

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES**

## **MEMOIRE DE MASTER**

**EN  
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

**Présenté par :**

**M<sup>me</sup> : SEBAA Zoubida Nesrine**

### **THÈME**

**Etude Ab-initio des propriétés structurales,  
électroniques et mécaniques des phases de laves de  
type  $YMn_2$ ,  $YFe_2$  et  $YCo_2$  : Analyse Datamining**

Soutenu le : **02 / 07 / 2017** devant le jury :

Mr. MERAD Ghouti	Professeur	Président	Université de Tlemcen
Mr. BENABADJI Kerim	MCB	Examineur	ESG2E d'Oran
Melle. SAIDI Fatiha	MCB	Encadreur	ESG2E d'Oran

**Année Universitaire 2016 -2017**

## **REMERCIEMENT**

*Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.*

*Ce travail de mémoire s'est déroulé à la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelables (URMER) à l'Université de Tlemcen.*

*Au terme de la rédaction de ce mémoire, c'est un devoir agréable d'exprimer en quelques lignes la reconnaissance que je dois à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs respects et ma profonde gratitude.*

*Je présente mes profonds respects et mes reconnaissances à **Mr. Ghouti MERAD** professeur à l'université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire d'Etude et Prédiction des matériaux, matériaux, de m'avoir accepté au sein de son laboratoire, et qui a bien voulu honorer de sa présence la présidence du jury.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr. Mostafa Kerim BENABADJI** Maitre de Conférence à l'Ecole Supérieure en Génie électrique et Energétique ORAN, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

*Par la même volonté et la même chaleur, je tiens à remercier **M<sup>elle</sup>. Fatiha SAIDI** Maitre de conférences à l'Ecole Supérieure en Génie électrique et Energétique ORAN pour son encadrement fructueux, sa générosité, qui a suivi ce travail dans tous ces détails avec une rigueur scientifique exceptionnelle, ce qui m'a donné le courage pour poursuivre la réalisation de ce projet de recherche. Elle a su me faire partager son expérience et son intérêt pour la recherche à travers de conseils et d'échanges amicaux.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes collègues : Djazia, Zineb, Ouahiba, Boumediene, Salah, Habib, Mouhammed Yakil, Mouhammed Ben aissa, Hadj Ghouti pour leur aide précieuse qui m'ont apporté.*

*Je tiens à remercier **Kerim, Malika et Amaria** qui m'ont beaucoup aidé dans la simulation et pour leur collaboration bien sympathique dans les calculs ab-inito.*

*Je m'excuse auprès de ceux que j'ai sans doute oubliés dans cette liste, mais que je remercie également.*



*Je dédie ce mémoire à mes parents, mes plus profonds respects vont vers eux.*

*A mes sœurs et frères, mes neveux et nièces.*

*A ma belle-famille pour leurs encouragements, leur soutien et surtout de m'avoir épaulée durant tout ce parcours.*

*A mon mari qui a su me supporter et surtout me soutenir dans les moments difficiles.*

*« Il n'y a point de bonheur sans courage, ni de vertu sans combat. »*

*Jean Jacques-Rousseau*

*« Le succès n'est pas final, l'échec n'est pas fatal ; c'est le courage de continuer qui compte »*

*Winston Churchill*

## Table des matières

<b>Introduction générale :</b> .....	<b>1</b>
--------------------------------------	----------

### ***Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves***

<b>I.1 Introduction</b> .....	<b>4</b>
<b>I.2 Les composés de type AB<sub>2</sub> ou Phases de Laves</b> .....	<b>4</b>
<b>I.3 Caractéristiques cristallographiques</b> .....	<b>5</b>
I.3.1 Structure de type MgCu <sub>2</sub> (C15) .....	5
I.3.2 Structure de type MgZn <sub>2</sub> (C14).....	6
I.3.3 Structure de type MgNi <sub>2</sub> (C36) .....	7
<b>I.4 Stabilité des phases de Laves</b> .....	<b>8</b>
I.4.1 Le facteur géométrique (taille atomique) .....	8
I.4.2 La différence d'électronégativité.....	9
I.4.3 La concentration des électrons de valence.....	9
<b>I.5 Le domaine d'applications des phases de Laves</b> .....	<b>10</b>
<b>Référence</b> .....	<b>11</b>

### ***Chapitre II : Méthode de Calculs***

<b>II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b> .....	<b>13</b>
II.1.1. Introduction .....	13
II.1.2 Equation de Schrödinger .....	14
II.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	15
II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	16
II.1.5. Les équations de Kohn et Sham .....	16
II.1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	18
II.1.7 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	19
<b>II.2 Codes de calculs utilisés</b> .....	<b>20</b>
II.2.1 Le code VASP .....	20
<b>Référence :</b> .....	<b>25</b>

<b>II.3 Data-mining</b> .....	<b>26</b>
II.3.1 Introduction .....	26
II.3.2 Principe.....	26
II.3.3 Les algorithmes .....	26
II.3.4 L'Analyse en Composantes Principales .....	28
<b>II.4 Conclusion</b> .....	<b>30</b>
<b>Référence:</b> .....	<b>30</b>

### ***Chpître III : Résultats et interprétations***

<b>III.1 Etude ab- initio des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des Laves phases YMn<sub>2</sub>, YFe<sub>2</sub> et YCo<sub>2</sub></b> .....	<b>31</b>
III .1.1 Introduction.....	31
III.1.2. Propriétés et stabilités structurales .....	33
III.1.3 Etude des propriétés électroniques.....	36
III.1.4 Les propriétés élastiques .....	43
<b>III.2 Les propriétés mécaniques des Laves phases YMn<sub>2</sub>, YFe<sub>2</sub> et YCo<sub>2</sub> analysés par l'approche de datamining</b> .....	<b>49</b>
III.2.2 Base de données .....	50
III.2.3 Techniques de calculs .....	50
<b>References:</b> .....	<b>56</b>
<b>Conclusion générale :</b> .....	<b>59</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves</b>		
<b>Tableau [I.1]</b>	Données cristallographiques de la structure type MgCu <sub>2</sub>	<b>06</b>
<b>Tableau [I.2]</b>	Données cristallographiques de la structure type MgZn <sub>2</sub> .	<b>07</b>
<b>Tableau [I.3]</b>	Données cristallographiques de la structure type MgNi <sub>2</sub> .	<b>08</b>
<b>Tableau [I.4]</b>	Exemple des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. <sup>a</sup> Ln= Lanthanide et <sup>b</sup> Ac= Actanide.	<b>10</b>
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>		
<b>Tableau [III.1.1]</b>	Rayons atomiques des éléments constituant les composés YM <sub>2</sub> (Mn, Fe et Co), ainsi que les rapports des rayons atomiques $r_Y/r_M$	<b>32</b>
<b>Tableau [III.1.2]</b>	<i>Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression <math>B_0</math> et sa dérivée <math>B'_0</math>. Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.</i>	<b>34</b>
<b>Tableau [III.1.4]</b>	Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les $\delta_{ij}$ non mentionnés sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale, C11-C12, et en utilisant la formule $B = (1/3)(C11+2C12)$ , il est possible d'extraire C11 et C12.	<b>44</b>
<b>Tableau [III.1.5]</b>	Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure hexagonale. Les $\delta_{ij}$ non mentionnés sont nulles.	<b>45</b>

<b>Tableau [III.1.6]</b>	Constantes élastiques $C_{ij}$ en GPa des trois composés étudiés $YM_2$ (M=Mn, Fe et Co).	<b>46</b>
<b>Tableau [III.1.7]</b>	<i>Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson <math>\nu</math> et rapport B/G des trois composés <math>YMn_2</math>, <math>YFe_2</math> et <math>YCo_2</math> dans les trois phases de Laves (C14, C15 et C36).</i>	<b>48</b>
<b>Tableau [III.2.1]</b>	<i>Base de données de différentes Intermétalliques polaires.</i>	<b>50</b>
<b>Tableau [III.2.2]</b>	<i>Matrice des corrélations des intermétalliques polaires.</i>	<b>50</b>
<b>Tableau [III.2.3]</b>	<i>Cosinus carrés des variables (intermétalliques polaires).</i>	<b>52</b>

# *Liste des Figures*

<b>Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves</b>	
<b>Figure [I.1]</b>	Environnement de l'atome A dans les phases de Lave.....05
<b>Figure [I.2]</b>	Structure type MgCu <sub>2</sub> ..... 06
<b>Figure [I.3]</b>	Structure type MgZn <sub>2</sub> .....07
<b>Figure [I.4]</b>	Structure type MgNi <sub>2</sub> (C36) ..... .07
<b>Figure [I.5]</b>	Transition des phases de Laves en fonction de la concentration d'électron de valence par atome dans un alliage à base de Mg ..... 09
<b>Chapitre II : Méthode de Calculs</b>	
<b>Figure [II.1]</b>	Principe du cycle auto-cohérent de VAS .....20
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>	
<b>Figure [III.1.1]</b>	les structures cristallines C14 (a), C15 (b) et C36 (c) AB <sub>2</sub> de type phases de laves .....33
<b>Figure [III.1.2]</b>	Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés YMn <sub>2</sub> , YFe <sub>2</sub> et YCo <sub>2</sub> dans les structures C14, C15 et C36.....35
<b>Figure [III.1.3]</b>	Densités d'état total et partiel de l'YFe <sub>2</sub> cristallisant dans les phases C15 (a), C14 (b) et C36 (c).....38
<b>Figure [III.1.4]</b>	Densités d'état total et partiel de l'YMn <sub>2</sub> cristallisant dans les phases C15 (a), C14 (b) et C36 (c).....39
<b>Figure [III.1.5]</b>	Densités d'état total et partiel de l'YCo <sub>2</sub> cristallisant dans les phases C15 (a), C14 (b) et C36 (c).....41
<b>Figure [III.1.6]</b>	Contours de Densités de charge des composés YFe <sub>2</sub> (a)et YMn <sub>2</sub> (b) cristallisant dans la phase C14 selon le plan 100 ..... 42
<b>Figure [III.1.7]</b>	Contours de Densités de charge des composés YCo <sub>2</sub> cristallisant dans la phase C15 suivant le plan 110.....42
<b>Figure [III.2.1]</b>	Graphe des observations « Score plot » pour les intermétalliques Polaires.....51
<b>Figure [III.2.2]</b>	Graphe des variables « Loading plot » pour les intermétalliques polaires chaque point correspond à une propriété.....53
<b>Figure [III.2.3]</b>	Graphe de « Biplot » superposant les échantillons et les propriétés.....54
<b>Figure [III.2.4]</b>	Variation de B en fonction de G pour les Phases de Laves calculées.....55

# *INTRODUCTION GENERALE*

## Introduction Générale

Historiquement, les métaux et alliages ont été utilisés pour leur facilité à être façonnés pour le moulage, martelage et leur dureté tel que : outils, armes, parfois pour leur brillance tel que : bijoux, miroirs. Leur utilisation s'est lentement développée jusqu'à la révolution industrielle, qui a vu leur production et leur utilisation croître de manière exponentielle : structures (poutrelles), mécanismes, électricité...

De nos jours, de nombreux autres matériaux sont utilisés pour ces applications : céramiques, polymères, matériaux composites, mais les métaux gardent un rôle important. [1]

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des structures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves, phases complexes de type o, et composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal). Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation : précipitation des carbures (aciers spéciaux), des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres). Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée ; ils sont souvent utilisés sous forme de pièces frittées (carbures pour outil de coupe). [2]

L'appellation phases de Laves des composés intermétalliques  $AB_2$  est issue du nom de Monsieur Laves Fritz qui fut le premier à les décrire. Ces phases sont caractérisées par un

mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques conventionnels. Les phases de Laves forment une très grande famille et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles. [3]

D'autre part ces matériaux sont d'un intérêt particulier dans la recherche en métallurgie moderne en raison de leurs singulières propriétés physiques et chimiques, par conséquent, de nombreuses applications hypothétiques ou primitives ont été développées. Cependant, peu de connaissances pratiques ont été élucidées de l'étude de phase de Laves à ce jour. Un trait caractéristique est que la conductivité électrique presque parfaite. Par ailleurs, ils ne sont pas plastiquement déformable à température ambiante [4].

Le datamining est désormais une approche courante. Cette approche, qui permet de découvrir des schémas ou des connexions entre des données auparavant inconnus. Il se présente donc comme un outil incontournable dans un service marketing, et au sein des processus décisionnels d'une entreprise. Aujourd'hui, Il rassemble un faisceau de techniques statistiques qu'il convient d'utiliser au gré des problématiques descriptives ou décisionnelles. Il s'assortit le plus souvent d'une méthode de travail pour ordonner au mieux hypothèses, modélisations et actions.

Dans ce mémoire, nous allons utiliser le datamining dans le domaine des sciences des matériaux, et combiner les atouts que peut offrir cette approche statistique avec les données expérimentales ou théoriques des propriétés mécaniques de quelques intermétalliques. Nous avons choisi l'une des techniques de datamining qui est l'analyse en composantes principale ACP.

Ce mémoire se divise en 3 chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à une brève revue bibliographique dans laquelle sont exposés tour à tour les composés intermétalliques, leurs différents types, leurs structures, leurs domaines d'applications, et à la fin nous étudions en détail les phases de laves et leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre présente une idée générale concernant la méthode Ab-Initio, les méthodes datamining et l'analyse en composantes principale ACP.
- Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats obtenus et nous développons les explications qui en dégagent.

Nous finissons ce mémoire par une conclusion générale.

**Référence**

[1] [https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie\\_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les\\_m%C3%A9taux](https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les_m%C3%A9taux)

[2] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>

[3] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/971/1/Etude-du-premier-principe-de-la-phase-de-Laves-de-l-alliage-CaLi2-xMgx.pdf>

[4] The Laves Phase Structures. nrl.navy.mil. Accessed on 2009-2-26.

*CHAPITRE I*

---

---

*ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

Cette première partie s'attache à présenter tous les éléments nous ayant conduit au choix de cette étude. En fait, nous proposons d'abord une description générale des composés intermétalliques. Nous décrivons ensuite en détail les phases de Laves à laquelle appartiennent les composés sur lesquels est fondé ce travail.

---

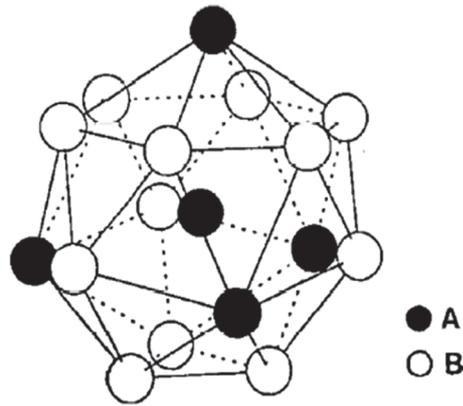
### **I.1 Introduction**

La combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi-métalliques donne naissance à des composés bien définis appelés intermétalliques. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion et une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation.

La majeure partie du marché des matériaux intermétalliques cible les domaines automobile et aéronautique, ainsi que les turbines à gaz où ces composés sont considérés comme matériaux structurels utilisés sous forme de revêtements dans le but d'améliorer les propriétés de rigidité, de légèreté et de ductilité [1].

