



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

Slimani Aicha

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques,
magnétiques et mécaniques des composés
RNi(R=Gd, Ho, et Er)**

Soutenue publiquement le 26/06/2023 devant le jury composé de :

Mme Bachir Nadia	MCA	Université de Tlemcen	Présidente
Mr Zenasni Houcine	MCB	Centre de Maghnia	Examineur
Mme Saidi Fatiha	MCA	ESGEE - Oran	Encadrante
Mme DERGAL Malika	Docteur	Université de Tlemcen	Co-encadrante

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Remerciements

Tout d'abord, louange à ALLAH qui nous a guidés sur le droit Chemin tout au long du travail et qui nous a donné la volonté et le Courage pour accomplir ce modeste travail.

J'exprime d'abord mes profonds remerciements, ma vive reconnaissance et ma sincère gratitude à Dr Saidi Fatiha, maitre de conférences classe A à l'ESG2E d'Oran, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide, ses encouragements, ses précieux conseils, sa patience, tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Et tout au temps mes sincère remerciement et ma très grande reconnaissance Dr Dergal Malika qui m'a accompagné durant tout le travail et qui m'a apporté une très grande aide pendant la partie pratique.

Que nous vifs remerciements aillent à Mme Nadia Bachir Maitre de conférence classe A, Qui nous a fait l'honneur de présider le jury. Nous lui adressons également nos hommages les plus respectueux.

À Dr Zenasni Houcine Maitre de conférence classe B au centre universitaire de Maghnia, Qui nous a fait l'immense honneur d'accepter d'examiner ce mémoire.

Dédicace

Grace à dieu tout puissant, nous dédions ce modeste travail à toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire plus particulièrement : A mes très chers parents.

A mon très cher papa : je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, tes conseils, tes sacrifices illimités.

A ma chère maman : je te remercie pour ton encouragement, tes conseils, tes sacrifices je suis là aujourd'hui grâce à toi.

A tous les amis qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours universitaire.

Et enfin je tiens aussi à Didier ce simple travail à l'âme de mon cher oncle Nour Eddine qui nous a quittés cette année.

Sommair

Introduction générale	1
Chapitre I: étude bibliographique	
I.1.Introduction.....	3
I.2 Les intermétalliques.....	3
I.2.1 Historique des intermétalliques.....	3
I.2.2 Structures cristallines.....	3
I.2.3 Les structures cristallographiques des phases de laves de type AB ₂	6
I.2.4 Propriétés des composés intermétalliques.....	8
I.2.4.1 Propriétés magnétiques.....	8
I.2.4.2 Propriétés mécaniques.....	9
I.2.4.3 Propriétés électroniques.....	9
I.2.5 Applications des composés intermétalliques.....	10
I.3 Les terres rares.....	11
I.3.1 Généralités sur les terres rares.....	11
I.3.2 Les applications des terres rares.....	12
I.4 Les intermétalliques à base des terres rares.....	14
I.4.1 Les propriétés des composés intermétalliques à base des terres rares.....	14
I.4.1.1 Les propriétés structurales.....	14
I.4.1.2 Les propriétés mécaniques.....	16
I.4.1.3 Les propriétés magnétiques.....	17
I.4.2 Les applications des intermétalliques à base des terres rares.....	18
Chapitre II: étude théorique	
II-1 Introduction.....	23
II.2 Equation de Schrödinger.....	23
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	24
II.3.1 La densité électronique.....	25
II.3.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	25
II.3.3 Les équations de Kohn et Sham.....	26
II.3.4 Formulation de l'échange-corrélation VXC (r).....	26

II.4 Fonctionnelles de la densité électronique.....	27
II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	27
II.4.2 Approximation de gradient généralisée (GGA).....	27
II.4.3 Approximations Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).....	28
II.5 Pseudo-potentiels et ondes planes.....	28
II.6 Théorème de Bloch et ondes planes.....	31
II.7 Intégration de la zone de Brillouin et points k.....	31
II.8 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).....	32
Chapitre III: résultats ET discussions	
III.1 Détails de calcul.....	35
III.2 Structure cristalline.....	35
III.3 Test de convergence.....	36
III.4 Étude Propriétés structurales.....	37
III.5 Étude des Propriétés électroniques.....	40
III.5.1 Étude de la Densité d'état (DOS).....	40
III.5.2 Étude de la densité de charge électronique.....	43
III.5.3 Etudes des propriétés magnétiques.....	43
III.6 Étude des propriétés élastiques.....	45
III.6.1 Étude des propriétés mécaniques.....	47
Conclusion générale.....	53

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: La structure de type CsCl.....	07
Figure I.2 : La structure de type CrB.....	07
Figure I.3 : La structure type $CaCu_5$	08
Figure I.4 : La structure de type $MgZn_2$	09
Figure I.5 : La structure de type $MiNiSi$	09
Figure I.6 : Structure de type $MgCu_2$	10
Figure. I.7 : Structure de type $MgZn_2$	11
Figure I.8 : Boucles d'hystérésis pour les aimants durs (rose clair).....	12
Figure I.9 : Les différentes étapes du stockage par production d'hydrogène.....	13
Figure I.10 : Exemple d'utilisation d'arcs $NiTi$	14
Figure I.11 : Les terres rares dans le tableau périodique.....	14
Figure I.12 : Quelques images qui montrent l'utilisation des terres rares.....	16
Figure I.13 : Pipelines aux terres rares.....	16
Figure I.14 : Structure cristallographique des composés de type AB_5	17
Figure I.15: structure cristalline de $DyNi$	18
Figure I.16 : Structure cristallographique B2 (CsCl).....	18
Figure. I.17 : Courbes d'aimantation mesurées sur un monocristal de $GdNi$	20
Chapitre II : Etude théorique	
Figure. II.1 : Le potentiel, et la fonction d'onde dans : le cas réel (ligne continue) et le cas du Pseudo potentiel	34
Figure II.2 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.....	34

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III-1 : Structures cristallines des composés: a) HoNi, b) GdNi et c) ErNi.....	41
Figure III-2: Energie totale en fonction du nombre du K-points pour les composés a) ErNi, b) GdNi c) HoNi.....	42
Figure III-3 : Variation de l'énergie totale calculée en fonction des paramètres de maille pour le composé ErNi.....	45
Figure III-4 : Variation de l'énergie totale calculée en fonction des paramètres de maille pour le composé GdNi.....	46
Figure III-5 : Variation de l'énergie totale calculée en fonction des paramètres de maille pour le composé HoNi.....	47
Figure III-6: Densités d'état électroniques TDOS et PDOS des composés ErNi, GdNi et HoNi.....	49
Figure III-7 : Contours de densités de charge des composés HoNi, GdNi, ErNi respectivement selon le plan (110).....	51

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Données cristallographiques des structures CsCl, CrB, jCaCu5, MgZn2, TiNiSi, MgCu2, MgNi2 respectivement.....	11
--	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Configuration électronique des atomes Gd, Er, Ho, Ni respectivement.....	40
---	----

Tableau III.2 : Données des paramètres de maille et l'enthalpie de formation des composées ErNi, GdNi, HoNi respectivement.....	48
--	----

Tableau III.3 : Donnés de moment magnétique pour chaque composé.....	53
---	----

Tableau III.4 : Donnés de moment magnétique pour chaque composé.....	55
---	----

Tableau III.5 : Donnés de et module pour compressibilité (B), le module et de cisaillement pour (G), le module de Young (E), le facteur et d'anisotropie (A), le donc coefficient de Poisson et (σ) et le rapport B/ G, calculés à partir et des constantes Cij des donc composés ErNi, GdNi, HoNi respectivement.....	58
--	----

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans le monde scientifique moderne, l'étude de la matière condensée est un domaine en constante évolution. La combinaison des méthodes chimiques et physiques est appelée science des matériaux, c'est une nouvelle tâche pour la physique du solide. Afin de répondre à des besoins variés, de nouveaux matériaux doivent être développés. Ainsi, il convient d'étudier non seulement la détermination de la structure, mais aussi les propriétés magnétiques, électroniques et mécanique des nouveaux matériaux. Cela s'accompagne de calculs théoriques et de prédictions pour ces composés pour comprendre ces propriétés, et pour cela il y'a plusieurs types de calculs comme les méthodes ab initio qui ont été utilisé par les scientifiques grâce à leurs fiabilité et excellente détermination des propriétés des matériaux et faire la prédiction et faciliter le travail en évitant les expériences coûteuses ou irréalisables. Ce développement dans les différents domaines scientifiques quelle que soit l'informatique, la puissance des ordinateurs, les méthodes de simulation a donné la main et a encouragé l'étude des composés intermétalliques.

