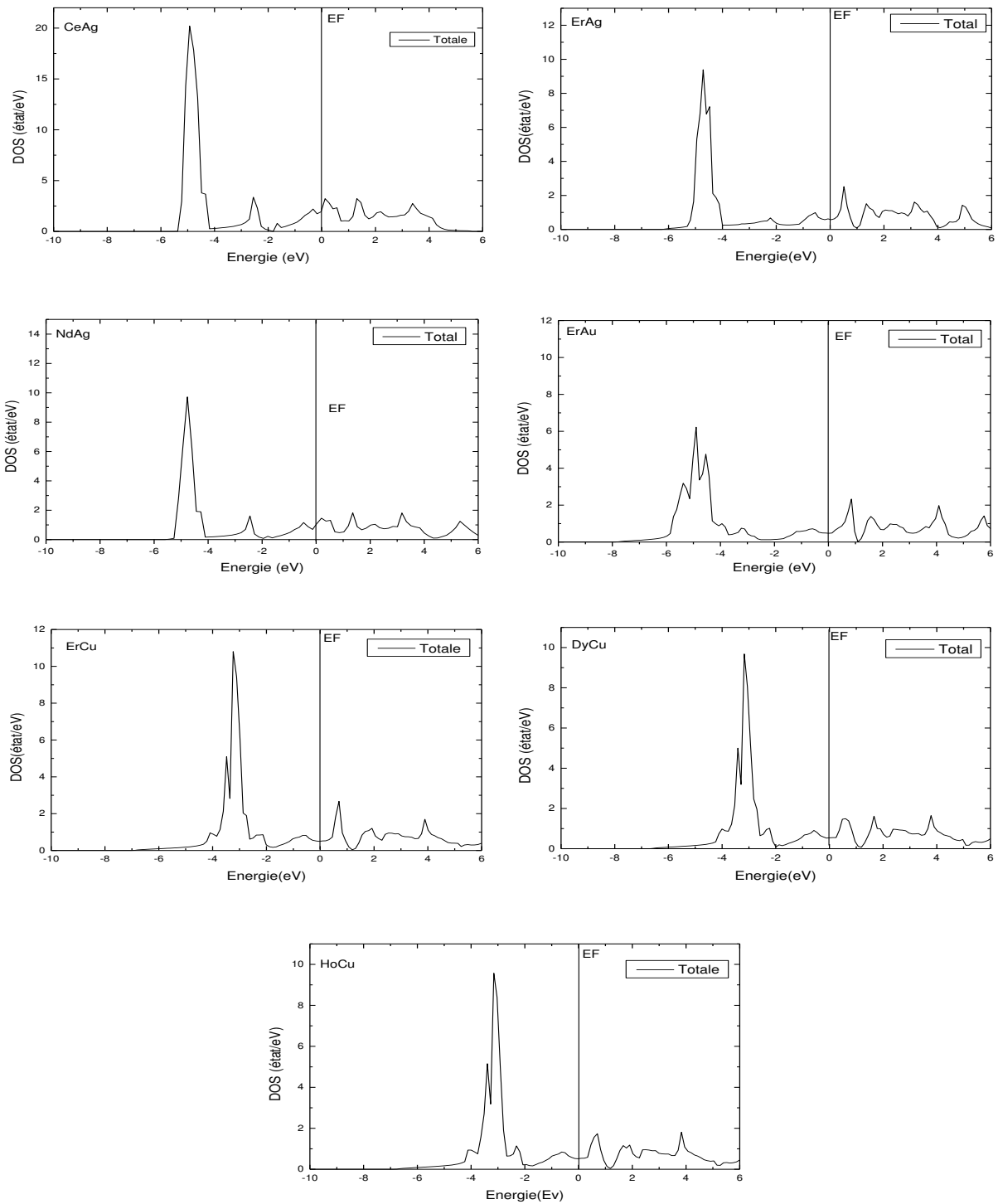


Figure 1-8 : Densité d'états totales (DOS) des composés CeAg, ErAg, NdAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu calculées à l'équilibre

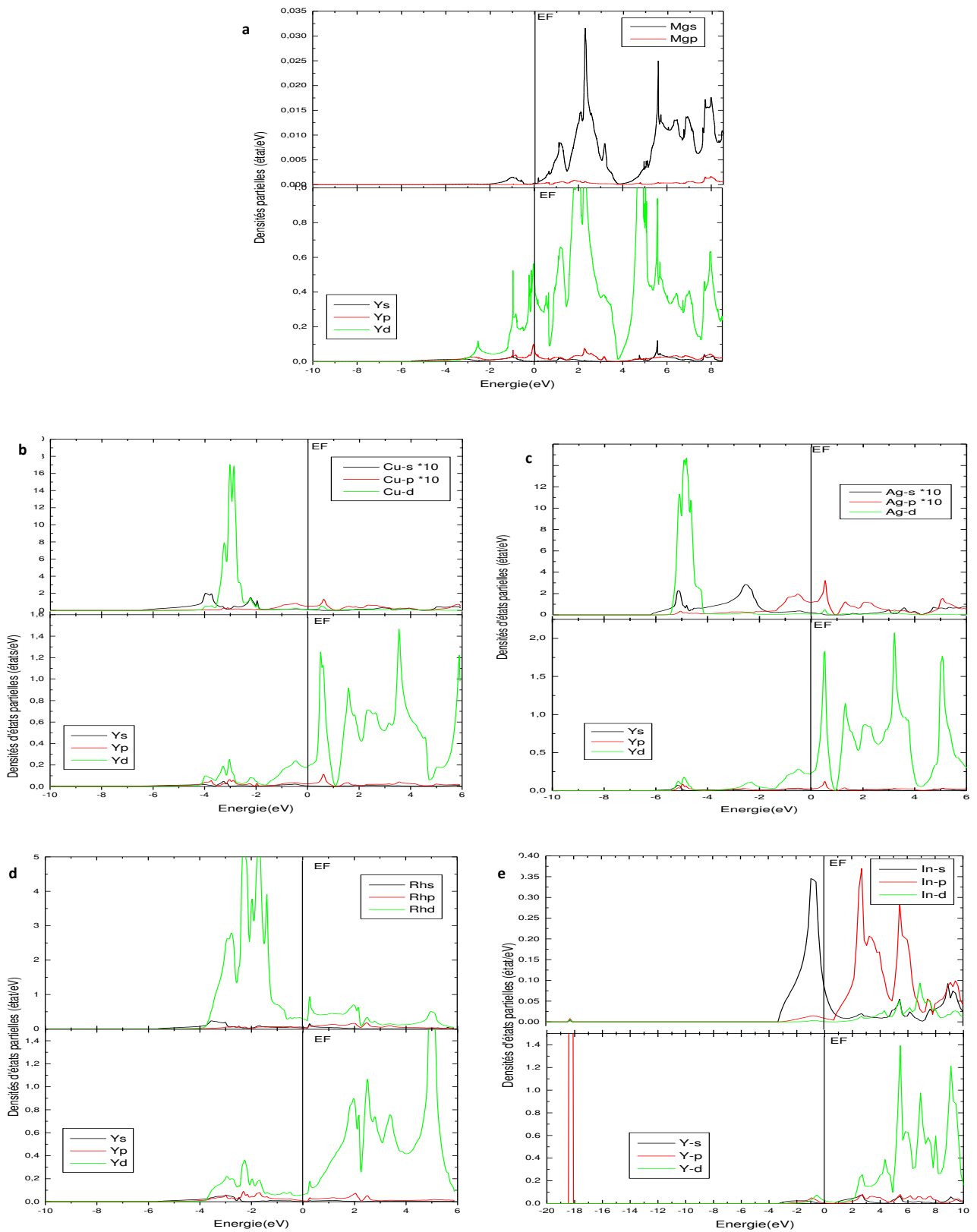


Figure 1-9 : Densités d'états partielles des composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag et In)

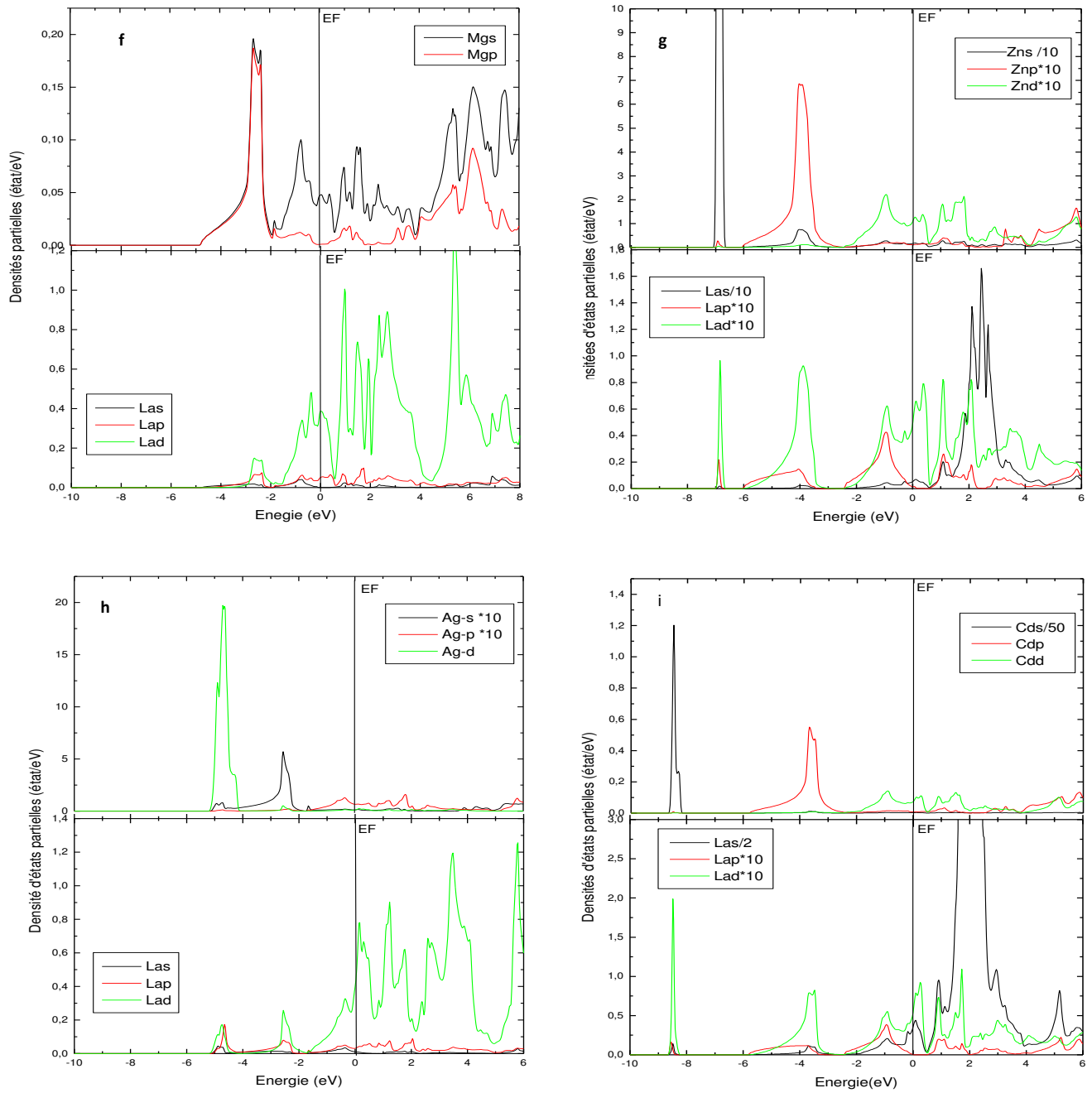


Figure 1-10 : Densités d'états partielles des composés La-M (M=Mg, Zn, Ag, Cd)

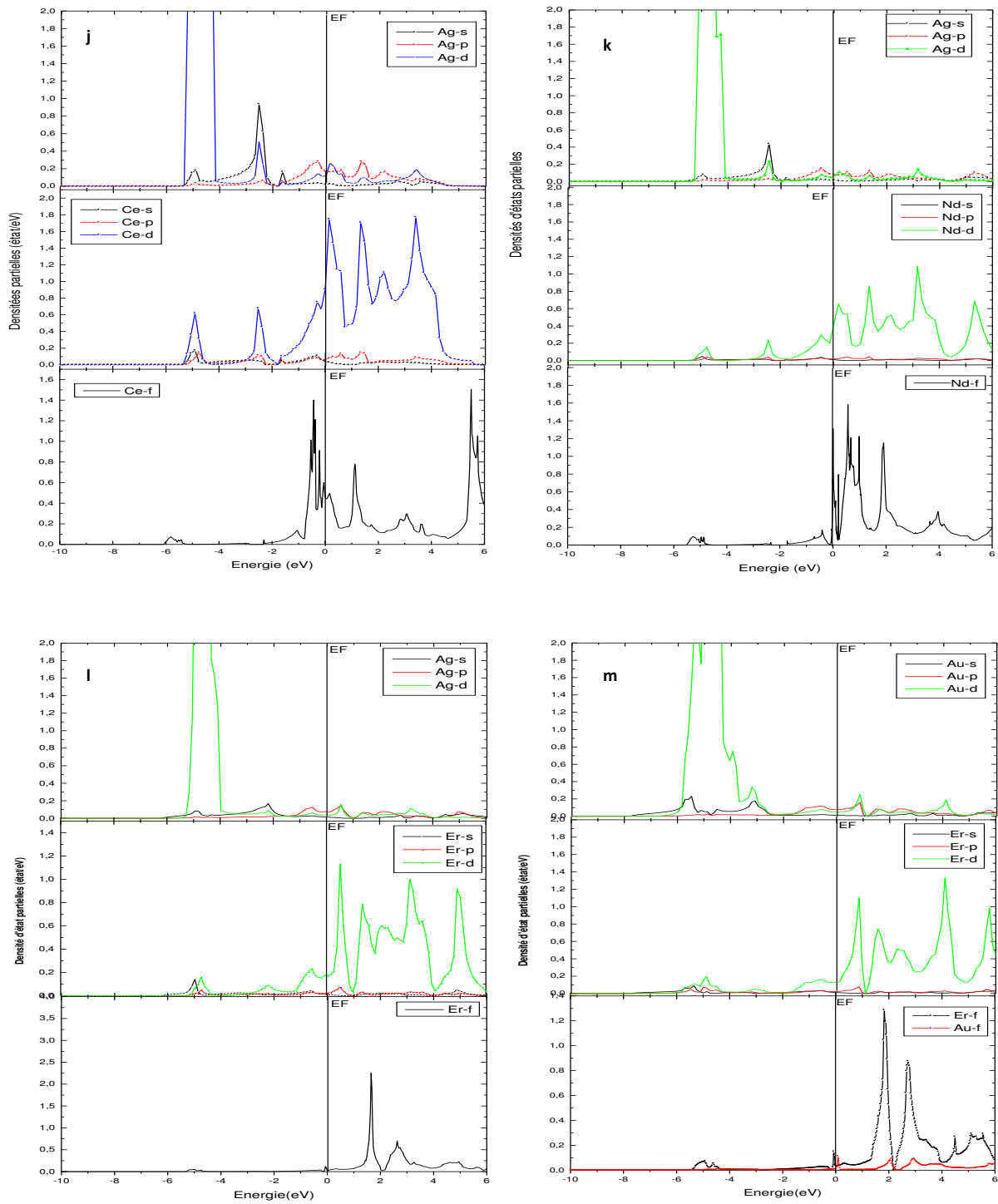


Figure 1-11-a : Densités d'états partielles des composés CeAg, ErAg, NdAg, ErAu,

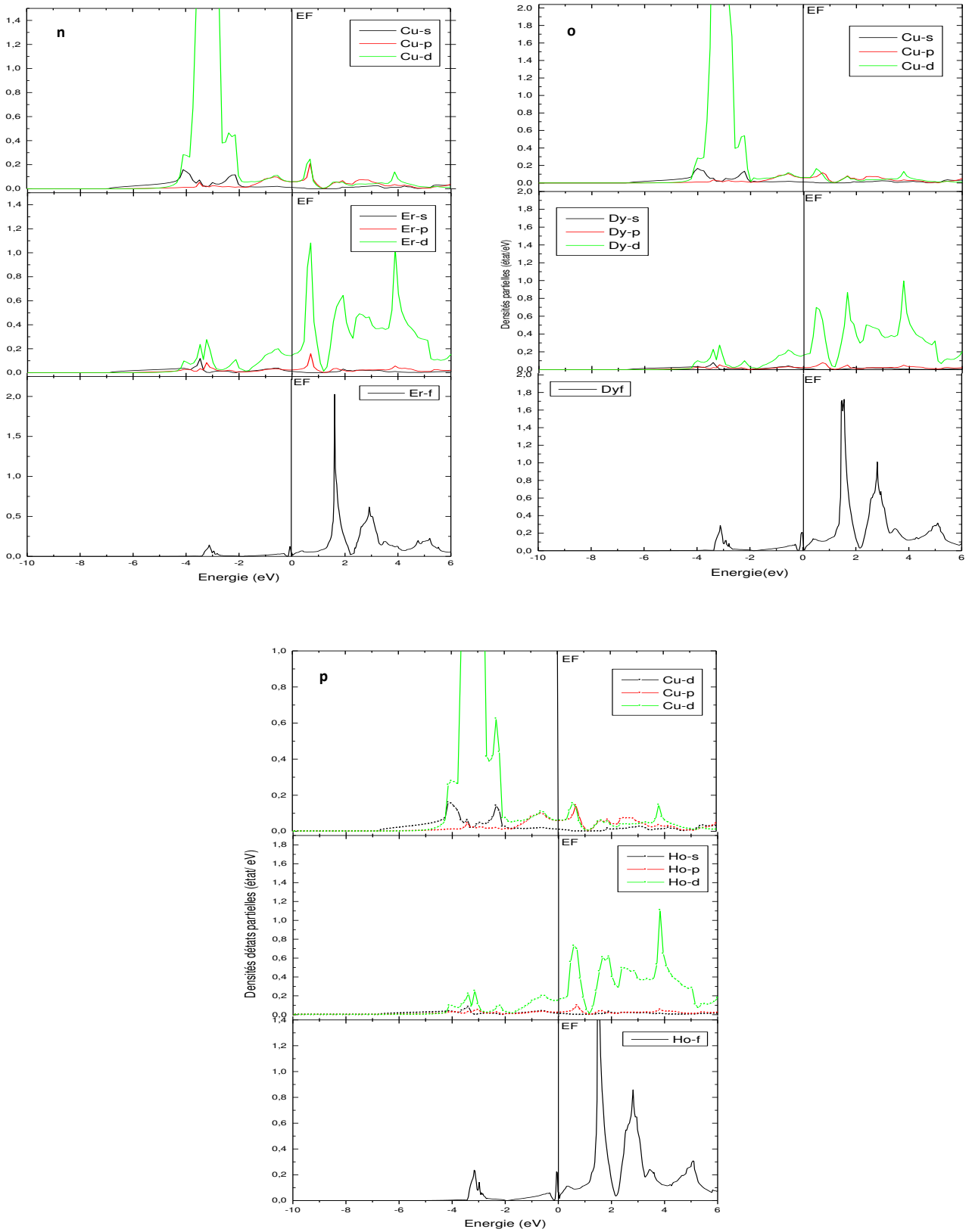


Figure 1-11-b : Densités d'états partielles des composés ErCu, DyCu et HoCu.

Dans le YMg, la DOS est constituée par des états $3s$ du Mg hybridés avec les états $5s$ et $4d$ du Yttrium se trouvant à plus haute énergie, situé entre 0 eV et 8 eV ou la majorité des pics se trouvent au-dessus de niveau de Fermi dans la bande de conduction. La densité au niveau de Fermi est dominé par les états Y- d . La continuité des bandes confirme que les états énergétiques sont complètement remplis. Nous avons remarqué que les densités d'états partielles du YCu est similaire à celles du YAg. Pour YCu, La bande de valence située entre -4 eV et -2 eV est principalement composé des orbitales Cu- d avec une faible contribution des états d du Yttrium et les états s et p du Cuivre. Dans la région de bande de conduction entre 0 eV et 6 eV au dessus de niveau de Fermi les pics sont d'un caractère Y- d prédominant. Dans la figure (1.9-c), la bande de valence entre -4 eV et -6 eV, a son origine des orbitales Ag- d . l'énergie intermédiaire dans la gamme de -4 à 0 eV (niveau de fermi) est issue des états s et p de l'atome Argent et les états d de l'atome Y. Dans le YRh (Figure 1.9-d), les états énergétiques de bandes de valence entre -3.7 eV et -0.65 eV proviennent des orbitales Rh- d avec une faible contribution de l'orbitale d de celui du Y. Dans la région de bande de conduction, la bande de plus haut énergies entre le niveau de Fermi jusqu' à 6 eV est originaire des orbitales $4d$ de l'atome Y. En ce qui concerne le YIn, le pic situé dans la bande de valence provient de l'état p de l'atome Yttrium tandis que les bandes qui se trouvent près de l'énergie de Fermi (entre -3 eV et l'énergie de Fermi) se constituent de caractère s de l'In et une très faible hybridation avec les états p et d du Y. Nous notons que dans la bande de conduction la contribution des états In- p est moins importante que les états Y- d .

Cependant, La présente DOS (Figure 1.10) des composés à base de lanthane dans la phase B2 montre une topologie générale qui est différente à celle trouvée pour les matériaux Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag et In). Dans le LaMg, Nous pouvons distingués deux régions de valence. L'hybridation est de type $s-d$ Avec une forte participation des états Mg- s dans la première sous bande de valence entre -4.8 eV et -2 eV et des états La- d dans la deuxième région de valence, et une très faible participation des états s de l'atome La dans les deux régions. Une petite contribution des orbitales p des atomes La et Mg. La figure (1.10-g) montre que la DOS est constituée par des états Zn- s dans la sous bande de valence entre -7.01 eV et -6.6 eV hybridés avec les états La- d . La deuxième sous-bande à partir de -6 eV jusqu'à -3 eV est dominée par les orbitales p du Zn, et faiblement hybridé avec les états d du La dont la contribution du caractère s du La dans la bande de conduction est prédominant dans la bande d'énergie supérieur à 1.5 eV. Pour le LaCd, nous remarquons que les densités d'états partielles ressemblent plus ou moins à celle de LaZn modifiée par les effets de l'hybridation

des états d des atomes Zn et Cd avec les états s , p et d du La près du niveau de Fermi. On recense également la forte participation des états Cd- s dans la bande d'énergie (-8.77 eV et -8.19 eV) et une faible participation des Cd- d près de l'énergie de Fermi. De plus, le caractère s de l'atome de Lanthane prédomine dans les bandes anti-liantes au dessus du zéro en énergie (bandes de conduction). Pour le matériau LaAg, la bande de valence est divisée en deux sous-bandes. La sous-bande de plus basses d'énergies entre -5.25 et -4.17 eV est originaire des orbitales 4d de l'atome Ag. La deuxième sous-bande à partir de -4 jusqu'à -2 eV se constitue de caractère 5s du Ag hybridé avec les états 3d de l'atome La. La bande de conduction au-dessus de niveau de Fermi est prédominée par les orbitales La- d et avec une très faible contribution des états s de l'atome Ag.

En effet, nous avons analysé la décomposition de la densité d'état selon le nombre quantique l des composés CeAg, ErAg, NdAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu en regardant la Figure (1.11-a) et (1.11-b) qui représente les densités d'états partielles de ces matériaux. Nous avons remarqué qu'elles sont similaires en allure. Nous nous rendons vite compte que la densité d'état au niveau de Fermi est grandement dominée par les électrons des états d des atomes de terre rare (Ce, Er, Nd, Dy et Ho) puisque les autres contributions des atomes de métaux de transition (Ag, Au et Cu) au niveau de Fermi sont faibles en comparaison. En raison de la similitude dans la DOS des composés B2-ReAg (Re=Ce, Er, Nd) et B2-ReCu (Re=Er, Dy, Ho), le DOS partielles de CeAg Figure (1.11-a(j)) et DyCu Figure (1.11-b(o)) ont été analysées à titre d'exemples.

Dans la figure (1.11-a(j)), la bande d'énergie localisée entre -5.2 eV et -4.2 eV au-dessous de l'énergie de Fermi est principalement dominée par les états d de l'Argent, l'ensemble des états énergétiques de bandes de valence (entre -4.2 eV et jusqu'au niveau de Fermi) proviennent des états s , p de l'atome de l'Argent hybridés avec les états d du Cerium. La bande de conduction est ainsi dominée par les états Ce- $5d$ et Ce- $4f$, en interaction avec les états Ag- p et Ag- d . En parallèle, pour le DyCu on peut noter que la bande de valence au dessous de niveau de Fermi situé entre -4.6 et -2 eV est dominée surtout par les états Cu-3d. La bande d'énergies anti-liantes est ainsi composés des états d et f du Dysprosium, elle est également hybridée avec les états p et d du Ag.

Dans le cas d'ErAu, la largeur de la bande d'énergie dominée par les états d de l'Or est différente par rapport Ag et Cu, elle se trouve entre -6.4 et -2.4 eV, en interaction avec les états s , p , d et f de l'atome de Erbium. Les pics du DOS qui se situent dans la bande de

valence est dominés par les états d et f de l'Erbium. L'hybridation a eu entre les états Er- d , Er- f , Au- p et Au- d au dessus de niveau de Fermi.