### **I.2 Les composés de type AB<sub>2</sub> ou Phases de Laves**

Ces composés intermétalliques ont été découverts par James FRIAUF en 1927 [2]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [3]. Leur appellation dérive donc des noms de ces deux chercheurs : « les phases de FRIAUF Laves » ou généralement « les phases de Laves ». Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique AB<sub>2</sub> pour les composés stœchiométriques et un rapport idéal des rayons  $r_A/r_B = (3/2)^{1/2}$ . Ces phases cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons 5d [4]. Ils existent trois structures type : MgCu<sub>2</sub> (C15), MgZn<sub>2</sub> (C14) ou MgNi<sub>2</sub> (C36) [5]. Ces structures sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de FRIAUF.



**Figure [I.1] : Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [6]**

Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres ou empilement de couches identiques et décalées selon abc abc pour la structure  $MgCu_2$  (C15) ab ab pour la structure  $MgZn_2$  (C14) et abac abac pour la structure  $MgNi_2$  (C36) [7]. Ces plans sont parallèles aux plans (111) de la structure cubique (C15) et parallèles aux plans (001) des structures hexagonales (C36, C14). De nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles formant ainsi une très grande famille structurale des phases de Laves. Dans ce qui suit sont décrites les trois structures type de phases de Laves.

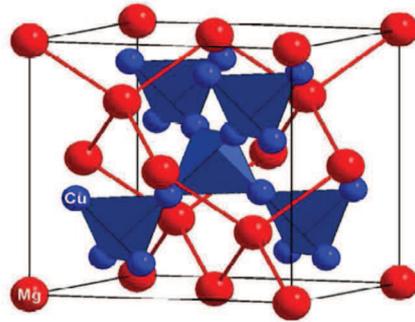
### **I.3 Caractéristiques cristallographiques**

Le polymorphisme rencontré dans la structure des phases de Laves est fascinant. La compréhension de leurs caractéristiques structurales est importante pour l'explication de leurs propriétés physiques. En effet, la différenciation de la structure C14 de C15 provient seulement de la séquence d'empilement compact des sphères atomiques.

Ainsi, la transformation d'une structure en une autre est possible pour certaines phases, notamment par voie thermique. Exposons brièvement la structure de ces phases :

#### **I.3.1 Structure de type $MgCu_2$ (C15)**

La structure type C15 est cubique à face centrées C.F.C. Il y a 8 motifs  $AB_2$  par maille. Les atomes A occupent les sommets et les centres des faces de la maille formant ainsi un réseau de type diamant. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, joints entre eux par les sommets



**Figure [I.2] : Structure type MgCu<sub>2</sub>**

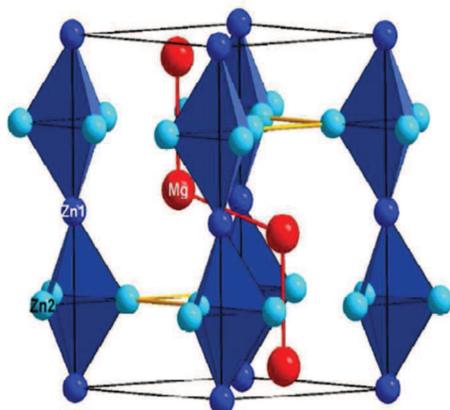
Les positions atomiques sont données dans le tableau en description Centro-symétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de  $1/8, 1/8, 1/8$  par rapport à la figure [I.2]). Pour chaque atome sont donnés la position du site dans la notation de wickoff, les coordonnées atomiques et le taux d'occupation ramené à une unité pour une occupation complète du site.

**Tableau [[I.1]: Données cristallographiques de la structure type MgCu<sub>2</sub>**

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

### **1.3.2 Structure de type MgZn<sub>2</sub> (C14)**

La structure type C14 forme un réseau hexagonal possédant 4 motifs par maille. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres. Ces derniers sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Les positions atomiques idéales correspondant à cette structure sont consignées dans le tableau [I.2].



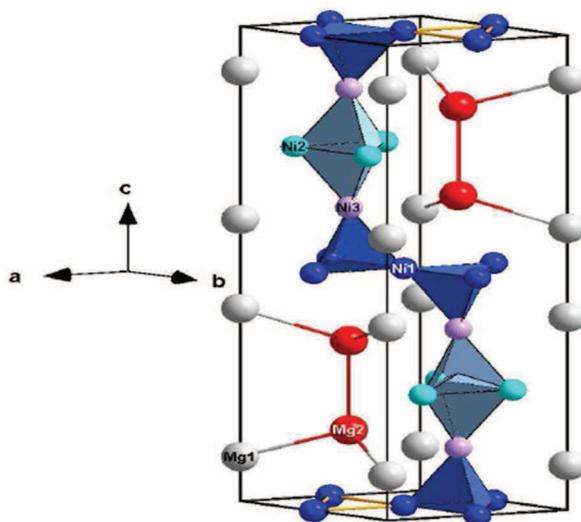
**Figure [I.3]:** Structure type  $MgZn_2$

**Tableau [I.2]:** Données cristallographiques de la structure type  $MgZn_2$

Structure type : $MgZn_2$ (C14)				
Paramètre de la maille : $a=b=5,2 \text{ \AA}$ , $c=8,6 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : $P6_3/mmc$				
Atome	Site	x	Y	Z
A	4f	1/3	2/3	1/16
B1	2a	0	0	0
B2	6h	-1/6	2/3	1/4

### **I.3.3 Structure de type $MgNi_2$ (C36)**

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



**Figure [I.4] :** Structure type  $MgNi_2$  (C36)

**Tableau [I.3]: Données cristallographiques de la structure type MgNi<sub>2</sub>**

Structure type : MgNi <sub>2</sub> (C36)				
Paramètre de la maille : a=b=4,8 Å, c=15,8 Å				
Groupe d'espace : P6 <sub>3</sub> /mmc				
Atome	Site	X	Y	Z
A1	4 <sup>e</sup>	0	0	1/6
A2	4f	1/3	2/3	-1/6
B1	4f	1/3	2/3	1/8
B2	6g	½	0	0
B3	6h	1/6	1/3	¼

#### **1.4 Stabilité des phases de Laves**

L'apparition et la stabilité des phases de Laves sont affectées par quelques facteurs géométriques et électroniques tels que : la taille des atomes A et B, leur différence d'électronégativité et la concentration des électrons de valence [8].

##### **1.4.1 Le facteur géométrique (taille atomique)**

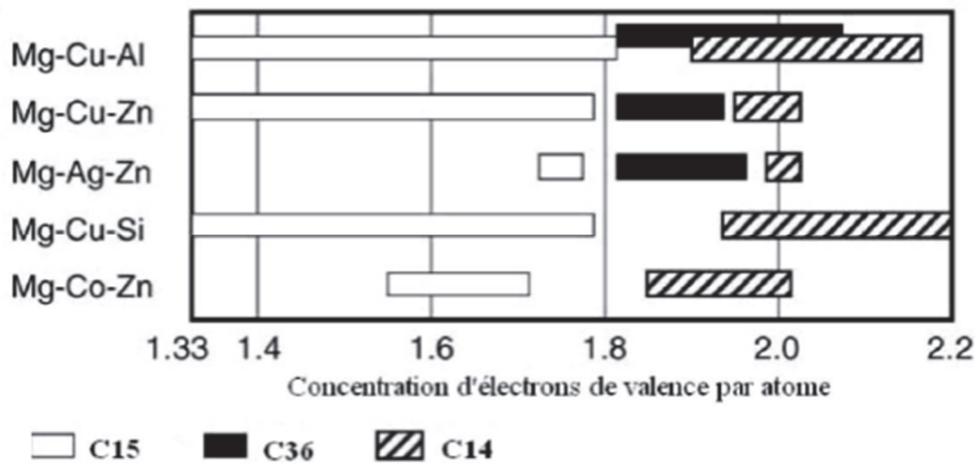
Pour des raisons géométriques, l'empilement le plus compact des sphères rigides est obtenu pour un rapport idéal des deux rayons atomiques  $R_A/R_B = 1.225$  ( $R_A$  pour l'atome A et  $R_B$  pour l'atome B) [9]. Pour les phases de Laves, ce rapport varie entre 1.05 et 1.70. Ce qui leur confère une compacité importante allant jusqu'à 0.72 [10]. Pour étudier l'influence de ce facteur sur la stabilité des phases de Laves, Zhu et al [11] ont tracé la variation de l'énergie de formation d'un grand nombre de phases en fonction de ce rapport. Les résultats ont montré une stabilité maximale des phases ayant la valeur idéale et l'instabilité relative des autres phases a été expliquée par la contraction ou la dilatation des deux atomes A et B pour se ramener au rapport idéal des rayons atomiques.

##### **1.4.2 La différence d'électronégativité**

La contraction qui résulte de l'attraction entre les atomes A et B est proportionnelle au carré de la différence d'électronégativité entre ces atomes [10]. L'importance de ce facteur apparait quand le facteur géométrique est favorable, en effet, il explique l'instabilité structurale de quelques phases de Laves malgré leur rapport des rayons atomiques idéal, et de l'autre côté, la possibilité de formation des phases de Laves avec un large rapport atomique.

**I.4.3 La concentration des électrons de valence**

La concentration électronique joue un rôle important sur le choix entre les trois structures possibles. En effet, une étude faite par Laves et Witte [12], sur des composés ternaires à base de Mg, a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre la C15, C14 et C36 (fig.I.5).



**Figure [I.5] :** Transition des phases de Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome dans un alliage à base de Mg.

Ces transitions de phases ont été attribuées à la taille de la zone de Brillouin correspondante à chaque structure, ce qui fait que l'ajout d'électrons excédentaires provoque la perturbation des hybridations et donc des liaisons atomiques, ce qui induit un changement de structure. Bien que différentes méthodes de calculs ont été appliquées avec succès pour la prédiction de la structure la plus stable parmi les trois structures de Laves, ces calculs se sont limités à la composition stœchiométrique et à la température  $T = 0^\circ\text{K}$ . Cette prédiction devient plus difficile lorsqu'on veut tenir compte de la température, de la composition ou des effets des différentes phases pouvant coexister.

Plus de 1400 intermétalliques de composition  $\text{AB}_2$  adoptent une de ces trois structures rendant ainsi les phases de Laves la famille la plus abondante des composés intermétalliques binaires [13]. Il est important de signaler que la structure C36 est minoritaire par rapport aux structures C14 et C15. Des exemples sur des composés intermétalliques selon ces trois types de structures sont donnés dans le tableau [I.4].

**Tableau [I.4] : Exemple des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. <sup>a</sup>Ln= Lanthanide et <sup>b</sup>Ac= Actanide.**

C15 du type MgCu <sub>2</sub>	C14 du type MgZn <sub>2</sub>	C36 du type MgNi <sub>2</sub>
MAI <sub>2</sub> (M = Ca, Ln <sup>a</sup> , Ac <sup>b</sup> )	CaK <sub>2</sub> , CsNa <sub>2</sub>	CdCu <sub>2</sub>
MBi <sub>2</sub> (M= K, Rb, Cs)	CaLi <sub>2</sub> , HfAl <sub>2</sub>	TaCo <sub>2</sub>
CaM <sub>2</sub> (M= Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	MCr <sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	MCr <sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Hf)
BaM <sub>2</sub> (M= Rh, Pd, Pt)	MFe <sub>2</sub> (M= Sc, Ti, Nb, Ta, Mo, W)	MFe <sub>2</sub> (M =Sc, Zr , Hf )
MCr <sub>2</sub> (M = Hf, Nb)	TaCo <sub>2</sub>	HfM <sub>2</sub> (M = Mo, Mn, Zn)
MFe <sub>2</sub> (M = Ln, Y, Zr, U)	MMn <sub>2</sub> (M=Ln, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	MZn <sub>2</sub> (M =Nb, Ta)
MCo <sub>2</sub> (M = Ln, Ac, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	MoS <sub>2</sub> (M=Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
YMn <sub>2</sub> , ScRe <sub>2</sub> , ScNi <sub>2</sub> , YNi <sub>2</sub> , ZrV <sub>2</sub> , ZrMo <sub>2</sub> , ZrV <sub>2</sub> , ZrMo <sub>2</sub> , ErSi <sub>2</sub>	MRe <sub>2</sub> (M=Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
	MRu <sub>2</sub> (M= Sc, Y, Zr)	
	TiZn <sub>2</sub> , TnZn <sub>2</sub>	

### **1.5 Le domaine d'applications des phases de Laves**

Le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [14-15]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables. Autre que le stockage de l'hydrogène, les phases de Laves présentent de très bonnes propriétés mécaniques [16]. Par exemple, des recherches en cours visent sur l'utilisation des couches minces des phases de Laves dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine (couches de revêtement) afin d'améliorer leur résistance mécanique [17]. Le revêtement se fait sur des superalliages qui sont des matériaux métalliques destinés à des usages à haute température comme les zones chaudes des turbines à gaz ou des turboréacteurs. Ils permettent notamment des gains de rendement en offrant la possibilité à ces systèmes de fonctionner à des températures plus élevées, ainsi qu'en leur conférant une ductilité appréciable et une rigidité intrinsèque qui est dû à la polarité des liaisons chimiques existantes.

Référence

- [1] Alain LE DOUARON, «INTERMÉTALLIQUES COMPOSÉS», *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 5 juin 2013. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>
- [2] (a) J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 3107; (b) J. B. Friauf, *Phys. Rev.* **29** (1927) 34.
- [3] F. Laves et H. Witte, *Metallwirt.* **14** (1935) 645 ;
- [4] R.P. Elliot, W. Rostocker, *Transactions of American Society for Metal* **50** (1958) 617.
- [5] F. Laves, K. Lohberg, *Nachr.Gottinger Akad. Wiss.,Math. Phys. Kl. IV Neue Folge* **16** (1932) 59.
- [6] J.M. Joubert, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud (1995).
- [7] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met* **90** (1983) 251.
- [8] A.E. Dwight, *Trans. ASM* **53** (1961) 479.
- [9] A.E.Dwight, *Trans. ASM*, **53**,479 (1961).
- [10] C. T. Liu, J. O. Stiegler, *Science New serie*, **226** (4675), 636 (1984).
- [11] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics* **12**, 713 (2004).
- [12] J. H. Zhu, L. M. Pike, C. T. Liu, P. K. Liaw, *Acta mater*, **47** (7), 2003 (1999).
- [13] (a) *Theory of Alloy Pases*, American Society of Metallurgists, Cleveland (1956) ;
- [14] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, *J. Alloy. Comp.* **469**(2009) 406.
- [15] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energ.* **34** (2009) 1472.
- [16] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podlucky, P. Rogl et M. Marsman, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 054440.
- [17] S. Milenkovic et M. Palm, *Intermetallics* **16** (2008) 1212.

## *CHAPITRE II*



## *METHODES DE CALCULS*

Les méthodes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce deuxième chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, nous allons présenter les techniques du Datamining utilisées pour l'étude de cette famille de matériaux. L'Analyse en composante principale (PCA) une technique statistique qui va être utilisée pour étudier les propriétés mécaniques des intermétalliques polaires de type phases.