Il existe plusieurs applications des composés intermétalliques spécialement structurales, mais il y avait l'obstacle de fragilité de ces matériaux qui limite le développement de leurs études, afin de résoudre ce problèmes les chercheurs ont proposé à faire les études sur des nouvelles composées intermétalliques à base des terres rares ce qui a solutionné le problème de la fragilité a une température ambiante, et pouvoir avoir aussi d'autres propriétés satisfaites dans le domaine d'industrie.

Dans ce travail, nous allons étudier le comportement et les différentes propriétés des composés intermétalliques à base de terre rare de type RNi tel que ($R = \text{Gd}$ et Ho et Er) où le GdNi se cristallise dans la structure orthorhombique type CrB groupe d'espace Cmc₂m, les composé HoNi et ErNi se cristallisent dans la structure orthorhombique aussi type TiNiSi groupe d'espace Pnma. La plus importante propriété de ces composés intermétalliques c'est l'effet magnétique. Les terres rares ont des propriétés magnétiques intéressantes données par électrons de la couche interne 4f[1].

Dans la partie théorique de ce travail nous avons utilisé une méthode de simulation quantique ab initio, la méthode du pseudo potentiel installée dans le code VASP[2] est parmi les méthodes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité «DFT »[3], pour qu'on puisse avoir de bonnes résultats et une bonne précision dans le calcul de la structure électronique

Introduction générale

Ce mémoire est divisé en 3 chapitres :

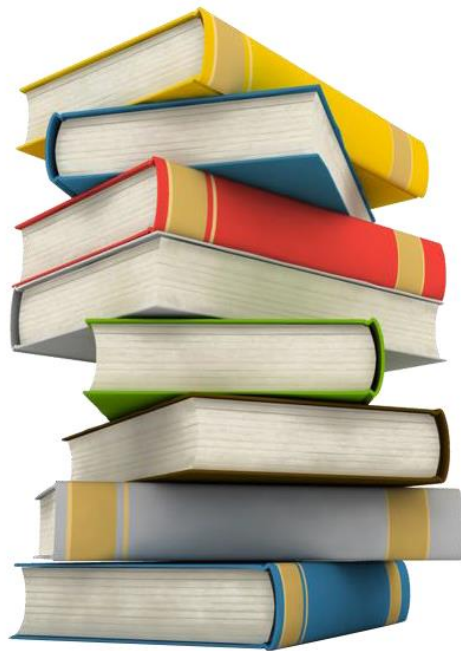
- ✓ Le premier chapitre qui s'agit d'une recherche bibliographique détaillé sur les différentes structures cristallines de ces composés, leurs domaines d'applications dans la vie réelle
- ✓ Le deuxième chapitre présente la partie théorique de notre travail ; les méthodes ab initio ont permis l'étude des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'utilisation des différentes approximations introduites, tel que l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'Approximations Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[4].
- ✓ Le troisième chapitre mis en valeurs l'essentiel du travail. Nous illustrons, les principaux résultats obtenus comme les propriétés structurales, les propriétés électronique (densité d'états électroniques), les propriétés magnétique, les propriétés mécanique et comparer à d'autres travaux théoriques et expérimentaux et discuter et commenter et conclure.
- ✓ Enfin nous allons terminer avec une conclusion qui résume l'essentiel de ce travail.

Référence

- [1] Ancuța-Ioana LASLO. Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes.2013. Thèse de doctorat.
- [2] Yousra BENKADDOUR. Propriétés physiques des composés ternaire R₂Ni₂Pb. Thèse de doctorat.
- [3] B. N. BRAHMI. Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc. Thèse de doctorat (2013).
- [4] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem, Phys.105, (1996) 9982.

Chapitre 01

Etude bibliographique



Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction

Après environ 30 ans de sommeil, les composés intermétalliques binaires, ternaires et multi composants binaires, ternaires et intermétalliques des métaux des terres rares avec les éléments du groupe 14 selon la stœchiométrie sont devenus une mine d'or pour la science des matériaux, la physique de la matière condensée et la chimie de l'état solide.

En plus d'offrir de nombreuses possibilités de clarifier les relations structure-propriété insaisissables, ces composés pourraient bientôt être développés en matériaux pratiques en exploitant leur sensibilité unique à l'égard de l'environnement.

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude des composés intermétalliques à base des terres rares, à cause de leurs grands intérêts dans le domaine de la physique des matériaux et de l'industrie et en particulierité dans la magnétocalorique. Leurs valeurs sont exprimées dans leurs propriétés spécifiques. Ces composés sont susceptibles d'être améliorés, et avec des simples modifications (température, pression, ductilité,) on peut arriver à des résultats assez excellents, ce qui les rend utiles dans plusieurs domaines.

I.2 Les intermétallique

I.2.1 Historique des intermétalliques

La première appréciation d'un composé intermétallique a été réalisée par Karl Karsten en 1839, au préalable l'identification d'un composé intermétallique est effectuée en faisant des analyses thermiques et des analyses des résidus après attaque chimique. On élaborait également ses propriétés physiques comme la masse volumique, la résistivité, la conductivité thermique, la dureté et le pouvoir thermoélectrique. Le chimiste allemand Eduard Zintl a guidé une des nouvelles démarches de systématisation d'intermétalliques qui préconise la être, ioniques, covalentes, métalliques ou une combinaison de ces dernières [1].

I.2.2Structures cristallines

L'apparition des composés intermétallique se fait à partir de la combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi métalliques, la nature non directionnelle des liaisons métalliques est écarté partiellement donnant lieu à des structures chimiquement cohérent qui procurent à ces composés des propriétés particulières, il existe aussi plusieurs types de composés qui sont AB, AB_3 , AB_2 , AB_5 [2].

❖ Les composés de type AB

Ces intermétalliques sont utilisés dans le domaine du stockage de l'hydrogène car ils forment habituellement des hydrures stables à température ambiante, les composés de formule AB se cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique dont le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ ou $Cmcm$ successivement [3].

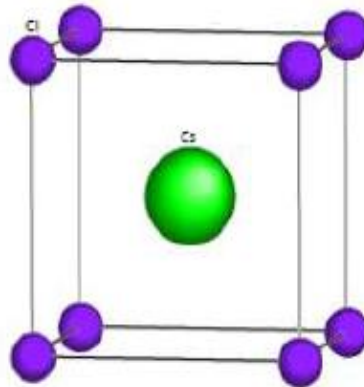


Figure I.1: La structure de type CsCl.

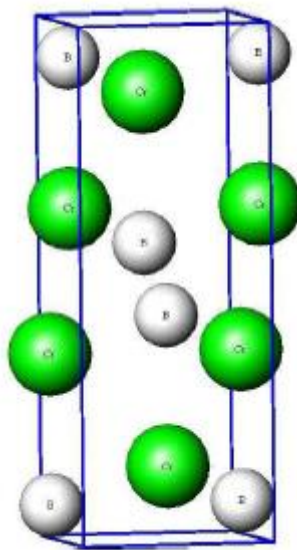


Figure I.2 : La structure de type CrB.

❖ Les composés de types AB_5

Les composés de type AB_5 ou bien dit phases de Haucke se cristallisent dans 34 types structuraux différents, mais la plupart adoptent principalement pour la structure hexagonale de

type $CaCu_5$ dont le groupe d'espace est $P6/mmm$. Le composé $LaNi_5$ est un modèle de type des intermétalliques de type $CaCu_5$ [4].

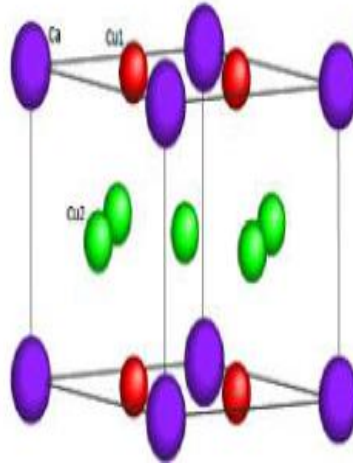


Figure I.3 : La structure type $CaCu_5$.

❖ Les composés de type AB_3

Les composés AB_3 ont montré jusqu'à présent d'avoir des propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène importantes en raison du fait qu'ils contiennent une partie des unités AB_2 , ces composés se cristallisent dans une structure rhomboédrique de type $PuNi_3$, structure qui contient un empilement de structures de type $CaCu_5$ et $MgZn_2$ dont les groupes d'espaces sont $P6/mmm$ et $P63/mmc$ successivement[5]

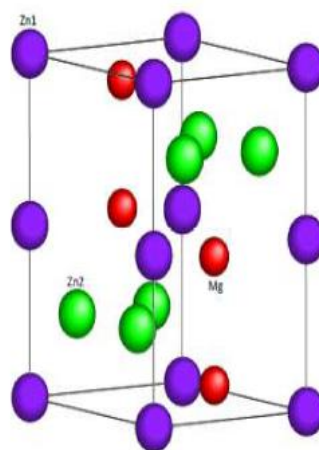


Figure I.4 : La structure de type $MgZn_2$.