Afin de mieux comprendre le caractère de la liaison près de niveau de Fermi. Pour les composés Re-Ag (Re=Y, La, Ce, Nd et Er) et Re-Cu (Re=Y, Dy, Ho et Er), les figures (1.6, 1.7 et 1.8) respectivement montrent que le minimum de la densité d'état (DOS) qui apparaît au niveau de l'énergie de Fermi et la domination des états d des atomes de Cuivre et de l'Argent dans la bande de valence explique qualitativement la ductilité de ces composés de type B2. Cependant, en comparant avec les composés NiAl [11] et FeAl par exemple [26], qui sont des intermétalliques typiquement fragiles à la température ambiante, le niveau de Fermi de ces composés se situe à un pic de la DOS. Par conséquent, nous avons constaté que la différence qui existe entre les composés intermétalliques (Re-M) ductiles et les autres intermétalliques fragiles peut être expliquée par leurs différences en niveau de Fermi.

Références:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz WIEN2k, in: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] P. Villars, L.D. Calvert, in: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, vol. 1–4, ASM International, Materials Park (OH-USA), 1991
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA 1944; 30: 244.
- [5] Wu. Y, Hu. W, Han. S, Physica B 403 (2008) 3792–3797
- [6] X. Tao, Y. Ouyang, H. Liu , Y. Feng, Y. Du, Z. Jin. Solid State Communications 148 (2008) 314- 318.
- [7] R. Wang, S. Wang, Y.Yao, L. Liu, X. Wu, The temperature-dependent elastic properties of Mg-Re intermetallics compounds from first principles. Physica B 407(2012) 96-102
- [8] Wu. Y, Hu. W, Eur. Phys. J. B 60 (2007) 75.
- [9] X. Tao, H. Chen, X. Li, Y. Ouyang and S. Liao. Phys. Scr 2011; 83:045301
- [10] Ş. Uğur, G. Uğur, F. Soyalp, R. Ellialtıoğlu Journal of Rare Earths 2009; 27:664-666.
PW –GGA
- [11] J.R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Acta Mater. 52 (2004) 4849.
- [12] S. S. Chouhan, G. Pagare, M. Rajagopalan , S.P. Sanyal, Solid State Sciences 14 (2012) 1004-1011
- [13] Sk. Khadeer Pasha, M. Sundareswari, M. Rajagopalan, Phys. B 348 (2004) 207
- [14] Y.J. Shi, Y.L. Du, G. Chen, G.L. Chen, Phys. Lett. A 368 (2007) 495.
- [15] A. Berche et al. Journal of Alloys and Compounds 2009; 475:79 85
- [16] A. Hasegawa, B. Bremicker and J. Ktibler , Z. Physik B 22, 231-236 (1975).
- [17] M. Nicksch and B. Liithi. Z. Phys. B - Condensed Matter 1987; 68: 291-298
- [18] H. Peukert and J.S. Schilling, Z. Phys. B - Condensed Matter 41(1981) 217-222
- [19] Y. j SHI, Y. I. DU, G. CHEN, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 654 660
- [20] Takke R, Dolezal N, Assmus Wand Lüthi B 1981 *J. Magn. 58 135 Magn. Mater.* **23** 247
- [21] K.N.R. Taylor: Intermetallic rare-earth compounds, Advances in Physics, 20:87 (1971), 551-660
- [22] S. Xie, K.A. Gschneidner, Jr. and A.M. Russell, Scripta Materialia 59 (2008) 810–813

- [23] D. Schmitt, P. Morin, and J. Pierre. Crystal field and magnetic properties in some cubic Holmium compound. *PHYSICAL REVIEW B* 1977; 15: 4
- [24] Y. J. Shi, Y.L.Du, G. Chen and G. L. Chen, *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 11 (2008) pp. 2480 to 2483-LDA(FP-LAW)
- [25] G. Lehmann and M. Taut, “On the numerical calculation of the DOS and related properties“, *Phys. Stat. Sol. b*, 54, 469, 1972.
- [26] A. Kellou , H.I. Feraoun , T. Grosdidier , C. Coddet , H. Aourag, *Acta Materialia* 52 (2004) 3263–3271
- [27] A. Inadelli, A. Palenzona, *Crystal chemistry of intermetallic compounds handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Chapter 13 (1979).

2- Propriétés Élastiques :

La connaissance des propriétés élastiques joue un rôle important en fournissant des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques d'un matériau. Sa stabilité élastique est représentée non seulement par son module de compressibilité B mais également par ses constantes élastiques C_{ij} ; quantités microscopiques reliant les contraintes aux déformations dans un solide homogène [1].

Le comportement élastique des matériaux (solides homogène ou des structures cristallines) soumis à des forces appliquées est généralement bien décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, parmi lesquels la loi de Hook [1]. Cette loi permet d'établir assez facilement des relations entre les forces qui sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui détermine la direction des forces et le plan sur le quel elle s'applique, et les réponses en terme de changement relatif en dimension ou en forme appelés déformation, et sont aussi donnés par des tenseurs. Le rapport *contrainte/déformation* est appelé module élastique.

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2-1)$$

Les C_{ij} sont les modules élastiques (habituellement appelé les constants élastiques).

La contrainte σ et la déformation ε sont définies respectivement par des tenseurs symétriques avec six composantes indépendantes :

$$\sigma^{\mathbb{S}} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad \varepsilon^{\mathbb{S}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (2-2)$$

Pour de petite contrainte, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et que la suppression de la contrainte entraîne un retour de matériau dans sa configuration initiale. Pour des contraintes importantes l'échantillon subit une déformation permanente ou plastique s'étend jusqu'à la rupture.

2-1 Les constantes élastiques

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques par la méthode développée par Mehl [2]. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la déformation appliquée est choisie de façon à garder le volume de la maille primitive constant [2,3]. Dans la structure cubique le cristal est caractérisé par trois constants élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}). Ces derniers nous permettent de comprendre les propriétés mécaniques du matériau. Ainsi la stabilité mécanique d'un matériau ne peut être existée à moins que ces constantes soient positives, et ils obéissent aux conditions suivantes : $C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$. Le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation donné par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{2-3}$$

L'expression du module de compressibilité n'est valable que pour un cristal cubique [30]. Les formules de déformations utilisées pour le calcul des modules élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) sont données dans le tableau (2-1). La contrainte est choisie de sorte que l'énergie soit fonction paire de celle-ci.

Tableau 2-1 : types de déformation et éléments ε utilisés pour le calcul des constantes élastiques.

Type de la déformation	Paramètres	$\Delta E/V$
Orthorhombique	$\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = x$ $\varepsilon_3 = x^2(1-x^2)^{-1}$	$(C_{11} - C_{12})x^2 + 0(x^4)$
Monoclinique	$\varepsilon_6 = x$ $\varepsilon_3 = x^2(4-x^2)^{-1}$	$\frac{1}{2}C_{44}x^2 + 0(x^4)$

Les calculs des modules de $C_{11} - C_{12}$ et C_{44} sont effectués à partir de quatre points obtenus pour des valeurs de $x = \{0.01 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05\}$. Ensuite en introduisant ces valeurs dans l'expression du module de compressibilité on peut déterminer les constantes C_{11}, C_{12} , et C_{44} .

Les valeurs obtenues ainsi que les résultats théoriques précédemment développés sont présentés dans les tableaux (2-2), (2-3) et (2-4) pour les matériaux Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In), La-X(X=Mg, Zn, Ag, Cd), , NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu respectivement. Il

est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés, exceptées quelques valeurs du module pour YCu et YAg, LaAg et CeAg. Par conséquent, nos résultats permettent d'ajouter plus d'informations sur ces matériaux.

Tableau 2-2 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In)

	C_{ij} (GPa)	Nos calculs	Expr.	Autres Calculs
YCu	C_{11}	116.94	113.4 ¹	117.7 ^a 113.6 ^b 116 ^c
	C_{12}	46.43	48.4 ¹	47.2 ^a 48.4 ^b 47 ^c
	C_{44}	32.05	32.3 ¹	36.1 ^a 36.8 ^b 35 ^c
YRh	C_{11}	133.48	-	171 ^b
	C_{12}	96.01	-	83.6 ^b
	C_{44}	20.14	-	38.4 ^b
YMg	C_{11}	43.49	-	53.07 ^d 53.37 ^a
	C_{12}	40.07	-	36.10 ^d 36.39 ^a
	C_{44}	15.57	-	39.26 ^d 39.05 ^a
YAg	C_{11}	97.15	102.4 ¹	99.3 ^f 98.3 ^g
	C_{12}	49.70	54.0 ¹	54.3 ^f 53.5 ^g
	C_{44}	32.04	37.2 ¹	38.5 ^f 33.6 ^g
YIn	C_{11}	66.77	-	63.69 ^h
	C_{12}	52.80	-	55.43 ^h
	C_{44}	23.56	-	58.84 ^h

¹ Réf [4]

^aPAW(GGA) Réf [5] ; ^bPAW(GGA) Réf [6] ; ^cFP-LAPWG(GGA) Réf [4] ; ^dPAW(GGA) Réf [7] ; ^fFP-LAPW(GGA) Réf [8] ; ^gPAW(GGA) Réf [9] ; ^hFP-LAPWG(GGA) Réf [10]

Tableau 2-3 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés La-X (M=X, Zn, Ag, Cd)

	C_{ij} (GPa)	Nos calculs	Expr.	Autres Calculs
LaMg	C_{11}	45.07	-	44.65 ⁱ
	C_{12}	29.17	-	29.35 ⁱ
	C_{44}	35.53	-	35.1 ⁱ
LaZn	C_{11}	67.62	-	-
	C_{12}	36.26	-	-
	C_{44}	15.25	-	-
LaAg	C_{11}	62.73	60.1 ²	64.5 ^g
	C_{12}	47.88	42.9 ²	46.2 ^g
	C_{44}	22.55	20.4 ²	22.6 ^g
LaCd	C_{11}	51,017	-	-
	C_{12}	38,52	-	-
	C_{44}	18,32	-	-

² Réf [12]

ⁱPAW(GGA) Réf [7], ^gPAW (GGA) Réf [9]

Nous avons remarqué à partir des trois tableaux (2-2), (2-3) et (2-4) que les valeurs de constantes élastiques obtenues pour ces matériaux vérifient tous les critères de la stabilité mécanique, cités précédemment y compris la condition $C_{11} < C_{12}$. Ainsi, la condition $C_{12} < B < C_{11}$ est vérifiée et indiquent que les matériaux étudiés sont stable mécaniquement (avec des déformations élastiques). Concernant le YCu (Tableau 2.6), les valeurs de constantes élastiques calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, et ceux obtenus par James R. Morris et al [4]. Le C_{11} est diffère d'environ 3.12 % de la valeur expérimentale en utilisant la GGA, la valeur de C_{12} calculé par l'approximation GGA est diffère de 4.06% par rapport à l'expérience. Pour le C_{44} , une erreur de l'ordre de 0.77% prés. Dans le cas du YAg, la grande différence observée entre notre étude et les valeurs expérimentales est la valeur du module de C_{44} , où la différence est de 13.8% prés. Les valeurs de C_{11} et C_{12} sont aussi sous-estimées de 5.11 % et 7.95 % respectivement. Il est principalement lié à la surestimation du volume d'équilibre due à l'approximation GGA. Pour LaAg et CeAg, comparé avec les données expérimentales [13; 14], tous les calculs de constantes élastiques présentés sont raisonnables. Toutefois, pour LaMg et NdAg nos résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques récentes rapportées par X Tao et al [7,9], respectivement, en utilisant la méthode pseudo-potentiel (PAW-GGA) implanté dans le code VASP.

Tableau 2-4 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu

	C_{ij} (GPa)	Nos calculs	Expr.	Autres Calculs
CeAg	C_{11}	68.98	59.6 ²	65.5 ^g 68.1 ^j
	C_{12}	49.48	44.6 ²	49.9 ^g 52.3 ^j
	C_{44}	25.26	21.5 ²	23.8 ^g 24.9 ^j
NdAg	C_{11}	64.02	-	72.8 ^g
	C_{12}	53.06	-	52.4 ^g
	C_{44}	25.89	-	27.5 ^g
ErAg	C_{11}	67,03	-	102.7 ^g
	C_{12}	39,69	-	57.1 ^g
	C_{44}	38,45	-	36.5 ^g
ErAu	C_{11}	93,54	-	-
	C_{12}	58,67	-	-
	C_{44}	24,38	-	-
ErCu	C_{11}	16,24	-	-
	C_{12}	26,75	-	-
	C_{44}	38,45	-	-
DyCu	C_{11}	74,91	-	106.1 ^k
	C_{12}	40,45	-	42.3 ^k
	C_{44}	36,24	-	46.3 ^k
HoCu	C_{11}	66.56	-	-
	C_{12}	46.86	-	-
	C_{44}	39.24	-	-

^g PAW(GGA) Réf [9] ; ^j FP-LAPW (GGA) [15] ; ^k FP-LAPW (LSDA) [16]
² réf [13]

Dans le cas de DyCu, les valeurs de constantes C_{11} et C_{12} sont plus petites de 29,39% et 4,37 % respectivement à celles obtenues par Y. J. Shi et al [16] qui ont utilisé l'approche du FP-LAPW avec l'approximation LDA. Néanmoins, la constante élastique C_{44} calculée est également sous-estimée de 21,07 % par rapport à la valeur théorique précédente.

Les modules de cisaillement des cristaux cubique pour le plan {100} dans la direction [010], et pour le plan {110} le long de la direction $[1\bar{1}0]$ sont donnés par $G\{100\} = C_{44}$ et $G\{110\} = (C_{11}-C_{12}) / 2$, respectivement. Ces déformations correspondent à un cisaillement, et que sa valeur indique le degré de stabilité du cristal par rapport à un cisaillement tétragonal.

Pour les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In) , La-M (M=Mg, Zn, Ag, Cd) , CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu , nous avons remarqué que le module de cisaillement $G\{100\}$ se trouve plus grand que $G\{110\}$ à l'exception de YCu , LaZn et ErCu indiquant qu'il est plus facile de cisaillement sur le plan {100} le long de la direction [010] plutôt que sur le plan {110} dans la direction $[1\bar{1}0]$. En outre, la résistance à la fracture selon

les critères de Pugh [17] est proportionnelle à $B \times a_0$, où B est le module de compressibilité et a_0 la constante de réseau. Nos valeurs sont données dans les tableaux (2-5), (2-6) et (2-7) respectivement pour tous les composés étudiés. Nous pouvons constater que la valeur de $B \times a_0$ pour le matériau YRh est le plus grand parmi les 16 composés étudiés, indiquant sa plus grande résistance à la rupture.

2-2 Propriétés Mécaniques

D'autre part, Les constantes élastiques sont liées aux paramètres macroscopiques comme les modules de cisaillement (G) et de Young (E) ainsi que le coefficient de Poisson (σ). En général, les propriétés élastiques d'un solide sont très importantes pour la compréhension du comportement mécanique du cristal. Le module de Young (E) qui exprime la rigidité du matériau (exprime la force de liaisons atomique). Pour une structure cubique, il est exprimé par la relation suivante [18,19] :

$$E = 9BG / (3B + G) \quad (2-4)$$

B : module de compressibilité, mesure la résistance à une modification du volume dans les solides. G : est le module de cisaillement, décrit le cisaillement élastique consécutif à l'application d'une sollicitation de cisaillement. Pour des cristaux cubiques, il est lié aux constantes élastiques selon l'approximation de Voigt- Reuss- Hill [20] par les relations suivantes:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (2-5)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44} / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (2-6)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (2-7)$$

d'où G_V est le module de cisaillement de Voigt [21] correspondant à la limite supérieure des valeurs G et G_R est le module de cisaillement de Reuss [22] pour les cristaux cubiques correspondant aux valeurs plus faibles.

Cependant, Il est noté que les modules de compressibilités B et cisaillement G permettent la description de la résistance mécanique.

Le coefficient de poisson (σ) qui est par définition caractérise la contraction de la matière perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué, est donné par [4] :

$$\sigma = C_{12} / (C_{11} + C_{12}) \quad (2-8)$$

L'anisotropie élastique d'un cristal cubique est mesurée par la variation entre les modules

à travers le facteur d'anisotropie A [4] :

$$A = 2C_{44} / C_{11} - C_{12} \quad (2-9)$$

La ductilité : indique le degré de la déformation plastique qu'un matériau peut supporter avant la rupture (résistance à la rupture). Le comportement Ductile/ Fragile de ces matériaux peut être prédit. Selon le critère de Pugh [17] un matériau est ductile si le rapport B/G est supérieur à 1.75 à condition que leur température de fusion soit supérieure à 900 ° C. Cette valeur a été établie aussi pour séparer le domaine de la rigidité de celui de la ductilité [23], ainsi il peut être considéré comme une mesure de la ductilité/ Fragilité des solides [24]. A l'origine, le coefficient de Pugh a été calculé dans le cadre de l'étude des métaux simples et des alliages métalliques. Dans notre étude, la détermination de cette grandeur a pour but de faire une comparaison qualitative entre les différents matériaux étudiés.

Les propriétés mécaniques de ces composés ont été déterminées et comparées avec les résultats théoriques et expérimentaux précédente disponibles, voir les tableaux (2-5), (2-6) et (2-7).

pour tous les seize composés étudiés seuls les modules de Young(E), de cisaillement(G) , le coefficient de poisson (σ) et la constantes d' anisotropie (A) des matériaux YRh, LaZn , LaCd, ErAu, ErCu et HoCu ne sont pas disponibles dans la littérature. Les propriétés mécaniques obtenues pour ces derniers matériaux sont considérées purement prédictives car aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible dans la littérature. A cet effet, nos résultats permettent de combler le manque d'informations sur ces composés.

Dans le tableau (2-5), Nos résultats montrent bien que les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, Ag, In) sont ductiles. Ainsi, le YCu à un coefficient de Pugh moins élevé que ceux des autres Y-M. D'une part, un matériau ayant un module d'élasticité (E) élevé subira une plus faible déformation. Il en résulte que le YCu est le matériau le plus rigide dans la série des Y-M étudiées avec un module de cisaillement et un module de Young plus grands. Rappelons, d'autre part, que le module de compressibilité ne donne aucune indication sur la dureté de matériaux.

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

Tableau 2.5: Le module compressibilité B, le facteur $B \times a_0$, du YM (M = Cu, Ag, Rh, Mg, YIn). Le module de cisaillement (G) dans l'approche Voigt-Reuss-Hill, le module de cisaillement (G {110}), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le rapport B / G, le coefficient de Poisson (σ), et la pression de Cauchy C_{12} - C_{44} sont calculés à partir des constantes C_{ij} , incluant les données expérimentales et théoriques. .

Cristaux	B(GPa)	B \times a_0	C_{12} - C_{44} (Gpa)	G(GPa)	G {110}	B/G	A	σ	E (GPa)
YAg									
Nos calculs	65.52	238,91	17.65	28.41	23.72	2.30	1.35	0.31	74.47
Exper ^{1,2}	-	-	21.4 ¹	28.9 ¹	-	2.43 ¹	1.54 ²	0.34 ²	76.1 ¹
Théorie ^a	-	-	15.80 ^a	31.0 ^a	-	2.20 ^a	1.711 ^a	0.30 ^a	81.0 ^a
Théorie ^b	-	-	-	28.26 ^b	-	-	1.50 ^b	0.31 ^b	75.2 ^b
YCu									
Nos calculs	70.14	243,98	14,382	33.33	35,25	2,104	0.909	0.284	133.33
Exper ^{2,3,1}	-	-	13.50 ¹	32.38 ²	32.5 ³	2.165 ¹	0.99 ²	0.299 ²	85.1 ¹
Théorie ^a	-	-	13.40 ^a	35.9 ^a	-	1.94 ^a	0.98 ^a	0.289 ^a	92.7 ^a
Théorie ^c	-	-	11.1 ^c	35.76 ^c	35.25 ^c	1.977 ^c	1.02 ^c	0.286 ^c	91.80 ^c
YMg									
Nos calculs	41.34	156,86	24,498	10.10	1.70	4.09	8.184	0.387	28.033
Théorie ^c	-	-	-2.66 ^c	26.83 ^c	8.49 ^c	1.568 ^c	4.6 ^c	0.405 ^c	66.37 ^c
Théorie ^d	-	-	-	21.81 ^d	-	1.914 ^d	4.628 ^d	0.278 ^d	55.73 ^d
YRh									
Nos calculs	108.50	376,52	75,876	19.57	18.73	5.54	1.075	0.418	55.401
YIn									
Nos calculs	57.46	216,17	29.24	16.93	6.985	3.39	3.37	0.365	46.24
Théorie ^e	-	-	-	23.14 ^e	-	2.51 ^e	14.2 ^e	0.324 ^e	61.31 ^e

² Référence. [4]; ¹ Reference. [8]; ³ Reference. [5];

^a Reference. [8]FP-LAPW GGA ; ^b Reference. [9]PAW GGA; ^c Reference PAW-GGA [5] ; ^d Reference PAW-GGA [7]; ^e Reference. [10]FP-LAPW GGA;

Par contre le composé YRh est le matériau qui possède le module de compressibilité le plus élevé, ce qui indique que ce matériau est difficile à être brisé. On peut expliquer ce résultat par une faible distance inter-atomique qui entraîne une grande cohésion du cristal.

Nous constatons également que lorsque la ductilité augmente le module de compressibilité B et le module de cisaillement G diminuent et vice versa pour les matériaux (YMg, YIn, YAg et YCu) ce qui confirme la relation entre la rigidité et la ductilité.

Nous remarquons également que Les valeurs calculées des facteurs anisotropies des composés YCu, YAg et YRh proche de l'unité, ce qui indique que ces matériaux possèdent une élasticité isotrope. Néanmoins, le YMg et YIn, donnent un facteur d'anisotropie assez éloigné de l'unité, montrant ainsi leurs forte anisotropie, c'est à dire leur comportement élastique varie selon la direction de sollicitation. Le tableau (2-5) montre aussi que pour tous les matériaux étudiés, la valeur du coefficient de poisson est inférieure à 0.5 (la valeur maximale de σ) [31], indiquant que les composés Y-M sont parfaitement compressibles.

Table 2-6: Le module compressibilité B, le facteur $B \times a_0$, du LaX(X =Ag,Mg,Zn,Cd).Le module de cisaillement (G) dans l'approche Voigt-Reuss-Hill, le module de cisaillement (G {110}), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le rapport B / G , le coefficient de Poisson (σ), et la pression de Cauchy C_{12} - C_{44} sont calculés à partir des constantes C_{ij} , incluant les données expérimentales et théoriques.

Crystals	B(GPa)	$B \times a_0$	C_{12} - C_{44} (Gpa)	G(GPa)	G {110}	B/G	A	σ	E (GPa)
LaAg									
Nos calculs	52.83	202,27	25.32	14.46	7.42	3.65	3.03	0.374	39.77
Exper	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Théorie ^b	-	-	-	15.7 ^b	-	3.33 ^b	2.47 ^b	0.36 ^b	42.8 ^b
LaMg									
Nos calculs	34.44	159,80	-6.35	19.68	7.94	1.75	4.47	0.25	49.61
Exper	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Théorie ^d	-	-	-	19.52 ^d	-	1.76 ^d	4.59 ^d	0.26 ^d	49.26 ^d
LaZn									
Nos calculs	46.71	175.40	21.01	15.42	15.67	3.02	0.97	0.35	41.67
LaCd									
Nos calculs	42.68	168.05	20,2	11.91	6,24	3,58	2,93	0,37	32,69

^b Reference. [9]PAW GGA; ^d Reference. [7] PAW GGA

Pour les composés à base de lanthane La-X (M=Mg, Zn, Ag, Cd), nous avons déterminé les propriétés mécaniques. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (2-6). Nos résultats sont globalement très proches de ceux obtenus par X. TAO et al [7, 9] pour les composés LaMg et LaAg respectivement ; l'erreur est estimé aux environs de 7 % sur le module de Young pour le LaAg et de 0.71 % pour le LaMg. Notre investigation montre que le LaMg est le plus rigide que LaZn, LaCd et LaAg, avec un module de Young le plus grand. Cependant, le LaAg à le coefficient de Pugh plus élevé que ceux de LaZn, LaCd et LaMg ; par conséquent, il subit une plus grande déformation que les autres composés.

Le tableau (2-6) indiquent également que le facteur d'anisotropie A est supérieure à l'unité pour les composés LaAg, LaMg et LaCd il en résulte comme pour le YIn et YMg que ces composés présentent une anisotropie élastique ; tandis que la valeur du facteur anisotrope pour LaZn est proche de l'unité, ce qui indique un comportement plus isotrope. Il est généralement noté que les matériaux covalents ont des valeurs du coefficient de poisson σ plus petite que 0.1 et pour les matériaux ioniques σ est de l'ordre de 0.25, tandis que pour les matériaux métalliques σ typiquement proches de 0,33 [25]. Dans notre cas, pour le LaMg, le coefficient de poisson est égale 0.25, suggère un caractère ionique. Pour les composés LaAg, LaZn et LaCd la valeur de σ est proche de 0.33 indique le caractère métallique de ces composés.