---

## **II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité**

### **II.1.1. Introduction**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour Density Functional Theory) présente aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [1] et Enrico Fermi [2] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [3,4] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes respectant les traditions dans les théories de la structure électronique de la matière, surtout la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables; il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bicorps si on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état

essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born Oppenheimer. La théorie fut ensuite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est aussi utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Khon fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour «son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité» [5].

### II.1.2 Equation de Schrödinger

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 Schrödinger donnée par cette équation

$$H\Psi = E\Psi \quad (II.1)$$

Avec

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (II.2)$$

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)

$$\Psi = \Psi_e (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \Psi_N (\vec{U}_1, \dots, \vec{U}_M) \quad (II.3)$$

$\Psi$  : représente la fonction d'onde totale du système.

Et  $T_n$ ,  $T_e$  : est l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons.

$$T_n = -\sum_K^M \frac{\hbar^2}{2m_K} \nabla_K^2 \quad ; \quad T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (II.4)$$

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

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

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

$$V_{ne} = -\sum_{i < k} \frac{z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{II.6})$$

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

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.7})$$

La solution de l'équation (II-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 Schrödinger 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.

### **II.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer**

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (II-2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II-8) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les

solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde.

#### **II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'appuie sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E [\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

Puis, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E (\rho_0) = \min E (\rho) \quad (\text{II.10})$$

$\rho_0$ : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II.11})$$

ou

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.12})$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

**II.1.5. Les équations de Kohn et Sham**

En 1965, Kohn et Sham [6] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.13)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}[\rho]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N \quad (II.14)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (II.15)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (II.16)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II-14), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

**II.1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation**

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Phi$ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{r-r'}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

**II.1.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)**

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\mathbf{r})$  ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (II.18)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle xc  $\varepsilon$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II.19)$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [8], Ceperly et Alder [9], Perdew et Zunger [10], Kohn et Sham [7], Hedin et Lundqvist [11] et Perdew et Wang [12].

### **II.1.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalised Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (II.20)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [13], et Perdew et al. (1996) [14]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

### **II.1.7 Résolution des équations de Kohn-Sham**

Pour pouvoir résoudre les équations de Kohn 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 (KS) :

$$\Psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.21})$$

Dans laquelle  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement. Il est possible de déterminer les coefficients  $C_{ji}$  en résolvant l'équation séculaire d'une manière auto-cohérente pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie total en maintenant les orbitales orthogonales entre elles.

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.22})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. On commence par introduire une densité de charge initiale  $\rho_{in}$  qui diagonalise l'équation (II-22), ensuite la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-16). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

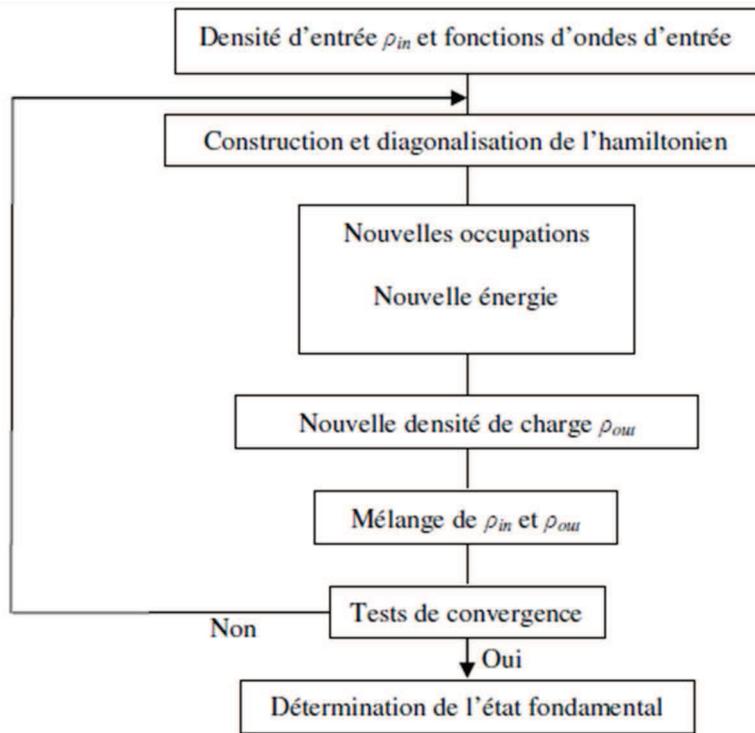
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.23})$$

i représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

## **II.2 Codes de calculs utilisés**

### **II.2.1 Le code VASP**

Le code VASP [17.18] (Vienna *ab-initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une super cellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords. Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas  $n-1$  servent de données d'entrée au pas  $n$  (Figure 1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité  $\rho_0$ . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité  $\rho_1$ . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante  $\rho_2$  est soumise aux tests de convergence.



**Figure [II.1]:** Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

### II.2.1.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait et à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Par conséquent, les potentiels externes engendrés par les électrons sont périodiques de période correspondant à la longueur  $l$  de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur  $\mathbf{r}$  peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$V(\mathbf{r} + l) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.24})$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch.

Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde  $\Psi_{\mathbf{k}}$  d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_L} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.25})$$

Ici,  $\mathbf{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque et  $\mathbf{R}_L$  le vecteur de maille direct. À droite de l'égalité, le premier terme correspond à la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de maille réciproques du cristal. Par suite, le

théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique formulées dans l'équation suivante :

$$\Psi_{\mathbf{K}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} w(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.26})$$

Ici  $\mathbf{G}$  représente les vecteurs du réseau réciproque. Le traitement d'un nombre infini d'électrons revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques  $\mathbf{k}$  dans la première zone de Brillouin. Cette dernière est échantillonnée pour des ensembles spécifiques de points  $\mathbf{k}$ . Les fonctions d'ondes électroniques de ces points  $\mathbf{k}$  s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients  $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$  représente une énergie cinétique  $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2$ . Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que les celles ayant des énergies cinétiques grandes. L'introduction d'un rayon de coupure (*cut-off*) permet alors de réduire la base à une dimension finie. Ce *cut-off* d'énergie cinétique induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Cette dernière peut être réduite en augmentant le rayon de coupure. En pratique, le *cut-off* utilisé est fonction des systèmes étudiés.

### **II.2.1.2 Intégration de la zone de Brillouin et points $\mathbf{k}$**

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points  $\mathbf{k}$ . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [20] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points  $\mathbf{k}$  de dimension choisie. En pratique, le choix du maillage en points  $\mathbf{k}$  est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points  $\mathbf{k}$  nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points  $\mathbf{k}$  devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points  $\mathbf{k}$  dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction

la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points  $k$ . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points  $k$  la plus uniforme possible.

### **II.2.1.3 Densité d'états**

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [21]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudo-potentiel.

### **II.2.1.4 Approximation des pseudo-potentiels**

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques.

Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul. L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence.

Il existe plusieurs formalismes de pseudo potentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudo potentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [22], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure (équation 26) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [23] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudo-potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudo-potentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [24]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudo potentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudo-potentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, La pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudo-potentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudo-potentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudo-potentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

Tous les pseudo-potentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour plusieurs espèce, les pseudo-potentiels qui ont été utilisés tout au long de ce travail sont les Ultra-Soft de Vander-bilt ont été utilisés en GGA (PW91). Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long

de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

En ce qui nous concerne, sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP.

Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Nous examinerons dans le prochain chapitre les propriétés physiques des composés intermétalliques polaires de types phases de Laves YM<sub>2</sub> (M=Mn, Fe, Co) en effectuant des tests de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu, i.e. la dimension de la base et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, ainsi de l'énergie de coupure.

### **Référence :**

- [1] L.H. THOMAS. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23:542, 1927.
- [2] E. FERMI. *Z. Phys.*, 48: i 3, 1928.
- [3] P. HOHENBERG and W. KOHN. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [4] W.Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [5] The Nobel Foundation, «The Nobel Prize of Chemistry 1998», 1998. Consulté le 24 février 2008.
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [7] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [8] E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [9] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [13] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [16] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [17] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184 (1996) 680-692.

- [18] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50.
- [19] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [20] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [21] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [22] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.
- [23] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [24] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.

### **II.3 Data-mining**

#### **II.3.1 Introduction**

Le Datamining que l'on peut traduire par "fouille de données" ou l'exploitation de données ou encore extraction de connaissances à partir des données (ECD) apparaît au milieu des années 1990 aux États-Unis comme une nouvelle discipline à l'interface de la statistique et des technologies de l'information : bases de données, intelligence artificielle, apprentissage automatique (« machine Learning »).

Le Datamining est en fait un terme générique englobant toute une famille d'outils facilitant l'analyse des données contenues au sein d'une base décisionnelle de type Data Warehouse ou DataMart. Les techniques de datamining sont particulièrement efficaces pour extraire des informations significatives depuis de grandes quantités de données.

Le Datamining est un ensemble de techniques et de méthodes du domaine des statistiques, des mathématiques et de l'informatique permettant l'extraction du savoir, à partir d'un important volume de données brutes, de connaissances originales auparavant inconnues. Il s'agit de "fouilles" visant à découvrir "de l'information cachée" que les données renferment et que l'on découvre à la recherche d'associations, de tendances, de relations ou de régularités.

#### **II.3.2 Principe**

En peu de mots, le Datamining présente l'avantage de trouver des structures originales et des corrélations informelles entre les données. Il permet de mieux comprendre les liens entre des phénomènes en apparence distincts et d'anticiper des tendances encore peu discernables

#### **II.3.3 Les algorithmes**

Résoudre une problématique avec un processus de Datamining impose généralement l'utilisation d'un grand nombre de méthodes et algorithmes différents. On peut distinguer 3 grandes familles d'algorithmes :

- Les méthodes non- supervisées.
- Les méthodes supervisées.
- Les méthodes de réduction de données.

**II.3.3.1 Les méthodes non- supervisées**

Elles permettent de travailler sur un ensemble de données dans lequel aucune des données ou des variables à disposition n'a d'importance particulière par rapport aux autres, c'est-à-dire un ensemble de données dans lequel aucune variable n'est considérée individuellement comme la cible, l'objectif de l'analyse. On les utilise par exemple pour dégager d'un ensemble d'individus des groupes homogènes (typologie), pour réaliser de la compression d'information. On peut citer quelques techniques disponibles pour ces méthodes:

- Techniques à base de Réseau neurones : réseau de kohonen, le réseaux Hebbinx
- Techniques utilisées classiquement dans le monde des statistiques : classification ascendante hiérarchique, k-means et les nuées dynamiques (Recherche des plus proches voisins), les classifications mixtes (Birch...), les classifications relationnelles...

**II.3.3.2 Les méthodes supervisées**

Leur raison d'être est d'expliquer et/ou de prévoir un ou plusieurs phénomènes observables et effectivement mesurés. Concrètement, elles vont s'intéresser à une ou plusieurs variables de la base de données définies comme étant les cibles de l'analyse.

Voici une liste non exhaustive de techniques disponibles :

- Techniques à base d'arbres de décision (arbre de décision).
- Techniques statistiques de Régressions linéaires et non linéaires au sens large : Régression linéaire, Régression linéaire multiple, Régression logistique binaire ou multinomiale, Analyse discriminante linéaire ou quadratique, modèle linéaire généralisé ; régression PLS, régression non paramétriques...
- Techniques à base de Réseaux de neurones : perceptron mono ou multicouche avec ou sans rétro propagation des erreurs, les réseaux à fonction radiales de base.....
- Techniques à base d'algorithme génétique.
- Techniques à base d'Inférence bayésienne (Réseau bayésien).

**II.3.3.3 Les méthodes de réduction de données**

Elles permettent de réduire un ensemble de données volumineux à un ensemble de taille plus réduite, épuré ce que l'on considéra comme de l'information non pertinente ou non signifiante, comme du bruit. Elles sont ainsi très souvent, mais pas systématiquement,

utilisées en amont des techniques supervisées ou non supervisées. Elles sont notamment très complémentaires des techniques non supervisées classiquement utilisées dans le domaine des statistiques.

- Technique d'Analyse factorielle : analyse en composante principale, analyse factorielle des correspondances, analyse des correspondances multiples, analyses factorielles (maximum de vraisemblable, moindre carrés pondérés, avec ou sans rotation orthogonale ou oblique)....
- Techniques de positionnement : positionnement multidimensionnel.....

### **II.3.4 L'Analyse en Composantes Principales**

#### **II.3.4.1 Introduction**

L'ACP prend sa source dans un article de Karl Pearson publié en 1901. Le père du Test du  $\chi^2$  y prolonge ses travaux dans le domaine de la régression et des corrélations entre plusieurs variables. Pearson utilise ces corrélations non plus pour expliquer une variable à partir des autres (comme en régression), mais pour décrire et résumer l'information contenue dans ces variables.

Encore connue sous le nom de transformée de Karhunen-Loève ou de transformée de Hotelling, l'ACP a été de nouveau développée et formalisée dans les années 1930 par Harold Hotelling. La puissance mathématique de l'économiste et statisticien américain le conduira aussi à développer l'analyse canonique, et la généralisation des analyses factorielles dont fait partie l'ACP.

Les champs d'application sont aujourd'hui multiples, allant de la biologie à la recherche économique et sociale, et plus récemment le traitement d'images. L'ACP est majoritairement utilisée pour:

- Décrire et visualiser des données ;
- Les décorrélérer ; la nouvelle base est constituée d'axes qui ne sont pas corrélés entre eux ;
- Les débruiter, en considérant que les axes que l'on décide d'oublier sont des axes bruités.

#### **II.3.4.2 Définition**

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode de la famille de l'analyse des données et plus généralement de la statistique multi variée, qui consiste à changer des variables liées entre elles (dites "corrélées" en statistique) en nouvelles variables décorrélées

les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées "composantes principales", ou axes. Elle permet au praticien de réduire l'information en un nombre de composantes plus limité que le nombre initial de variables. Chaque composante principale est une combinaison linéaire des variables initiales. La mesure de la quantité d'informations représente sa variance. Les variances associées à chaque composante principale sont classées par ordre décroissant. La composante principale la plus informative est donc la première, et la moins informative est la dernière [1].

La méthode est basée sur l'hypothèse qu'il existe de fortes corrélations entre les données étudiées. On passe d'un certain nombre de variables potentiellement corrélées à un plus petit nombre de variables non corrélées, les "Composantes Principales". La 1ère "Composante Principale" absorbe le plus de variance possible, la 2ème "Composante Principale" absorbe le plus de variance possible parmi la variance restante, etc... L'ACP permet d'analyser des données multi variées et de les visualiser sous forme de nuages de points dans des espaces géométriques [2].

L'analyse en composantes principales est utilisée pour minimiser la dimension (le nombre de variables) d'un problème. Cette diminution du nombre de variables doit s'effectuer en perdant un minimum d'informations. Le but de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) est de condenser les données originelles en de nouveaux groupements, appelées nouvelles composantes [1, 3].