❖ Composés de type ABC

Les composés de type ABC cristallisent dans une structure orthorhombique de type $TiNiSi$ dont le groupe d'espace est $Pnma$, ce type de composés ont un grand impact sur la structure cristalline et sur les propriétés magnétiques [6].

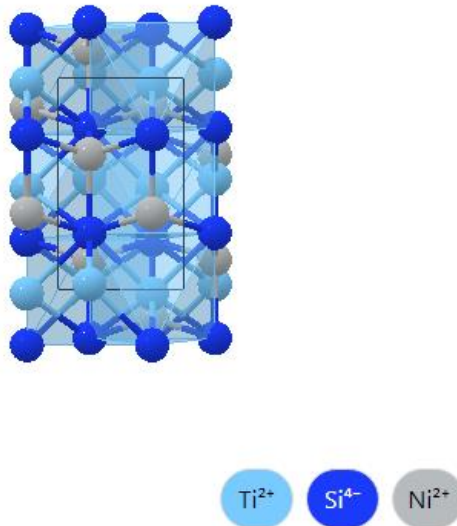


Figure I.5 : La structure de type $MiNiSi$.

I.2.3 Les structures cristallographiques des phases de laves de type AB_2

Ils adoptent trois formes cristallographiques : la structure cubique C15 dite $MgCu_2$, la structure hexagonal, C14 dite $MgZn_2$ et la structure double hexagonal C36 appelée $MgNi_2$ [7].

A. Structure de type $MgCu_2$ ou C15

Les atomes A occupent les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs AB_2 par maille, alors que les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets [8].

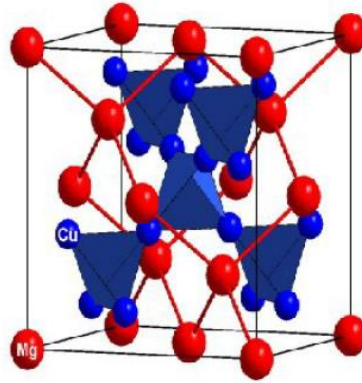


Figure I.6 : Structure de type $MgCu_2$.

B. Structure de type $MgNi_2$

Cette structure est une combinaison de deux structures hexagonales, dans le réseau la maille est multipliée par 2 selon 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 [8].

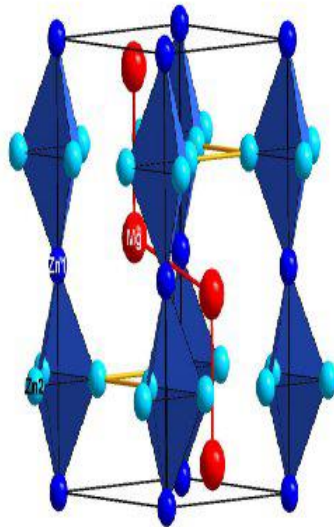


Figure. I.7 : Structure de type $MgZn_2$.

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Données cristallographiques des structures CsCl, CrB, CaCu₅, MgZn₂, TiNiSi, MgCu₂, MgNi₂ respectivement.

Système cristallin	Groupe d'espace	Symbole de Pearson	Type structural
Cubique	Pm3_ m	cP2	CsCl
Orthorhombique	Cmcm	oC4	CrB
Hexagonal	P6/mmm	hP6	CaCu ₅
Hexagonal	P6/mmc	hP12	MgZn ₂
Orthorhombique	Pmna	oP12	TiNiSi
Cubique	Fd3m	cF24	MgCu ₂
Hexagonal	P63/mmc	hP24	MgNi ₂

I.2.4 Propriétés des composés intermétalliques

I.2.4.1 Propriétés magnétiques

Les intermétalliques peuvent être magnétiquement dur, semi-dur ou doux, les intermétalliques durs se distinguent par leur grande hystérésis. Ils sont utilisés comme aimants permanents. Les semi-durs sont utilisés pour l'enregistrement magnétique à haute densité, tandis que les souples avec une très petite hystérésis sont utilisés dans les machines électromagnétiques [9].

La figure [I.7] montre une approche simple pour distinguer une boucle d'hystérésis d'un aimant doux, semi-dur ou dur, basée sur la coercivité HC seul. Une boucle très large a une coercivité élevée, tandis qu'une boucle étroite a une coercivité très faible et un cycle semi-dur a une coercivité intermédiaire. Cependant, Coey a récemment montré que l'on peut définir un coefficient, appelé paramètre de dureté κ , qui détermine plus précisément la différence entre ces trois catégories de matériaux magnétiques.

$$\kappa = \sqrt{K_u / m\mu_0 Ms^2} \quad (I.1)$$

Chapitre I : Etude bibliographique

Où K_u est la constante d'anisotropie, M_S est l'aimantation à saturation, et μ_0 la perméabilité au vide. Pour $\kappa < 0$, l'aimant est doux, pour $\kappa > 1$ l'aimant est dur et les aimants semi-durs présentent $\kappa < 1$ [10].

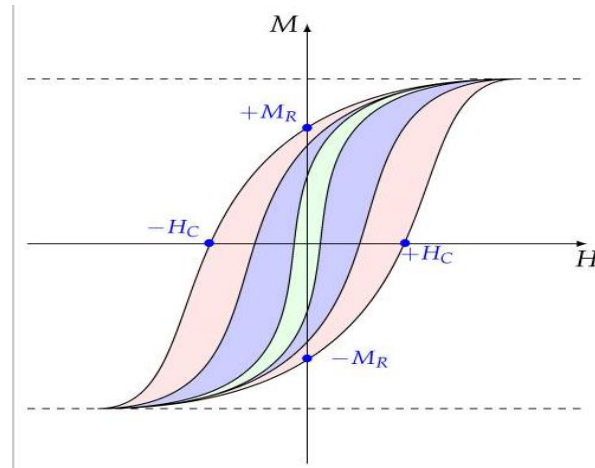


Figure I.8 : Boucles d'hystérésis pour les aimants durs (rose clair), semi-durs (bleu clair) et doux (vert clair). M l'aimantation, H le champ magnétique appliqué, M_R aimantation rémanente, et H_C la coercivité.

I.2.4.2 Propriétés mécaniques

Il est important de mentionner les caractéristiques mécaniques des composés intermétalliques comme leur haute résistance spécifique (module d'élasticité/densité). Ainsi que le module de compressibilité des composés intermétalliques est moins sensible aux traitements thermo-physiques ou aux propriétés microstructurales, c'est souvent utilisé pour calculer les potentiels interatomiques utilisés dans les simulations informatiques [11].

I.2.4.3 Propriétés électroniques

Plusieurs composés intermétalliques se caractérisent d'avoir des bonnes propriétés électroniques, parmi ces composés intermétalliques nous avons par exemple le Nb_3Al et le Nb_3Sn qui sont caractérisés par leurs superbe propriété supraconductrices, leurs densités de courant critiques élevées dans des champs élevés ce qui leur permettent d'être utilisés comme aimants supraconducteurs à grande échelle telles que la fusion nucléaire, les accélérateurs haute énergie et la classe gigahertz, comme le Nb_3Sn a déjà été utilisé comme matériau supraconducteur pour les aimants de l'International [12].

I.2.5 Applications des composés intermétalliques

Comme les composés intermétalliques ont plusieurs propriétés ça leurs permet d'avoir plusieurs applications comme le stockage d'hydrogène, grâce aux 3 types de composé AB, AB₂ et AB₅, l'hydrogène se localise dans les sites tétraédriques, sachant qu'on peut prendre en compte l'hydrogène comme une source alternative fossiles dans le transfert d'énergie (stockage d'hydrogène) en future, car certains composés intermétalliques participent à ce processus [13].

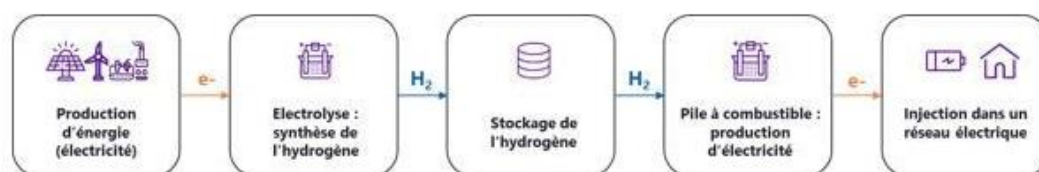


Figure I.9 : Les différentes étapes du stockage par production d'hydrogène [14].