Les résultats montrent des valeurs positives de facteur de Cauchy pour LaAg, LaZn et LaCd, alors que le composé LaMg a une valeur négative. En outre, il est noté que la pression de Cauchy pour les matériaux ductiles [5] est positive, alors que celle de matériau fragile est négatif. Par conséquent, les matériaux LaAg, LaZn et LaCd présentent un comportement ductile, alors que LaMg est fragile.

Par ailleurs, le tableau (2-6) indique que la tendance établie sur la ductilité et la rigidité pour les composés LaAg, LaZn et LaMg est bien reproduite ; lorsque le module de Young E augmente la ductilité (B/G) diminue et vice versa, nous remarquons aussi que le facteur de Pugh (B/G) et le module de compressibilité (B) décroît quant et le module de cisaillement (G) augmente.

Enfin, le tableau (2-7) indique les propriétés mécaniques des composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu, les résultats obtenus sont comparés avec d'autres études théoriques disponibles. En général, les valeurs obtenues sont proches avec ceux obtenues par Xiaoma Tao et al utilisant la méthode du pseudo-potential (PAW) [9] pour les composés CeAg, NdAg et ErAg.

Notre investigation montre bien que les six matériaux étudiés sont ductiles et que les composés à base de l'Argent (Ag) Re-Ag (Re=Ce, Nd, Er) sont plus ductiles que les matériaux à base du Cuivre (Cu) Re-Cu (Re=Dy, Ho, Er). Ainsi, on note que les valeurs du coefficient de poisson sont autour de 0.3 ; résultat qui montre que ces matériaux présentent une élasticité linéaire [23]. En parallèle, la valeur du coefficient de poisson théorique dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope est égale à 0.25. Donc, il est possible de considérer qu'un écart de la valeur théorique ; traduit une déviation à l'isotropie.

Table 2-7: Le module compressibilité B, le facteur $B \times a_0$, des composés CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu and HoCu .Le module de cisaillement (G) dans l'approche Voigt-Reuss-Hill, le module de cisaillement (G {110}), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le rapport B / G , le coefficient de Poisson (σ), et la pression de Cauchy C_{12} - C_{44} sont calculés à partir des constantes C_{ij} , incluant les données expérimentales et théoriques.

Crystals	B(GPa)	$B \times a_0$	C_{12} - C_{44} (Gpa)	G(GPa)	G {110}	B/G	A	σ	E (GPa)
CeAg									
Nos calculs	56.86	210,30	25.27	16.87	9.22	3.36	2.73	0.36	46.06
Exper	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Théorie ^b	-	-	-	15.2 ^b	-	3.62 ^b	3.05 ^b	0.37 ^b	41.8 ^b
Théorie ^f	-	-	-	15.8 ^f	-	3.65 ^f	3.15 ^f	0.374 ^f	43.4 ^f
Théorie ^g	-	-	-	-	-	-	2.87 ^g	-	-
NdAg									
Nos calculs	59,70	218,74	27,17	14.06	5,48	4.24	4.72	0.39	39.11
Exper	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Théorie ^b	-	-	-	18.5 ^b	-	3.62 ^b	2.70 ^b	0.359 ^b	50.3 ^b
ErAg									
Nos calculs	71,44	249,05	1,24	28,53	13,67	2,50	2,83	0,32	75,55
Théorie ^b	-	-	-	30.3 ^b	-	2.38 ^b	1.60 ^b	0.316 ^b	79.7 ^b
ErAu									
Nos calculs	77,46	277,85	34,29	21,31	17,43	3,63	1,39	0,37	58,57
ErCu									
Nos calculs	52.686	181,60	8,65	29,64	34,58	1,783	0,77	0,26	74,90
DyCu									
Nos calculs	55,37	191,19	4,21	26,89	17,23	2,06	2,10	0,29	69,43
Théorie ^h	-	-	-	-	-	-	1.45 ^h	0.29 ^h	-
HoCu									
Nos calculs	53.43	66.56	7.61	22.69	9.85	2.35	3.98	0.31	59.63

^b Reference. [9]PAW GGA; ^f Reference. [15] FP-LAPW-LSDA; ^g Reference [26]; ^h Reference. [16] FP-LAPW-LDA

Après avoir calculé le module de compressibilité B, et le module de cisaillement G, nous pouvons facilement calculer les vitesses de propagation des ondes transversale (v_t) et longitudinale (v_l) et cela selon les équations de Navier [27] :

$$v_l = \left[\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right]^{1/2} \quad (2-10)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2-11)$$

D'où ρ est la densité. La vitesse moyenne du son (v_m) est donnée par la relation suivante [28]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2-12)$$

Le tableau (2-8) présente les résultats obtenus pour les matériaux Y-M (M=Mg, Cu, Rh, In, Ag), La-X (X= Ag Mg, Zn, Cd), CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu respectivement. Nous pouvons constater que la plus grande densité du LaAg induit une très faible vitesse de son comme c'est indiqué dans le tableau (2-8). Autres composés ayant des densités très comparables, ont presque la même vitesse de propagation transversale, tandis que les vitesses de direction longitudinale sont peu différentes.

A partir des constantes élastiques calculées, nous avons calculé la température de Debye (θ_D), qui est un paramètre fondamentalement importante lié à des nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion.

Elle est utilisée également pour distinguer entre les régions hautes et basses températures pour tout solide. A haute température ($T > \theta_D$) nous attendons de tous les modes d'être excité ($E = k_B * T$) c'est les modes optiques. Cependant, à basse température ($T < \theta_D$), les excitations vibratoires proviennent uniquement des modes acoustiques. Aussi, à basse température la température de Debye (θ_D) est calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée par des mesures de chaleur spécifique. Dans le cas présent, la température de Debye (θ_D) est déterminée en utilisant la moyenne des vitesses du son (v_m), selon la relation suivante [28] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (2-13)$$

où h est la constante de Plank, k la constante de Boltzmaan , N_A le nombre d'Avogadro, n le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, M la masse moléculaire, et ρ la densité massique.

Les valeurs de la température de Debye (θ_D) calculées pour tous les matériaux étudiés sont exposées dans le tableau (2-8), comparées aux valeurs théoriques disponible dans la littérature.

Compte tenu du tableau (2-8), où l'on peut voir que la température de Debye (θ_D) augmente en magnitude en fonction de la moyenne des vitesses du son lorsqu'on se déplace de LaAg, LaZn à LaMg, ce qui indique que la fréquence des vibrations du réseau augmente.

Tableau 2-8: Densité moléculaire(ρ), les vitesses de propagation longitudinal et transversale (v_l , v_t), la vitesse moyenne de son (v_m) et la température de Debye (θ_D) calculées à 0K et 0 GPa dans la phase B2 pour les composés Y-M (M=Mg, Cu, Rh, In, Ag), La-X (X= Ag Mg, Zn, Cd), CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu respectivement.

Crystals	ρ (Kg/m ³)	v_l (ms ⁻¹)	v_t (ms ⁻¹)	v_m (ms ⁻¹)	θ_D (K)
YMg					
Nos calculs	3442.27	3990.59	1713.43	1936.17	191.40
Théorie ^d	-	3927.9 ^d	-	-	-
YCu					
Nos calculs	6017.18	4363.89	2353.53	2627.16	283.30
YRh					
Nos calculs	7623.14	4202.00	1602.24	1817.46	196.44
Yin					
Nos calculs	5982.27	3657.69	1682.26	1895.46	188.97
YAg					
Nos calculs	6741.65	3916.99	2052.93	2296.19	236.20
Théorie ^b	-	3970 ^b	2056 ^b	2301 ^b	235 ^b
LaAg					
Nos calculs	7305.19	3142.13	1407.25	1587.48	155.53
Théorie ^{b,i}	-	3163 ^b	1464 ^b	1649 ^b	160 ^b 157 ⁱ
LaMg					
Nos calculs	4394.16	3716.61	2116.71	2352.72	223.33
Théorie ^d	-	3200.3 ^d	2838.2 ^d	-	-
LaZn					
Nos calculs	6412.15	3239.19	1550.84	1743.94	174.23
LaCd					
Nos calculs	6838.69	2926.41	1319.68	1488.25	141.77
CeAg					
Nos calculs	8142.77	3121.94	1439.53	1621.78	164.48
Théorie ^{b,i}	-	3187 ^b	1432 ^b	1615 ^b	158 ^b 154 ⁱ
NdAg					
Nos calculs	8510.85	3036.012	1285.30	1453.15	148.74
Théorie ^b	-	3256 ^b	1529 ^b	1722 ^b	171 ^b
ErAg					
Nos calculs	10784.51	3125.097	1534.978	1723.71	185.45
Théorie ^b	-	3393 ^b	1759 ^b	1968 ^b	203 ^b
ErAu					
Nos calculs	13104.65	2842.370	1275.20	1438.41	150.40
ErCu					
Nos calculs	9365.87	3137.65	1778.95	1978.04	215.28
DyCu					
Nos calculs	9117.08	3163.187	1717.38	1916.10	208.12
HoCu					
Nos calculs	9175.19	3020.07	1572.56	1759.67	190.85

^bReference.[9]; ^dReference.[7]; ⁱReference.[29]

Références:

- [1] C. Kittel, Physique de L'état Solide, 7^{ème} ed., 1996.
- [2] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493.
- [3] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, "Structural properties of ordered high-melting-temperature intermettalic alloys from first-principles total-energy calculations", Phys. Rev. B **41**, 10311, 1990.
- [4] J.R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Acta Mater. 52 (2004) 4849.
- [5] Y. Wu., W. Hu., Eur. Phys. J. B 60 (2007) 75.
- [6] Y. Wu, W. Hu, S. Han, Phys. B 403 (2008) 3792.
- [7] X. Tao, Y. Ouyang, H. Liu, Y. Feng, Y. Du, Z. Jin., Solid State Commun. 148 (2008) 314.
- [8] S. S. Chouhan, P. Soni, G. Pagare, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan. Physica B 2011; 406: 339- 344
- [9] X. Tao, H. Chen, X. Li, Y. Ouyang and S. Liao. Phys. Scr 2011; 83:045301
- [10] S. S. Chouhan , G. Pagare , M. Rajagopalan , S.P. Sanyal, Solid State Sciences 14 (2012) 1004-1011
- [11] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, (1972) Chapter 1.
- [12] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, O. Pankratov, Phys. Rev. B 2001; 63: 134112
- [13] Assmus W, Takke R, Sommer R and Lüthi B 1978J.Phys.C: Solid State Phys. 11 L575
- [14] Takke R, Dolezal N, Assmus Wand Lüthi B 1981J. Magn. Magn. Mater. 23247
- [15] Y. SHI, Y. DU, G. CHEN, First-principle calculations of ductile CeAg intermetallic compound. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 654-660
- [16] Y. J. Shi ,Y.L.Du , G. Chen and G. L. Chen. Materials Transactions, Vol. 49, No. 11 (2008) pp. 2480 to 2483
- [17] S.F. Pugh. Philos Mag 45 1954; 45: 823 843
- [18] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht and P.C. Schmidt, Intermetallics 2003; 11:23-32
- [19] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London A 1952; 65: 349.
- [20] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London A 1952; 65: 349.
- [21] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik Teubner, Leipzig (1928) pp 313 315.
- [22] A. Reuss, Angew. A Math. Mech 1929; 9: 49.
- [23]L. G. Hector, J. F. Herbst, "Electronic and elastic properties of RCo₅ and RCo₅H_n (R = La, Ce,Pr)", Journal of Alloys and Compounds, **379**, 41, 2004.

- [24] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson. Elastic Property Maps of Austenitic Stainless Steels. *Phys. Rev Lett.*(2002).
- [25] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1099.
- [26] P. MORIN. Quadrupolar ordering in CeAg. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1988, 71: 151 164.
- [27] E. Schreibe, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York 1973.
- [28] O. L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids*1963; 24: 909.
- [29] H. Siethoff. *Intermetallics* 1997; 5: 625
- [30] William D. Callister. *Science et Genie des Matériaux : Cours et exercices*. Dunod(2003).
- [31] E. Screiber, O. L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement* (McGraw-Hill, New York, 1973).

3. Propriétés thermiques

Dans le cadre de cette étape de calcul, nous avons tenté de prédire le comportement thermodynamique des ces composés en fonction de la température en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code de Gibbs.

3-1 Modèle quasi harmonique de Debye

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. La détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état(EOS) et le potentiel chimique (μ). L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et stabilité de phases. Expérimentalement, la mesure de μ est loin d'être triviale et les paramètres de l'EOS sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et pression à une équation empirique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Les obtenir nécessite de prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. Lorsqu'un système est amené à une température T, et subit une pression hydrostatique constante P, l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs [1] (hors-équilibre) :

$$G^*(P,T)=E(V)+PV+A_{vib} \quad (3-1)$$

où

$E(V)$ est l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes de simulations (classiques ou ab-initio)

A_{vib} : est l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui contient la contribution vibrationnelle

$$A_{vib}(T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (3-2)$$

Où

$g(\omega)$: est la densité d'état des phonons et k_B est la constante de Boltzman

Dans ce cas, c'est les vibrations de réseau qui assurent le transfère de la chaleur dans le matériau. En effet sous l'action d'un changement de température, les atomes gagnent une

énergie thermique qui conduit à une vibration dont la fréquence est une fonction du module élastique et de la masse volumique du solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon). Aussi, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Leur contribution est incluse dans le terme de l'énergie libre de Helmholtz (A_{vib}) qui intervient dans l'équation de l'énergie de Gibbs du système.

Dans le modèle de Debye, la température de Debye θ est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie (le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope). Toutefois, les vibrations du réseau dans ce modèle sont traitées de manière harmonique. Il offre également la possibilité d'introduire de manière simple mais efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs, Mais il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique, Cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [2,3]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal. Cependant, en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit modèle Quasi-harmonique de Debye.

La température de Debye d'un solide est reliée à la vitesse moyenne du son, puisque dans la théorie de Debye, les vibrations d'un solide sont considérées comme des ondes élastiques. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (σ) [2] la température de Debye peut être définie :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3-3)$$

où M est la masse moléculaire du composé, n le nombre d'atomes par unité moléculaire, σ est le coefficient de Poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques dans une section précédente et la fonction $f(\sigma)$ est défini par [14] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (3-4)$$

Suivant cette expression, la température de Debye est réduite à dépendre que du volume et ainsi, seules les dérivées de la courbe $E(V)$ sont nécessaires pour calculer l'énergie de Gibbs.

θ dépend aussi du module adiabatique de compressibilité, $B_s(V, T)$, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B_S \simeq B_{static} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (3-5)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T = 0$ K. En considérant l'ensemble des valeurs (E, V), obtenus par la méthode FP-LAPW pour les conditions statiques ($T = 0$ K), le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre G^* donnée sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (3-6)$$

L'énergie de Helmholtz peut être déterminée en utilisant le modèle de Debye qui décrit la densité d'états des phonons [2,7]

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (3-7)$$

avec θ : est la température de Debye, n le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, l'intégral de Debye défini comme suit :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad , x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (3-8)$$

Une minimisation de G^* permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS)[4], le volume V (P, T) et le potentiel chimique de la phase correspondante $G^*(V, P, T)$.

Une fois l'équilibre atteint pour un couple donné (P, T) les propriétés thermiques sont aussi calculées à partir des relations thermodynamiques standards. L'énergie interne (U_{vib}), chaleur spécifique ($C_{v,vib}$) et l'entropie (S_{vib}) sont calculées dans le modèle quasi-harmonique suivant les équations :

$$U_{vib} = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (3-9)$$

$$S_{vib} = nk_B \left[4D(\theta/T) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \quad (3-10)$$

$$C_{v,vib} = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (3-11)$$

Le paramètre de Grüneisen est calculé suivant la relation :

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (3-12)$$

Suivant cette équation, le paramètre de Grüneisen γ ne dépend que du volume ; cependant la dérivation doit se faire pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression. Bien que l'équation (3-12) est directement utilisée pour déterminer (γ), il serait plus rigoureux de le calculer à partir de l'équation de Mie-Grüneisen :

$$p - p_{static} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (3-13)$$

Dans l'équation (3-12) le second membre de l'équation représente la contribution thermique à la pression.

Les autres propriétés thermodynamiques tels que le coefficient de dilatation (α), la chaleur spécifique à pression constante ($C_{p,vib}$) et le module de compressibilité adiabatique (B_s) sont donnés par les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{v,vib}}{B_T V} \quad (3-14)$$

$$C_{p,vib} = C_{v,vib}(1 + \alpha \gamma T) \quad (3-15)$$

$$B_s = B_T(1 + \alpha \gamma T) \quad (3-16)$$

D'autre part, le module de compressibilité thermique est défini par l'équation thermodynamique à l'équilibre suivante :

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3-17)$$

Avec V est le volume d'équilibre.

Les propriétés thermodynamiques de nos matériaux ont été déterminées en utilisant le modèle Quasi-harmonique de Debye dans lequel la température de Debye θ_D (V) (fréquence du phonon) ne dépend que du volume du cristal. Cette méthode est implémentée dans le code Gibbs ; un ensemble de programmes élaboré par Blanco et al. [4]. Elle nécessite uniquement un ensemble de points de l'énergie totale en fonction du volume $\{E(V), V\}$ autour de la géométrie d'équilibre. L'ensemble des valeurs $\{E(V), V\}$ est obtenu dans notre cas à partir de la méthode des ondes planes linéairement augmentées. Par conséquent, les effets thermiques sont inclus dans l'équation d'état thermique V (p, T) du solide à partir de laquelle les différentes propriétés thermodynamiques sont calculées.

L'équation d'état thermique V (p, T), représentant le volume d'équilibre du système à chaque pression et température, est déterminée en minimisant l'énergie de Gibbs G^* .

$$\left(\frac{\partial G^*(V;p,T)}{\partial V} \right)_{p,T} = 0 \quad (3-18)$$

La courbure de la fonction $E(V)$ varie avec le volume. Elle augmente considérablement à mesure que le volume du cristal décroît, et diminue lorsque le cristal se dilate. Cette asymétrie entre la courbure à gauche et à la droite du volume d'équilibre est à l'origine de la dépendance du volume en T [9] (voire équation (3-5)) et c'est la principale raison de la capacité du modèle quasi harmonique de Debye à prédire le comportement à basse température du cristal, y compris la dépendance de $V(T)$.

3-1-1 Les Propriétés structurales à $T \neq 0$

Nous avons en premier lieu déterminé les paramètres structuraux à pression nulle ($P=0$) pour différentes températures allant de 0 jusqu'à 700 K. Les figures (3-1) à (3-3) présentent respectivement la variation des paramètres de maille (a), le volume du cristal en fonction de la température.

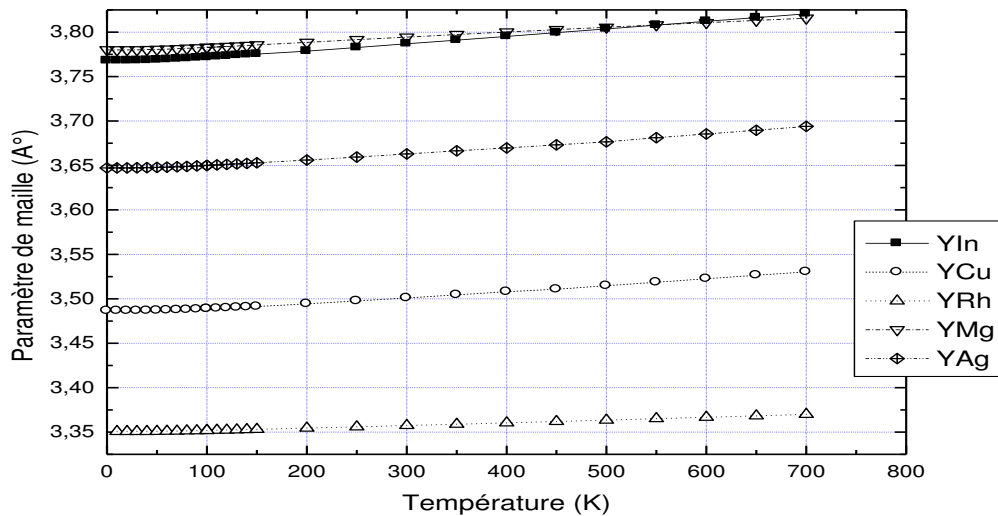


Figure3-1 : Variation de paramètre de maille des cristaux Y-M ($M=In,Cu,Rh,Mg,Ag$) avec la température

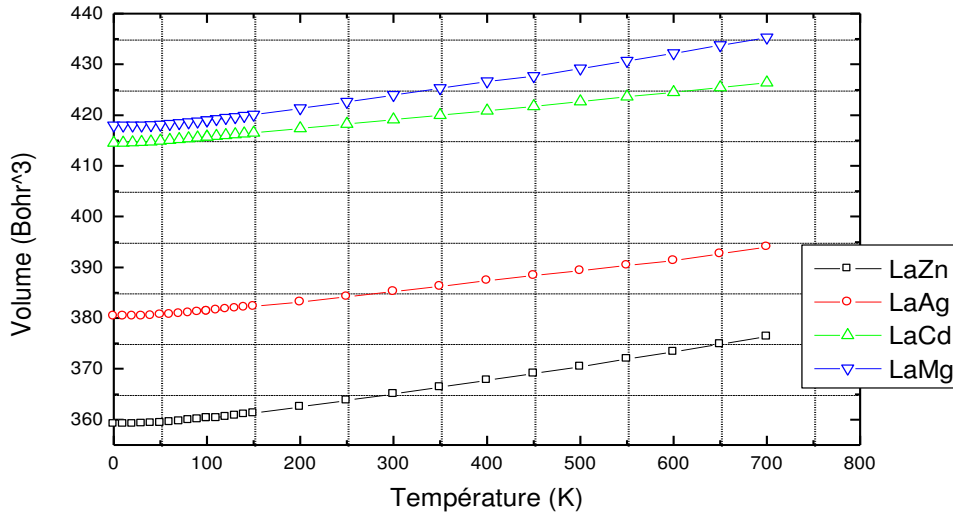


Figure3-2 : Variation du volume des cristaux LaX (X=Zn,Ag,Cd,Mg) en fonction de la température

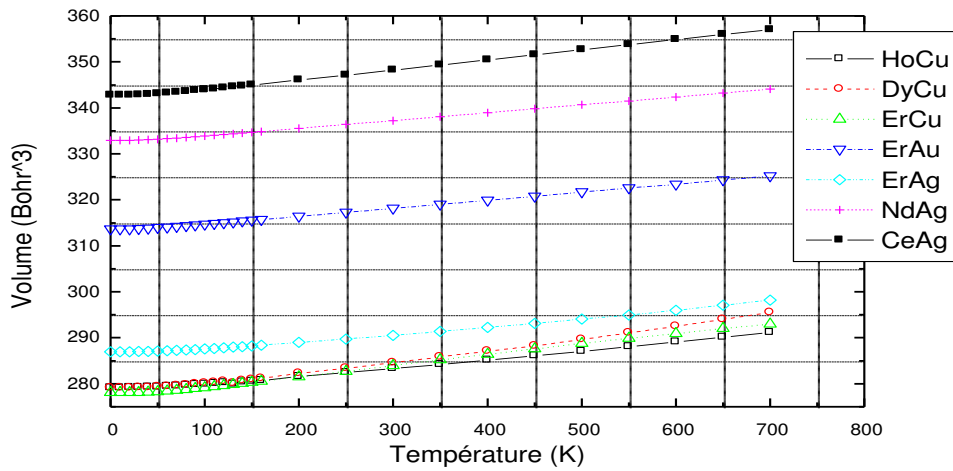


Figure3-3 : Variation du volume des cristaux HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg en fonction de la température.

Nous avons remarqué que tous les paramètres structuraux calculé pour Y-M (In, Cu, Rh, Mg, Ag), La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg), HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg présentent la même évolution en température. L'effet de la température sur le paramètre de maille des YIn, YAg, YCu, YMg et YRH est quasi-linéaire, comme celui est représenté sur la figure (3-1), les courbes commencent avec une pente nulle, puis augmente fortement entre 150 et 450 K, et au-

dessus de 500 K, la variation de la température passe à un régime linéaire. Aussi, il est intéressant de souligner que jusqu'à 700 K, le cristal présente une anisotropie structurale négligeable.

Pour les composés à base de Lanthane (La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg)) le comportement du volume est quasi-linéaire en fonction de la température comme précédemment observé pour les paramètres de mailles des matériaux à base d'Yttrium, de même pour les HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg. Par ailleurs, on constate qu'entre 0 et 150 K, les dix composés présentent des variations du volume quasi-identiques. Au delà de 150 K, l'évolution des paramètres structuraux est différente entre les composés LaZn, LaAg, LaCd, LaMg ; HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, CeAg et ceux des composés YIn, YCu, YRh, YMg, YAg. L'écart observé entre ces deux séries ainsi qu'entre les matériaux au sein à chaque série devient de plus en plus important, au fur et à mesure que la température augmente. Par conséquent, La variation des paramètres de cohésion est la plus importante dans le cas des composés LaZn, LaAg, LaCd, LaMg ; HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, CeAg; ce qui traduit pour ces matériaux, une plus grande dilatation du réseau.