Pour effectuer une Analyse en Composantes Principales, nous devons passer par les étapes suivantes:

- Normalisation des données pour être indépendants des paramètres P.
- Calcul d'une matrice de similarité C (bien souvent la corrélation).
- Recherche des éléments propres de C, qui donnent les axes principaux.
- Représentation des individus dans le nouvel espace (en ne considérant que les valeurs propres) [4].

L'A.C.P. permet d'explorer les liaisons entre variables et les ressemblances entre individus.

### **II.3.4.3 Principe de l'analyse en composantes principales (ACP)**

L'idée de l'ACP est de déterminer un nouveau repère de  $R_p$  associé de manière naturelle à la structure du nuage considéré, de façon à pouvoir l'examiner plus commodément. Pour s'affranchir des effets d'échelle dus à l'hétérogénéité éventuelle des variables, ces dernières sont en général normalisées, c'est à dire que chaque colonne est divisée par son écart-type;

toutes sont dès lors exprimées dans la même échelle standard [5]. D'autre part, l'origine est placée au centre de gravité du nuage. C'est le nuage ainsi transformé qui est en fait considéré; l'utilisateur n'a cependant pas à se préoccuper de ces transformations préalables, sauf demande contraire elles sont exécutées automatiquement par les logiciels d'ACP.

### **II.4 Conclusion**

Dans cette partie nous avons présenté le principe de l'analyse en composantes principales. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu de données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelées composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles [6-7-8].

### **Référence:**

- [1] Hotelling K (1933). Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components, *Journal of Educational Psychology* pp. 417<441>.
- [2] J. Pages, B. Escofier : Analyses factorielles simples et multiples : Objectifs, méthodes et interprétation. DUNOD, 1990.
- [3] Pierre-Louis Gonzalez : Analyse en Composantes Principales.
- [4] Etude de données d'expression par Analyse en Composantes Principales Fonctionnelles BARRA VINCENT.
- [5] [http// www.cabannes.org/acp.pdf-France](http://www.cabannes.org/acp.pdf-France). L'Analyse en composantes principales.
- [6] M.A. Chikh, "*Analyse du signal ECG par les réseaux de neurones et la logique floue : Application à la reconnaissance des battements ventriculaires prématurés*", Thèse présentée devant l'Université de Tlemcen, 2005.
- [7] Lindsey Smith, " *A tutorial on Principal Component Analysis*», (2002).
- [8] M. F. Harkat, "*Détection et localisation de défauts par Analyse en Composantes Principales* ", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).

# *CHAPITRE III*



## *RESULTATS ET DISCUSSIONS*

Dans ce chapitre nous présentons les résultats liés à l'utilisation des approches de Datamining sur les intermétalliques polaires de type phase de laves. L'Analyse en composante principale (ACP) une technique qui a été utilisée afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux.

La première partie, est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des trois composés  $YMn_2$ ,  $YFe_2$  et  $YCo_2$ .

Dans la deuxième partie nous avons effectué une analyse critique sur les propriétés mécaniques des intermétalliques polaires de type Phase de Laves (structures hexagonales C14, C36 et cubique C15) et ceci pour prédire des intermétalliques avec une grande dureté et rigidité ainsi qu'une ductilité appréciable.

---

## Partie I

### **III.1 Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des Laves phases $YMn_2$ , $YFe_2$ et $YCo_2$ .**

#### **III.1.1 Introduction**

L'objectif de notre étude est d'analyser le changement des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés intermétalliques polaires de types phases de Laves de formule chimique  $AB_2$ . Il s'agit en particulier des trois composés  $YMn_2$ ,  $YFe_2$  et  $YCo_2$ . Les calculs ont été faits en utilisant le code VASP [1-2] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [3-4]. Les pseudo-potentiels Ultra-soft de Vanderbilt [5] ont été utilisés pour décrire les interactions électrons-ions. L'approximation du gradient généralisé (GGAPW91) de Perdew et Wang [6] est appliquée pour évaluer les énergies d'échange et de corrélation pour toutes les structures examinées. Les composés étudiés  $YM_2$  (M: Mn, Fe et Co) cristallisent dans trois structures, C14, C15 et C36 appelées phases de Laves, sachant que la configuration électronique des éléments constitutifs de ces composés est  $[Kr] 4d^1 5s^2$  pour l'Yttrium,  $[Ar] 3d^5 4s^2$  pour le Manganèse,  $[Ar] 3d^6 4s^2$  pour le Fer et  $[Ar] 3d^7 4s^2$  pour les atomes de Cobalt

(Kr : [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup>, Ar : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>). Les phases de Laves appartiennent à la classe de Frank-Kasper montrant des structures d'une topologie très condensée. La composition chimique générale est AB<sub>2</sub> avec les plus grands atomes de type A situés dans les centres des polyèdre et ceux de type B, plus petits, dans les centres de icosaèdres.

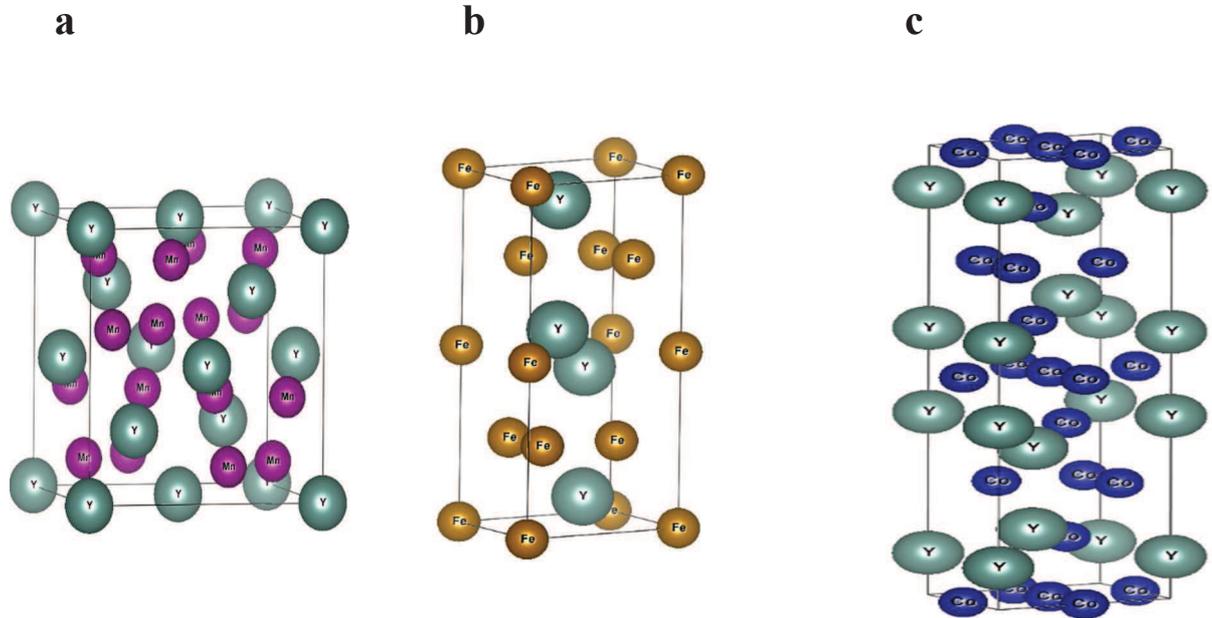
L'empilement compact des atomes de type A et B est obtenu pour un rapport des rayons atomiques  $r_A/r_B = (3/2)^{1/2} \approx 1.225$ [7]. Il reste bien connu que les effets de chimie quantique peuvent conduire à une «compression chimique» de l'atome A qui est habituellement plus électropositif de sorte que les composés ayant un rayon nominal aussi grand que  $r_A/r_B \approx 1.4$  peuvent être stable [8] (tableau III.1.1).

**Tableau [III.1.1] : Rayons atomiques des éléments constituant les composés YM<sub>2</sub> (Mn, Fe et Co), ainsi que les rapports des rayons atomiques  $r_Y/r_M$  :**

Composés	Rayons atomiques des éléments (pm)		Rapports $r_Y/r_M$
<b>YMn<sub>2</sub></b>	<b>r<sub>Y</sub></b>	<b>212</b>	<b>1.32</b>
	<b>r<sub>Mn</sub></b>	<b>161</b>	
<b>YFe<sub>2</sub></b>	<b>r<sub>Y</sub></b>	<b>212</b>	<b>1.36</b>
	<b>r<sub>Fe</sub></b>	<b>156</b>	
<b>YCo<sub>2</sub></b>	<b>r<sub>Y</sub></b>	<b>212</b>	<b>1.39</b>
	<b>r<sub>Co</sub></b>	<b>152</b>	

La relaxation structurale et l'optimisation ont été réalisées à partir des configurations ci-dessus.

Les énergies de ces phases de Laves AB<sub>2</sub> ont été minimisées afin de déterminer les coordonnées atomiques internes. Les coordonnées atomiques optimales obtenues à partir de la minimisation de l'énergie sont : Y 4f (0.33, 0.67, 0.062), Mn (Fe, Co) 2a (0, 0, 0) et Mn (Fe, Co) 6h (0.83, 0.66, 0.25) pour la structure C14, Y 8a (0.125, 0.125, 0.125) et Mn (Fe, Co) 16d (0.50, 0.50, 0.50) pour la structure C15, Y 4e (0, 0, 0.093), Y 4f (0.33, 0.67, 0.16), Mn (Fe, Co) 6g (0.50, 0.50, 0.50) et Mn (Fe, Co) 6h (0.16, 0.33, 0.25) pour la structure C36. [9]. Les structures C14, C15 et C36 de type phases de laves, sont présentées sur la Figure [III.1.1].



**Figure [III.1.1] :** les structures cristallines C15 (a), C14 (b) et C36 (c)  $AB_2$  de type phases de Laves.

### **III.1.2. Propriétés et stabilités structurales**

Dans notre travail nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue pour les structures de types phases de Laves (C14, C15 et C36) à partir d'une mèche de  $9 \times 9 \times 9$  pour la structure cubique C15 de type  $MgCu_2$ ,  $11 \times 11 \times 9$  pour les deux structures hexagonales C14 et C36 de types  $MgZn_2$  et  $MgNi_2$  respectivement. L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant notre système pour les trois composés étudiés a été obtenue après optimisation : 270 eV. Le choix de ces paramètres permet un compromis entre précision, temps de calcul et capacité de la mémoire.

L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du rapport des paramètres de mailles  $b/a$ ,  $c/a$  et du volume  $V$  et en minimisant cette énergie pour trouver l'ensemble optimal de paramètres.

### Ch III. Résultats et discussions

Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [10] donnée par :

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

Où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental. Les résultats obtenus pour les composés  $YM_2$  (M : Mn, Fe et Co) sont regroupés dans le tableau [III.1.2].

**Tableau [III.1.2] : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.**

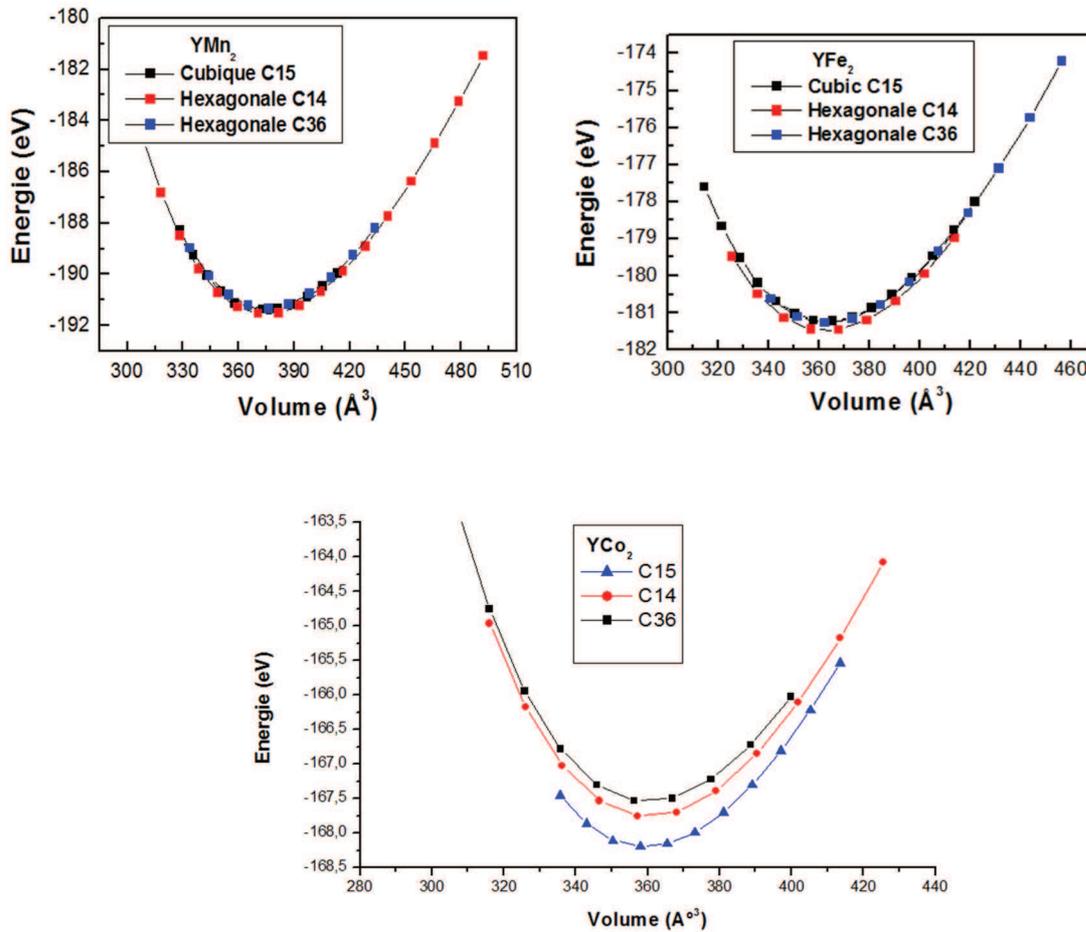
<i>Structure</i>	<i>Composés</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>B<sub>0</sub> (GPa)</i>	<i>B'<sub>0</sub></i>
<b>C15</b> <i>g.s : Fd3m</i>	<b>YMn<sub>2</sub></b>	7.205-7.6806 <sup>d</sup>	-	-	136.9536	5.11498
	<b>YFe<sub>2</sub></b>	7.1300-7.060 <sup>a</sup> -7.363 <sup>b</sup> - 7.360 <sup>c</sup>	-	-	138.9280- 156.300 <sup>a</sup>	4.01859- 4.230
	<b>YCo<sub>2</sub></b>	7.1089- 7.248 <sup>g</sup> -7.220 <sup>h</sup>	-	-	135.1200	4.75537
<b>C14</b> <i>g.s : P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<b>YMn<sub>2</sub></b>	5.0678- 5.4086 <sup>e</sup>	-	8.42066- 8.8341 <sup>f</sup>	135.3792	3.96157
	<b>YFe<sub>2</sub></b>	4.9769	-	8.45675	138.9792	4.05575
	<b>YCo<sub>2</sub></b>	5.0135	-		131.5920	4.1863
<b>C36</b> <i>g.s : P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<b>YMn<sub>2</sub></b>	5.1400	-	16.34520	138.0704	3.93205
	<b>YFe<sub>2</sub></b>	5.00373	-	16.74618	140.8544	4.49011
	<b>YCo<sub>2</sub></b>	5.11860	-		132.281	3.8748

a This work; b Ref. [11]. c Ref. [12]. d Ref [13]. e Ref [14]. f Ref [15].

g This work; h Ref [16].