Ils sont utilisés aussi dans le domaine biomédical comme par exemple l'Orthodontie (qui est une spécialité de la médecine dentaire qui vise à améliorer l'apparence dentaire et faciale ainsi que la fonction de la dentition) [15] et le composant idéal pour ça est le NiTi qui se caractérise d'avoir une efficacité au niveau des mouvements dentaires, donc les matériaux utilisés doivent résister à cette force et avoir un rapport charge/flexion faible et stable [16].



Figure I.10 : Exemple d'utilisation d'arcs NiTi (Dr. H Rocher De Vadder) [16].

I.3 Les terres rares

I.3.1 Généralités sur les terres rares

Les terres rares sont des métaux et des composés métalliques utilisés dans plusieurs domaines de fabrication de haute technologie, notamment de technologies récentes ou « d'avenir » : batteries, écrans, téléphones portables, ampoules basse consommation, véhicules hybrides, rotors d'éoliennes, missiles, imagerie médicale [17].

Géologiquement parlant, les éléments de terres rares ne sont pas particulièrement rares. Des gisements de ces métaux se trouvent dans de nombreux endroits du monde, certains éléments étant à peu près aussi abondants dans la croûte terrestre que le cuivre ou l'étain. Mais les terres rares ne se trouvent jamais à des concentrations très élevées et se trouvent généralement mélangées entre elles ou avec des éléments radioactifs, tels que l'uranium et le thorium [18].

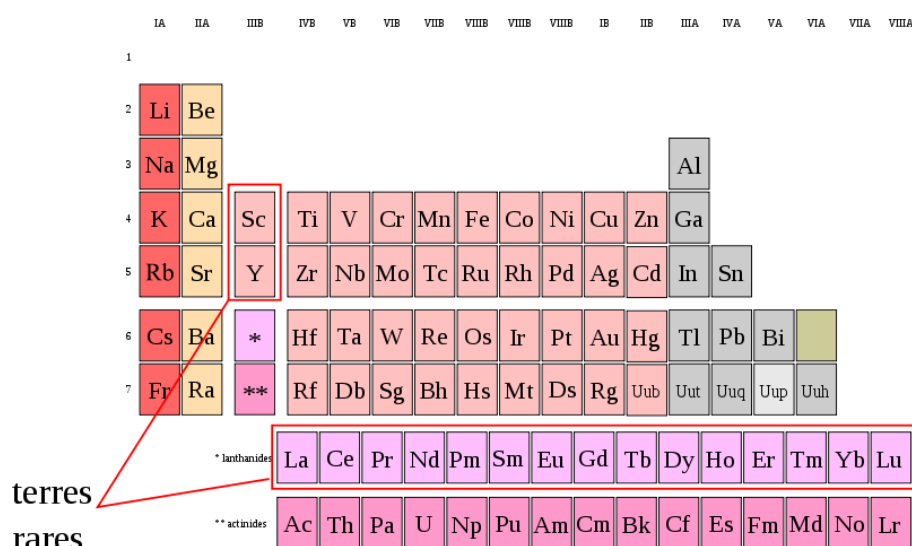


Figure I.11 : Les terres rares dans le tableau périodique

I.3.2 Les applications des terres rares

Ces métaux sont devenus indispensables car ils sont utilisés dans de nombreuses fabrications de haute technologie les éoliennes, les véhicules électriques, les Smartphones ou encore dans l'armement comme pour les missiles. On les exploite également en raison de leur fonction de catalyseur, d'aimant mais aussi pour la métallurgie et le polissage. Cependant, chaque terre rare va avoir une application différente dans l'industrie. Par exemple, l'erbium

Chapitre I : Etude bibliographique

est principalement utilisé pour les verreries, la fibre optique et le laser [19]. Le samarium sert uniquement pour la fabrication des aimants permanents et des batteries. D'autre part, 70% du néodyme est utilisé dans les aimants des éoliennes. Ses propriétés magnétiques étant beaucoup plus puissantes que celles des anciens aimants, leur taille et leur poids en sont réduits. Cela permet ainsi d'optimiser le rendement des éoliennes. Aussi, malgré son abondance relative, ces propriétés font du néodyme la plus chère des terres rares légères. Que ce soit pour la métallurgie, les catalyseurs chimiques, les semi-conducteurs ou encore les ordinateurs et les systèmes audio, les terres rares ont de multiples usages dans de nombreux domaines [20].

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques inhabituelles, telles que des propriétés magnétiques et optiques uniques, les terres rares ont des applications diverses qui touchent de nombreux aspects de la vie et de la culture modernes comme la fabrication du Phosphores (substances qui émettent une luminescence) pour de nombreux types de tubes à rayons et d'écrans plats, dans des écrans dont la taille varie de celle des téléphones intelligents à celle des tableaux d'affichage des stades. Certaines terres rares sont utilisées dans les éclairages fluorescents et les LED.

L'industrie du verre est le plus grand consommateur de matières premières à base des terres rares. Elle les utilise pour le polissage du verre et comme additifs qui donnent de la couleur et des propriétés optiques spéciales. Le lanthane entre dans la composition de 50% des lentilles des appareils photo numériques, y compris les téléphones portables.

Les aimants qui utilisent des terres rares connaissent une croissance rapide dans leurs applications. Les aimants néodyme-fer-bore sont les aimants les plus puissants connus, utiles lorsque l'espace et le poids sont des facteurs limitatifs. Les aimants à base de terres rares sont utilisés dans les disques durs des ordinateurs et les lecteurs de CD-ROM et de DVD. La broche d'un lecteur de disque atteint une grande stabilité dans son mouvement de rotation lorsqu'elle est entraînée par un aimant à terres rares.

Les batteries nickel-métal-hydrure sont construites avec des alliages à base de lanthane comme anodes. Ces types de batteries, lorsqu'elles sont utilisées dans des voitures électriques hybrides, contiennent des quantités importantes de lanthane, jusqu'à 10 à 15 kilogrammes par véhicule électrique[21].



Figure I.12 : Quelques images qui montrent l'utilisation des terres rares dans les CD-ROMS et polissage du verre et une batterie

Ils peuvent aussi être utilisés en métallurgie car les éléments nocifs sont piégés par les métaux de terres rares pour les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des fontes et des aciers, il est aussi possible de réduire l'effet nocif des alliages avec des importés constituées de bismuth, de titane et de plomb sans avoir à les éliminer des matières premières [22]. L'usage des terres rares donne l'accès pour contrôler de la forme des inclusions de sulfures dans les aciers. Ce qui permet d'améliorer les propriétés telles que la résistance à l'oxydation à température élevée et la tenue mécanique nettement par l'addition de faibles quantités de mischmétal ou de son siliciure. L'emploi d'yttrium métal et aussi utilisé pour parfaire la tenue mécanique aux chocs thermiques des alliages pour pipeline[23].



Figure I.13 : Pipelines aux terres rares.

I.4.1 Les intermétalliques à base des terres rares

A cause de leurs valeurs scientifiques importantes, les intermétalliques à base des terres rares ont attirés l'attention des chercheurs pour étudier leurs propriétés mécaniques, magnétiques ainsi que leurs propriétés structurales [24]. Ces intermétalliques sont formés par

Chapitre I : Etude bibliographique

l'assemblage de rapports atomiques égaux d'un élément de terre rare avec certains groupes principaux ou métaux de transition. Les composés binaires qui en résultent ont une structure de type CsCl (B2) comme on le sait une vingtaine de composés de cette nouvelle famille ont été testés et les essais de traction de ces matériaux ont montré une ductilité importante. L'YAgpar exemple présente le plus grand allongement à la traction : il est étiré de près de 25 % avant rupture, contre 2 % ou moins pour de nombreux autres composés intermétalliques[25].

I.4.2 Les propriétés des composés intermétalliques à base des terres rares

I.4.2.1 Les propriétés structurales

Les intermétalliques à base des terres rares sont caractérisés d'avoir plusieurs structures cristallines

❖ La structure hexagonale

Elle est de type $CaCu_5$, cette famille est très riche composés binaires ont été rapportés avec cette structure cristalline hexagonale décrite dans le groupe spatial P6/mmm [26]. La structure cristalline représentée sur la figure si dessous est très simple. Le gros atome (généralement une terre rare, ER) occupe le site 1a et le petit atome (généralement un métal de transition) les sites 2c et 3g[27].