3-1-2 La chaleur spécifique :

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour augmenter la température d'un matériau d'un degré de Kelvin. Du point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante C_p qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère légèrement de la chaleur spécifique à volume constant C_v qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique, associée aux vibrations du réseau. Toutefois, il est possible de la calculer à n'importe quelle température donnée quand l'on connaisse la température de Debye du système.

Les variations en fonction de la température de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) est représentée respectivement sur les figures (3-4), (3-5) et (3-6) pour Y-M (In, Cu, Rh, Mg, Ag), La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg), HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg.

Le tableau (3-1) contient une sélection des propriétés thermiques prédites, incluant la température de Debye θ_D , la valeur de la chaleur C_v ainsi que la chaleur C_p , prise à température ambiante (T=300 K).

Tableau 3-1 : Propriétés thermiques prédites des différents composés à 300 K : coefficient de dilatation thermique (α , $10^{-5}K^{-1}$), chaleur spécifique (C_v et C_p en J/mol K), les modules de compressibilités isotherme et adiabatique (B et B_s en GPa) ; la température de Debye (θ_D, K) et le paramètre Grüneisen γ .

Matériaux	$\alpha(10^{-5}/K)$	C_v (J/mol K)	C_p (J/mol K)	B(GPa)	B_s (GPa)	θ_D (K)	γ
YAg	5.7	48.72	50.53	61.01	63.28	206.00	2.142
YCu	5.8	47.78	49.47	64.65	66.93	279.86	2.027
YRh	4.1	48.92	50.20	103.32	106.03	186.07	2.136
YMg	5.0	48.94	49.97	40.49	41.34	188.45	1.395
YIn	6.4	49.04	51.16	52.72	55.00	175.32	2.25
ErAg	5.52	49.01	50.48	61.80	63.65	178.26	1.80
ErAu	5.53	49.35	51.08	66.40	68.73	139.35	2.11
ErCu	8.71	48.78	51.68	50.22	53.21	201.18	2.27
LaMg	6.29	48.58	50.011	31.70	32.63	218.88	1.55
LaCd	4.80	49.36	50.40	40.26	41.11	138.39	1.46
LaZn	6.89	49.10	51.1	42.85	44.59	168.50	1.95
LaAg	5.32	49.24	50.68	49.42	50.86	153.43	1.83
CeAg	6.27	49.19	51.13	52.93	55.02	159.28	2.09
NdAg	5.08	49.31	50.65	57.61	59.18	144.09	1.78
DyCu	8.50	48.89	51.44	46.21	48.62	190.84	2.04
HoCu	6.34	48.87	50.48	52.81	54.55	192.10	1.73

A partir du tableau (3-1), nous avons remarqué que la température de Debye est inversement proportionnelle à la chaleur spécifique calculé à 300 K. Cependant, peu de travaux ont été réalisés sur l'étude de la chaleur spécifique des matériaux YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, ErAg, ErAu, ErCu, LaMg, LaCd, LaZn, LaAg, CeAg, NdAg, DyCu et HoCu ; à notre connaissance aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour les composés YRh, YIn, LaMg, HoCu, LaZn, ErAu, ErCu. Les valeurs obtenues sont donc purement prédictives. Concernant les composés YAg, LaAg, ErAg, Xiao et al [10] ont été étudié la chaleur spécifique dans un intervalle de température comprise entre 0 et 1000 K. Une très faible différence de la grandeur est notée entre les matériaux à base du Ag et Cu respectivement. D'autre part, le YRh, qui est le matériau le plus résistant au changement du volume avec un module de compressibilité le plus élevé, est caractérisé par la plus faible valeur du coefficient α . Dans les composés à base d'Erbium Er-X(X=Cu, Ag, Au), nous avons constaté que la température θ_D diminue en augmentant la masse et le nombre atomique Z de l'atome X. cependant, la température de Debye est une grandeur intrinsèque qui ne dépend pas principalement de la phase cristalline du matériau mais plutôt de sa composition chimique. Les valeurs de C_v des Re-Ag (Re =Y, La, Ce, Nd, Er) paraissent globalement supérieures à celles de des Re-Cu (Re=Y, Dy, Ho) à l'exception de celle du YAg

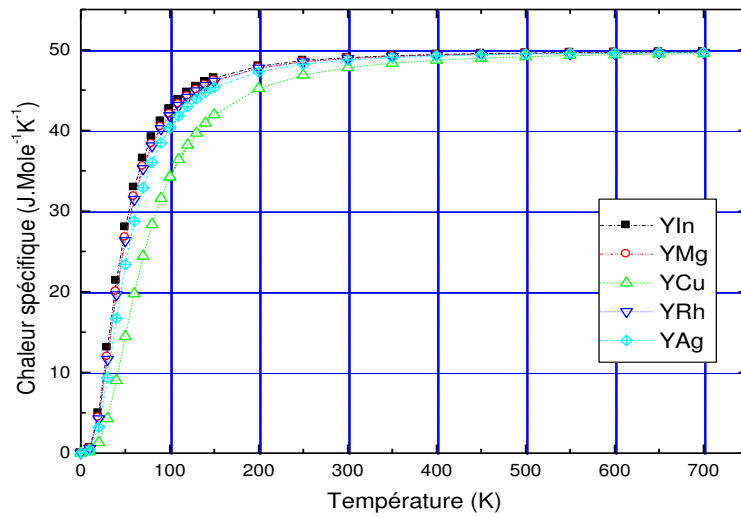


Figure 3-4 : Dépendance en température de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) pour les matériaux Y-M (M=In,Cu,Rh,Mg,Ag)

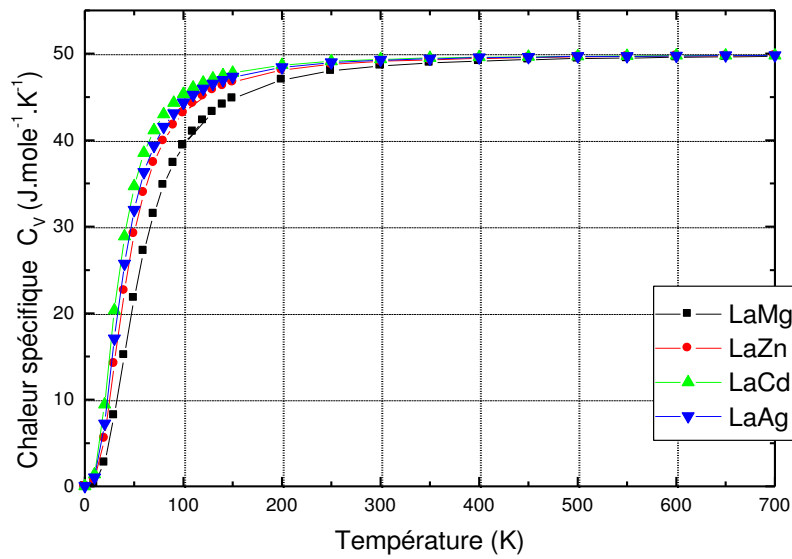


Figure 3-5 :Dépendance en température de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) pour les matériaux La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg)

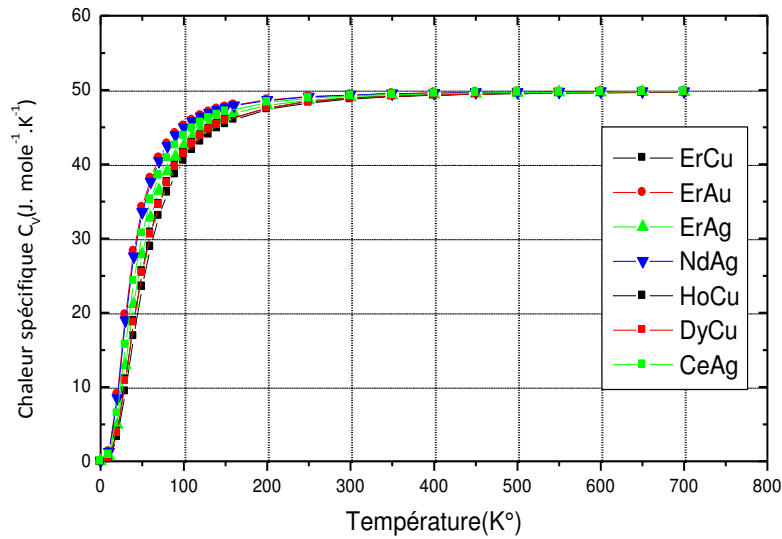


Figure 3-6 : Dépendance en température de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) pour les matériaux HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg.

Globalement un bon accord est observé entre les résultats obtenus et les résultats théoriques disponibles dans la littérature [10]. En parallèle, les différents composés étudiés présentent des chaleurs spécifiques globalement voisines ; à haute température elles obéissent toutes à la limite classique de Dulong-Petit [11]. Les valeurs de saturation de la chaleur spécifique C_V sont très proches de la valeur théorique $3nR = 6R$ (49.885 J/mol K). Selon le calcul, on trouve un faible écart par rapport à la valeur théorique. L'erreur observée entre la simulation et la théorie représente en fait la faible contribution des effets anharmoniques [12] évidemment absent dans la loi de Dulong-Petit. Bien que cette loi soit totalement inadaptée pour décrire la chaleur spécifique à basse température, elle est néanmoins assez bien estimée par les différents solides à hautes températures.

A basses températures ($T \ll \theta_D$) et suivant la théorie de Debye, la chaleur spécifique des composés Y-M ($M=In,Cu,Rh,Mg,Ag$) (voir la figure 3-4) commence à varier sensiblement au dessous de la température de Debye. Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale. Pour $T \ll \theta_D$, la chaleur spécifique C_V est proportionnelle à T^3 [13] selon la relation simplifiée de Debye

$$C_v = \frac{12 \pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = a T^3 \text{ avec } N = n \cdot N_A, \text{ où } n \text{ est nombre d'atomes dans la formule}$$

chimique, N_A est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann. Le terme en T^3 décrit la contribution des phonons à la chaleur spécifique.

Le mécanisme de variation en température de la chaleur spécifique est imputé au fait que lorsque l'on élève la température d'un cristal, on commence par exciter des modes de phonons de faible énergie. Au fur et à mesure que la température augmente, on excite des modes de plus en plus énergétiques. Lorsqu'on atteint une température suffisante, les modes d'énergie maximale, correspondant à une longueur d'onde minimale λ_{\min} dans le cristal, sont excités. Cette longueur d'onde minimale est égale à deux fois la distance inter-atomique. La température de Debye θ_D est reliée à cette longueur d'onde ou à la fréquence correspondante ν_m (fréquence de coupure) à travers la relation $\theta_D = h \nu_m / k_B$; d'où l'importance de cette grandeur qui représente alors la température à partir de laquelle, on ne peut pas exciter des modes de plus haute énergie. Ainsi, à basses températures, l'énergie moyenne des phonons ε augmente en T et la densité des phonons N croît en T^3 . A hautes températures, il n'est plus possible d'accroître l'énergie des phonons, celle-ci reste constante et égale au produit $k_B \times \theta_D$. Seul le nombre de phonons augmente proportionnellement à T et la chaleur spécifique C_v reste constante.

3-1-3 Coefficient de dilatation thermique

Sous l'effet de la température, le changement de dimensions d'un matériau par unité de longueur est donné par le coefficient de dilatation thermique linéaire. Le modèle de Debye, traitant les vibrations du réseau de manière harmonique, est inadéquat pour calculer ce coefficient. Néanmoins, la dilatation thermique dépend des effets anharmoniques. L'introduction de l'approximation quasi-harmonique qui inclue à certain degré des contributions anharmoniques, donne accès au coefficient $\alpha(T)$. Dans cette approche, la grandeur n'est pas purement anharmonique puisque elle comprend un terme harmonique (B_T) et un autre anharmonique (paramètre de Gruneisen γ) suivant la relation $\alpha = \frac{\gamma C_{v,vib}}{B_T V}$. La variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ des matériaux Y-M (In, Cu, Rh, Mg, Ag), La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg), HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg en fonction de la température est représentée dans les figures (3-7), (3-8) et (3-9) respectivement.

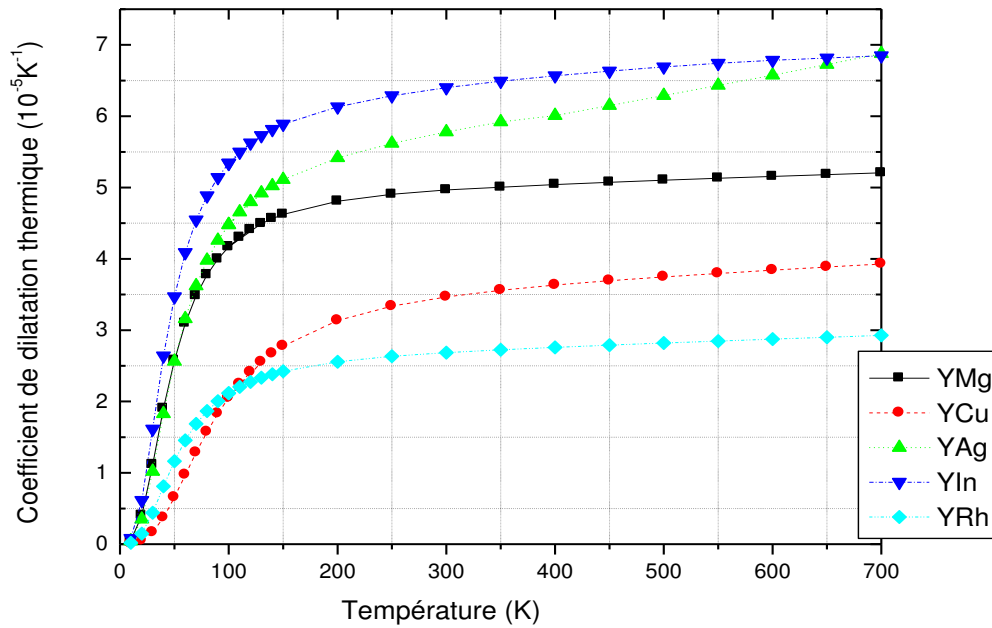


Figure 3-7 : Variation de la dilatation thermique linéaire des cristaux Y-M (M=In, Cu, Rh, Mg, Ag) avec la température.

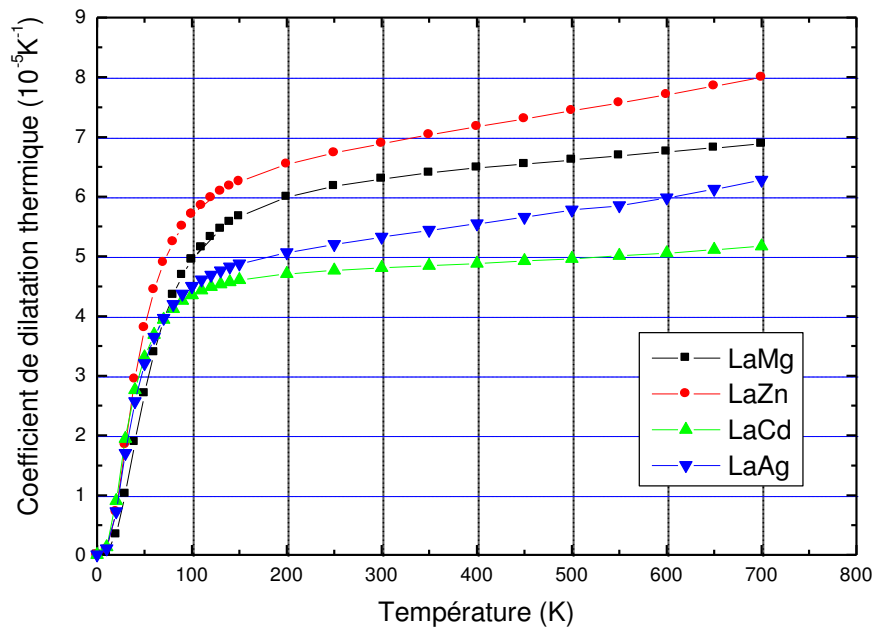


Figure 3-8 : Variation de la dilatation thermique linéaire des cristaux La-X (X=Zn, Ag, Cd, Mg), avec la température

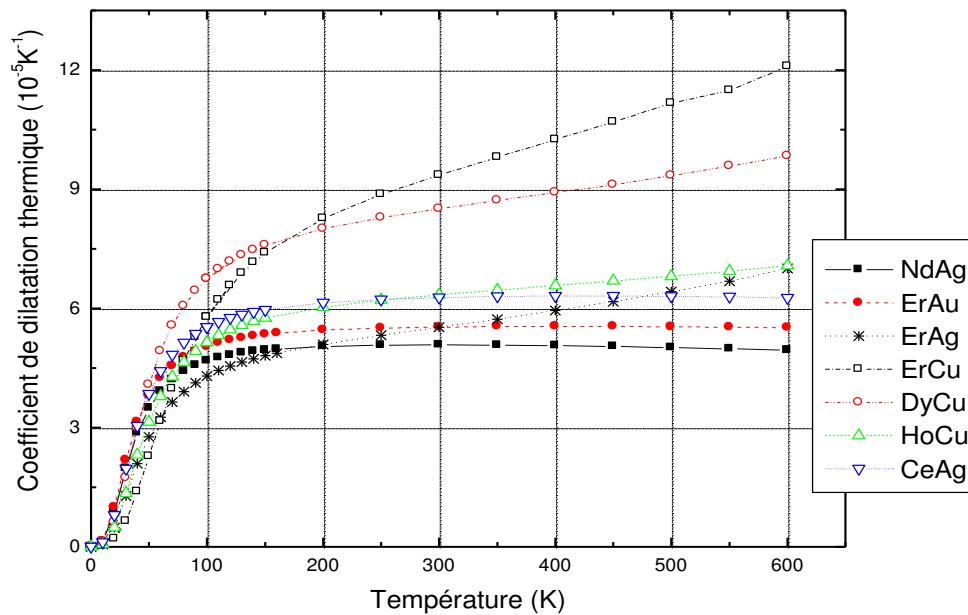


Figure 3-9: Variation de la dilatation thermique linéaire des cristaux HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg avec la température

Dans le modèle de Debye, le coefficient de dilatation thermique évolue de la même manière que la chaleur spécifique. Il s'annule à $T = 0$ K puis croît en puissance cube de la température pour enfin tendre vers une valeur de saturation. Pour les composés Y-M ($M = \text{In, Cu, Rh, Mg, Ag}$), nous avons remarqué que le coefficient de dilatation thermique (α) croît fortement dans un intervalle de température compris entre 10 et 100 K. Lorsque $T > 200$ K, α augmente de façon linéaire avec la température et la propension de l'augmentation devient modérée, ce qui signifie que la dépendance en température de α est très faible à haute température. Cependant, on remarque que la valeur de α à haute température diminue quand en changeant l'atome de M du Mg, Cu à Rh.

Selon notre calcul, les matériaux à base de Lanthane La-X ($X = \text{Zn, Ag, Cd, Mg}$) présentent des coefficients de dilatation assez voisins en fonction de la température et c'est le LaZn, qui est caractérisé par la plus grande dilatation thermique; évidemment cette tendance est purement prédictive. Dans ce cas de figure, il est possible de corréler le coefficient de dilatation avec le nombre atomique Z de l'atome X dans un intervalle de température allant de 300 jusqu'à 700 K; la variation est alors proportionnelle (linéaire) entre ces deux paramètres à l'exception du l'atome Mg.

Dans le cas des matériaux HoCu, DyCu, ErCu, ErAu, NdAg, et CeAg, les composés ErCu et DyCu se distinguent des autres composés par ses grandes valeurs du coefficient α à 700 K et un comportements similaires en fonction de la température est noté pour les composés : HoCu, ErAu, NdAg, et CeAg.

L'incorporation de défauts ponctuels dans le réseau d'un matériau affecte notablement ses différentes propriétés physiques ; les simulations que nous avons réalisées jusqu'ici, traitaient des composés stœchiométriques ; aussi nous avons dans la dernière partie de cette thèse , cherché à évaluer l'effet de la sous-stœchiométrie sur les propriétés structurales et mécaniques du solide. Etant données les limitations de notre machine de calcul, nous avons choisi le matériau YCu; est pris comme exemple pour cette étude.

Références :

- [1] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, 1971.
- [2] M. A. Blanco, *Local quantum methods for the simulation of ionic materials. Fundamentals, algorithms, and applications*, PhD Thesis, Universidad de Oviedo, 1997
- [3] R. Terki, *Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique, 2005
- [4] M.A.Blanco, E.Francisco, V.Luaña, "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model", *Computer Physics Communications*, *Comput.Phys. Commun.*158, (2004) 57–72.
- [7] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, "First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides", *Phys. Rev. B*, 66 144112, 2002.
- [8] M.A.Blanco, E.Francisco, V.Luaña, *Comput.Phys. Commun.*158, (2004) 57–72.
- [9] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 655–659.
- [10] X. Tao, H. Chen, X. Li, Y. Ouyang and S. Liao. *Phys. Scr* 2011; 83:045301
- [11] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395
- [12] A. R. Oganov and P. I. Dorogokupets, "All-electron and pseudopotential study of MgO : Equation of state, anharmonicity and stability", *Phys. Rev. B*, 67, 224110-1, 2003.
- [13] P. Debye, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789
- [14] FRANCISCO E, RECIO J M, BLANCO M A, PENDÁS A M. Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, properties of MgF₂102: 1595 1601.

4- Etude la sous-stœchiométrie :

4-1 Introduction :

Depuis la découverte de la ductilité élevée à la température ambiante dans les composés intermétalliques binaires de type B2 à base de terres rares, stœchiométriques et entièrement ordonné (eg YAg , DyCu , YCu) en 2003 , environ 20 composés dans cette nouvelle famille ont été étudiés et testés à la température ambiante [1-3]. Dans la littérature, nous avons remarqué que la plupart des études y compris la théorie et l'expérience sont portés sur les intermétalliques à base de terre rare binaires stœchiométriques dont le but est examiné les différentes propriétés tels que les propriétés mécaniques, la stabilité et la dislocation, la structure électronique, la densité d'états (DOS) et les propriétés thermo-élastiques, etc...[1-4,5-7]. Malheureusement, il y a peu des études sur l'effet d'addition de troisième élément sur les propriétés structurales et mécaniques de cette nouvelle classe des matériaux. La connaissance du site préférentiel des atomes rajoutés en substitution dans les composés intermétalliques de type B2 est très important dans la compréhension et le contrôle les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux. De plus il est essentiel dans la conception d'un nouvel alliage [8].

Des travaux précédentes sur des composés de type B2 (NiAl et FeAl) ont démontré que l'incorporation d'un troisième élément peut améliorer les propriétés mécaniques (la ductilité). Par exemple l'addition de Ti, Cr, Fe, Co, Ni ou Cu a induit un renforcement de la solution solide dans FeAl en raison de l'inadéquation de la taille atomique ou la variation de la concentration des défauts ponctuels [9,10]. Xie et al. [11] ont reporté une étude expérimentale sur le comportement mécanique de $Dy_{50}Cu_{50-x}Ni_x$. Ils ont examiné l'effet de la substitution du Ni par le Cu dans le composé $Dy_{50}Cu_{50}$ sur les propriétés structurales et mécaniques, leurs résultats montrent que le composé $Dy_{50}Cu_{45}Ni_5$ présente une ductilité similaire à celle du l'intermétallique $Dy_{50}Cu_{50}$. Récemment, Wu Yurong et al [8] ont effectué des calculs premiers principes basés sur la méthode du Pseudopotentiel. Afin d'analyser l'effet d'addition des éléments de transition en substitution dans le composé YAg sur les propriétés structurales et élastiques en déterminant leurs sites préférentiels. Les auteurs ont utilisé une supercellule de 16 atomes ($2 \times 2 \times 2$).

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer la compréhension de l'effet d'addition des éléments de transition (Ni, Ti) dans le composé YCu en déterminant leurs sites préférentiels. Il est bien connu que cet intermétallique présente une ductilité non négligeable à la

température ambiante. Dans ce contexte nous avons étudié l'effet des solutés considérés (Ni, Ti) sur les propriétés structurales et le comportement mécanique de cristal YCu .

4-2 L'incorporation de défaut :

4-2-1- Procédure de calcul :

Beaucoup de propriétés importantes des solides sont déterminées autant par les défauts que par la nature du cristal. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'introduction d'un défaut ponctuel soit sur le site de l'atome Yttrium ou le site des atomes du Cuivre du réseau YCu. Le but est d'avoir une bonne compréhension du rôle de défaut à travers leur effet sur les propriétés structurales et mécaniques du matériau. L'étude est menée sur le composé YCu avec comme type de défaut : substitution par les atomes Ni et Ti respectivement. Les propriétés structurales sont calculées à l'aide du code VASP [12] utilisant la méthode du Pseudopotentiel de type PAW « Projector Augmented-Wave » [13] qui sont largement utilisés et donnent des bons résultats, développée dans le deuxième chapitre, couplée à l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrés par Perdew et wang [14] pour l'énergie d'échange et de corrélation. Les tests effectués sur ce composé ont montré qu'on aboutit à une convergence à 10^{-4} eV près en termes d'énergie totale du système. L'énergie de coupure des ondes planes est fixé à 320 eV combinée à une intégration sur la zone de Brillouin comprenant une grille $6 \times 6 \times 6$ points k pour une supercellule de 54 atomes) utilisant la méthode de Monkhorst-Pack. Le détail de cette méthode se trouve dans le réf [15]. La première étape de cette étude consiste à déterminer le volume d'équilibre et les positions atomiques relaxées par minimisation des forces ($f_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$) agissant sur les atomes utilisant le théorème de Hellman-Feynman. La géométrie d'équilibre relaxée obtenue est ensuite introduite dans le calcul de l'effet de défaut sur les propriétés structurales et mécaniques de YCu.