-Nos calculs ont été effectués par la GGA et ils sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature avec une petite erreur due aux différences d'approximation.

La figure [III.1.2] présente la variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois composés cristallisant dans les trois phases citées précédemment. Les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable est la structure C14 pour le  $YMn_2$  et  $YFe_2$ , tandis que la structure qui présente une énergie minimale à l'équilibre pour le  $YCo_2$  est la structure cubique C15 de type  $MgCu_2$ .



**Figure [III.1.2]:** Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés  $YMn_2$ ,  $YFe_2$  et  $YCo_2$  dans les structures C14, C15 et C36.

A partir de la figure [III.1.2], nous constatons que les structures hexagonales et cubiques des phases de Laves ont à peu près le même volume d'équilibre pour un système donné.

**III.1.2.1. Enthalpies de formations**

Afin de voir l'existence et la stabilité énergétique de ces composés nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations des trois composés cristallisant dans les trois structures :

$$\Delta E_f = E_{\text{tot}}^{\text{AB}_2} - (E_{\text{solid}}^{\text{A}} + 2E_{\text{solid}}^{\text{B}}) \quad (\text{III.2})$$

$E_{\text{solid}}^{\text{A}}$  et  $E_{\text{solid}}^{\text{B}}$  Représentent les énergies par atome des éléments A et B dans leurs états solides. A température 0 K et une pression égale à 0 Pa, l'enthalpie est égale à l'énergie  $\Delta E_f(\text{AB}_2) = \Delta H_f(\text{AB}_2)$  [17].

- Les enthalpies de formation pour le composé  $\text{YMn}_2$  sont de -2.32038, -2.34714 et -2.31615 eV/atome de la structure C15, C14, C36 respectivement.
- Les enthalpies de formation pour le composé  $\text{YFe}_2$  sont de -2.9168225, -2.9312915 et -2.9219625 eV/atome de la structure C15, C14, C36 respectivement.
- Les enthalpies de formation pour le composé  $\text{YCo}_2$  sont de -0,985643, -0.92567 et -0.904126 eV/atome de la structure C15, C14, C36 respectivement.

-D'après les calculs d'enthalpie de formation, on a trouvé que  $\Delta H_{\text{C14}}^{\text{YMn}_2}$ ,  $\Delta H_{\text{C14}}^{\text{YFe}_2}$  et  $\Delta H_{\text{C15}}^{\text{YCo}_2}$  sont plus grands en valeur absolue ce qui valide les graphes précédentes de la stabilité structurales.

**III.1.3 Etude des propriétés électroniques**

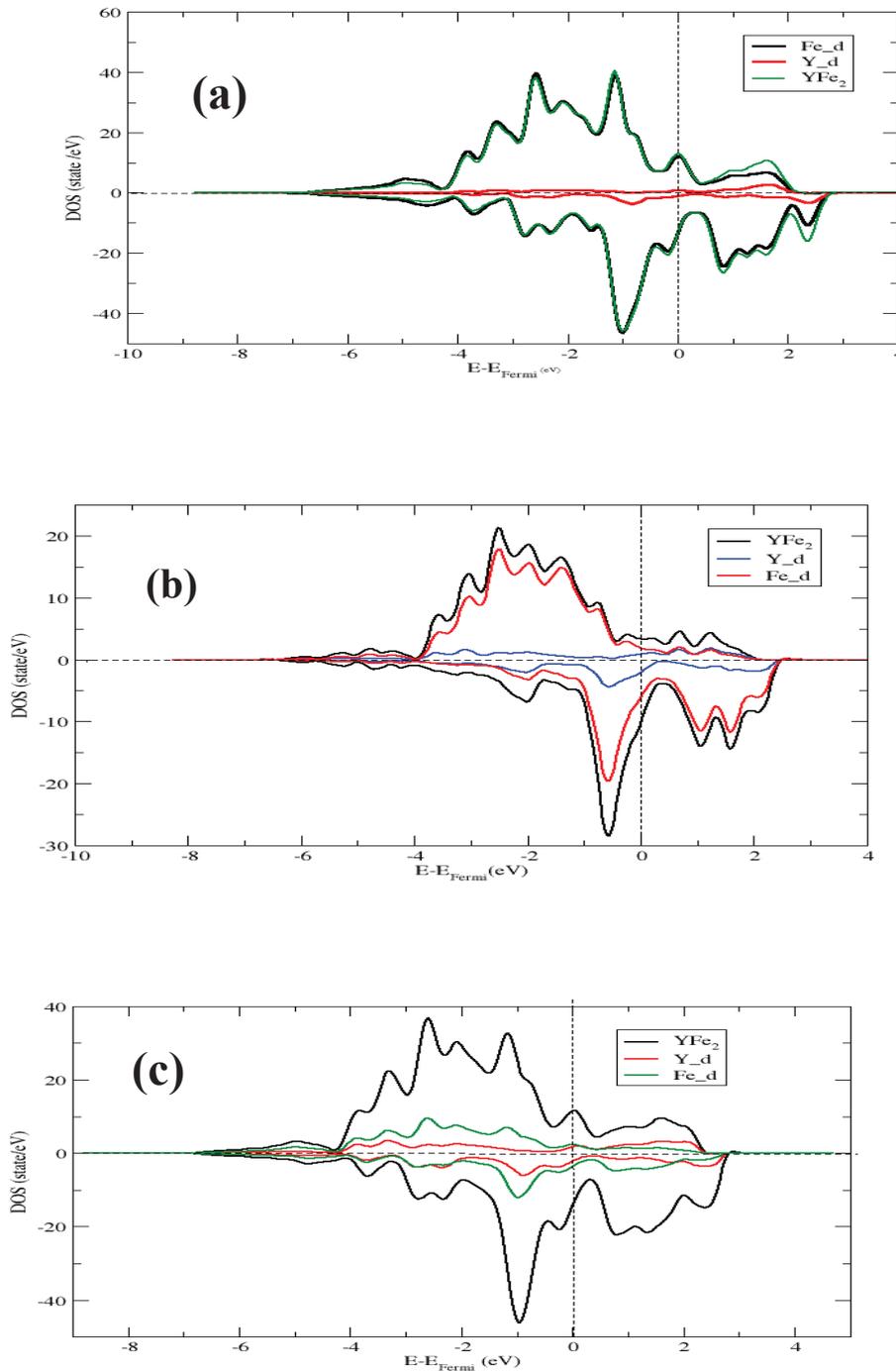
Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans les trois composés  $\text{YM}_2$  (M = Mn, Fe, Co).

**III.1.3.1 Densité d'états**

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des trois composés  $\text{YMn}_2$ ,  $\text{YFe}_2$  et  $\text{YCo}_2$  dans les trois structures cristallines considérées sont illustrées respectivement sur les figures ci-dessous, le niveau de fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

A partir de la figure [III.1.3], nous constatons que les DOS du Fe jouent un rôle dominant et très important dans la densité totale du  $\text{YFe}_2$ . Dans ce composé, cristallisant dans les trois

structures C14, C15 et C36, les électrons du Fer prennent place de -5 à -0,5 eV. Les DOS de l'atome d'Yttrium contribuent clairement au niveau de Fermi.

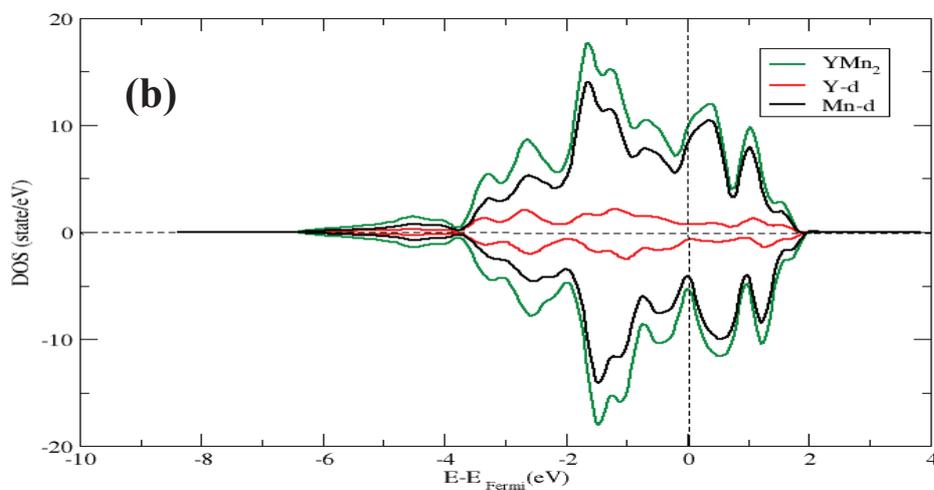
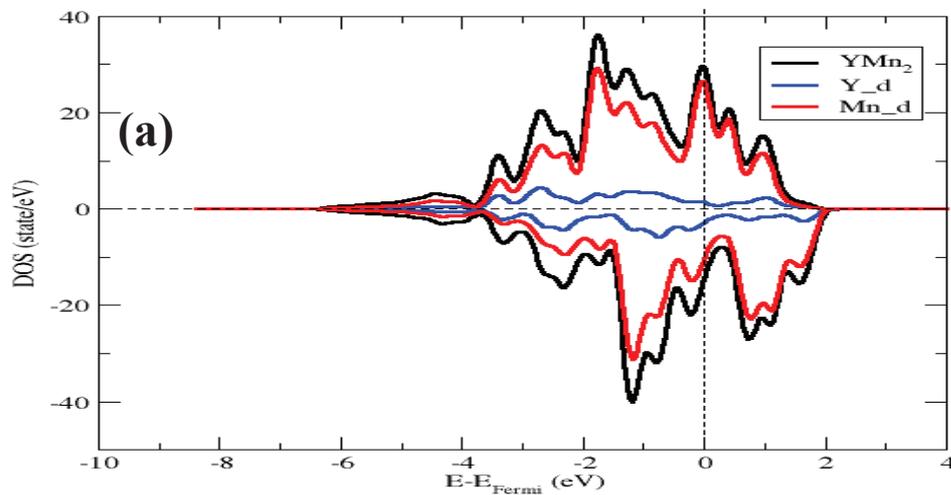


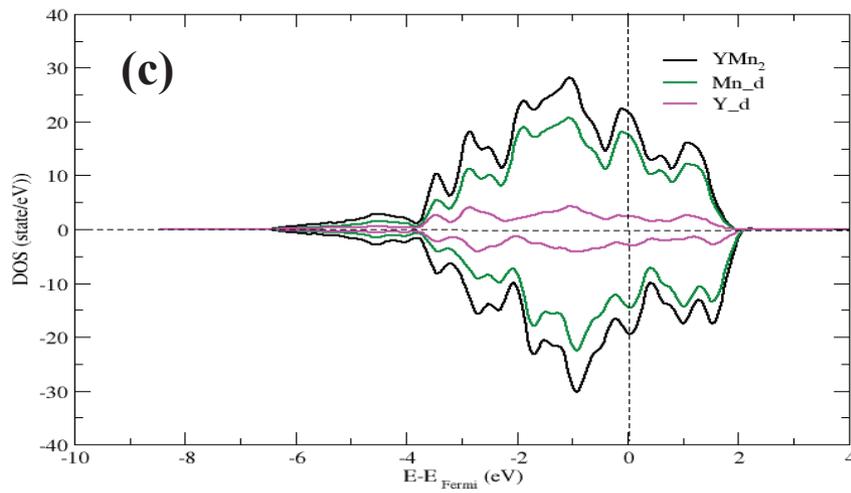
**Figure [III.1.3]:** Densités d'états totale et partielles de l'YFe<sub>2</sub> cristallisant dans les phases C15 (a), C14 (b) et C36 (c).

Les densités d'états totales et partielles des deux composés  $YMn_2$  et  $YCo_2$  cristallisant dans les trois phases C14, C15 et C36 sont présentées dans les figures [III.1.4] et [III.1.5] respectivement.

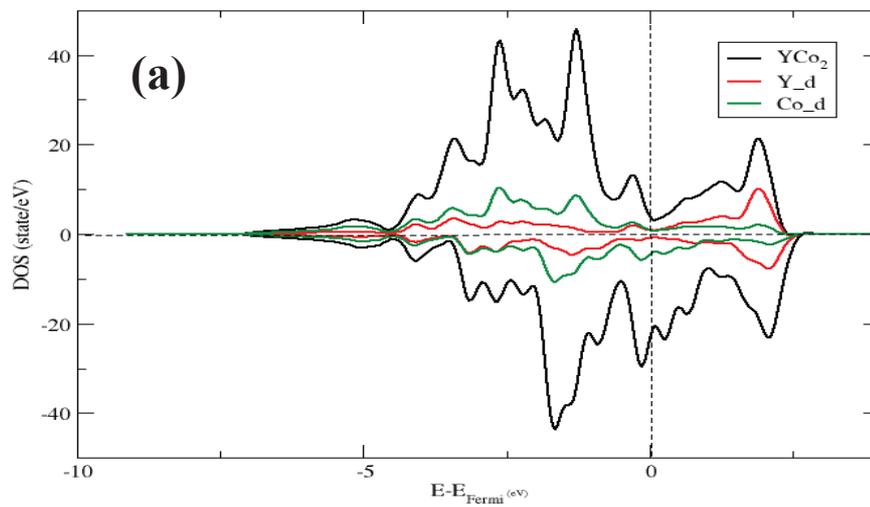
Contrairement aux DOS totales et partielles du  $YFe_2$ , les densités d'états électroniques du Manganèse (Mn) et Cobalt (Co) sont dominants avant et après le niveau de Fermi délimité de -4 à 2 eV et -5 à 2,5 eV pour le Mn et le Co respectivement.