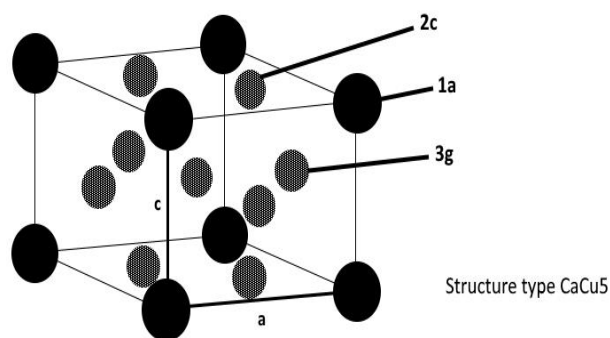


Figure I.14 : Structure cristallographique des composés de type AB_5 .

❖ La structure orthorhombique

Elle est de type AB_3 (ou bien RM_3 où A : terre rare et B : métal de transition). Ce type de structure qui est un dérivé orthorhombique de la structure de type $CaCu_5$ (groupe d'espace $Cmmm N 65, oC 12$), comme par exemple les composés $GdNi_4Si$ et $DyNi_4Si$ s'ordonnent ferromagnétiquement à 25 et 19 K, respectivement. [28] La structure peut être décrite comme une intercroissance entre les unités $AB_5 (CaCu_5)$ et $AB_2 (MhZn_2)$ selon le schéma réactionnel suivant :

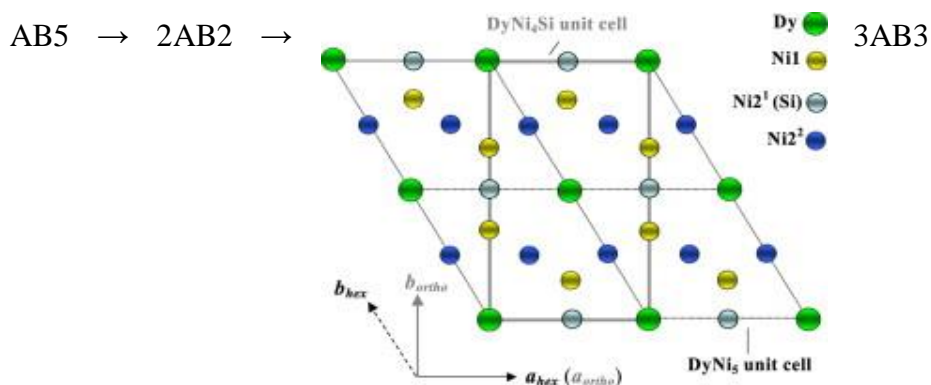


Figure I.15 : structure cristalline de $DyNi_4Si$.

❖ La structure cubique:

Pour cela on parle précisément de la structure $CsCl$ qui est de type B2 avec un groupe d'espace de $Pm3m$, habituellement les intermétalliques à base des terres rares se cristallisent dans cette structure [29].

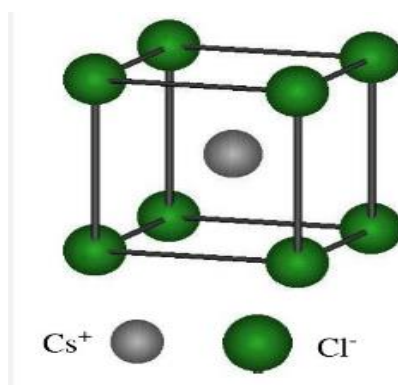


Figure I.16 : Structure cristallographique B2 ($CsCl$).

I.4.2.2 Les propriétés mécaniques

Les intermétalliques à base de terres rares sont des matériaux très intéressants en raison de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles. Ces propriétés mécaniques sont dues à la structure cristalline particulière de ces matériaux, ainsi qu'à leur composition chimique.

Ces composés ont une structure cristalline complexe, qui peut être décrite comme une combinaison de différents motifs cristallins. Cette structure confère aux intermétalliques à base de terres rares une grande résistance mécanique, une grande dureté, une grande résistance à la corrosion et une grande résistance à l'usure[30].

En général, les intermétalliques à base de terres rares sont des matériaux très durs et résistants, ce qui les rend utiles dans une variété d'applications industrielles telles que l'aérospatiale, l'automobile, l'électronique et les outils de coupe.

D'ailleurs, les constantes élastiques sont liées aux paramètres macroscopiques comme les modules de cisaillement (G) et de Young (E) ainsi que le coefficient de Poisson(ν).

Globalement, les propriétés élastiques d'un solide sont très appréciables pour la compréhension du comportement mécanique du cristal, notamment le module de Young (E) qui exprime la rigidité du matériau (exprime la force de liaisons atomique)[31].

I.4.2.3 Les propriétés magnétiques

Puisque il y a une combinaison entre deux types d'atomes ça va procéder des propriétés magnétiques remarquables, grâce à cette combinaison de deux types très différents de magnétisme qui est symbolisé dans la couche incomplète 4f des éléments R est interne (à l'extérieur se trouve les couches 5d et 6s) les moments magnétiques 4f sont bien localisés et les interactions magnétiques sont faibles à ce niveau, par contre la couche électronique des éléments de transition 3d (T) est externe. Ils ont des propriétés magnétiques où les électrons sont responsables de ces propriétés ce qu'il produit un fort caractère délocalisé, et en plus l'importance de composés de type demi-métal pour l'électronique de spin[32]. L'exemple d'un monocristal de GdNi a été préparé par la méthode Czochralski et étudié en mesurant la magnétisation. Le cristal de GdNi a été cultivé par la méthode Czochralski[33]. À partir d'une fonte de départ contenant des quantités stœchiométriques des éléments constitutifs de pureté 4 et 3 N pour le nickel et le gadolinium, respectivement[34]. La cristallinité et l'orientation des cristaux de l'échantillon ont été déterminées par la méthode Laue. Une partie du cristal a été réduite en poudre et étudiée La magnétisation et la susceptibilité AC ont été mesurées dans la gamme de température de 2 à 300 K et un champ magnétique jusqu'à 9 T appliqué le long des

Chapitre I : Etude bibliographique

axes a, b et c, respectivement le moment magnétique saturé de $7,2 \mu_B/f.u.$ est cependant isotrope en raison des électrons 4f de l'ion Gd^{3+} et de l'énergie de l'ion Gd et en raison des électrons de conduction dont les spins sont polarisés le long des moments du Gd [35].

Le ferromagnétisme en dessous de $T_C = 69 \text{ K}$ a été confirmé pour le monocristal GdNi. L'aimantation 2-K sature au-dessus de 2 T à la valeur (isotrope) de $\mu_s = 7.2 \mu_B/f.u.$ qui est cohérente avec le moment dû aux électrons 4f de l'atome de GdNi [36].

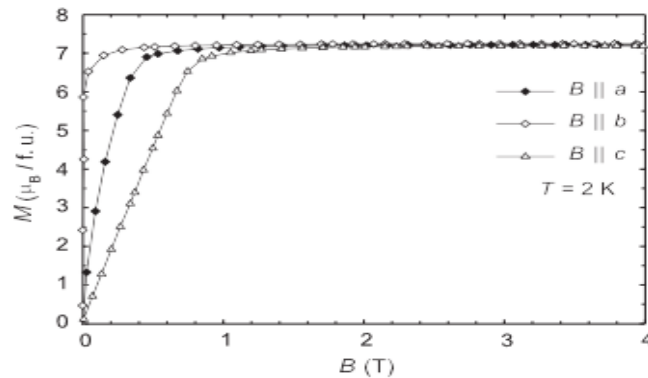


Figure. I.17 : Courbes d'aimantation mesurées sur un monocristal de GdNi à 2 K dans un champ magnétique appliqué le long des axes a, b et c, respectivement.

I.4.3 Les applications des intermétalliques à base des terres rares

Il existe nombreuse applications de ces composés, on va se focaliser sur leurs importance dans l'effet de la magnétocalorique qui est définie par l'utilisation de l'effet de certain matériaux qui quand ils sont exposés à un champ magnétique ont tendance à s'échauffer et quand il y a retour de champ magnétique ils ont tendance à se refroidir en passant par un point de température inférieure à leurs températures initiales, c'est de la physique quantique c'est un procédé qui a été découvert il y a très longtemps, l'effet magnétocalorique a été mis en évidence en 1881 [37].

On va mentionner une petite expérience sur l'amélioration de l'effet magnétocalorique dans les composés intermétalliques à base des terres rares où les composés de polycristalline RNi (où R = Gd, Ho et Er) ont été préparés par fusion à l'arc sous atmosphère d'argon à partir d'un matériau stérile ont été préparés par fusion à l'arc sous atmosphère d'argon à partir des quantités stœchiométriques d'éléments purs. Environ 1 g de spécimens fondus à l'arc, scellés sous un vide de 10^{-5} à 5°C , a été utilisé pour la préparation des composés de RNi. Scellés sous

Chapitre I : Etude bibliographique

un vide de 10⁻⁵ mbar dans un tube de quartz ont été utilisés pour l'expérience de sous-refroidissement [38].