En présence d'un défaut, il est indispensable de restaurer la périodicité de translation ; c'est pourquoi, nous utilisons la technique de la supercellule qui consiste à construire une grande maille élémentaire contenant le défaut. Cette maille est répétée dans les trois directions de l'espace comme le montre la figure (4-1).

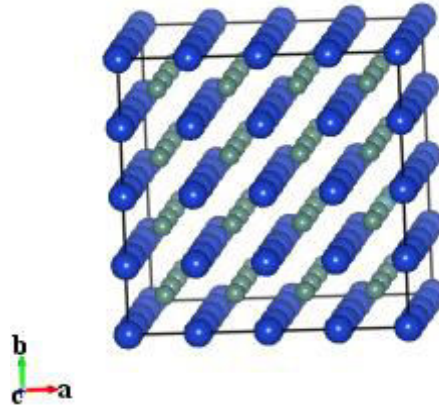


Figure 4-1 : Représentation schématique de la supercellule.

Nous notons aussi que la taille de la supercellule doit être suffisamment grande pour éviter les interactions artificielles entre eux. Cependant, la maille doit être aussi la plus petite possible pour pouvoir faire le calcul. Il faut donc trouver un compromis. Dans notre cas, nous avons choisi une supercellule de $3 \times 3 \times 3$ (maille primitive) contenant 54 atomes de la structure B2 pour traiter le composé YCu, avec une concentration de défaut de substitution de l'atome X (X=Ni et Ti) est égale à 0.03. La position centrale $(1/2, 1/2, 1/2)$ dans la supercellule est occupée par l'atome substitué (voir figure (4-2)).

Nous n'avons pas pu étudier des concentrations plus faibles en défauts, ce qui aurait été plus proche de la réalité, car dans ce cas, il aurait fallu augmenter la taille de la super cellule. Ceci est extrêmement difficile, voir impossible vu les limites de la machine. Toutefois, les calculs sont effectués pour prévoir principalement les tendances générales associées au défaut. Cette étude est purement prédictive pour la concentration considérée.

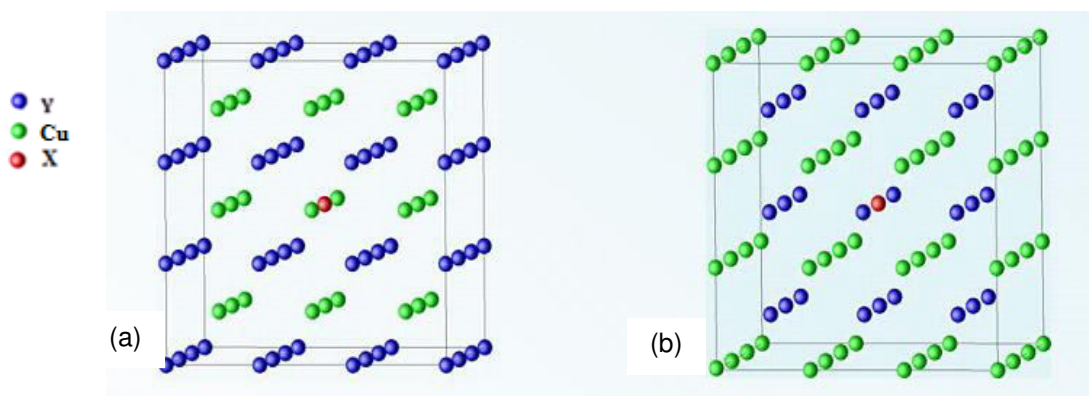


Figure 4-2 : illustration de l'atome d'impureté X (X= Ni ,Ti) en position de substitution dans les structures : a- $Y_{27}Cu_{26}X$, b- $Cu_{27}Y_{26}X$, avec X=Ni,Ti)

Lorsque l'impureté (X) est rajouté dans le cristal YCu, il peut occuper soit le site du type Y ou le site de type Cu. Pour déterminer le site préférentiel des impuretés (Ni et Ti) nous avons calculé l'enthalpie de formation du composés ternaire par rapport à l'emplacement du défaut. En comparant les enthalpies de formations de ces composés ternaires, si l'enthalpie de formation de la substitution des atomes Ni et Ti par le cuivre est inférieure à celle de la substitution d'Yttrium, l'élément X ajouté dans le cristal préfère le site de type Cu sinon préfère le site des atomes Y [8].

4-3 L'effet de défaut sur les propriétés de cohésion

4-3-1 Le site préférentiel de l'atome ajouté en substitution

L'enthalpie de formation (ΔH) est utilisée pour choisir le site le plus stable que l'élément de métal de transition X doit occuper (site de Y ou site de Cu) dans le composé YCu. Si le ΔH du $Y_{27}Cu_{26}X$ est plus petit que celui de $Y_{26}Cu_{27}X$, la substitution de Cu est énergétiquement plus favorable dans la matrice YCu. L'enthalpie de formation du matériau est donnée par l'expression suivante [16]:

$$\Delta H = \frac{1}{n+m+l} [E_{tot}(Y_nCu_mX_l) - (nE(Y) + mE(Cu) + lE(X))] \quad (4-1)$$

Où $E_{total}(Y_nCu_mM_l)$, $E(Y)$, $E(Cu)$ et $E(X)$ sont les énergies totales du composé $Y_nCu_mX_l$, Y dans la structure Hcp (par atome), Cu (structure Fcc) and X (X=Ti :structure Hcp et Ni : structure FCC) respectivement. n , m , l : nombre d'atomes dans la supercellule.

Les enthalpies de formations (ΔH) pour ces composés ternaires sont présentées dans la figure (4-3).

A partir de la figure (4-3), nous n'avons constaté que la valeur de ΔH du composé $Y_{26}Cu_{27}Ti$ plus faible par rapport à $Y_{27}Cu_{26}Ti$, aussi le matériau $Y_{27}Cu_{26}Ni$ à une valeur de l'enthalpie de formation plus petite que celle de $Y_{26}Cu_{27}Ni$. Donc, Ti a tendance à se substituer par Y, tandis que Ni préfère les sous-réseaux Cu que ceux de l'atome Y.

Aussi, nous avons calculé l'énergie de formation (E_f) d'un défaut (atome X en substitution) par rapport à l'emplacement de défaut dans le réseau $Y_{27}Cu_{27}$, définie par la relation ci-dessous [17]:

$$E_f = E_{YCuX} + E_{Y \text{ ou } Cu} - E_{YCu} - E_X \quad (4-2)$$

Tableau 4-1 : les valeurs des énergies en eV des atomes Y, Cu, Ni et Ti

Elément	Y	Cu	Ni	Ti
Structure	Hcp	Fcc	Fcc	Hcp
Energie/atome (eV)	-6,3157	-3,7590	-5,4157	-7,7315

Avec E_{YCuX} et E_{YCu} sont les énergies totales de la supercellule avec et sans défaut, respectivement, E_Y , E_{Cu} et E_X : les énergies totales des atomes Y, Cu et X (X=Ni, Ti) dans leurs structures cristallines(voir tableau 4-1) ;Y, Ti: structure Hcp, Cu et Ni: structure FCC . Le tableau (4-2) résume les résultats des énergies de formations dans la supercellule. La différence d'énergie ($\Delta E(n)$) entre les énergies nécessaires pour créer n défauts dans le sous-réseau de Y et le sous-réseau de Cu est proposée et donnée par la formule suivante [18]:

$$\Delta E(n)=1/n [E (Y_{m-n} Cu_m X_n)-E(Y_m Cu_{m-n} X_n)]+[E(Y)-E(Cu)] \quad (4-3)$$

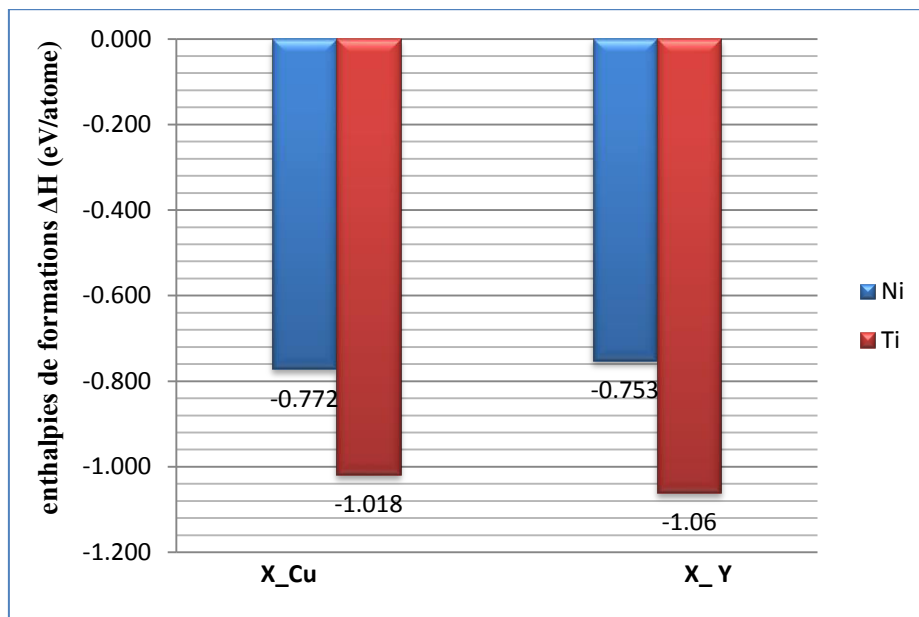


Figure 4-3 : Les enthalpies de formations (ΔH) pour les additions (Ni,Ti) dans les composé $Y_{27}Cu_{27}$

Où n le nombre de défaut dans la supercellule (dans notre cas est égale à 1), m : le nombre d'atomes dans le sous réseau Y et Cu. $E (Y_{m-n} Cu_m X_n)$, $E(Y_m Cu_{m-n} X_n)$, $E(Y)$ et $E(Cu)$ sont les énergies totales des système $Y_{m-n} Cu_m X_n$, $Y_m Cu_{m-n} X_n$, Y-Hcp, Cu-Fcc respectivement. Les valeurs de l'énergie $\Delta E(n)$ négatives signifient que les défauts X préfère être situé dans

le site Y, tandis que les valeurs positives signifient que les défauts X préfèrent les sites Cu. Les valeurs trouvées de l'énergie ΔE (n) sont : 0.516 et -1.172 pour YCuNi et YCuTi respectivement dans la supercellule ($Y_{27}Cu_{27}$), montrent que l'atome Ni préfère le site Cu et Ti préfère le site de Y dans la matrice YCu.

Tableau 4-2 : les valeurs des énergies de formations des E_f en eV pour les composés $Y_{26}Cu_{27}X$ et $Y_{27}Cu_{26}X$ avec X=Ni et Ti.

X	$E_f (Y_{26}Cu_{27}X)$	$E_f (Y_{27}Cu_{26}X)$
Ni	-2.733	-3.249
Ti	-11.073	-9.900

D'après les résultats du tableau (4-2) nous avons constaté que le Ni toujours préfère le site de Cu et Ti le site Y pour une concentration de défaut est égale à 0.03 puisque les composés $Y_{27}Cu_{26}Ni$ et $Y_{26}Cu_{27}Ti$ ont des énergies de formations plus petites (c-a-d plus stable) que celles $Y_{26}Cu_{27}Ni$ et $Y_{27}Cu_{26}Ti$, respectivement. Nous avons remarqué également que l'énergie de formation dans la structure YCuX diminue lors du changement le défaut de l'atome Ni par Ti ; ce qui implique une augmentation de la stabilité de la phase. Toutefois, il est clair que les défauts (atomes en substitution) ont des effets différents sur le composé YCu dépendent essentiellement de la taille, les électrons de valence, l'électronégativité, et la concentration de défaut. De ce fait, les deux modèles $Y_{26}Cu_{27}Ti$ et $Y_{27}Cu_{26}Ni$ ont été utilisées pour les calculs les propriétés structurales et élastiques.

4-3-2 Propriétés structurales :

Nous avons en premier lieu déterminé les structures d'équilibre des composés $Y_{26}Cu_{27}Ti$, et $Y_{27}Cu_{26}Ni$, le volume d'équilibre V , le paramètre de maille et son rapport δ [$\delta = \left| \frac{a-a_0}{a} \right|$] qui représente le taux de la variation du paramètre de maille dans la structure sans et avec le défaut de l'atome X, le module de compressibilité et sa dérivée. Dans chaque matériau, l'ajustement des courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume est réalisé par l'équation d'état de Murnaghan indiquée précédemment, les résultats sont donnés dans le tableau (4-3).

Tableau 4-3 : Les paramètres structuraux calculés pour les systèmes $Y_{26}Cu_{27}Ti$ et $Y_{27}Cu_{26}Ni$

	a_0 (°A)	δ	B(GPa)	B_0'	V (°A ³)
$Y_{27}Cu_{27}$	10.43	0	70.14	3.31	1135.93
$Y_{27}Cu_{26}Ni$	10.38	0,045	71.88	4.45	1120 .35
$Y_{26}Cu_{27}Ti$	10.37	0,006	72.81	3.66	1115.49

Sur les figures (4-4), nous avons représenté respectivement la variation des paramètres de maille et des modules de compressibilité en fonction de défaut X pour les composés $Y_{27}Cu_{26}Ni$ et $Y_{26}Cu_{27}Ti$.

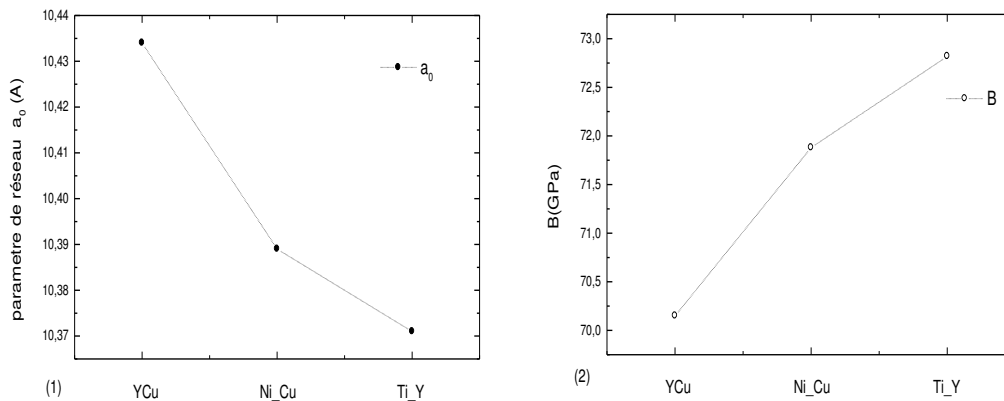


Figure 4-4: Variation des paramètres de maille (1) et des modules de compressibilité (2) en fonction de défaut X pour les composés $Y_{27}Cu_{26}Ni$ et $Y_{26}Cu_{27}Ti$.

D'après ces résultats, nous pouvons constater que les paramètres structuraux a_0 et B présentent la même évolution en fonction de défaut X, le premier diminue ($a_{Ti} < a_{Ni} < a_{YCu}$) quand le défaut X est un atome Ni et Ti respectivement dans le réseau YCu tandis que le deuxième ($B_{Ti} > B_{Ni} > B_{YCu}$) augmente. Lorsque le défaut est un atome de Titane (Ti), le paramètre de maille diminue car le rayon atomique du Ti (1.40 °A) est plus grand que celui de l'atome du Nickel (1.35 Å). Les atomes tendent à se rapprocher par effet électrostatique afin de minimiser la distance intra-atomique dans le réseau. Les interactions entre les atomes devenant plus importantes, elles conduisent alors à une plus forte cohésion du cristal. Celle-ci se traduit par une augmentation plus grande de la compressibilité du matériau, suite à la contraction du volume de la maille. En parallèle, comme le rapport δ du composé $Y_{26}Cu_{27}Ti$ est plus faible que celui de matériau $Y_{27}Cu_{26}Ni$, on s'attend à ce que leur module de compressibilité soit plus élevé. Il en résulte que le module de compressibilité est plus sensible

au type d'atome substitué dans le réseau. Par ailleurs, La présence de défauts entraîne une distorsion locale du réseau cristallin ainsi les résultats obtenus montrent aussi que le changement de stœchiométrie de YCu augmente la résistance du matériau.

4-3-3 Propriétés mécaniques :

L'approche développée par Mehl avait déjà été utilisée pour calculer les propriétés mécaniques des composés intermétalliques stœchiométriques de type B2 [19,20] ; et ceci dans le but d'évaluer leurs comportement mécaniques. Dans cette partie, nous avons calculé les constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) dans le composé sous-stœchiométriques YCuX(X=Ni,Ti) qui nous permettent de comprendre l'effet de défaut de substitution sur les propriétés mécaniques (la rigidité, ductilité et fragilité) du matériau YCu qu'il contient. Le tableau (4-4) illustre les propriétés élastiques calculées pour les matériaux $Y_{27}Cu_{27}$, $Y_{27}Cu_{26}Ni$ et $Y_{27}Cu_{26}Ni$.

Tableau 4-4 : Le module de Compressibilités (B) et les constantes élastiques C_{ij} pour $Y_{27}Cu_{26}Ni$, $Y_{26}Cu_{27}Ti$, incluant les valeurs de YCu. Les modules de cisaillement (G et $G\{110\}$), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G, le coefficient de poisson (σ), et le facteur de Cauchy ($C_{11}-C_{44}$) sont calculés à partir des constantes élastiques C_{ij}

Cristaux	B(GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	$C_{12}-C_{44}$ (GPa)	G(GPa)	$G\{110\}$	B/G	A	σ	E (GPa)
$Y_{27}Cu_{27}$	70.14	116.94	46.43	32.05	14.38	33.33	35.25	2.10	0.90	0.28	133.33
$Y_{27}Cu_{26}Ni$	71.88	116.95	49.34	36.28	13.06	35.26	33.80	2.03	1.07	0.28	90.93
$Y_{26}Cu_{27}Ti$	72.81	116.41	51.02	32.44	18.57	32.54	32.69	2.23	0.99	0.30	84.97

Les propriétés élastiques obtenues pour $Y_{27}Cu_{26}Ni$ et $Y_{27}Cu_{26}Ni$ cubique sont considérées purement prédictives. Nous avons remarqué à partir du tableau (4-4) que les valeurs de constantes élastiques obtenues pour ces matériaux vérifient tous les critères de la stabilité mécanique, cités précédemment et la condition $C_{12} < B < C_{11}$ est vérifiée, indiquent que $Y_{27}Cu_{26}Ni$ et $Y_{27}Cu_{26}Ni$ sont stable mécaniquement. Cependant, Le changement de stœchiométrie entraîne une diminution de module de rigidité E de réseau YCu lorsqu'on passe de l'atome de Titane (Ti) à l'atome de Nickel (Ni). Suivant les compositions étudiés, que le défaut soit de substitution par l'atome Ni ou Ti, son incorporation n'affecte pas l'élasticité isotrope du système YCu car les valeurs calculées des facteurs anisotropies sont proche de l'unité. Dans le cas du composé $Y_{27}Cu_{26}Ni$, le module de cisaillement G est supérieur à celui

de YCu. L'inverse est plutôt noté pour le composé $Y_{26}Cu_{27}Ti$. En effet, relativement à YCu, le défaut de l'atome Ni substitué par le cuivre réduit la ductilité (B/G) tandis que la substitution de Ti par l'atome de Y l'augmente. De plus, nous avons remarqué également que la pression de Cauchy $C_{12}-C_{44}$ à un comportement similaire que le rapport B/G. On retrouve donc la même tendance que celle relevée pour la variation de coefficient de poisson (ν) en présence d'un défaut de substitution. Les résultats soulignent la corrélation entre la ductilité (B/G), le facteur de Cauchy et le module de cisaillement (G). La présence défaut de substitution de l'atome Ni par le cuivre augmente le module de cisaillement (G) et réduit la ductilité (B/G) et le facteur de Cauchy $C_{12}-C_{44}$ tandis que l'inverse est obtenu lorsque la substitution de Ti par l'atome de Y.

En conclusion, l'étude des défauts dans le composé ductile YCu de type B2 indique que la substitution des atomes Ni par Cu et Ti par Y altère les propriétés mécaniques, avec l'éventualité d'avoir une grande ductilité en substituant l'atome Ti par Y dans le réseau YCu.

Il serait néanmoins intéressant d'incorporer des défauts, au niveau du site interstitiel du composé $Y_{27}Cu_{27}$ ou de créer des lacunes en Cuivre et Yttrium. Cette démarche peut s'inscrire comme perspective pour la suite des travaux.

Références

- [1] K.A. Gschneidner Jr., A. Russell, A. Pecharsky, et al., *Nat. Mater.* 2 (2003) 587.[2] Z. Zhang, A.M. Russell,S.B. Biner, K.A.Gschneidner Jr., C.C.H.Lo, *Intermetallics* 13 (2005) 559.
- [3] G.H. Cao, D. Shechtman, D.M. Wu, A.T. Becker, L.S. Chumbley, T.A. Lograsso,A.M. Russell, K.A. Gschneidner Jr., *Acta Mater.* 55 (2007) 3765.
- [4] A.M. Russell, Z. Zhang, T.A. Lograsso, C.C.H. Lo, A.O. Pecharsky, J.R. Morris, *Acta-Mater.* 52 (2004) 4033.
- [5] Y. Wu, W. Hu, S. Han, *Physica B* 403 (2008) 3792.
- [6] R. Wang, S.F. Wang, X.Z. Wu, Y. Yao., *Physica B* 406 (2011) 3951.
- [7] S.Ugur, G. Ugur, F. Soyalp, R. Ellialtioglu, *J. Rare Earths* 27 (2009) 664.
- [8]Y Wu , W Hu , L Xu, *Physica B* 407 (2012) 3749–3752
- [9] J.H. Schneibel, E.D. Specht, W.A. Simpson, *Intermetallics* 4 (1996) 581.
- [10] L.M. Pike, I.M. Anderson, C.T. Liu, Y.A. Chang, *ActaMater.* 50 (2002) 3859.
- [11] S. Xie, K.A. Gschneidner Jr., A.M. Russell, *Scripta Mater.* 59 (2008) 810
- [12] G. Lresse, J. Furhtmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [13] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244
- [15] H. I. Monkhorst and J. Pack D1976 *Phys.Rev. B* 13 5188
- [16] A. Berche , F. Marinelli , G. Mikaelian ,J.Rogez , M.-C. Record, *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009) 79–81
- [17] S. Chentouf,J. M. Raulot, H.I. Faraoun, H. Aourag, T. Grosdidier, *Intermetallicx* 22 (2012) 251-254
- [18] A. Kellou , H.I. Feraoun , T. Grosdidier , C. Coddet , H. Aourag, *Acta Materialia* 52 (2004) 3263–327
- [19] A.Sekkal, A. Benzair, H. Aourag, H.I. FARAOUN, G. Merad, *Physica B* 405(2010)2831-2835
- [20] A.Sekkal, A. Benzair, H. Aourag, H.I. FARAOUN, G. Merad, C. Esling, *Intermetallics* 45 (2014) 65-70.

Conclusion Générale et Perspectives

Durant cette étude, nous avons abordé en premier lieu les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et élastiques comme propriétés mécaniques des composés intermétalliques, et spécialement les matériaux YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu, qui se cristallisent dans la structure cubique de type B2-CsCl via une approche ab initio dite méthode des ondes planes augmentés à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui sont appliquées dans plusieurs études des systèmes intermétalliques. Les calculs présentés dans ce travail, nous fournissent une description détaillée des propriétés structurales, électroniques telles que la densité d'état (DOS), et les constantes élastiques.

Dans un premiers temps, nous avons d'abord calculé les propriétés structurales telles que l'énergie de cohésion, le volume d'équilibre, le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus indiquent clairement que : l'approximation GGA a permis d'obtenir des résultats en meilleurs accords avec l'expérience pour les matériaux YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu. Pour les valeurs du paramètre de réseau et Les modules de compressibilités calculées sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles et les études précédentes dans la littérature. Nous avons constaté également que le module de compressibilité augmente lorsque le paramètre de maille diminue, ceci est traduit par la diminution de la distance interatomique avec laquelle Les interactions entre les atomes devenant plus importantes, elles conduisent alors à une plus forte cohésion du cristal.