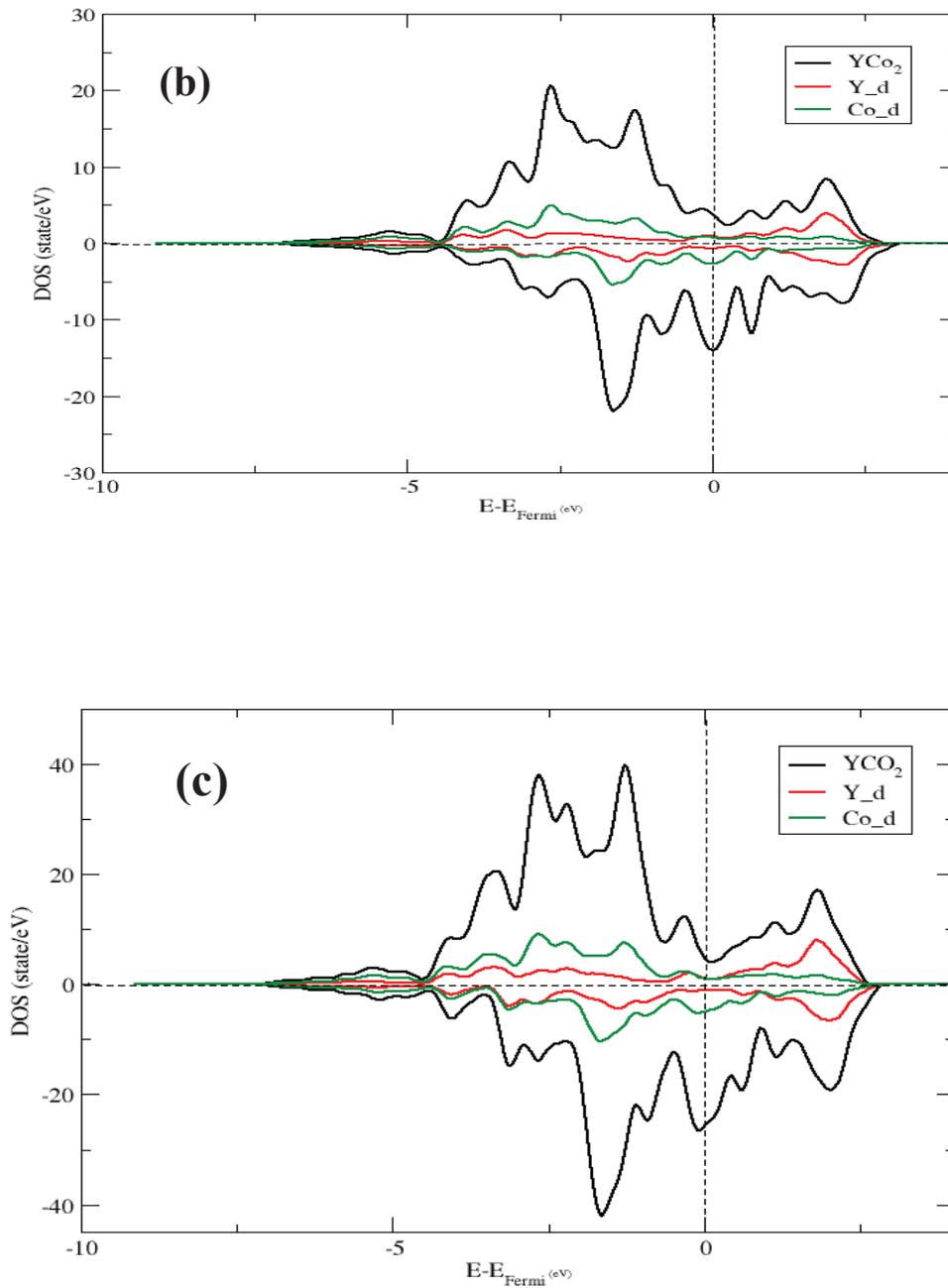
Cependant, une caractéristique importante qui peut être notée est la continuité de la densité d'états de chaque matériau, donc l'absence du gap énergétique ce qui nous informe sur le caractère métallique de ces matériaux.





**Figure [III.1.4]:** Densités d'états totale et partielles de l' $\text{YMn}_2$  cristallisant dans les phases C15 (a), C14 (b) et C36 (c).





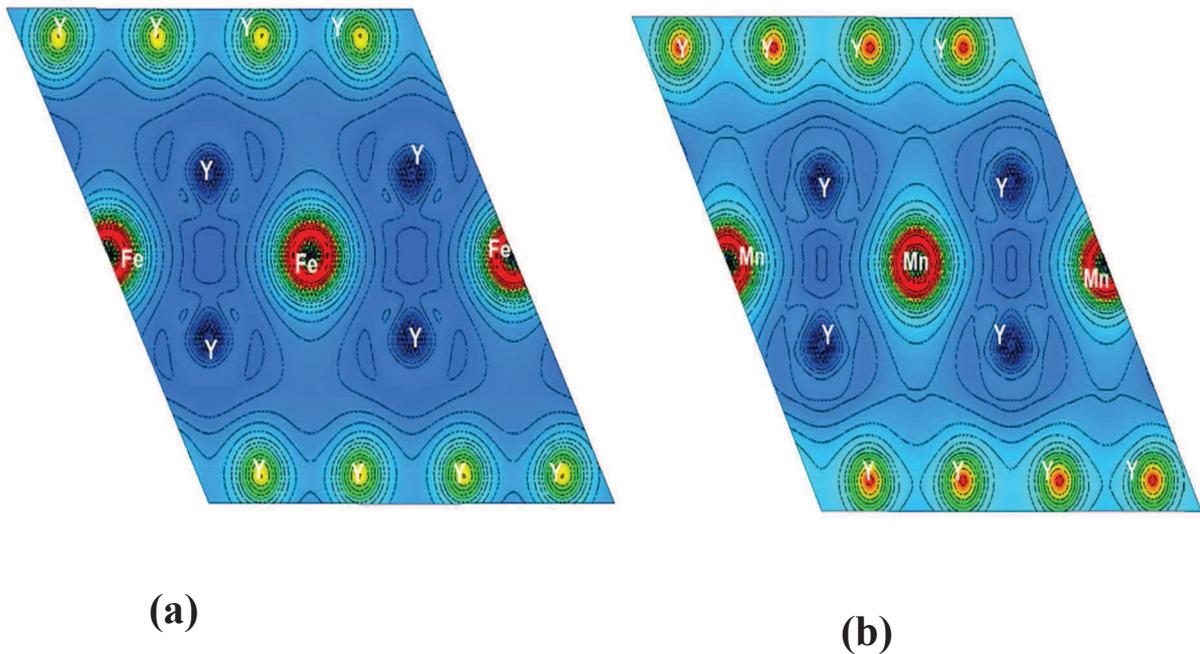
**Figure [III.1.5]:** Densités d'états totale et partielles de l'YCo<sub>2</sub> cristallisant dans les phases C15 (a), C14 (b) et C36 (c).

**III.1.3.2 Densités de charges électroniques**

La densité de charge électronique joue un rôle très important, elle permet de fournir une bonne description sur les différentes propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la distribution de la densité de charge nous pouvons déterminer le type de liaisons qui s'établit entre les constituants d'un matériau.

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présentée généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature des liaisons atomiques.

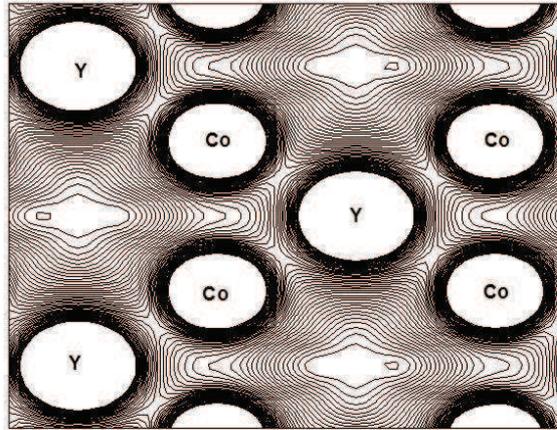
Les figures [III.1.6(a)] et [III.1.6(b)] présentent les densités de charges électroniques calculées pour les deux composés  $Y\text{Mn}_2$  et  $Y\text{Fe}_2$  respectivement dans leurs structures les plus stables selon le plan (100).



**Figure [III.1.6]:** Contours de Densités de charge des composés  $Y\text{Fe}_2$ (a) et  $Y\text{Mn}_2$ (b) cristallisant dans la phase C14 selon le plan (100).

Nous constatons à partir de la figure [III.1.6] que la distribution de charges électroniques autour des atomes du Mn, Fe atteint son maximum, confirmant la liaison métallique entre ces atomes. Un partage de charge entre Y-Y indique un caractère covalent.

Cependant l'accumulation de la charge entre les atomes de type différents Y-Mn et Y-Fe, correspond généralement à un caractère ionique qui est dû principalement à la différence de l'électronégativité entre ces éléments.



**Figure [III .1.7]:** Contours de Densités de charge des composés  $YCo_2$  cristallisant dans la phase C15 suivant le plan (110).

En basant sur les résultats obtenus précédemment en calculant les enthalpies de formation de l' $YCo_2$ , la structure cubique de type  $MgCu_2$  est la structure la plus stable énergétiquement, et afin de pouvoir déterminer la nature des liaisons chimiques existantes, nous nous sommes intéressés à tracer les contours de densités de charges électroniques pour ce composé cristallisant dans la phase C15.

La figure [III.1.7] présente la distribution de charge dans le  $YCo_2$  suivant le plan (110). Un partage de charge entre Co-Co indique un caractère covalent. Cependant, une concentration de charge autour des atomes d'Yttrium constatées confirmant la liaison métallique entre ces derniers et ceci valide ce qui a été trouvé en traçant les DOS.

#### **III.1.4 Les propriétés élastiques**

Afin de s'affirmer de la stabilité des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des phases présentant de bonnes propriétés mécaniques, pour une éventuelle utilisation de fines couches (revêtements) ou de précipités dans les turbines de métaux.

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [18-19]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C11, C12 et C44) et cinq constantes élastiques (C11, C12, C13, C33, C44) pour les deux structures hexagonales (C14 et C36). Le tableau [III.1.3] résume les constantes élastiques des trois composés dans les différentes phases. Il est à noter que ces constantes calculées pour ses composés n'ont pas fait objet de mesures expérimentales préalables, à notre connaissance. Le module d'élasticité peut être calculé par un grand nombre de méthodes ab-initio qui existent dans la littérature [20-23]. Dans notre étude nous avons utilisé une approche basée sur les travaux de Mehl [21-22].

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

$$R' = R(1 + \delta) \quad (III.3)$$

Où 1 représente la matrice unité.

La matrice de contrainte  $\delta$  est définie comme suit :

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

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

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \times \sum_{K=2}^n \sum_{i_1 \dots i_K} \frac{1}{K!} C_{i_1 \dots i_K} \delta_{i_1 \dots i_K} \quad (III.4)$$

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

$$\begin{cases} \delta_K = \delta_{ij} & \text{pour } K = 1, 2, 3 \\ \delta_K = 2\delta_{ij} & \text{pour } K = 4, 5, 6 \end{cases}$$

L'énergie  $E(V, \delta)$  est évaluée en utilisant des calculs du premier principe. Un développement aux limites de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques.

Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour huit déformations différentes ( $x = \pm 0.01 \cdot n$  ;  $n=1,4$ ). Les énergies  $E_i$  sont ensuite ajustées en fonction de la déformation  $x_i$  en utilisant le polynôme :

$$E(x) = a + b(x - x_0)^2 + c(x - x_0)^3 + (x - x_0)^4 \quad (\text{III.5})$$

Cette procédure a été utilisée pour déterminer les trois constants élastiques de la phase cubique C15, les cinq constantes des phases hexagonales (C14, C36). Les contraintes de déformation appliquées sont regroupées dans les tableaux [III.1.4], [III.1.5] et [III.1.6] pour les systèmes cubique et hexagonale.

**Tableau [III.1.4] :** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les  $\delta_{ij}$  non mentionnés sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale,  $C_{11}-C_{12}$ , et en utilisant la formule  $B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12})$ , il est possible d'extraire  $C_{11}$  et  $C_{12}$

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

**Tableau [III.1.5] :** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure hexagonale. Les  $\delta_{ij}$  non mentionnés sont nulles.

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

Le tableau [III.1.6], regroupe les constantes élastiques calculées pour les trois composés  $YMn_2$ ,  $YFe_2$  et  $YCo_2$  cristallisant dans les trois phases de Laves (C14, C15 et C36).

**Tableau [III.1.6]:** Constantes élastiques  $C_{ij}$  en GPa des trois composés étudiés  $YM_2$  ( $M=Mn, Fe$  et  $Co$ ).

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
<b>YMn2</b>					
C15	197.30208	148.10802	-	-	34.81496
C14	211.53298	137.70907	121.26455	214.92185	37.37227
C36	208,46098	141,07228	126,76388	213,31842	34,47956
<b>YFe2</b>					
C15	160,28926	130,49891	-	-	43,72303
C14	224,17204	140,58316	118,50631	236,96232	42,58132
C36	222,22608	135,13476	119,85289	237,86771	43,26322
<b>YCo2</b>					
C15	225,661	122,268	-	-	73,0009
C14	256,788	118,973	91,6960	245,640	70,6420
C36	224,392	101,045	104,1039	255,488	72,1050

A partir du tableau [III.1.6], nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [24] ci-dessous indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

**- Structure Cubique:[25]**

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

**- Structure Hexagonale:[26]**

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

**III.1.4.1 La structure cubique C15**

Le module de compression et de cisaillement décrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes  $C_{ij}$  dans le cadre des approximations de Voigt (v) [27] et de Reuss (r) [28].

Pour le cas de la structure cubique, le module de compression B et le module de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (III.6)$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (III.7)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \quad (III.8)$$

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

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.9)$$

Le module de Young E se présente comme suit:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (III.10)$$

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

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (III.11)$$

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

#### **III.1.4.2 Les structures hexagonales C14 et C36**

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

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

$$G = \left\{ C_{44} \left[ \frac{C_{44}(C_{11}-C_{12})}{2} \right]^{1/2} \right\} \quad (III.14)$$

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2](C_{11}-C_{12})}{C_{11}C_{33}-C_{13}^2} \quad (III.15)$$

$$\nu = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} \quad (\text{III.16})$$

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad (\text{III.17})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau [III.1.7]. Nous avons calculé les propriétés mécaniques dans les 3 structures C14, C15 et C36 pour le YMn<sub>2</sub>, YFe<sub>2</sub> et YCo<sub>2</sub>.

**Tableau [III.1.7.] : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$  et rapport B/G des trois composés YMn<sub>2</sub>, YFe<sub>2</sub> et YCo<sub>2</sub> dans les trois phases de Laves (C14 , C15 et C36).**

	<b>B</b>	<b>G</b>	<b>E</b>	<b>A</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b>B/G</b>
<b>YMn<sub>2</sub></b>						
<b>C15</b>	164,5060	30,29101	85,61799	1,4154130	0,4132575	5,430854
<b>C14</b>	155,3849	37,25665	109,5660	0,9876829	0,4841542	4,170662
<b>C36</b>	157,7156	34,28156	100,6666	0,9772268	0,4938200	4,600596
<b>YFe<sub>2</sub></b>						
<b>C15</b>	140,4290	28,41817	79,86703	2,9353830	0,4052100	4,941523
<b>C14</b>	160,0553	42,38322	124,8076	0,9815205	0,4931129	3,776384
<b>C36</b>	159,1112	43,33366	127,3150	1,0065280	0,4618564	3,671770
<b>YCo<sub>2</sub></b>						
<b>C15</b>	156,7283	63,57616	168,01080	1,4120230	0,3213354	2,465206
<b>C14</b>	151,5496	70,20432	190,29007	0,9754466	0,3807693	2,158693
<b>C36</b>	146,9753	69,34238	163,08540	0,8553290	0,3221676	0,855329

Nous constatons d'après le tableau [III.1.7] Le coefficient de Poisson des trois composés étudiés est compris entre -1 et +0.5 donc les matériaux sont dit covalent à caractère ionique Ceci valide les résultats obtenus précédemment avec l'analyse des propriétés électroniques.