L'expérience de sous-refroidissement : Un pyromètre infrarouge bicolore d'une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$ a été utilisé pour enregistrer la température en fonction du temps.

À l'aide du graphique temps-température, la surfusion a été calculée comme suit la différence entre la température du liquide et la température de nucléation. L'échantillon a été surchauffé à $\sim 200^\circ\text{C}$ au-dessus de la température du liquide, puis refroidi. Les températures de liquide sont d'environ 1280°C , 1060°C et 1100°C pour les échantillons de GdNi, HoNi et Er Ni respectivement. Le nombre réduit de sites de nucléation diminue la probabilité de solidification près du point de liquide, augmentant ainsi le sous-refroidissement. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante. Les données relatives à la cellule unitaire ont été dérivées de l'analyse de Rietveld des données de rayons X à l'aide du programme Rietan [39].

Les données d'aimantation isotherme en fonction du champ (M-H) des composés RNi (R = Gd, Ho et Er) ont été mesurées à 5 K dans des champs allant jusqu'à 70 kOe. Le GdNi de type CrB est connu pour avoir une structure magnétique colinéaire et il sature dans un champ relativement faible d'environ 15 kOe, de plus sa valeur d'aimantation à saturation (M_s) de $7,2\mu_B/\text{f.u.}$ est comparable à la valeur théorique.

D'autre part les valeurs de HoNi et ErNi sous-refroidis ne sont que de $8,8\mu_B/\text{f.u.}$ et de $8\mu_B/\text{f.u.}$ respectivement. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques correspondantes de $10\mu_B/\text{Ho}^{3+}$ et $9\mu_B/\text{Er}^{3+}$. Cela pourrait être dû aux effets du champ cristallin et à la réduction de la saturation cristallin et une telle réduction de l'aimantation à saturation a également été observée dans les composés HoNi et ErNi fondus à l'arc et filés à l'état fondu [40].

En résumé, les composés intermétalliques texturés RNi (R = Gd, Ho et Er) subissent une mise en ordre ferromagnétique à 69 K, 35 K et 10 K comme leurs analogues fondus à l'arc. Les conditions de synthèse de la technique de surfusion semblent favoriser l'amélioration de l'entropie magnétique isotherme de la valeur du changement d'entropie magnétique isotherme autour de la température de transition ferromagnétique.

Chapitre I : Etude bibliographique

References:

- [1] S. Pauline, « Electronic structure and properties of some laves phase compounds », 1992, p. 23 p.
- [2] B.L. Mordike and T. Ebert. Mater Sci Eng A, 302 (2001), pp. 37–45. [SD-008] .
- [3] G.G.Libowitz, H.F. Hayes ,T.R.P.Gibb. Phys.Chem.,62(1958)76 .
- [4] M.A.Gutjahr,H.Buchner,K.D.Beccu, H. Saufferer, Proc. 8th Power SourcesSymposium, Brighton, (1972) 7 .
- [5] Cristina Iuliana, « STAN,PHASE ET NOUVEAUX COMPOSES A BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE », oct. 2008.
- [6] B. CHEVALIER et B. Jean-Louis, « Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T=Mn, Ni, Cu ; X=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) », n° : 2849, sept. 2004.
- [7] M. Panayotova and V. Panayotov. Min. Miner. Process. 55, 142 (2012).
- [8] A. MAMMAD, « Etude par datamining des propriétés structurales et élastiques des intermétalliques de type AB₂ ». 06 2012.
- [9] Coey, J.M.D. Novel Permanent Magnetic Materials. Phys. Scr. 1991, T39, 21–28 .
- [10] Coey, J.M.D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. Engineering 2020, 6, 119–131.
- [11] N. S. Stoloff. Emerging applications of intermetallics, Intermetallics, 8 (2000) 1313-1320.
- [12] Takeuchi T 2000Nb₃Al conductors for high-field applications Supercond. Sci. Technol.
- [13] M. A. P. Férey. Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x (A= La, Mg; B= Ni ET x= 3 à 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur Ni-MH, Thèse de doctorat, Université Paris- Est, (2008).
- [14] Le stockage par production d'hydrogène, solution aux intermittences saisonnières des énergies renouvelables, L'Usine nouvelle, (2019).
- [15] Brett Peter Steele, Nikolaos Pandis, M. Ali Darendeliler, Alexandra K. Papadopoulou.
- [16] L. Jordan. Les alliages Nickel-Titane (NiTi), Société Francophone de Biomateriaux Dentaires, (2009).
- [17] Parry S., Douglas E., “In China, the true cost of Britain’s clean, green wind power experiment : Pollution on a disastrous scale”, Daily Mail, 29 janvier 2011.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [18] C. Hurst, “China’s Rare Earth Elements Industry : What Can the West Learn?”, Institute for the Analysis of Global Security (IAGS), Washington D.C., USA, 2010.
- [19] Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K., and Cordier, Daniel, 2010, The principal rare earth elements deposits of the United States—A summary of domestic deposits and a global perspective: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010 –5220, 96 p.
- [20] Lide, D.R., ed., 2004, Abundance of elements in the Earth’s crust and in the sea, in sec. 14 of CRC handbook of physics and chemistry.
- [21] Another look at rare earth elements in shales *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55 (1991), pp. 2527-2531.
- [22] A. Leveque. Editions Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés, J6.
- [23] I. S. HIRSCHHORN. The rare earth metals, new applications, *Chem. Tech. (USA)*, 5, (1971) 314.
- [24] S. S. Chouhan. Ab-initio study of electronic and elastic properties of B2-type ductile YM (M= Cu, Zn and Ag) intermetallics, *Physica B: Condensed Matter*, 406 (2011) 339-344.
- [25] K. Gschneidner. A family of ductile intermetallic compounds, *Nature materials*, 2 (2003) 587-591.
- [26] J. H. Wernick. Transition element–rare earth compounds with Cu₅Ca structure, *Acta Crystallographica*, 12 (1959) 662-665.
- [27] S. Chebab. Elaboration et caractérisation de composés hydrurables types AB₃ (A: terre rares, B: métal 3d) pour le stockage et la conversion d’hydrogène, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2017).
- [28] N. Kase et al. *J. Magn. Magn. Mater.* (2009) .
- [29] V. A. Yartys. New aspects of coordinate chemistry of hydrides of intermetallic compounds: “isotropic” and “anisotropic” structures, *Koord. Khim*, 18 (1992) 401- 408.
- [30] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht and P.C. Schmidt, *Intermetallics* 2003; 11:23-32.
- [31] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. London A* 1952; 65: 349.
- [32] N. H. Duc. Intersublattice exchange coupling in the lanthanide-transition metal intermetallics, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 24 (1997) 339-398.
- [33] Y. Isikawa, et al., *J. Magn. Magn. Mater* 31–34 (1983) 1057.
- [34] E. Gratz, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 177–181 (1998) 1077.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [35] M. Rotter, et al, Rev. Sci. Instr. 69 (1998) 2742.
- [36] R. Mallik, et al., Phys. Rev. B 55 (1997) 8369.
- [37] W. Zhong et al. Solid State Commun. (1998).
- [38] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, R.C. Sherwood, J.H. Wernick, H.J. Williams, J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 1069.
- [39] F. Izumi, The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [40] J.A. Blanco, J.C. Gomez Sal, J.R. Fernandez, D. Gignoux, D. Schmitt, J.R. Carvajal, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 8233.

Chapitre 02

Méthodes de Calculs

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie (en principe exacte) de la structure électronique, basée sur la distribution de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, au lieu de la fonction d'onde à plusieurs électrons $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$. Largement utilisé depuis plus de 30 ans par les physiciens qui travaillent sur la structure électronique des solides, des surfaces, des théoriciens et informaticiens. Ce travail vise à étudier les propriétés physiques des états fondamentaux solides basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger, en utilisant certaines approximations où les principales méthodes de résolution de ces équations seront sommairement présentées, l'approche laquelle on a utilisé va aussi être décrite nommée le code « VASP ».

II.2 Equation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger mentionnée ci-dessous afin d'étudier les propriétés d'un solide composé d'un grand nombre de noyaux et d'électrons :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{II-1})$$

Avec : \mathbf{E} est l'énergie totale du système

\mathbf{H} : est l'Hamiltonien

Ψ : est la fonction d'onde.

La résolution dépendante du temps de l'équation de Schrödinger est le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique tel que :

$$\mathbf{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}\{\mathbf{R}_I\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) \quad (\text{II-2})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$

Où l'ensemble $\{\mathbf{r}_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons.

L'ensemble $\{\mathbf{R}_I\}$ celles décrivant la position des noyaux.