La deuxième étape de notre travail est consacrée à l'étude les propriétés électroniques de ces matériaux en déterminant les densités d'états (DOS) dans la structure B2. Notre approche de calcul reproduit d'une façon correcte les propriétés électroniques des composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu en comparant avec les études théoriques précédentes disponibles . Nous avons constaté quelles sont très similaires en allure avec seulement un léger déplacement de quelques bandes pour les composés : YCu, YAg, CeAg, NdAg, ErAg, ErAu, ErCu, DyCu et HoCu, et une ressemblance du DOS est observé encore pour les matériaux à base de Lanthane LaM (M=Mg, Zn, Cd, et Ag). Par contre, les composés YMg, YRh et YIn ont une DOS différente. En plus, l'existence de DOS non nulle près de niveau de Fermi assure la conductivité métallique de ces composés de type B2, et la position de niveau de Fermi près de la bande de

conduction dans la densité d'état justifie le caractère métallique. En outre, Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique des matériaux étudiés, nous avons analysé les densités d'états partielles des états de valence des atomes qui forment nos composés. Les résultats montrent bien que la densité d'états au niveau de Fermi est grandement dominée par les électrons des états d des atomes de terre rare (Ce, Er, Nd, Dy et Ho) puisque Les autres contributions des atomes de métaux de transition (Ag, Au et Cu) au niveau de Fermi sont faibles en comparaison. Afin de mieux comprendre le caractère de la liaison près de niveau de Fermi. Pour les composés à base de Re-Ag (Re=Y, La, Ce, Nd et Er) et Re-Cu (Re=Y, Dy, Ho et Er) le minimum de la densité d'état (DOS) qui apparaît au niveau de l'énergie de Fermi et la domination des états d des atomes de Cuivre et de l'Argent dans la bande de valence explique qualitativement la ductilité de ces composés de type B2.

Néanmoins, en comparant avec les composés NiAl et FeAl par exemple, qui sont des intermétalliques typiquement fragiles à la température ambiante, leurs niveaux de Fermi se situent à un pic de la DOS. Par conséquent, nous avons constaté que la différence qui existe entre les composés intermétalliques (Re-M) ductiles et les autres intermétalliques fragiles à la température ambiante réside dans la différence de la densité d'état (DOS) au niveau de Fermi.

L'étape suivante, nous avons calculé les constantes élastiques qui nous permettent de vérifier la stabilité mécanique des matériaux YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, CeAg, NdAg, DyCu et HoCu dans la structure B2 en utilisant les critères cités auparavant. A partir de ces constantes, nous avons étudié d'autres propriétés intéressantes telles que la rigidité, la ductilité, et la relation entre eux. La corrélation entre les modules de compressibilités, de cisaillements et la ductilité dans ces composés est établie. Le rapport B / G , proposé par Pugh prévoit une règle pour prédire la ductilité / fragilité. Un matériau est fragile, si le B / G est de moins de 1.75. L'étude comparative entre ces matériaux nous a permis de prédire que les composés YAg, YCu, YRh, ErAg, ErAu, ErCu, LaAg, LaZn, LaCd, CeAg, NdAg, DyCu, HoCu, YIn ont un comportement ductile dont les composés à base de l'Argent (Ag) Re-Ag (Re=Ce, Nd, Er) ont des valeurs de B/G plus élevées que les matériaux à base de Cuivre (Cu) Re-Cu (Re=Dy, Ho, Er), ce résultat peut être expliqué par la densité d'état au niveau de Fermi ainsi que la largeur de la bande et la domination des états d des atomes de Cuivre et de l'Argent dans la bande de valence. Aussi Les résultats montrent des valeurs positives du facteur de Cauchy

pour les matériaux YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu , alors que celui de LaMg est négatif . Cela signifie que les composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, CeAg, NdAg, DyCu et HoCu présentent un comportement ductile tandis que le LaMg est un matériau fragile .

Les constantes élastiques nous ont permis de calculer les vitesses du son et la température de Debye. Nous avons constaté que la température de Debye augmente en magnitude en fonction de la moyenne des vitesses du son lorsqu'on se déplace de LaAg, LaZn à LaMg, cela indique que la fréquence des vibrations du réseau augmente. Dans le cas des composés à base d'Erbium ErX(X=Cu, Ag et Au) la température de Debye diminue avec l'augmentation de la masse et nombre atomique Z de l'atome X, de Cu à Au.

Pour compléter les caractéristiques fondamentales de ces composés nous avons analysés leurs propriétés thermodynamiques utilisant le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de température de 0 à 700 K. Nous avons remarqué que les différents composés étudiés présentent des valeurs des chaleurs spécifiques (C_v) globalement voisines et elles obéissent toutes à la limite de Dulong-Petit, qui est une constante commun pour toutes les solides à haute températures. À notre connaissance, les propriétés thermodynamique de ces composés n'ont pas été mesurées ou encore calculé. Par conséquent, Ce travail sera certainement une contribution importante à la littérature.

Nous avons aussi tenté de voir si les défauts ponctuels pourraient éventuellement améliorer les propriétés mécaniques du YCu. A cet effet, dans la dernière partie, l'étude de la sous-stœchiométrie permet de mettre en exergue l'influence de défaut sur les propriétés structurales et mécaniques. A ce propos, nous avons pris une concentration de défaut de l'atome X (X=Ni, Ti) est égale à 0.03 en utilisant la méthode de Pseudopotentiel implanté dans le code VASP. Les résultats obtenus montrent que le changement de stœchiométrie du YCu modifie les propriétés structurales et mécaniques. Par conséquent, la ductilité du matériau augmente en substituant l'atome de Titane par Yttrium dans le réseau YCu tandis que l'inverse serait obtenu lorsque le défaut est un atome de Nickel.

Conclusion générale et Perspectives

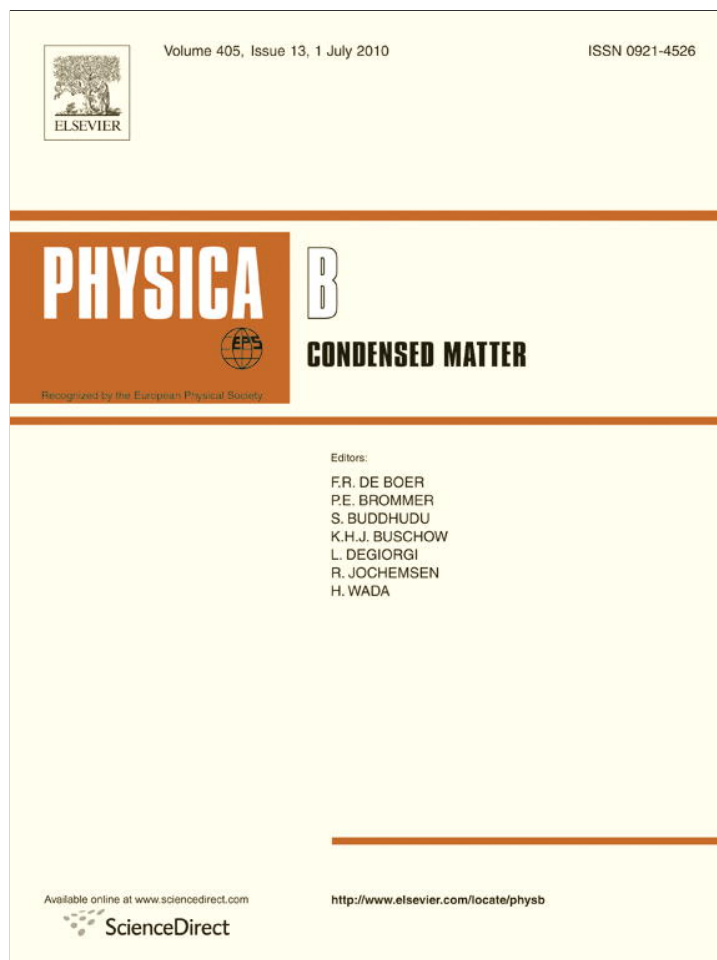
En conclusion, nos travaux indiquent que les matériaux étudiés, reste les meilleurs candidats pour des applications structurales à la température ambiante. Ses caractéristiques les placent comme un sérieux remplaçant de certains composés comme FeAl et NiAl. L'expérience doit maintenant confirmer nos prédictions.

Au niveau des perspectives, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Etudier le transport des phonons dans ces composés intermétalliques ductiles.
- Orienter la recherche sur d'autres composés intermétalliques binaires de type B2 qui constitue principalement par des métaux de terre rare et un métal du groupe II ou III dans le tableau Mendeleïev. L'idée est de mettre dans une base de données regroupant toutes les informations sur ces matériaux et qui pourrait ouvrir la voie à d'autres applications technologiques.
- Incorporer des défauts dans le site interstitiel du réseau YCu ou créer des lacunes en Cuivre et Yttrium.
- Etudier l'évolution des concentrations des défauts en fonction de la température. A notre connaissance, cela n'a jamais été rapporté dans la littérature.

Publications

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.

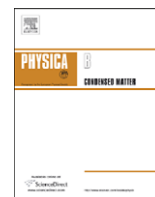


This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Structural and thermoelastic properties of the B2–YX (X=Cu, Mg and Rh) intermetallic compounds

A. Sekkal^{a,*}, A. Benzair^b, H. Aourag^a, H.I. Faraoun^a, G. Merad^a

^a Laboratoire d'Etude et Prédiction de Matériaux, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid B.P 119, 13000 Tlemcen, Algeria

^b Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabes. 22000 Sidi Bel Abbés, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 January 2010

Received in revised form

31 March 2010

Accepted 2 April 2010

Keywords:

Intermetallic compounds

Elastic properties

Quasi-harmonic model

ABSTRACT

We have investigated the structural, elastic and thermal properties of intermetallic B2–YX (X=Cu, Mg and Rh) compounds using the full-potential augmented plane wave (FP-LAPW) method, within the generalized gradient approximation. The calculated structural parameters, the bulk modulus and its pressure derivative are in agreement with the available data. The independent elastic constants and their related properties satisfy the requirement of mechanical stability, indicating that our compounds could be stable. Thermal effects on some macroscopic properties of YCu, YMg and YRh are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. For the first time, the numerical estimation of the thermal properties are performed for these compounds and still await experimental confirmations.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The physical and mechanical properties of B2 structure (CsCl-type structure) of intermetallic compounds, such as the transition-metal aluminides, have attracted much attention due to their high strength, high melting temperature, low density and good corrosion resistance for elevated temperature engineering applications [1,2], oxidation resistance, stiffness and strength for high-temperature engineering applications [3–5]. Recently, Gschneidner et al. [6] and Russell et al. [7] have discovered unusually high tensile ductility in polycrystalline specimens of RM B2 compounds, where R is a rare-earth metal and M is a late transition group or a Group II, III or IV metal [6]. Most members of this family of ~130 RM B2 compounds are 'line compounds' that exist only with exact 1:1 stoichiometry. That ductility is usually improved by techniques such as testing at high temperature [8], in zero-humidity atmospheres [9] or by adding dopants [10].

The production and the dynamic properties of YX (X=Cu, Mg and Rh) compounds have been object of a significant study, both experimental and theoretical. Experimental study and FP-LAPW based calculations on YCu were reported by Morris and coworkers [11,12]. This alloy has been found to have significant polycrystalline ductility, in some cases exceeding 20% ductility in tension [11]. Phase stability and electronic structure of YCu have been

studied by ab-initio calculations in [12,13]. The electronic structure, density of states and crystal field in rare-earth intermetallic phase were studied for YCu and YRh with the CsCl structure by Divis and Kuriplach [14]. Also, the crystal field parameters of both YRh and YCu compounds were calculated by Schmitt [15] and later by Newmann [16]. Recently, Wu et al. [17] studied the elastic constant, the electronic density of states and the ductility mechanism of YCu and YRh using pseudopotential method. The result indicates that YRh is significantly more ductile than YCu. Some elastic behavior of YMg have been predicted in Ref. [18] using Ultrasoft pseudopotential formalism.

Among all that literature we have found no comprehensive work related to dynamical and thermal properties such as Young modulus and Poisson ratio related to the elastic constants, Debye temperature (θ_D), Grüneisen parameter (γ), thermal expansions (α) and heat capacities (C_p and C_v). The following question arises: what will the behavior of structural parameters as a function of temperature be? To address this question, we have decided to start a comprehensive theoretical calculation of the electronic structure and thermoelastic properties for this later compound based on density functional theory (DFT). Our analysis will be grounded on ab-initio calculations performed with a state-of-the-art electronic structure method, namely the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method [19,20].

The rest of the paper is organized as follows: some important aspects of the methods used in this work are discussed in Section 2. The principal part of the article appears in Section 3, where the results are presented and analyzed. The three parts of Section 3

* Principal corresponding author: Tel./fax: +213 43 21 58 87.

E-mail address: asekkal.ph@gmail.com (A. Sekkal).

correspond to the discussion of structural (Section 3.1), elastic constants (Section 3.2) and thermal properties (Section 3.3). The article ends with a short exposition of the main conclusions from our work in Section 4.

2. Calculation method

In this paper, self-consistent calculations using a relativistic full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method are carried out using the wien2k package [21]. For this, a satisfactory degree of convergence is achieved by considering a number of FP-LAPW basis functions up to RMT K_{\max} equal to 7 (where RMT is the minimum radius of the muffin tin spheres and K_{\max} gives the magnitude of the largest \mathbf{k} vector in the plane wave expansion). In order to keep the same degree of convergence for all the lattice constants studied, we have kept the values of the sphere radii and K_{\max} constant over all the range of lattice spacings considered. However, Fourier expanded charge density is truncated at $G_{\max}=14$. We have chosen the muffin-tin radii MT for Y, Cu, Mg and Rh to be equal to 2.0, 1.87, 1.80 and 2.3 a.u., respectively. The spherical harmonics inside the muffin-tin are taken with a cut-off of $l_{\max}=10$. The exchange and correlation effects are treated by the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation GGA-PBE [22]. The dependence of the total energy on the number of \mathbf{k} -points in the irreducible wedge of the first Brillouin zone (BZ) has been explored within the linearized tetrahedron scheme [23] by performing the calculation for 56 \mathbf{k} -points (grid of $10 \times 10 \times 10$ meshes, equivalent to 1000 \mathbf{k} -points. The entire Brillouin zone) and extrapolating to an infinite number of \mathbf{k} -points, and the self-consistency is considered to be done when the total energy difference between succeeding iterations is less than 10^{-5} Ryd per formula unit.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

First of all, the structural parameters have been optimized. The values obtained are then used as the starting point to investigate the structural properties. By calculating the total energy at different volumes and fitting the result to the empirical Murnaghan equation of state [24], the equilibrium lattice constants, bulk modulus B and its first pressure derivative B' are obtained. The equilibrium geometry of the crystal, presented in Table 1, will serve as a preliminary test of our FP-LAPW calculations.

From Table 1, the calculated lattice parameters of our materials show that the Bulk modulus B for YCu is in good agreement with those measured experimentally in Ref. [12]. Hence, we can conclude that the computation parameters and conditions selected in the present work are consistent. The calculated values of the Bulk modulus B are 70.149, 108.507 and 41.343 GPa for YCu, YMg and YRh, respectively. This indicates a disagreement with those found by Khadeer et al. [25], obtained by the TB-LMTO method within the atomic sphere approximation (ASA). The difference is essentially due to the fact that they have used the LDA approximation, which overestimates the Bulk. Whereas, we have used the GGA formalism. So, there is a good agreement with the other theoretical works in the literature (see Table 1). To our knowledge, there is no experimental data regarding the bulk modulus available for YRh and YMg compounds.

3.2. Elastic constants and their related properties

The knowledge of the elastic properties plays an important part in providing valuable information about the mechanical and dynamical properties, such as inter-atomic potentials, equation of state and phonon spectra. Elastic properties are also thermodynamically related to the specific heat, thermal expansion, Debye temperature, melting point and Grüneisen parameter. The elastic constants are believed to be related to the strength of materials. Indeed, the latter has been often related to the bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , and Poisson's ratio σ , which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness [26]. The elastic modulus can also predict the structural stability of materials.

In addition, we have calculated the C_{ij} of these compounds in CsCl-B2 phase at zero temperature and zero under hydrostatic pressure using the method developed by Mehl [27]. In our calculations, we have considered only small lattice distortion in order to remain within elastic domain of the crystal. A cubic structure is characterized by three independent elastic constants namely C_{11} , C_{12} and C_{44} . The calculated values of the elastic constants C_{ij} , shear modulus G for YCu, YMg and YRh are listed in Table 1. In view of Table 1, where one can see that the elastic constants increase in magnitude as a function of the anion chemical identity as one moves from Mg, Cu to Rh. It is noticeable that for these compounds, all elastic constants satisfies the following criteria: $C_{11} > 0$; $C_{44} > 0$; $C_{11} + 2C_{12} > 0$; $C_{11} - C_{12} > 0$. Also, the bulk modulus also satisfy a criterion $C_{12} < B < C_{11}$ [28,29] implying that those compounds are stable with elastic deformation.

It is known that the hardness and strength of materials are related to their elastic moduli, such as Young's modulus, bulk modulus and shear modulus. Although the relationship between hardness and the modulus are not identical for deferent materials. Elastic constants are correlated to numerous macroscopic parameters, such as Poisson's ratio σ , which is the important elastic modulus for mechanical applications. According to Pugh's criterion [30], a material is brittle if the (B/G) ratio is less than 1.75. Our calculations have given a (B/G) ratio of 2.104, 4.090 and 5.542 for YCu, YMg and YRh, respectively; thus, suggesting a mostly ductile behavior. It is generally accepted that the values of Poisson's ratio (σ) smaller than 0.1 are associated with covalent material, whereas ionic materials have typical values close to 0.25 [31]. In our case, $\sigma=0.284$, 0.387 and 0.418 for YCu, YMg and YRh, respectively, suggest a considerable ionic character in our compounds.

From Table 1, one can see that a decrease in the lattice constant leads to an enhancement in the bulk modulus, Young's modulus, and shear modulus. In the YCu case, the largest discrepancy between theory and experiment is the value for C_{12} , where the difference is approximately 4.24%. The value for C_{11} is also overestimated by 3%. This latter is mostly related to the overestimation of the equilibrium volume due to the GGA approximation. For the anisotropic factor A , we can observe that the anisotropy factor values of YCu compound do not deviate much from unity, which means that these compounds are not characterized by a profound anisotropy. These predictions match well with experimental findings (see Table 1, unlike for YMg and YRh, which show an anisotropic behavior. We would like to mention that the anisotropy factor calculations are in reasonable agreement with the previous theoretical values.

3.3. Thermal properties

Once we have calculated the elastic constants, we may obtain the Debye temperature, which is an important fundamental

Table 1

The lattice constant a_0 , the bulk modulus B , its first derivative B' , elastic constants and C_{ij} , of the YCu, YRh and YMg compounds. Calculated from them: shear modulus (G) in the Voigt–Reuss–Hill approximation, the Young modulus (E), the anisotropy factor (A), the B/G ratio and Poisson's ratio (σ). Our FP-LAPW results using the PBE-GGA functional are compared to the theoretical and experimental values.

Crystals	a_0 (Å)	B (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	G (GPa)	B/G	A	σ	E (GPa)
YCu										
This work	3.478	70.149	116.949	46.432	32.050	33.333	2.104	0.909	0.284	133.333
Experiment	3.476 ⁱ	70.1 ^h	113.4 ^{hh}	48.4 ^h	32.3 ^h	32.38 ^j	^{ji}	^{ji}	^{ji}	^{ji}
Theory ^a	–	70.7	117.7	47.2	36.1	35.25	1.977	1.02	0.286	91.80
Theory ^b	–	70.1	113.6	48.4	36.8	–	–	–	–	–
Theory ^c	3.475	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Theory ^d	3.418	97	–	–	–	–	–	–	–	–
Theory ^e	3.477	70	116	47	35	–	–	–	–	–
Theory ^g	–	70	114.4	47.8	34.3	–	–	–	–	–
YMg										
This work	3.794	41.343	43.493	40.074	15.576	10.106	4.090	8.184	0.387	28.033
Experiment	3.796 ^k	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Theory ^d	6.984	116	–	–	–	–	–	–	–	–
Theory ^f	3.7945	41.75	53.07	36.10	39.26	21.81	1.914	4.628	0.278	55.73
Theory ^a	3.796	42.06	53.37	36.39	39.05	26.83	1.568	4.600	0.405	66.37
YRh										
This work	3.470	108.507	133.484	96.018	20.142	19.578	5.542	1.075	0.418	55.401
Experiment	3.415 ^k	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Theory ^b	3.368	113.4	171.0	83.6	38.4	–	–	–	–	–
Theory ^d	3.368	49	–	–	–	–	–	–	–	–

^a PAW (GGA) Ref. [36]

^b PAW(GGA) Ref.[17]

^c FP-LAPW (GGA) Ref.[13]

^d TB-LMTO (LDA) Ref.[25]

^e FP-LAPW (GGA) Ref.[12]

^f PAW (GGA) Ref.[18]

^g Ref.[39]

^h Ref. [12]

ⁱ Ref. [14]

^j Ref. [38]

^k Ref. [37]

parameter closely related to many physical properties such as specific heat and melting temperatures. At low temperatures the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperature the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements.

To investigate the thermodynamic properties of the YX–B2 compounds as function of temperature, we have applied the quasi-harmonic Debye approximation [32]. First, a set of total energy calculation versus primitive cell volume ($E–V$) is carried out, in the static approximation. The results are then fitted with a numerical EOS in order to determine its structural parameters at $P=0$ and $T=0$, and to derive the macroscopic properties as a function of P and T from standard thermodynamic relations [33].

Assuming isotropic conditions, θ_D can be given by [32]

$$\theta_D = \hbar/k_B [6\pi^2 V^{1/2} r]^{1/3} \sqrt{\frac{B_S}{M}} f(\sigma) \quad (1)$$

where M is the molecular mass of the compound, r the number of atoms per molecular unit and σ the Poisson ratio that has been calculated from the elastic constants in a previous section. The explicit expression for the $f(\sigma)$ function can be found in [29]. In principle, θ_D depends on the adiabatic bulk modulus, $B_S(V, T)$, but it is usually enough to use the static bulk modulus given by the curvature of the $E(V)$ function

$$B_S \approx B_{static} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (2)$$

The curvature of the $E(V)$ function changes with volume, increasing sharply as the crystal volume decreases, and

decreasing in a lesser amount as the crystal expands. This asymmetry between the curvature at the left and at the right of the equilibrium volume is the origin of the volume dependence of θ_D (see Eq. (1)) and it is the main reason behind the ability of the quasi-harmonic Debye model to predict the low-temperature behavior of the crystal, including the $V(T)$ dependency [33].

Nothing that we have made sure to take only the variation with temperatures in the range of zero to the twice of the θ_D Debye temperature where the quasi-harmonic model is valid. Also, the dependence of the pressure is ignored for the three compounds, because it has the characteristic of phase changing with a very little value of pressure. The effect of temperature on the lattice parameter of YCu, YMg and YRh is nearly linear, as shown in Fig. 1; the curves start with a null slope, then it increases sharply between 150 and 200 K, and above 250 K the variation with the temperature arrives to a linear regime.

The knowledge of the heat capacity C_V of a substance not only provides essential insight into its vibrational properties but is also mandatory for many applications. Two famous limiting cases are correctly predicted by the standard elastic continuum theory [34]. At high temperatures, the constant volume heat capacity C_V tends to the Petit and Dulong limit [35]. At sufficiently low temperatures, C_V is proportional to T^3 [34]. At intermediate temperatures, however, the temperature dependence of C_V is governed by the details of vibrations of the atoms and for a long time could only be determined from experiments. The variation in the heat capacities C_V versus temperature is displayed in Fig. 2. All calculated C_V for our compounds are quite close to the Dulong–Petit classical limit $2rR=6R$ (49.885 J/mol K). Table 2 contains a selection of the thermal properties predicted for YCu, YMg and YRh compounds at

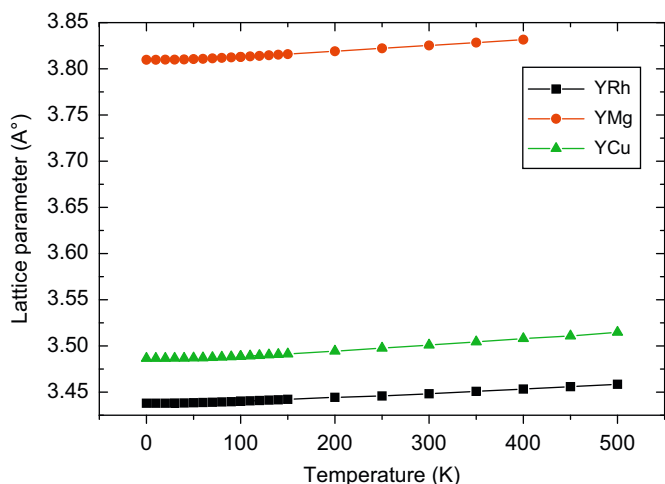


Fig. 1. The relationships between lattice parameters and temperature for YCu, YMg and YRh compounds at zero pressure.

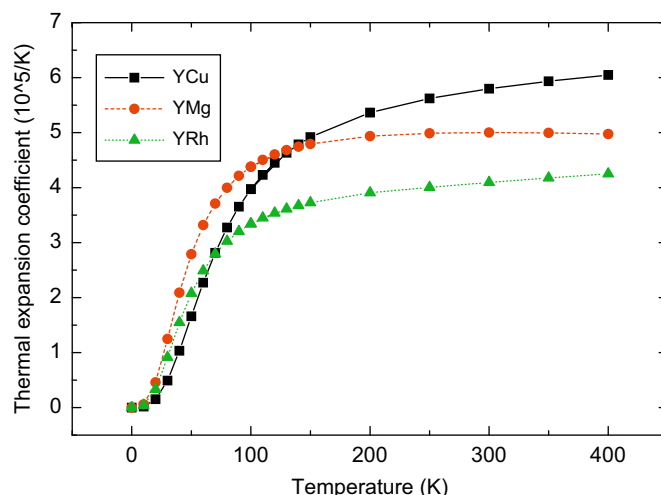


Fig. 3. The thermal expansion versus temperature for YCu, YMg and YRh compounds.