Nous constatons aussi que les trois composés étudiés possèdent un module de Young E et de compressibilité B élevé, donc une bonne rigidité intrinsèque due au caractère polaire des liaisons chimiques ainsi qu'une bonne dureté due à l'empilement compact des atomes dans ces structures. Ceci est confirmé par la valeur du coefficient de Poisson comprise entre -1 et 0.5.

Le rapport B/G nous renseigne sur la ductilité du matériau, si le rapport B/G est supérieur ou égale 1.75, le composé étudié aurait une ductilité appréciable. Le rapport B/G des trois

composés  $YMn_2$ ,  $YFe_2$  et  $YCo_2$  est nettement plus supérieur à la valeur critique de 1.75 ce qui confirme la ductilité de ces derniers. Cependant, le B/G des deux composés  $YMn_2$ ,  $YFe_2$  est voisinage de 4 et 5 respectivement, tandis que celui du composé  $YCo_2$  qui est au voisinage de 2, Nous en concluons que les deux composés  $YMn_2$  et  $YFe_2$  possède une ductilité beaucoup plus élevée par rapport au composé  $YCo_2$ . Ce résultat va être confirmé et validé par la suite en utilisant l'approche Datamining.

Nous pouvons conclure donc, que contrairement aux intermétalliques classiques cristallisant pour la plupart des un réseau  $B_2$  (cubique centré) ouvert qui les rend fragiles et réduit largement leur ductilité (absence de plans de glissement principaux), les intermétalliques polaires de type phases de Laves tout en étant plus dures possèdent une ductilité appréciable, couplée à une rigidité intrinsèque. Tout cela fait de ces matériaux d'excellents candidats pour d'éventuelles utilisations dans le domaine de l'aéronautique (revêtement des turbines à gaz par exemple).

## Partie II

### **III.2 Les propriétés mécaniques des Laves phases $YMn_2$ , $YFe_2$ et $YCo_2$ analysés par l'approche de datamining**

Dans cette partie nous présentons les résultats liés à l'utilisation des approches de Datamining, sur les intermétalliques polaires. L'analyse en Composantes Principales (ACP), une technique numérique, a été appliquée pour étudier les propriétés mécaniques des intermétalliques polaires afin de prédire des matériaux de haute dureté et la rigidité.

Afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux, nous construisons une base de données pour plusieurs intermétalliques polaires, y compris les constantes élastiques, le module de cisaillement (G), le module de Young (E), la pression de Cauchy ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ), le coefficient de poisson et le rapport B/G. Le tableau [III.2.1] contient une partie de l'ensemble de données utilisées.

#### **III.2.2 Base de données**

La base de données a été construite en se basant sur des valeurs obtenues à partir du calcul ab-initio en utilisant le code VASP basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.

**Tableau [III.2.1] : Base de données de différentes Intermétalliques polaires.**

	A	B	G	E	v	A	B/G	C <sub>11</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>12-C<sub>44</sub></sub>
<b>YMn<sub>2</sub></b>											
<b>C15</b>	7,21	164,506	30,291	85,618	0,413	1,415	5,431	197,302	34,815	148,108	113,293
<b>C14</b>	5,07	155,385	37,257	109,566	0,484	0,988	4,171	211,533	37,372	137,709	100,337
<b>C36</b>	5,14	157,716	34,282	100,667	0,494	0,977	4,601	208,461	34,480	141,072	106,593
<b>YFe<sub>2</sub></b>											
<b>C15</b>	7,13	140,429	28,418	79,867	0,405	2,935	4,942	160,289	43,723	130,499	86,776
<b>C14</b>	4,98	160,055	42,383	124,808	0,493	0,982	3,776	224,172	42,581	140,583	98,002
<b>C36</b>	5,00	159,111	43,334	127,315	0,462	1,007	3,672	222,226	43,263	135,135	91,872
<b>YCo<sub>2</sub></b>											
<b>C15</b>	7,11	156,728	63,576	168,011	0,321	1,412	2,465	225,661	73,001	122,268	49,267
<b>C14</b>	5,01	151,550	70,204	190,290	0,381	0,975	2,159	256,788	70,642	118,973	48,331
<b>C36</b>	5,12	146,975	69,342	163,085	0,322	0,855	2,120	224,392	72,105	101,045	28,940

### **III.2.3 Techniques de calculs**

#### **III.2.3.1 L'analyse en composantes principales (ACP)**

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode descriptive permet d'effectuer une représentation simplifiée d'une série de variables inter-corrélées.

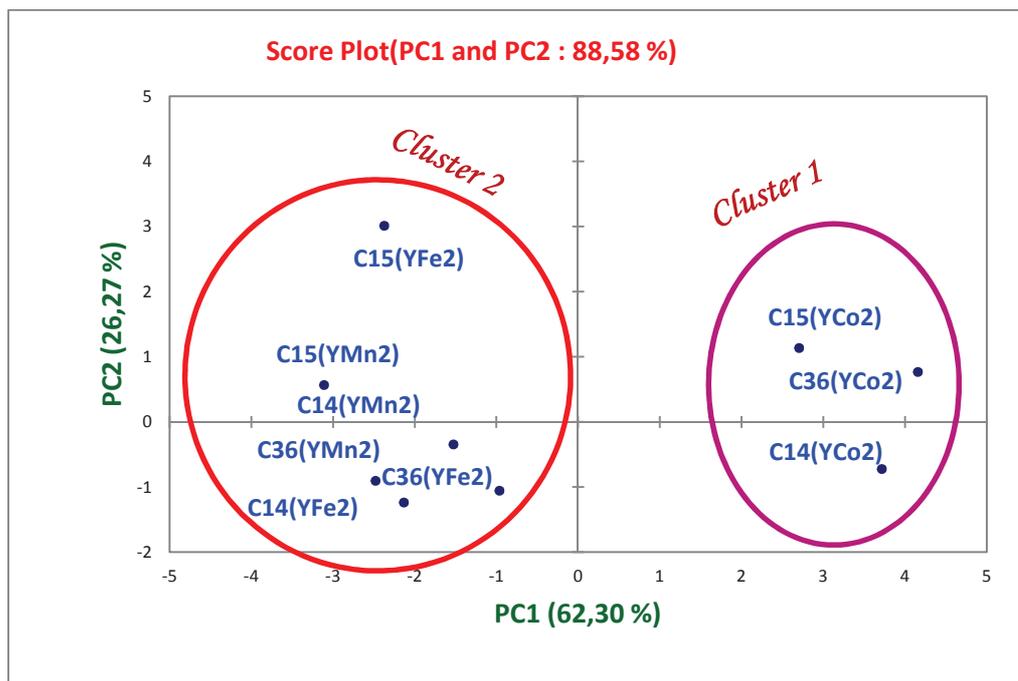
➤ Le premier résultat intéressant à identifier dans l'analyse en composantes principales est la matrice des corrélations : le tableau suivant correspond à la matrice de corrélations des différentes intermétalliques polaires de types phases de laves :

**Tableau [III.2.2] : Matrice des corrélations des intermétalliques polaires.**

Variables	a	B	G	E	v	B/G	C <sub>11</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>12-C<sub>44</sub></sub>
<b>A</b>	<b>1</b>	-0,085	-0,271	-0,338	-0,434	0,368	-0,592	0,001	0,156	0,074
<b>B</b>	-0,085	<b>1</b>	-0,201	-0,101	0,413	0,238	0,316	-0,382	0,627	0,510
<b>G</b>	-0,271	-0,201	<b>1</b>	0,978	-0,698	<b>-0,979</b>	0,780	0,948	-0,843	-0,925
<b>E</b>	-0,338	-0,101	0,978	<b>1</b>	-0,579	-0,973	0,863	0,898	-0,737	-0,847
<b>v</b>	-0,434	0,413	-0,698	-0,579	<b>1</b>	0,607	-0,168	-0,856	0,782	0,845
<b>A</b>	0,727	-0,568	-0,441	-0,493	-0,166	0,446	-0,810	-0,146	0,103	0,130
<b>B/G</b>	0,368	0,238	-0,979	-0,973	0,607	<b>1</b>	-0,775	-0,918	0,839	0,907
<b>C<sub>11</sub></b>	-0,592	0,316	0,780	0,863	-0,168	-0,775	<b>1</b>	0,564	-0,374	-0,489
<b>C<sub>44</sub></b>	0,001	-0,382	0,948	0,898	-0,856	-0,918	0,564	<b>1</b>	-0,889	-0,976
<b>C<sub>12</sub></b>	0,156	0,627	-0,843	-0,737	0,782	0,839	-0,374	-0,889	<b>1</b>	0,968
<b>C<sub>12-C<sub>44</sub></sub></b>	0,074	0,510	-0,925	-0,847	0,845	<b>0,907</b>	-0,489	-0,976	0,968	<b>1</b>

➤ Sur la base du tableau précédent on remarque que le B/G et C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>, sont fortement corrélés (0.907), et la corrélation inverse entre B/G et G (-0.979). L'analyse en composantes principales nous déduit les axes principaux, dans notre cas la première composante principale (PC<sub>1</sub>) est le vecteur propre qui correspond à la plus grande valeur propre, et PC<sub>2</sub> est le vecteur propre correspondant à la deuxième plus grande valeur propre.

➤ La première analyse effectuée était d'examiner les tendances générales dans les différentes intermétalliques polaires. Le résultat des "Score plot" de cette analyse est montré sur la figure [III.2.1].



**Figure [III.2.1] :** Graphe des observations «Score plot » pour les intermétalliques polaires.

➤ Pour cette analyse, le signe de chaque composante principale n'a pas de sens relationnel. PC<sub>1</sub> capture 62.30% de la variance dans l'ensemble de données, et PC<sub>2</sub> capture 26.27 % de la variance comme on le montre la figure [III.2.1]. Aucune autre composante principale PC<sub>s</sub> n'est incluse dans ces discussions parce qu'elles ne fournissent pas des informations significatives.

➤ Pour confirmer le fait qu'une variable est fortement liée à une composante principale, il suffit de consulter la table suivante des cosinus carrés :

**Tableau [III.2.3] : Cosinus carrés des variables (intermétalliques polaires)**

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
<b>A</b>	0,067	<b>0,554</b>	0,375	0,001	0,000	0,003	0,000	0,000
<b>B</b>	0,094	<b>0,517</b>	0,377	0,005	0,005	0,003	0,000	0,000
<b>G</b>	<b>0,986</b>	0,007	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>E</b>	<b>0,916</b>	0,042	0,009	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>v</b>	<b>0,527</b>	0,322	0,115	0,030	0,004	0,001	0,000	0,000
<b>A</b>	0,138	<b>0,779</b>	0,003	0,076	0,000	0,004	0,000	0,000
<b>B/G</b>	<b>0,961</b>	0,015	0,002	0,006	0,015	0,000	0,001	0,000
<b>C<sub>11</sub></b>	<b>0,512</b>	0,434	0,017	0,027	0,011	0,000	0,000	0,000
<b>C<sub>44</sub></b>	<b>0,925</b>	0,051	0,016	0,005	0,001	0,000	0,001	0,000
<b>C<sub>12</sub></b>	<b>0,806</b>	0,096	0,056	0,041	0,000	0,001	0,000	0,000
<b>C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub></b>	<b>0,920</b>	0,074	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000

➤ Plus le cosinus est élevé (en valeur absolue), plus la variable est liée à l'axe. Plus le cosinus est proche de zéro, moins la variable est liée à l'axe. Dans notre cas, l'axe PC<sub>1</sub> est clairement lié à G, E, B/G, C<sub>44</sub> et C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>, avec des cosinus 0.986, 0.916, 0.961, 0.925 et 0.92 respectivement, et l'axe PC<sub>2</sub> est lié à la variable B et A et avec des cosinus 0.554 et 0.779 respectivement.

➤ En analysant la figure des scores, deux importants groupes ou clusters émergent ceux avec un PC<sub>1</sub> positif [YCo<sub>2</sub> (C15), YCo<sub>2</sub>(C14), YCo<sub>2</sub>(C36)] que nous notons cluster1, et ceux avec un PC<sub>1</sub> négatif [YMn<sub>2</sub> (C14), YMn<sub>2</sub> (C36), YMn<sub>2</sub> (C15), YFe<sub>2</sub> (C14), YFe<sub>2</sub> (C36), YFe<sub>2</sub>(C15)] que nous notons cluster 2 comme il est indiqué sur la figure [III.2.1].

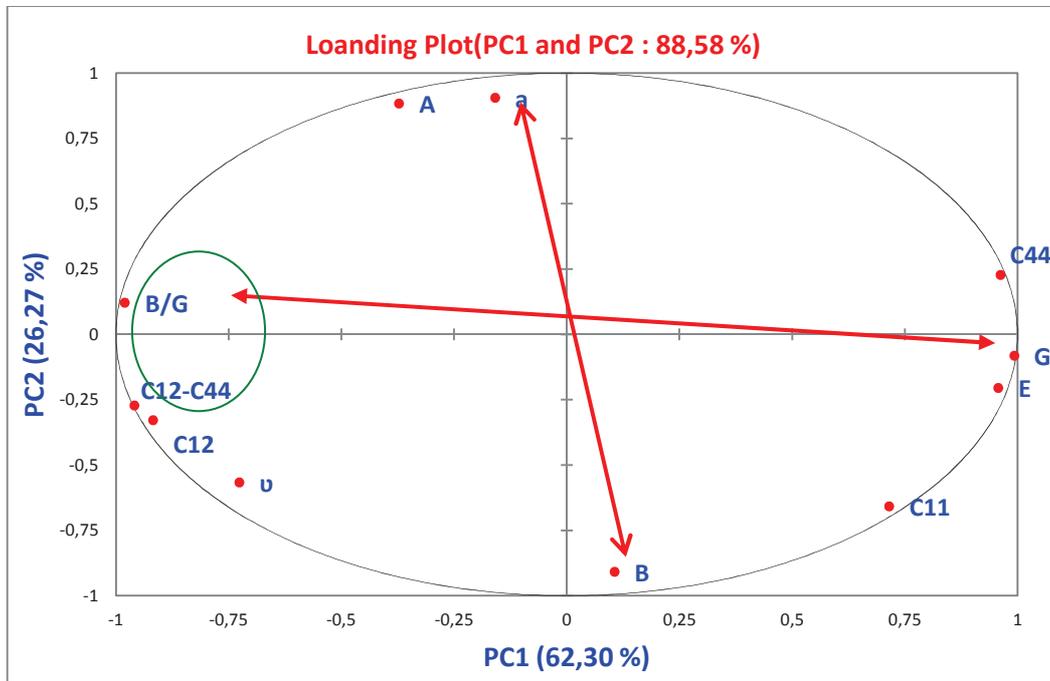
➤ Dans un premier aperçu il s'avère que le premier cluster correspond à des intermétalliques polaires avec un grand module de cisaillement (G), un grand module de Young E et compressibilité B et un petit rapport B/G tandis que le cluster 2 inclue ceux avec un petit G, B, et un rapport B/G élevé.