\mathbf{H} est l'Hamiltonien du système[1].

L'Hamiltonien total du système comprend plusieurs termes :

Où :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{T}_N(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II-3})$$

\mathbf{T}_e : Les opérateurs d'énergie cinétique des électrons comme le montre l'équation :

$$\mathbf{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \quad (\text{II-4})$$

\mathbf{T}_N : L'opérateur d'énergie cinétique des électrons et des noyaux comme le montre l'équation.

$$= - \sum_K^M \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_K^2 \quad (\text{II-5}) T_N$$

V_{ee} : L'opérateur d'énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre noyaux comme le montre l'équation.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-6})$$

V_{NN} : L'opérateur d'énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre noyaux comme le montre l'équation.

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

V_{Ne} : L'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons comme le montre l'équation.

$$V_{Ne} = \sum_{i < j} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{II-8})$$

A fin de simplifier l'équation (II-3) Born-Oppenheimer (BO) [2] a proposer une approximation qui consiste a découpler le mouvement des électrons et des noyaux comme ce suit :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noy} \quad (\text{II-9})$$

En réalité, la masse des électrons est tellement petite par rapport à celle des protons qu'on peut penser qu'ils se recombinent instantanément à une position donnée dans le noyau. De cette façon, pour les deux termes de l'équation (3), qui ne dépendent que du noyau, T_{NN} est négligeable et V_{NN} es tune constante. Nous pouvons alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position du noyau

Les Hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent comme ce suit :

$$H_{elec} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II-10})$$

$$H_{noyaux} = T_N + V_{NN} \approx V_{NN} \quad (\text{II-11})$$

Born-Oppenheimer été le premier qui nous a permis de traiter un solide comme un ensemble des électrons en interaction, mais l'équation de Schrödinger reste encore compliqué ce qui nécessite d'autres types d'approximations basées sur la théorie du champ moyen, où les électrons sont considérés comme indépendants comme par exemples la plus fameuse approximation est celle de Hartree-Fock [3].

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

C'est parmi les méthodes les plus utilisées pour les calculs ab initio de la structure des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces et de leurs interactions. Ainsi pour le problème de

résolution de l'équation de Schrödinger qui est précédemment écrite en fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause du nombre élevé des interactions, la DFT a été née dans un article extraordinaire en 1964 de Hohenberg-Kohn, et sa principale méthode de mise en œuvre dans un article en 1965 de Kohn-Sham[4].

II.3.1 La densité électronique

Le mouvement de l'électron ne peut pas être déterminée comme une particule unique, mais la probabilité qu'il peut être dans un élément de taille est possiblement estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Par conséquent, les électrons doivent être considérés en fonction de leur agrégat (nuage d'électrons) et la densité électronique permet de connaître la disposition spatiale des électrons.

II.3.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Premier théorème : Le théorème de Hohenberg et Kohn[5] mentionne que la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ est la seule fonction importante à fin d'obtenir toutes les propriétés électroniques de tout système, ce qui correspond à un potentiel externe unique à une densité électronique donnée. Le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé par la densité électronique, $\rho_0(\mathbf{r})$ pour un nombre fixe d'électrons, jusqu'à une constante, pour que la densité électronique soit déterminée également de manière unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Deuxième théorème : Grâce à son principe variationnel, ce théorème peut exprimer l'énergie fonctionnelle totale de tout système multi-particules, avec une valeur minimale correspondante à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental.

L'utilisation de cette formulation variationnel est limitée à la recherche des énergies de l'état fondamental, où ce raisonnement se limite à l'état fondamental d'une symétrie donnée. L'énergie $E = E[\rho]$ du système atteint son minimum si uniquement la densité électronique est dans l'état fondamental[6].

II.3.3 Les équations de Kohn et Sham

Afin d'obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique à partir de la DFT qui est un outil fiable et pratique et leur formulation est basée sur les idées suivantes :

Le gaz électronique qui peut être décrit par des particules irréel interaction, représentée par la fonction d'onde à une seule particule $\Psi_i(\mathbf{r})$, faire en sorte que le gaz des particules virtuelles apparaisse le même dans l'état fondamental densité électronique et a donc la même énergie $E[\rho]$ qu'un gaz d'électrons réel[7].

$$\mathbf{H}_{KS}\Psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (\text{II-12})$$

Où : $T_e(\mathbf{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction.

ϵ_i : L'énergie de l'état $\Psi_i(\mathbf{r})$.

$V_{eff}(\mathbf{r})$ Est le potentiel effective est s'écrit comme ce suit :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-13})$$

$V_H(\mathbf{r})$: Le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique.

$V_{XC}(\mathbf{r})$: Le potentiel d'échange-corrélation.

Avec :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (\text{II-14})$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta(\mathbf{r})} \quad (\text{II-15})$$

II.3.4 Formulation de l'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$

Les électrons dans un vrai gaz subissent des spins parallèles. La force répulsive est liée au principe d'exclusion de Pauli. L'énergie d'échange joue un rôle important car elle réduit l'énergie au gaz électronique pour les gaz d'électrons qui ne présentent que des interactions de Coulomb. Si on augmente la distance de séparation des électrons ça va présenter des spins antiparallèles, et cela va nous permettre de modifier l'énergie du système. L'augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique est corrélée avec la diminution des interactions coulombiennes, elle est appelée l'énergie de corrélation est en réalité la différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) qui est exprimé par :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = [T_e(\mathbf{r}) - T'_e(\mathbf{r})] + [V_{int}(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r})] \quad (\text{II-16})$$

Où $V_{XC}(\mathbf{r})$ est alors la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour que les interactions entre électrons soient limitées au terme classique de Hartree [8].

II.4 Fonctionnelles de la densité électronique

Jusqu'à présent la DFT est une méthode fiable et exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_X = [\rho(\vec{r})]$ qui est la partie la plus importante et la plus compliquée. Pour cela on est obligé de passer par des approximations [9].

Nous avons deux types d'approximations :

- Approximation de la densité locale (LDA).
- Approximation de gradient généralisée (GGA) [10].

II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Elle est connue par être l'approximation la plus simple et utilisable, elle se base sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que sur la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$ donc elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. Autrement dit qu'elle remplace la densité électronique du système réel par densité électronique d'un gaz d'électrons homogène, particulièrement on peut imaginer que dans une petite région spatiale, la distribution de charge d'un gaz hétérogène avec des densités similaires à la distribution de charge d'un gaz homogène :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{II-17})$$

Où :

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (\text{II-18})$$

E_{XC}^{LDA} : La contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène [11].

II.4.2 Approximation de gradient généralisée (GGA)

C'est une approximation importante où, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité, donc on utilise la connaissance de la densité au point r , pendant que dans les systèmes réels la densité n'est pas uniforme dans l'espace. Il est plus appropriée d'appliquer une correction à cette fonctionnelle qui prend en considération la variation de (r) d'une façon naturelle et l'améliorer, la LDA est basé sur l'inhomogénéité de la densité électronique en

introduisant des énergies d'échange et des termes associés en fonction du gradient de densité [12].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|) d\mathbf{r} \quad (\text{II-19})$$

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de PW (Perdew et Wang) et P (Perdew86)[13] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), cette dernière a été adoptée par ce travail.

II.4.3 Approximations Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE)

C'est l'une des approximations standard du gradient généralisé (GGA) utilisées dans la théorie moderne de la structure électronique [Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) GGA] et une modification récemment proposée conçue spécifiquement pour les solides (PBEsol) sont identifiées comme des membres particuliers d'une famille de fonctionnelles tirant leurs paramètres de différentes propriétés de liquides électroniques homogènes ou non homogènes[14].

$$E_{XC}^{PBE}[\mathbf{r}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II-20})$$

Où $S = |\nabla| / (2K_F \rho)$ est la réduction de gradient avec $K_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$

$$\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) = \epsilon_X^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) \times F_X^{PBE}(s(\mathbf{r})) \quad (\text{II-21})$$

$$F_X^{PBE}(s) = \frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \quad (\text{II-22})$$

Où $J^{PBE}(s, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE.

Pratiquement les énergies d'échange et de corrélation par particule sont exprimées comme des fonctions plus simples de $\rho(\mathbf{r})$ et $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}))$ en appliquant des conditions moins exactes et sans paramètres ajustés. Donc, la fonction utilisée pour la corrélation applique l'expansion de second ordre à petit gradient dans la limite de grande densité, la disparition de la corrélation dans la limite de grand gradient supprime la divergence logarithmique de la LDA dans la limite de haute densité[15].