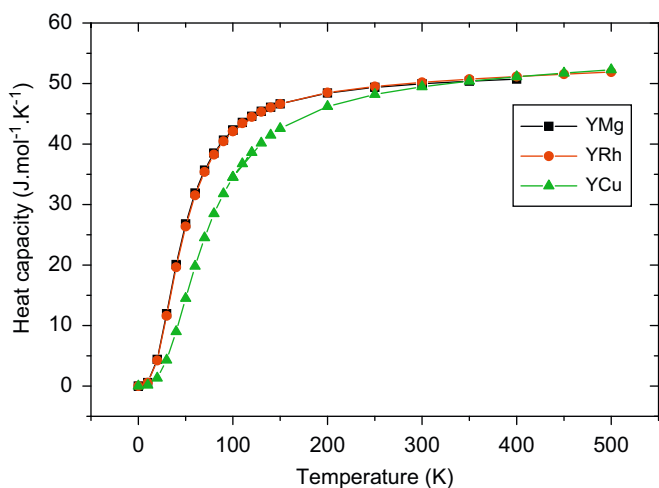


Fig. 2. The heat capacity versus temperature for YCu, YMg and YRh compounds.

Table 2

Selection of thermal properties at 300 K: thermal expansion coefficient (α); vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities (C_v and C_p); isothermal and adiabatic bulk moduli (B and B_S); Debye temperature (θ_D (K)); and Grüneisen parameter (γ).

Crystals	α ($10^{-5}/K$)	C_v (J/mol)	C_p (J/mol)	B (GPa)	B_S (GPa)	θ_D (K)	γ
YCu	5.8	47.78	49.47	64.65	66.93	279.86	2.027
YMg	5.0	48.94	49.97	40.49	41.34	186.07	1.395
YRh	4.1	48.92	50.20	103.32	106.03	188.45	2.136

room temperature. The main aspect from these results is the close resemblance in thermal properties of these crystals. In Fig. 3, we present the variations in the volume expansion coefficient α as function of temperature $\alpha(T)$ for the three compounds. It is shown that at temperature equal to 10 K, α increases sharply. When $T < 200$ K α gradually approaches a linear increase with enhanced temperature and the propensity of increment becomes moderate, which means that the temperature dependence of α is very small at high temperature. However, we remark that the value of α at high temperature decreases when changing the X atom from Cu, Mg to Rh.

4. Conclusions

In summary, the structural and elastic properties of the intermetallic B2–YX (X=Cu, Mg and Rh) compounds at temperature $T=0$ K were extensively studied using full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method.

The most relevant results are summarized as follows:

1. The ground-state parameters, such as lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative were predicted and compared with preceding theoretical works as well as with the available experimental data, and show good agreement.
2. The calculated elastic constants have shown that YCu, YMg and YRh are elastically stable at the B2 phase. We have found that YMg has an anisotropic factor A , unlike the YRh compound. All the calculated compounds are ductile. We can explain this result by a small inter-atomic distance resulting in a strong cohesion of the crystal.
3. To complete the fundamental characteristics of these compounds we have analyzed their thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye model. We see that the predicted heat capacity C_v is close to the Dulong–Petit limit, which is common to all solids at high temperatures. To the best of our knowledge, the thermodynamics properties of these compounds have not been measured or calculated yet. Hence, our study is considered as a quantitative theoretical prediction for such properties, and it still awaits experimental confirmation.

Acknowledgements

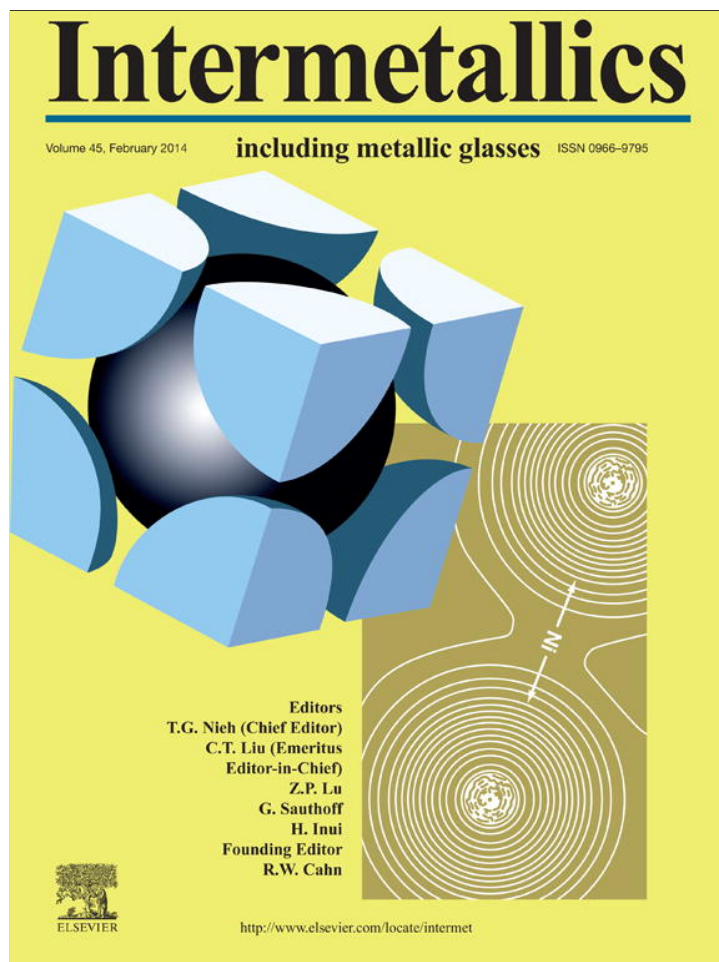
This work was supported financially by PhD Programs Foundation of Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria, The authors are grateful to Mr. T. Ouahrani from the Laboratory of theoretical (LPT) Tlemcen, to have done one part of the calculations and for his kind help.

References

- [1] P. Lazar, R. Podloucky, Phys. Rev. B 73 (2006) 104114.
- [2] P. Gumbsch, R. Schroll, Intermetallics 7 (1999) 447.
- [3] N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi, Intermetallics 8 (2000) 1313.
- [4] C.T. Liu, E.P. George, P.J. Maziasz, J.H. Schneibe, Mater. Sci. Eng. A258 (1998) 84.

- [5] D.B. Miracle, R. Darolia, in: J.A. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds. Practice*, 2, Wiley, 1994, p. 53.
- [6] K. Gschneidner, A. Russell, A. Pecharsky, J. Morris, Z. Zhang, T. Lograsso, et al. *Nat. Mater.* 2 (2003) 587.
- [7] A.M. Russell, Z. Zhang, K.A. Gschneidner Jr, T.A. Lograsso, A.O. Pecharsky, A.J. Slager, D.C. Kesse, *Intermetallics* 13 (2005) 565.
- [8] K.H. Hahn, K. Vedula, *Scr. Metall.* 23 (1989) 7.
- [9] C.T. Liu, E.P. George, J.H. Maziaz, J.H. Schneibel, *Mater. Sci. Eng. A* 258 (1998) 84.
- [10] C.T. Liu, C.L. White, J.A. Horton, *Acta Metall.* 33 (1985) 213.
- [11] A.M. Russell, Z. Zhang, T.A. Lograsso, C.C.H. Lo, A.O. Pecharsky, J.R. Morris, Y. Ye, K.A. Gschneidner Jr, A.J. Slager, *Acta Mater.* 52 (2004) 4033.
- [12] J.R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, *Acta Mater.* 52 (2004) 4849.
- [13] Y.J. Shi, Y.L. Du, G. Chen, G.L. Chen, *Phys. Lett. A* 368 (2007) 495.
- [14] M. Divis, J. Kuriplach, *Phys. B* 205 (1995) 353.
- [15] D. Schmitt, *J. Phys. F* 9 (1979) 1745.
- [16] D.J. Newmann, *J. Phys. F* 13 (1983) 1511.
- [17] Y. Wu, W. Hu, S. Han, *Phys. B* 403 (2008) 3792.
- [18] X. Tao, Y. Ouyang, H. Liu, Y. Feng, Y. Du, Z. Jin., *Solid State Commun.* 148 (2008) 314.
- [19] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [20] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz WIEN2k, in: *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [23] G. Lehmann, M. Taut., *Phys. Status Solidi (b)* 54 (1972) 469.
- [24] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [25] Sk. Khadeer Pasha, M. Sundareswari, M. Rajagopalan, *Phys. B* 348 (2004) 207.
- [26] W. Voigt, in: *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [27] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [28] D.C. Wallace, in: *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, 1972 Chapter 1.
- [29] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, O. Pankratov, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134112.
- [30] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [31] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1099.
- [32] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [33] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 655–659.
- [34] P. Debye, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789.
- [35] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [36] Y. Wu., W. Hu., *Eur. Phys. J. B* 60 (2007) 75.
- [37] P. Villars, L.D. Calvert, in: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park, OH, 1985.
- [38] J.R. Morris, Yiyang Ye, Yong-Bin Lee, et al., *Acta Mater.* 52 (2004) 4849.
- [39] G. Uğur, M. Çivi, Ş Uğur, F. Soyalp, R. Ellialtıoğlu, *J. Rare Earths* 27 (4) (2009) 661.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

Intermetallics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/intermet

Mechanical properties and bonding feature of the YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, and LaMg rare-earth intermetallic compounds: An *ab initio* study



A. Sekkal^{a,*}, A. Benzair^b, T. Ouahrani^{c,d,**}, H.I. Faraoun^a, G. Merad^a, H. Aourag^a, C. Esling^e

^aLaboratoire d'Etude et Prédiction de Matériaux, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid, B.P 119, 13000 Tlemcen, Algeria

^bDépartement de Physique, Faculté des sciences, Université Djillali Liabes, 22000 Sidi Bel Abbés, Algeria

^cLaboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

^dEcole préparatoire en sciences et techniques, BP 165 R.P., 13000 Tlemcen, Algeria

^eLaboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, LEM3 UMR CNRS 7239, Université de Lorraine UL, Metz 57045, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2012

Received in revised form

4 October 2013

Accepted 8 October 2013

Available online 30 October 2013

Keywords:

A. Intermetallics

B. *ab-initio* calculations

C. Bonding

D. Brittleness and ductility

E. Thermal properties

ABSTRACT

Full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method has been employed within the generalized gradient approximation (GGA) to investigate structural and elastic properties of YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, LaMg compounds. The calculated ground state properties such as lattice constants, bulk Modulus and elastic constants agree well with the experiment. The ductility or brittleness of these intermetallic compounds is predicted. The calculated results indicate that LaAg is the most ductile amongst the present compounds. For HoCu and LaZn compounds, the mechanical properties and Debye temperature are predicted from calculated elastic constants. In addition, chemical bonding of these compounds has been investigated in the light of topological analysis approach based on the theory of atoms in molecules.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earth intermetallic compounds are of considerable scientific and technological interest, and have been the subject of many investigations during the last decade because of their mechanical and physical properties; such as high tensile strength, good ductility, high corrosion resistance and thermal stability [1]. At elevated temperature [2,3] many intermetallic compounds (FeAl and NiAl) are stiffer, stronger and have more oxidation resistance than ordinary metals; but their brittleness at room temperature sharply limits their usefulness. In recent years, a large family of rare earth intermetallics (e.g. YAg, CeAg, HoCu, NdAg) has been discovered to be ductile and tough at room temperature [4,5]. These intermetallics are formed by combining equal atomic ratios of a rare earth element with certain main group or transition metals. The resulting binary

compounds have CsCl-type (B2) structure [4]. As known, approximately 20 compounds in this new family have been tested [4] and the tensile tests of these materials showed remarkable ductility. The YAg exhibits the largest tensile elongation: it is stretched nearly by 25% before fracture, compared to 2% or less for many other intermetallic compounds [6,7]. The mechanical, thermodynamic and bonding properties of the YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn and LaMg compounds are very important to the novel material design and further scientific and technical investigations.

Moreover, a number of experimental and theoretical calculations are reported in literature. Electronic structure, density of states and defect properties of YAg have been studied theoretically by Morris et al. [8]. Using density-functional theory (DFT), the recent works in Refs. [1,9,10], report thermo-elastic properties of YAg compound. This latter was experimentally characterized by X-ray diffraction, in order to determine whether its anomalous ductility is related to an exceptional level of phase purity or lack of chemical ordering or even a strong crystallographic texture [11]. Moreover, the dislocation mechanisms of YAg have been considered (see Refs. [12,13]).

In Ref. [14], the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) was used to calculate the electronic structure of

* Corresponding author. Tel./fax: +213 43 21 58 87 Laboratoire d'Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM). Tel./fax: +213 43 21 58 87.

** Corresponding author. Ecole Préparatoire en Sciences et Techniques Tlemcen. Tel./fax: + 213 43 20 18 24.

E-mail addresses: asekkal.ph@gmail.com, sekkal.univ.tlemcen@gmail.com (A. Sekkal), tarik_ouahrani@yahoo.fr (T. Ouahrani).

CeAg. The transport properties, as well as the electronic structure of nonmagnetic LaAg compounds are reported in Refs. [15,16]. Fermi surface has been calculated by Niksch [17] and later by Higuchi using self-consistent fully-relativistic APW method [18], where it is found that Fermi surface consists of large hole and electron sheets as well as small hole and electron sheets. There are also some works dealing with the thermodynamics properties and phase diagrams in LaZn [19,20] and LaMg [21]. Recently, electronic structure and elastic constants of LaMg intermetallic have been investigated in Ref. [22] with the projector augmented wave (PAW) method. It is important to note that no experimental work is available on elastic properties and chemical bonding for HoCu and LaZn compounds.

A consistent and physically sound study of the chemical bonding in these compounds requires the use a sophisticated tool, that is, the theory of atoms in molecules (AIM) of Bader [23]. This theory focuses on the electron density as a primary observable. This means that its conclusions are independent of the method chosen to obtain the density. It also allows us to directly calculate chemical bonding pictures coming from traditional wave function methods.

In this paper, we have performed *ab initio* calculations for understand the mechanical behavior and bonding characteristic of B2-type rare earth intermetallics (YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn and LaMg). In addition, we calculate from the elastic constants, Debye temperature of the entitled compounds.

The paper is organized as follows: Section 2 describes the computational details used in this study. In Section 3, we present the results and discussion for structural, elastic and chemical bonding properties. Finally, results are summarized in Section 4.

2. Computational methodology

To begin with the analysis of the electronic density and calculate the others dynamical properties, we need to know the equilibrium geometry of the compound. Our calculations were performed a scalar relativistic calculation using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the density functional theory [24,25] implemented in the latest WIEN2k package [26]. The Generalized Gradient Approximation GGA-PBE [27] is used in all calculations to describe the exchange and correlation energy. Our investigated rare earth intermetallic compounds (YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, LaMg) crystallize in the B2 (CsCl-type) structure, with space group $Pm\bar{3}m$ [28]. As a good compromise between computational efficiency and accuracy, we have considered a number of basis functions up to $R_{MT} \times K_{max} = 8$, where R_{MT} is the minimum radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest k vector in the plane wave basis. The muffin tin radii MT for La, Y, Ce, Ho, Cu, Ag, Zn and Mg has been chosen to be equal to 2.2, 2.1, 2.4, 2.7, 1.87, 2.0, 2.0 and 1.8 atomic units (a.u.), respectively. We have performed a series of tests of convergence on the total energy as a function of the muffin-tin radii values for each atom, and that in order to determine the adequately muffin-tin radius according to the criterion: more the ion is heavy more the MT is larger. Fourier expanded charge density is truncated at $G_{max} = 14 \text{ (Ryd)}^{1/2}$. The Brillouin zone was integrated by means of the linearized tetrahedron scheme [29] using a grid of $15 \times 15 \times 15$ meshes, equivalent to 3380 k-points in the entire Brillouin zone for the bulk calculations. The total energy is converged to within $10 \mu\text{Ry/a.u.}$, during the self-consistency cycle.

The definition of a crystalline electronegativity is intimately bound to the possibility of splitting the crystal properties into atomic contributions. One opportunity to have more understanding on the bonding character is to consider the electron density (ρ) of the system. The analysis is performed by considering the density grid with a mesh of $250 \times 250 \times 250$ to avoid problems with critical points localization: solution to the equation $\nabla\rho(r) \cdot n = 0$ (where n is the

vector normal to the surface). The electron density obtained with wien2k was taken as input to the critic program [30]; a code that searches for all independent critical points. This computational task corresponds to the determination of the primary bundles or the atomic basins and the integration of quantum mechanical properties within them, i.e. to find a solution to the equation $\nabla\rho(r) \cdot n = 0$. Basins are achieved from a complete partition of the three-dimensional space in terms of disjoint regions that fill up the crystalline unit cell. Topological approaches fulfill this requirement providing basins associated with atomic entities like atomic volume $V(\Omega)$ or charge $Q(\Omega)$. This method, previously described in Ref. [31,32], is based on the recursive division of the irreducible wedge of the Wigner-Seitz polyhedron of the Bravais lattice and the minimization of $|\nabla\rho|(r)$ within the edges, surfaces, and interiors of the resulting tetrahedral.

3. Results and discussion

3.1. Structural and elastic properties

In order to obtain ground state structural parameters, we carried out total energy calculations. First, some of 12–16 points of the $E(V)$ curve are determined, with the volume bracketing a range of $\pm 14\%$ around the experimental geometry for YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, LaMg compounds. By fitting the calculated energy–volume data at zero temperature to the empirical Murnaghan's equation of state (EOS) [33], we have obtained the theoretical lattice parameter (a_0), bulk modulus (B_0) and its first order pressure derivative (B'_0) at minimum equilibrium volume V_0 . The static EOS is shown in Table 1. To the best of our knowledge, the experimental values of structural parameters and bulk modulus for LaMg, LaZn, CeAg and HoCu are not available in literature. There is a discrepancy between our predicted lattice parameter and the Bulk modulus collected from the available experimental and theoretical values. This tendency is principally due to the choice of exchange correlation level. As it is well known, the cubic system has three independent elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} . So, to calculate the elastic constants in the B2 phase at ambient pressure, we have used four points for a range of $[0-0.04]$ deformations for tetragonal and orthorhombic strains. Linear variation of energy has been plotted versus the square of the considered strain [34]. The calculated values of the elastic constants are gathered in Table 1. The mechanical stability conditions [35,36]: ($C_{11}-C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$) allow to check the validity of the calculated elastic constants. It can be seen from Table 1 that the calculated elastic constants values satisfy all these criterions including the condition $C_{12} < C_{11}$. Moreover, the condition ($C_{12} < B < C_{11}$) is verified.

Up to date, no experimental data for the elastic moduli of LaAg, CeAg and LaMg is available to be compared with our theoretical results. Also, no data is available for HoCu and LaZn intermetallics. Therefore, our calculations can be considered as predictions. YAg can be used as a key to evaluate the agreement with the experimental values [9]. In the YAg case, the largest discrepancy between theory and experiment is the value for C_{44} , where the difference is approximately 13.8%. The values of C_{11} and C_{12} are also underestimated by 5.11% and 7.95% respectively. This latter is mainly related to the overestimation of the equilibrium volume due to the GGA approximation. However, our results, for the CeAg, LaAg and LaMg compounds are in good agreement with recent theoretical values reported by Tao et al.; using the pseudo-potential plane wave method in VASP package [22,37]. In addition, according to Pugh's criterion [38], the strength fracture is proportional to $B \times a_0$, where B is the bulk modulus and a_0 the lattice constant. Our calculations have given values of ($B \times a_0$) equal to 238.49, 209.81, 201.81, 136.03, 175.16 and 184.33 for YAg, CeAg, LaAg, LaMg, LaZn and HoCu, respectively. It can be seen that the value of $B \times a_0$ for the YAg is the largest among the six compounds, indicating its highest strength.

Table 1

The lattice constant a_0 , the bulk modulus B and its first order pressure derivative (B'_0), and elastic constants C_{ij} , of the YAg, CeAg, LaAg, LaMg, LaZn and HoCu compounds. Calculated from them: shear modulus (G) in the Voigt-Reuss-Hill approximation, shear modulus ($G_{\{110\}}$) the Young modulus (E), the anisotropy factor (A), the B/G ratio and Poisson ratio (σ), and Cauchy's pressure $C_{12}-C_{44}$. Our FP-LAPW results using the PBE-GGA functional are compared to other theoretical and experimental values.

Crystals	a_0 (Å)	B (GPa)	B'_0	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	$C_{12}-C_{44}$ (Gpa)	G (GPa)	$G_{\{110\}}$	B/G	A	σ	E (GPa)
YAg													
This work	3.64	65.52	4.07	97.15	49.70	32.049	17.65	28.41	23.72	2.30	1.35	0.31	74.47
Experiment ^{1,2}	3.61 ¹	70.5 ¹	—	102.4 ¹	54.0 ¹	37.2 ¹	21.4 ²	28.9 ²	—	2.43 ²	1.54 ¹	0.34 ¹	76.1 ²
Theory ^a	3.64 ^a	68.5 ^a	—	99.3 ^a	54.3 ^a	38.5 ^a	15.80 ^a	31.0 ^a	—	2.20 ^a	1.711 ^a	0.30 ^a	81.0 ^a
Theory ^b	3.64 ^b	68.4 ^b	—	98.3 ^b	53.5 ^b	33.6 ^b	—	28.26 ^b	—	—	1.50 ^b	0.31 ^b	75.2 ^b
CeAg													
This work	3.69	56.86	4.46	68.98	50.53	25.26	25.27	16.87	9.22	3.36	2.73	0.36	46.06
Experiment ^{3,4}	3.77 ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3.75 ⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Theory ^b	3.81 ^b	55.1 ^b	—	65.5 ^b	49.9 ^b	23.8 ^b	—	15.2 ^b	—	—	3.05 ^b	0.37 ^b	41.8 ^b
LaAg													
This work	3.82	52.83	3.56	62.73	47.88	22.55	25.32	14.46	7.42	3.65	3.03	0.374	39.77
Experiment ^{5,6}	3.81 ⁵	60 ⁶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Theory ^b	3.82 ^b	52.3 ^b	—	64.5 ^b	46.2 ^b	22.6 ^b	—	15.7 ^b	—	—	2.47 ^b	0.36 ^b	42.8 ^b
LaMg													
This work	3.95	34.44	3.00	45.07	29.17	35.53	−6.35	19.68	7.94	1.75	4.47	0.25	49.61
Experiment ⁷	3.97 ⁷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Theory ^c	3.96 ^c	34.45 ^c	—	44.65 ^c	29.35 ^c	35.1 ^c	—	19.52 ^c	—	1.76 ^c	4.59 ^c	0.26 ^c	49.26 ^c
LaZn													
This work	3.75	46.71	4.33	67.62	36.26	15.25	21.01	15.42	15.67	3.02	0.97	0.35	41.67
Experiment ⁸	3.76 ⁸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Theory ^d	3.75 ^d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HoCu													
This work	3.45	53.43	4.05	66.56	46.86	39.24	7.61	22.69	9.85	2.35	3.98	0.31	59.63
Experiment ⁹	3.44 ⁹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Experimental: ¹Reference [8]; ²Reference [1]; ³Reference [50]; ⁴Reference [14]; ⁵Reference [18]; ⁶Reference [17]; ⁷Reference [28]; ⁸Reference [50]; ⁹Reference [51].

Theoretical results: ^aReference [1]; ^bReference [37]; ^cReference [22]; ^dReference [19].

The single crystal shear moduli for the {100} plane along the [010] direction and for the {110} plane along the [110] direction are given by $G_{\{100\}} = C_{44}$ and $G_{\{110\}} = (C_{11}-C_{12})/2$, respectively. These deformations correspond to a shear, and its value reflects the degree of stability of the crystal with respect to a tetragonal shear. For all compounds (YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaMg), shear modulus $G_{\{100\}}$ is found larger than $G_{\{110\}}$, indicating that it is easier to shear on the {100} plane along the [110] direction rather than on the {100} plane along the [010] direction.

3.2. Mechanical properties

From the calculated elastic constants, we can determinate mechanical properties such as Young's modulus (E) [39,40], shear modulus (G) [40], Poisson's ratio (σ) [8], Anisotropy ratio (A) [8] and Cauchy's pressure ($C_{12}-C_{44}$) [39]. For cubic crystals, they can be calculated as follows:

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (1)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (2)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (3)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (4)$$

$$\sigma = C_{12}/(C_{11} + C_{12}) \quad (5)$$

$$A = 2C_{44}/C_{11} - C_{12} \quad (6)$$

where, G_V is Voigt's shear modulus [41] corresponding to the upper bound of G values, and G_R is Reuss's shear modulus [42] for cubic crystals corresponding to the lower bound values.