➤ Les matériaux du premier cluster qui correspondent au composé YCo<sub>2</sub> cristallisant dans les trois structures C15, C14 et C36 sont fortement corrélés avec le module de Young (E) et de cisaillement (G) ce qui signifie la rigidité de ces matériaux qui est en bon accord avec les observations ab-initio.

➤ En revanche, les deux composés YMn<sub>2</sub> et YFe<sub>2</sub> de cluster 2 qui cristallisent dans les trois structures C15, C14 et C36 sont fortement corrélés avec le rapport B/G et la pression de Cauchy (C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>) indiquant la ductilité de ces matériaux.

➤ Le graphe des variables « loading plot » correspond aux observations « score plot » mais représente la variance entre les descripteurs (variables).

➤ La figure [III.2.2] montre les graphes des variables « loadings » correspondant aux échantillons représentés sur la figure [III.2.1]. Les axes des deux graphes de loadings et scores sont identiques ainsi l'information dans les deux graphiques peut être comparée directement.



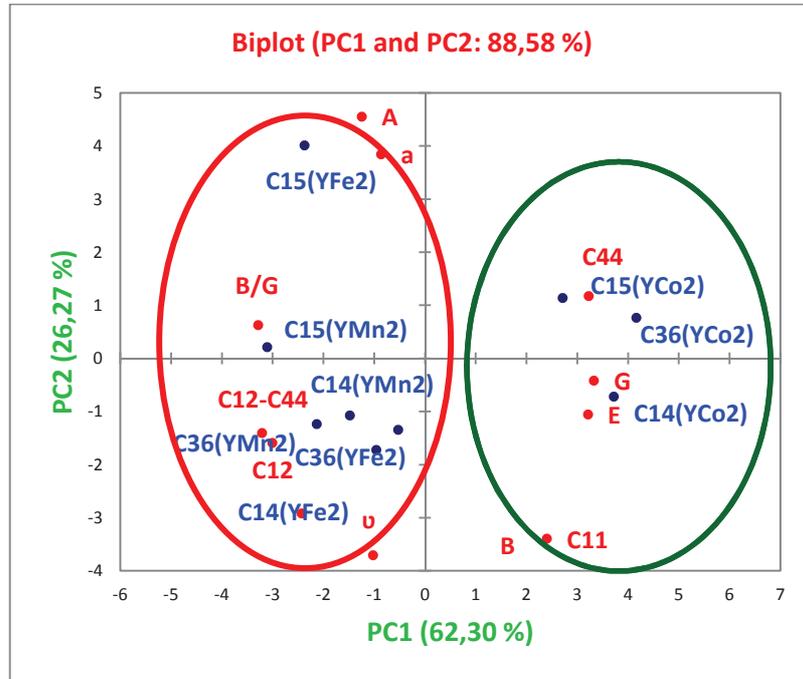
**Figure [III.2.2] :** Graphe des variables « Loading plot » pour les intermétalliques polaires, chaque point correspond à une propriété

➤ Comme on le constate sur la figure [III.2.2], on peut déduire que les positions des propriétés B, G et B / G sont corrélées avec le cluster 1 et le cluster 2 respectivement. Les propriétés avec les valeurs similaires de PCs sont fortement corrélées, tandis que les propriétés avec des valeurs inverses de PC sont inversement corrélées. Par conséquent, les propriétés dans le cluster 1 sont inversement corrélées aux propriétés dans le cluster 2, alors que les propriétés dans le clusters2 sont fortement corrélées avec d'autres propriétés dans le même cluster.

➤ Plusieurs corrélations entre les propriétés ne sont pas aussi évidentes. Cependant une corrélation qui est bien apparente est celle entre G et B/G. G et B/G sont inversement corrélés cela indique que si la dureté augmente la ductilité diminue qui est bien en accord avec les observations expérimentales et nos calculs ab-initio. Tandis que G, C44 et B ont tous un PC1 positif, donc ils sont fortement corrélés et indiquent la dureté des matériaux de cluster 1. B et a sont inversement corrélés ceci indique que les matériaux avec un petit a sont incompressibles. Le rapport B/G et la pression de Cauchy (C<sub>12</sub> - C<sub>44</sub>) sont fortement corrélée,

ce qui valide le fait que les matériaux avec un grand B/G et ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ) positive sont très ductile faisant référence aux matériaux du cluster ayant une structure orthorhombique.

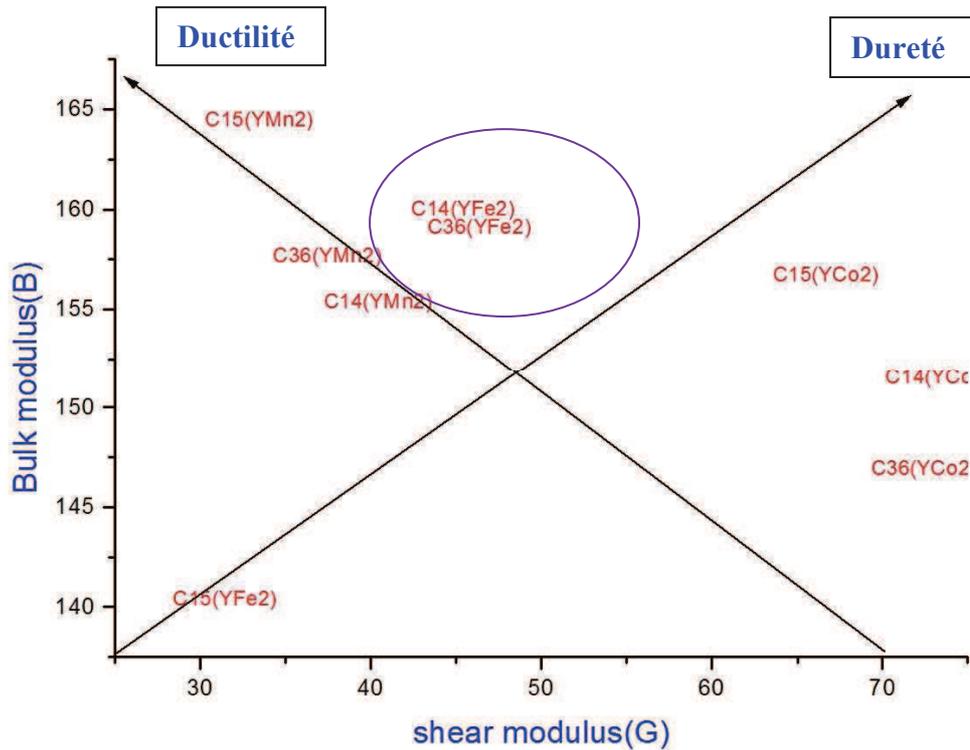
➤ Afin de confirmer les résultats précédents, La relation entre tous les intermétalliques polaires et les paramètres correspondants est clairement indiqué dans le paragraphe suivant de « Biplot » superposant les échantillons et les propriétés.



**Figure [III.2.3] :** Graphe de « Biplot » superposant les échantillons et les propriétés.

➤ Pour cette analyse, le signe de chaque composante principale n'a relativement pas de sens. En regardant cette figure, il apparaît que les matériaux du premier cluster sont en bonne corrélation avec les indicateurs de la rigidité et dureté (E, B et G), ceux du deuxième cluster sont fortement corrélés avec les indicateurs de la ductilité (B/G,  $C_{12}$ - $C_{44}$ ).

➤ Cependant à partir de ces données nous avons tracé le graphe suivant de la variation du B en fonction du G pour toutes les structures de phases de Laves calculées.



**Figure [III.2.4] :** Variation de B en fonction de G pour les Phases de Laves calculées.

A partir de ce graphe nous constatons que les deux structures C36(YFe<sub>2</sub>) et C14(YFe<sub>2</sub>) possèdent des grandes valeurs de B [159.11, 160.05] et des grandes valeurs de G [43.33, 42.38] et notamment des grandes valeurs de B/G [3.67, 3.77].

Ainsi ces matériaux sont durs et ductile à la fois. Dans ce cas nous pouvons penser qu'ils servent de très bons revêtements dans les turbines à gaz.

**References:**

- [1]- G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [2]- G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [3]- P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [4]- W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [5]- D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [6]- J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.A. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [7]- Y. Kitano, M. Takata, Y. Komura, *J. Microsc.* 142 (1986) 181.
- [8]- J. Hafner, in: F.R. de Boer, D.G. Pettifor (Eds.), *The Structures of Binary Compounds*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 147.
- [9]- Allen C. Larson, Don T. Cromer, *Acta Cryst.* 14 (1961) 73.
- [10]- F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [11]- V. Paul-Boncour, L. Guénée, M. Latroche, A. Percheron-Guénée, B. Ouladdiaf, F. Bourée-Vigneron, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 120.
- [12]- S.F. Matar, V. Paul-Boncour, *C.R. Acad. Sci. Paris Série IIc Chim./Chem.* 3 (2000) 27.
- [13]- Wang CY, Paul-Boncour V, Kang CC, Liu RS, Filipek SM, Dorogova M, et al. The novel YMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> deuteride synthesized under high pressure of gaseous deuterium. *Solid State Commun* 2004;130:815e20.
- [14]- Larson AC, Von Dreele RB. General structure analysis system (GSAS). Report LAUR 86. Los Alamos National Laboratory; 2004.
- [15]- Ho JC, Unruh WP. Specific heat of RbCaF<sub>3</sub> below 300 K. *Phys Rev B* 1976;13:447e50.
- [16]- N. Baranov, E. Gratz, H. Nowotny, W. Steiner, *J. Magn. Magn. Mater.* 37 (1983) 206
- [17]- C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 146.
- [18]- J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [19]- M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [20]- Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174103.
- [21]- M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [22]- M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990)10311.
- [23]- M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45 (1989) 20.

### *Ch III. Résultats et discussions*

- [24]- M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford (1956).
- [25]- W.Y. Yu, N. Wang, X.B. Xiao, B.Y. Tang, L.M. Peng, W.J. Ding Solid State Sci., 11 (2009), p. 1400
- [26]- J.F. Nye Clarendon Press, Oxford (1964) **Physical Properties of Crystals**
- [27]- W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [28]- Reuss.

# *CONCLUSION GENERALE*

## Conclusion Générale

Pour Conclure, nous présentons les principales motivations de notre travail. Actuellement, avec les progrès rapides dans la technologie et à tous les niveaux, la conception et la prédiction de nouveaux matériaux assistés par ordinateur sont devenus de plus en plus nécessaires.

Dans la première partie, nous avons étudié par le biais de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité les composés intermétalliques polaires de type phases de Laves, en tenant compte de trois aspects majeurs : la stabilité de ces matériaux à l'état fondamentale, les structures électroniques de ces phases, et leurs propriétés mécaniques.

Nous avons étudié en premier lieu la stabilité structurale de ces composés  $YM_2$  ( $M=Mn, Fe$  et  $Co$ ) dans trois phases de laves (la structure cubique C15 de type  $MgCu_2$ , la structure hexagonale C14 de type  $MgZn_2$  et la structure hexagonale de type  $MgNi_2$ ). L'étude a montré que les deux composés  $Y Mn_2$  et  $Y Fe_2$  sont plus stable dans la structure C14. Par contre le composé  $Y Co_2$  se stabilise dans la phase C15.

L'examen de l'évolution des structures électroniques, nous a permis de constater la métallicité de ces composés. L'origine de la dureté peut être principalement attribuée à la liaison entre atomes du même type des métaux de transitions ( $Mn-Mn, Fe-Fe$  et  $Co-Co$ ). La différence d'électronégativité qui existe entre les atomes de types différents  $Y$  et ( $Mn, Fe, Co$ ) est responsable de la polarité de la liaison donnant lieu à la rigidité intrinsèque.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés mécaniques des intermétalliques polaires pour prédire des matériaux de grande dureté et rigidité. Pour cela, nous avons construit une base de données qui tient compte tous ces derniers. Ensuite Nous avons envisagé l'alternative de réduire ce nombre de données et les analysées en utilisant des modèles informatiques et des techniques du Datamining, l'analyse en composante principale (ACP), a été appliquée afin d'identifier les tendances et propriétés de ces matériaux.

Le principal objectif était de prédire les meilleurs intermétalliques polaires durs et rigides avec une ductilité appréciable. Nous avons démontré clairement qu'à partir d'une simple observation visuelle des graphes PCA, des positions des différents intermétalliques, on peut conclure que le composé  $Y Fe_2$  cristallisant dans les deux structure Hexagonal C14, C36 possède une bonne dureté et rigidité avec ductilité appréciable en comparant avec les autres composés étudiés. Cependant, nos résultats confirment que les phases de Laves présentent des propriétés mécaniques très intéressantes.

## **Résumé :**

Ces dernières années, les intermétalliques de type phases de Laves jouent un rôle prépondérant dans le domaine de la métallurgie, l'aéronautique, l'automobile, ainsi que dans le stockage de l'énergie.

Dans ce travail on a utilisé une étude par simulation *ab-initio* et en se basant sur la DFT, pour examiner la stabilité structurale, les structures électroniques qui nous permettrons de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes et de pouvoir apprécier les propriétés mécaniques de ces composés  $YM_2$  (M : Mn, Fe, Co). Ensuite, nous avons utilisé la méthode statistique multi variée l'ACP pour étudier les propriétés structurales et élastiques de quelques matériaux se présentant dans des phases de laves, afin de déterminer quelles corrélations existent entre ces matériaux.

**Mots clés :** phases de Laves, la DFT, les propriétés mécaniques, l'ACP.

## **Abstract:**

In recent years, the intermetallic compounds of the Laves phase group play a predominant role in the field of metallurgy, aeronautics, automotive, as well as in the storage of energy.

In this work, we used an *ab-initio* simulation study, based on DFT, to examine the structural stability, the electronic structures that will allow us to determine the nature of the chemical bonds present and to be able to appreciate the mechanical properties of these compounds  $YM_2$  (M: Mn, Fe, Co). Then, we used the multi-varied statistical method PCA to study the structural and elastic properties of some materials occurring in lava phases, in order to determine what correlations exist between these materials.

**Key words:** Laves phase, DFT, mechanical properties, PCA.

## **ملخص:**

في السنوات الأخيرة، لعبت السبائك من نوع Laves دورا أساسيا في مجال علم المعادن، والطيران، والسيارات، وكذلك في تخزين الطاقة.

في هذا العمل تم استخدام المحاكاة من أساسه واستنادا إلى DFT لدراسة الاستقرار الهيكلي، والهيكل الإلكتروني التي تسمح لنا لتحديد طبيعة الروابط الكيميائية الحاضر ولتقييم الخصائص الميكانيكية لمركبات  $YM_2$  (M: Mn, Fe, Co) ثم استخدمنا طريقة إحصائية متنوعة PCA متعددة لدراسة الخصائص الهيكلية ومرونة من بعض المواد التي تحدث في سبائك Laves، وذلك لتحديد العلاقة التي توجد بين هذه المواد.

**كلمات مفتاحية:** السبائك من نوع Laves, الخصائص الميكانيكية, DFT, PCA.