Properties of these compounds have been determined and compared with the available experimental and previous theoretical

results, see Table 1. In general, the elastic properties of a solid are very important for understanding macroscopic mechanical behavior of crystal such as the bulk modulus, shear modulus, and Young's modulus. The bulk modulus (B) is a measure of resistance to volume change by applied pressure, whereas the shear modulus (G) is a measure of resistance to reversible deformations upon shear stress [40]. Young's modulus provides a measure of stiffness of solid (expresses the strength of atomic bonds). The calculated bulk modulus of YAg is the largest among the six compounds. A high value of bulk modulus does not mean that a material is hard. The Young's modulus (E) and shear modulus (G) are also larger than that of the CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, LaMg compounds. As a result, YAg has the most rigid structure in these series of compounds, indicating that this material is hard to be broken. It is known that the hardness to strength ratio of materials is related to $(G \times b/B \times a_0)$ ratio, where G is the shear modulus and b the Burgers vector. For the B2 structure, we have chosen $b = 1/2 a_0 <111>$ [8], B and a_0 being the bulk modulus and the lattice constant. This means that a high value of B yields a small (Hardness/strength) ratio. In our case, the values of $(G \times b/B \times a_0)$ are 0.37, 0.26, 0.24, 0.49, 0.28 and 0.36 for YAg, CeAg, LaAg, LaMg, LaZn and HoCu compounds, respectively. It can be seen that the bulk modulus ($B = 34.44$ GPa) of LaMg is the smallest, indicating its highest (Hardness/strength) ratio. In addition, according to Pugh criterion [38], the ductile and brittle behaviors of these materials can be predicted. Pugh proposed that for high (low) B/G value, the material can behave in a ductile or brittle manner: the boundary for the B/G value being set to 1.75. This limit was also established to separate the area of the rigid and the ductile behavior [43], so it can be considered as a measure of ductility/brittleness ratio of solids [44].

In the present calculation, the determination of this quantity is intended to make only a qualitative comparison between the different compounds studied. The value of B/G ratio was found to be greater than 1.75 for YAg, CeAg, LaAg, LaZn, and HoCu; which means that these compounds are ductile materials. As a result, the YAg

Table 2
Calculated density (ρ), longitudinal (v_l), transverse (v_t), average elastic wave velocities (v_m) and Debye temperature (θ_D) of YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, and LaMg compounds at 0 K and 0 GPa.

Crystals	ρ (Kg/m ³)	v_l (ms ⁻¹)	v_t (ms ⁻¹)	v_m (ms ⁻¹)	θ_D (K)
YAg					
This work	6741.65	3916.99	2052.93	2296.19	236.206
Theory ⁱ	–	3970 ⁱ	2056 ⁱ	2301 ⁱ	235 ⁱ
CeAg					
This work	8142.77	3121.94	1439.53	1621.78	164.48
Theory ^{i,ii}	–	3187 ⁱ	1432 ⁱ	1615 ⁱ	158 ⁱ 154 ⁱⁱ
LaAg					
This work	7305.19	3142.13	1407.25	1587.48	155.53
Theory ^{i,ii}	–	3163 ⁱ	1464 ⁱ	1649 ⁱ	160 ⁱ 157 ⁱⁱ
LaMg					
This work	4394.16	3716.61	2116.71	2352.72	223.33
Theory ⁱⁱⁱ	–	3200.3 ⁱⁱⁱ	2838.2 ⁱⁱⁱ	–	–
LaZn					
This work	6412.15	3239.19	1550.84	1743.94	174.23
Theory	–	–	–	–	–
HoCu					
This work	9175.19	3020.07	1572.56	1759.67	190.85
Theory	–	–	–	–	–

ⁱReference [37]; ⁱⁱReference [48]; ⁱⁱⁱReference [22].

compound has a Pugh coefficient ($B/G = 2.306$) lower than those of CeAg and LaAg compounds. However, the LaAg is the most ductile in this series with the highest Pugh value ($B/G = 3.369$). Moreover, Table 1 shows that the anisotropy factor A is greater than unity for CeAg, LaAg, LaMg, and HoCu materials, indicating that these compounds have an anisotropic elasticity; whereas the values of anisotropic factor for LaZn and YAg are close to unity, indicating a more isotropic behavior. Results show positive values of Cauchy pressure for YAg, LaAg, CeAg, HoCu and LaZn compounds, whereas the LaMg compound has a negative value. Furthermore, it is noticed that the Cauchy pressure of ductile materials [45] is positive; whereas that of brittle material is negative. Accordingly, YAg, LaAg, CeAg, LaZn and HoCu compounds exhibit ductile behavior, while LaMg is brittle. The

calculated Poisson's ratio (σ) gives values less than 0.5, indicating that the compounds are compressible.

3.3. Debye temperature

The Debye temperature (θ_D) is a fundamental physical property used to distinguish between high- and low-temperature regions for any solid. At high temperature ($T > \theta_D$) we expect all modes to be excited ($E = k_B T$), and at low temperature ($T < \theta_D$) the vibrational excitation of the lattice arises solely from acoustic modes. In the present case, the Debye temperature (θ_D) is determined by using the calculated elastic constants, according to the following relation [46]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (7)$$

where v_m is the average of velocity of sound, h the Planck constant, k the Boltzmann constant, N_A the Avogadro's number, n the number of atoms in the unit cell, M the molecular mass, and the density. Note that v_m is given by Ref. [46]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (8)$$

where v_t and v_l are the transverse and longitudinal velocities, respectively, obtained using the elastic constants from the equations of Navier [47]:

$$v_l = \left[\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right]^{1/2} \quad (9)$$

and

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (10)$$

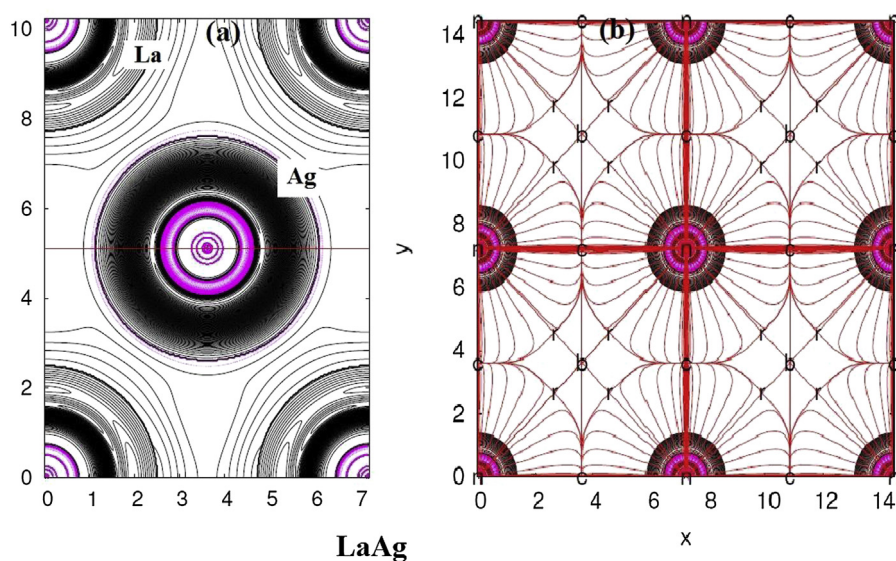


Fig. 1. (a) Electron density of LaAg and its: (b) topological analysis in the [111] plane. This plane contains all the CPs of the structure: the three nuclei, the La–Ag bond Cp's, a single ring Cp's, and two different cage Cp's. The down trajectories from the bcp's and the up trajectories from the rcp show the limits of the central ionic basin. Thick red lines correspond to $\nabla\rho$ trajectories, black (magenta) lines are positive (negative) contours of ρ and $\nabla^2\rho$. The scale of this plot are respectively in (electron \times bohr⁻³) for $(\rho, \nabla\rho)$ and (electron \times bohr⁻⁵) for $\nabla^2\rho$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

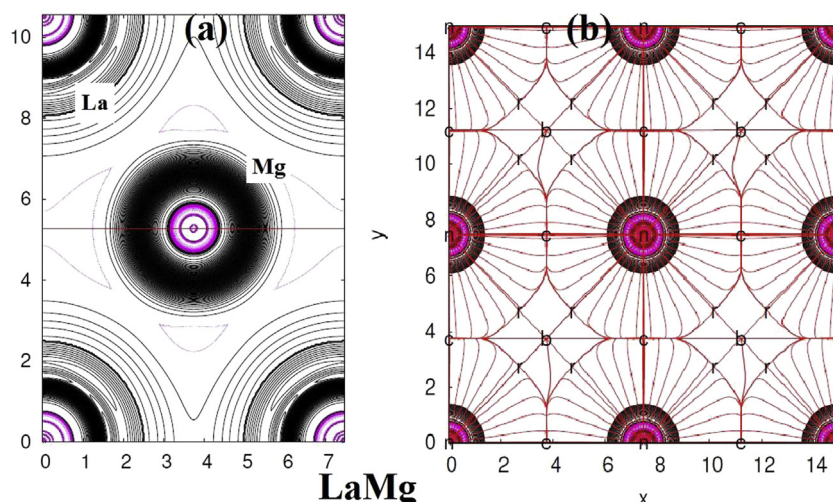


Fig. 2. (a) Electron density of LaMg and its: (b) topological analysis in the [111] plane. This plane contains all the CPs of the structure: the three nuclei, the La–Mg bond Cp's, a single ring Cp's, and two different cage Cp's. The down trajectories from the bcp's and the up trajectories from the rcp show the limits of the central ionic basin. Thick red lines correspond to $\nabla\rho$ trajectories, black (magenta) lines are positive (negative) contours of ρ and $\nabla^2\rho$. The scale of this plot are respectively in (electron \times bohr $^{-3}$) for ρ , $\nabla\rho$ and (electron \times bohr $^{-5}$) for $\nabla^2\rho$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The computed values of longitudinal (ν_l), transverse (ν_t), and average (ν_m) elastic wave velocities, the Debye temperature (θ_D) for YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, and LaMg compounds are given in Table 2. The calculated Debye Temperatures of YAg, CeAg, and LaAg are in good agreement with the other theoretical results [37,48]. From Table 2, it can be seen that the Debye temperature increases with the average wave velocity from LaAg, LaZn to LaMg.

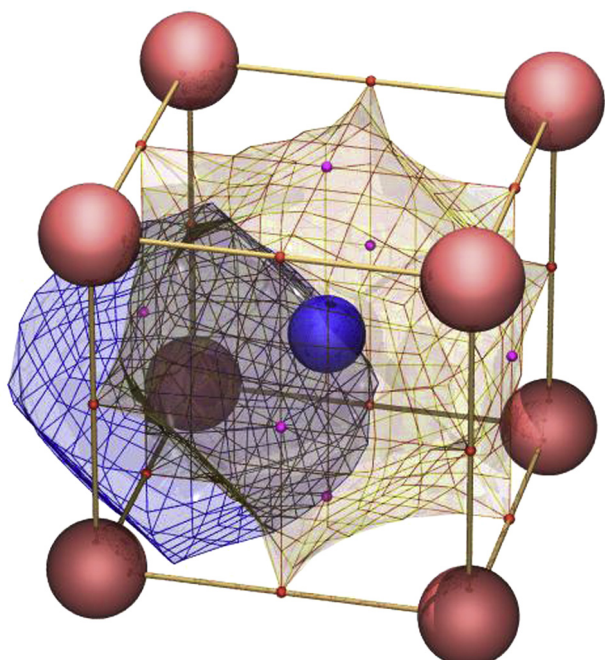


Fig. 3. Atomic basins for LaAg compound, crystallography (balls and sticks). Blue balls represent the silver ion, light red balls lanthanum ions. Small red balls are the (3,–1) bond critical points Cp's and (3,3) cage critical points Cp's are represented by the small purple balls. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Electronic density analysis

Using the critical points distribution (attractive, repulsive and saddle points) shown in the plot of the {111} plane of the charge density in Figs. 1(b) and 2(b), and according to the structure satisfying Euler's relationship (faces – edges + vertices = 2), a polyhedra form which contains all atomic attraction basins can be built (see Fig. 3). To have the local charges, we integrate electronic properties in the interior of the each atomic basin.

Using semi-empirical relations proposed by Mori-Sánchez et al. [49], ionicity index defined as an average for all the basins of the ratio between the local topological charge (the net charge) and the nominal oxidation state, $\xi = 1/N \sum_{\Omega=1}^N Q(\Omega)/OS(\Omega)$ is gathered in Table 3. Visualizing the arrangements of critical points and the connections between them is not an easy task, given the huge number of points that lie within the unit cell. The most significant and comprehensive form that we have found is by depicting the attraction basins for each nuclei displayed in Figs. 1(b) and 2(b) or in its 3D form (see Fig. 3). It can be easily shown that site symmetry determines some special positions of the cell which must be the critical points (CP's) after applying $\nabla\rho(r) \cdot n = 0$. We can calculate atomic properties (P) by integrating their associated property densities ($p(r)$) inside the basins (Ω): $P\Omega = \int_{\Omega} p(r) dr$, the scalar fields for atomic volumes ($p = 1$, $P = V$) and charges ($p = \rho$, $P = N$) are readily available. The compounds summarized in Table 3 having a very high index of ionicity possess an anionic/cationic charge ratio exceeding the unity, whereas LaMg and LaZn compounds have a very low ξ index, and their charges are less than one electron per basin.

Table 3

Atomic properties in column order. It shows the cationic and anionic volume, the integrated charge Q , and the degree of ionicity (ξ) for YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, and LaMg compounds.

	Volume anion (Bohr 3)	Volume cation (Bohr 3)	Charge anion (electron)	Ionicity (ξ)
YAg	125.867	201.289	1.432	0.955
CeAg	159.866	181.598	1.158	0.724
LaAg	174.916	203.743	1.214	0.810
LaMg	226.558	189.657	0.485	0.202
LaZn	181.159	176.079	0.951	0.396
HoCu	131.063	148.102	1.001	0.417

5. Conclusion

In this work, we have calculated the structural, elastic, thermal properties and chemical bonding of YAg, CeAg, LaAg, LaMg, LaZn and HoCu compounds using the FP-LAPW method. The calculated equilibrium lattice parameters, the bulk modulus, and elastic constants are consistent with the existing experimental data. Compared to previous theoretical results they have shown a good agreement. We have also predicted other mechanical properties such as brittleness, ductility. The B/G ratio, proposed by Pugh, provides a rule for predicting ductility/brittleness. A material is brittle if the (B/G) ratio is less than 1.75. Among the compounds studied here (YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, LaMg), the main observation is that the LaMg is the compound with the highest hardness/strength ratio, due to its smallest Bulk modulus. Hence, the LaAg is the most ductile in this series of compounds with the highest B/G ratio. The Cauchy pressure of YAg, CeAg, HoCu, LaAg, and LaZn is found positive, whereas that of LaMg is not. This means that the YAg, LaAg, CeAg, LaZn and HoCu compounds exhibit ductile behavior, compared to the brittle LaMg. The elastic constants allowed us to calculate the sound velocities and Debye temperature. It was found that the Debye temperature increases with the average elastic wave velocities while moving from LaAg, LaZn to LaMg, indicating that the frequency of lattice vibrations increases. The main result from the topological analysis of the full electronic densities shows that the application of the AIM theory to the entitled compounds is able to illuminate the traditional concept of ionic compounds.

Acknowledgments

This work was supported financially by PhD Programs Foundation of Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria. The authors are grateful to Professor Jean Marc Raulot from the Laboratory of Study of Microstructure and Mechanics of Materials (LEM3 UMR CNRS) Metz for his kind help.

References

- [1] Chouhan SS, Soni P, Pagare G, Sanyal SP, Rajagopalan M. *Physica B* 2011;406:339–44.
- [2] Stoloff NS, Liu CT, Deevi SC. *Intermetallics* 2000;8:1313.
- [3] Miracle DB, Darolia R. In: Westbrook JA, Fleischer RL, editors. *Intermetallic compounds*. Practice, vol. 2. Wiley; 1994. p. 53.
- [4] Gschneidner KA, Russell A, Pecharsky A, Morris J, Zhang Z, Lograsso T, et al. A family of ductile intermetallic compounds. *Nature Mater* 2003;2:587.
- [5] Gschneidner Jr KA, Ji M, Wang CZ, Ho KM, Russell AM, Mudryk Y, et al. *Acta Mater* 2009;57:5876–81.
- [6] Gschneidner KA, Russell A, Lograsso TA, Biner SB, Lo CHC, Morris JR. Oak Ridge National Laboratory, FY 2003–2005. 127–134.
- [7] Russell AM, Zhang Z, Lograsso TA, Lo CCH, Pecharsky AO, Morris JR, et al. Mechanical properties of single crystal YAg. *Acta Mater* 2004;52:4033–40.
- [8] Morris JR, Ye YY, Lee YB, Harmon BN, Gschneidner KA, Russell AM. *Acta Mater* 2004;52:4849.
- [9] Uğur Ş, Uğur G, Soyalt P, Ellialtıoğlu R. *J Rare Earths* 2009;27:664–6.
- [10] Wang R, Wang S, Wu X, Liu A. *Intermetallics* 2011;19:1599–604.
- [11] Mulay RP, Wollmershauser JA, Heisel MA, Bei H, Russell AM, Agnew SR. *Acta Mater* 2010;58:2788–96.
- [12] Cao GH, Yu Z. Dislocations in the ductile B2 YAg intermetallic compound. *J Alloys Compd* 2009;488:44–6.
- [13] Chen Q, Ji M, Wang CZ, Ho KM, Biner SB. *Intermetallics* 2010;18:312–8.
- [14] Zhang YS, Yao KL, Liu ZL. *Solid State Commun* 2005;134:343–8.
- [15] Bauer E, Gratz E. *Z Phys B – Condensed Matter* 1986;64:151–8.
- [16] Hasegawa A. *Z Phys B* 1975;22:231–6.
- [17] Niksch M, Liithi B. *Z Phys B – Condensed Matter* 1987;68:291–8.
- [18] Higuchi M, Hasegawa A. *Z Phys B* 1995;98:495–501.
- [19] Berche A, Marinelli F, Mikaelian G, Rogez J, Record M-C. *J Alloys Compd* 2009;475:79–85.
- [20] Berche A, Benigni P, Rogez J, Record MC. *Thermochim Acta* 2011;523:70–8.
- [21] Guo C, Du Z. *J Alloys Compd* 2004;385:109–13.
- [22] Tao X, Ouyang Y, Liu H, Feng Y, Du Y, Jin Z. *Solid State Commun* 2008;148:314–8.
- [23] Bader RFW. *Atoms in molecules, a quantum theory*. Oxford: Oxford University Press; 1990.
- [24] Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev B* 1964;136:864.
- [25] Kohn W, Sham LJ. *Phys Rev A* 1965;140:1133.
- [26] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J. WIEN2k, an augmented plane wave, local orbitals program for calculating crystal properties. Austria: KarlheinzSchwarz, Techn. Univeresitat Wien; 2001, ISBN 3-9501031-1-2; 2001. p. 4.
- [27] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8.
- [28] Villars P, Calvert LD. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, vol. 1–4. Materials Park (OH-USA): ASM International; 1991.
- [29] Lehmann G, Taut M. *Phys Stat Sol B* 1972;54:469.
- [30] Otero-de-la-Roza A, Blanco MA, Martín Pendás A, Luaña V. *Comput Phys Commun* 2009;180:157.
- [31] Ouahrani T, Otero-de-la-Roza A, Reshak AH, Khenata R, Faraoun HI, Amrani B, et al. *Physica B* 2010;405:3658–64.
- [32] Otero-de-la-Roza A, Luaña V. *J Chem Theory Comput* 2010;6:3761–79.
- [33] Murnaghan FD. *Proc Natl Acad Sci USA* 1944;30:244.
- [34] Mehl MJ. *Phys Rev B* 1993;47:2493.
- [35] Wallace DC. *Thermodynamics of crystals*. New York: Wiley; 1972 [Chapter 1].
- [36] Beckstein O, Klepeis JE, Hart GLW, Pankratov O. *Phys Rev B* 2001;63:134112.
- [37] Tao X, Chen H, Li X, Ouyang Y, Liao S. *Phys Scr* 2011;83:045301.
- [38] Pugh SF. *Philos Mag* 1954;45:823–43.
- [39] Mayer B, Anton H, Bott E, Methfessel M, Sticht J, Schmidt PC. *Intermetallics* 2003;11:23–32.
- [40] Hill R. *Proc Phys Soc London A* 1952;65:349.
- [41] Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik* Teubner, Leipzig; 1928. p. 313–5.
- [42] Reuss A. *Angew A Math Mech* 1929;9:49.
- [43] Hector LG, Herbst JF. Electronic and elastic properties of RCO_5 and RCO_5Hn ($R = La, Ce, Pr$). *J Alloys Compd* 2004;379:41.
- [44] Vitos L, Korzhavyi PA, Johansson B. Elastic property maps of austenitic stainless steels. *Phys Rev Lett* 2002;88:155501.
- [45] Wu Y, Hu W. *Eur Phys J B* 2007;60:75–81.
- [46] Anderson OL. *J Phys Chem Solids* 1963;24:909.
- [47] Schreibe E, Anderson OL, Soga N. *Elastic constants and their measurements*. New York: McGraw-Hill; 1973.
- [48] Siethoff H. *Intermetallics* 1997;5:625.
- [49] Mori-Sánchez P, Martín Pendás A, Luaña V. *J Am Chem Soc* 2002;124:14721.
- [50] Ihrig H, Methfessel S. *Z Phys B* 1976;24:385–9.
- [51] Schmitt D, Morin P, Pierre J. Crystal field and magnetic properties in some cubic holmium compound. *Phys Rev B* 1977;15:4.

Abstract:

We have used The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to examine various properties of YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu, members of a class of fully ordered stoichiometric intermetallics with the CsCl-type B2 lattice. These compounds have been found to have significant polycrystalline ductility at room temperature. The calculated ground state properties such as lattice constants, bulk Modulus and elastic constants agree well with the available data. The ductility or brittleness of these intermetallic compounds is predicted. For LaZn, LaCd, ErCu ,ErAu et HoCu compounds, the mechanical and Debye temperature are predicted from the calculated values of elastic constants. The analysis of the density of states (DOS) gives a detailed explanation of the contribution of atomic orbital characters in the energy bands. The thermodynamic properties also are predicted by the quasi-harmonic Debye model in the temperature range 0-700 K. In addition, we have studied the influence of the point defect on the structural and mechanical properties of the YCu compound using the pseudo-potential method implanted in the VASP code.

Keywords: Intermetallic compounds ; Ab-initio calculations; Electronic structure ; Elastic properties ; Brittleness and Ductility ; Thermal properties.

Résumé :

Nous avons utilisé la méthode des ondes plane augmentée linéarisé (FP- LAPW) pour examiner les diverses propriétés des composés YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu et HoCu, membres d'une classe des composés intermétalliques entièrement stoechiométriques, ils se cristallisent dans la structure B2 de type CsCl . Ces composés se sont révélés avoir une ductilité importante à la température ambiante. Le calcul des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée et les constantes élastiques sont en bon accord avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles dans la littérature. La ductilité ou la fragilité de ces composés intermétalliques est prédite. Pour les composés LaZn, LaCd, ErCu ,ErAu et HoCu, les propriétés mécanique et la température Debye sont prédits à partir des valeurs des constantes élastiques calculées. L'analyse de la densité d'états (DOS) donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. Les propriétés thermodynamiques sont également prédites par le modèle de Debye quasi- harmonique dans la gamme de température de 0 à 700 K. En outre, nous avons étudié l'influence du défaut ponctuel sur les propriétés structureles et mécaniques du composé YCu utilisant la méthode du pseudo- potentiel implanté dans le code VASP.

Mots-clés: Composés intermétalliques ; Calculs Ab-initio ; La structure électronique ; Propriétés élastiques ; Ductilité et la fragilité ; Propriétés thermiques.

ملخص:

استخدمنا أسلوب طريقة زيادة موجة مستوية الخطية (FP- LAPW) لدراسة الخصائص المختلفة من المركبات YAg, YCu, YRh, YMg, YIn, LaAg, LaZn, LaMg, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, , CeAg, NdAg, DyCu HoCu ،أعضائها من فئة من مركبات السبائك متكافئة تماما ، وأنها تتبلور في هيكل ب 2 من نوع CsCl . تم العثور على هذه المركبات أن لديها ليونة كبيرة في درجة حرارة عادية . حسابات الخصائص الهيكلية مثل النظام ثابت ، ومعامل الأكبر B و مشتقاته و الثوابت المرنة هن في اتفاق جيد مع البيانات التجريبية و النظرية الموجودة . وقد تمكنا من تنبؤ ليونة أو هشاشة هذه المركبات السبائك: LaZn, LaCd, ErCu ,ErAu et HoCu ، الخواص الميكانيكية ودرجة حرارة ديباي تنبئها من قيم الثوابت المرنة المحسوبة . تحليل كثافة الحالات (DOS) يعطي شرحا مفصلا لمساهمة طوابع المدارية الذرية في نطاقات الطاقة . و توقع الخصائص الحرارية بواسطة نموذج شبه التوافقي ديباي في نطاق درجة حرارة من 0-700 K بالإضافة إلى ذلك، قمنا بدراسة تأثير الخلل نقطة على الخصائص الهيكلية و الميكانيكية للمركب " YCu " باستخدام طريقة Pseudopotential المنفذة في التعليمات البرمجية VASP .

كلمات الرئيسية: مركبات السبائك، حسابات أبينيسيو، بنية الالكترونية، خصائص المر ونية، الهشاشة و الليونة، خصائص الحرارية