II.5 Pseudo-potentiels et ondes planes

Notre objectif maintenant est de développer un schéma numérique pratique pour résoudre les équations Kohn-Sham à particule unique résultantes pour les systèmes étendus comme les solides cristallins ou les liquides. L'approche la plus courante pour s'attaquer à ce problème

Chapitre II: Méthode de calculs

consiste à étendre les valeurs propres des équations de Kohn-Sham en un ensemble de fonctions de base. L'équation de Schrödinger se transforme alors en une équation algébrique pour le coefficient d'expansion qui peut être résolu par diverses méthodes numériques bien établies. Dans ce chapitre, nous montrerons que les ondes planes constituent un ensemble particulier de fonctions de base bien adaptées aux systèmes étendus. Les ondes planes sont les fonctions propres exactes du gaz électron homogène. Par conséquent, les ondes planes sont le choix naturel pour une expansion de base des fonctions d'ondes électroniques pour les métaux simples où les cœurs ioniques peuvent être considérés comme des perturbations plutôt petites pour le gaz électron homogène. Les ondes planétaires sont orthonormées et indépendantes de l'énergie. C'est pourquoi, à partir d'un ensemble de bases, l'équation du convertisseur de fréquence se transforme en un simple problème de valeur propre de matrice pour les coefficients d'expansion. Un autre avantage des ondes planes est qu'elles ne sont biaisées vers aucun atome particulier. Toute région dans l'espace est traitée sur un pied d'égalité de sorte que les calculs ne doivent pas être corrigés pour une erreur de superposition de base.

Il existe pas mal de codes qui ont été créés dans ce cadre tel que CASTEP, SIESTA, ABINIT, et le code VASP utilisé dans ce travail.

Parlant de code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) il a été créé par l'équipe du professeur Jürgen Hafner (Université de technologie de Vienne, Autriche). On l'utilise afin d'optimiser la géométrie de différents modèles de surface et d'interface. On dit sur les calculs qui sont basés sur des PP ultra-soft et PAW (Projected Augmented Waves) construite dans le cadre des deux principales fonctions de DFT (LDA, GGA et PBE) [16][17][18].

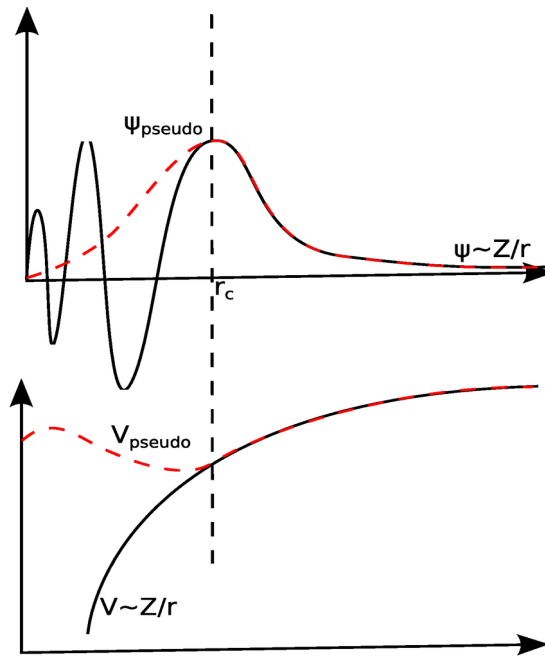


Figure. II.1 : Le potentiel, et la fonction d'onde dans : le cas réel (ligne continue) et le cas du Pseudo potentiel (ligne discontinue).

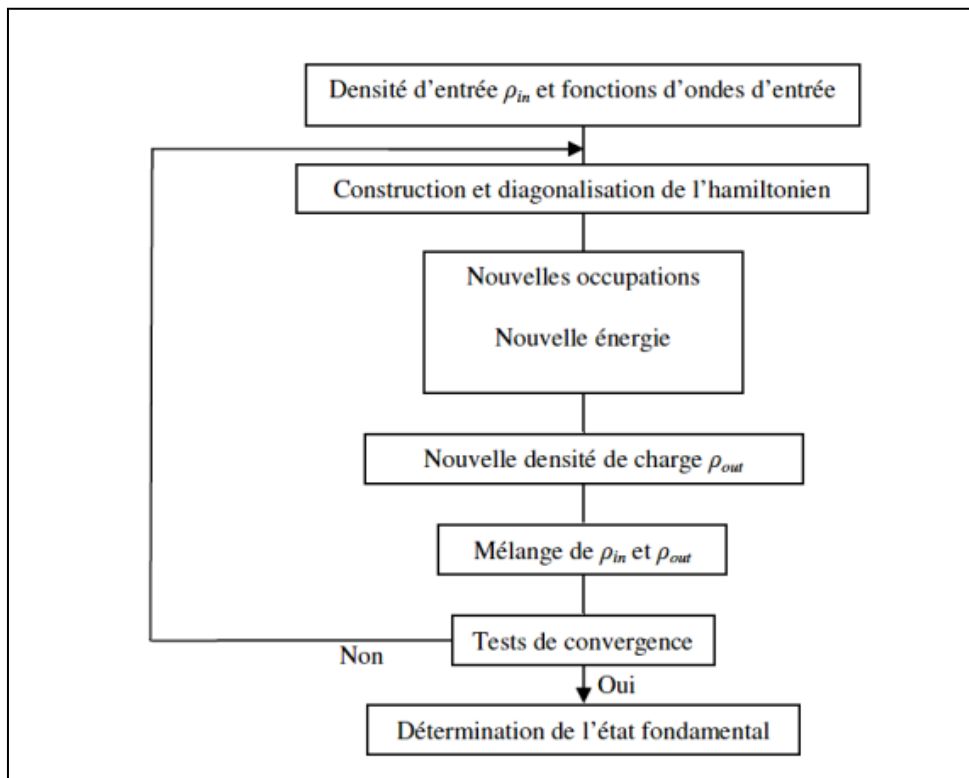


Figure II.2 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

II.6 Théorème de Bloch et ondes planes

Une onde Bloch (aussi appelée fonction Bloch state ou Bloch wavefunction), du nom du physicien suisse Felix Bloch, est une sorte de fonction d'onde qui peut être écrite comme une onde plane modulée par une fonction périodique. Par définition, si une onde est une onde Bloch, sa fonction d'onde Ψ_i peut être écrite sous la forme :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-23})$$

Où \mathbf{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) [19] du réseau réciproque.

Nous avons le deuxième terme de cette équation qui peut être développé comme une série d'ondes planes, et le vecteur d'onde du réseau réciproque comme ce suit :

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II-24})$$

Si on combine ces deux équations (II.23) et (II.24) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite sous une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II-25})$$

Afin de décrire une fonction d'onde mono-particule, il faut donc un nombre infini d'ondes planes.

En réalité ce nombre est limité par l'énergie de coupe notée E_{cut} . Cette énergie de coupure peut restreindre la base à une onde plane vérifiée par le vecteur $\mathbf{K}+\mathbf{G}$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II-26})$$

On a m : la masse de l'électron [20][21].

II.7 Intégration de la zone de Brillouin et points \mathbf{k}

Une nouvelle méthode est décrite pour évaluer les intégrales des fonctions interpolées quadratiques sur la zone tridimensionnelle de Brillouin. La méthode est basée sur la méthode des auteurs pour l'intégration quadratique analytique sur la zone bidimensionnelle de Brillouin. Il utilise l'interpolation quadratique non seulement pour la relation de dispersion $\epsilon(\mathbf{k})$, mais aussi pour les fonctions de propriété $f(\mathbf{k})$. La méthode permet une évaluation de la précision machine des intégrales et peut donc être considérée comme équivalente à une

évaluation réellement analytique des intégrales. Il est comparé à d'autres méthodes d'approximation intégrale en calculant des intégrales de zone de Brillouin de liaison serrée en utilisant le même nombre de points k pour toutes les méthodes. Des calculs d'énergie cohérents pour un certain nombre d'éléments sont également présentés. Lorsque la méthode quadratique est comparée à la méthode linéaire couramment utilisée, on constate que beaucoup moins de points k sont nécessaires pour obtenir la précision souhaitée [22][23].

II.8 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Au cours de la dernière décennie, les simulations informatiques fondées sur une description mécanique quantique des interactions entre les électrons et entre les électrons et les noyaux atomiques ont développé un impact de plus en plus important sur les solides. La physique et la chimie de l'état et la science des matériaux, favorisant non seulement une compréhension plus approfondie, mais aussi la possibilité de contribuer de façon significative à la conception des matériaux pour les technologies futures. Ce développement est basé sur deux colonnes importantes, la description améliorée des effets électroniques de nombreux corps dans la théorie densité-fonctionnelle (DFT) et les méthodes post-DFT à venir. La mise en œuvre des nouvelles fonctions et techniques multi-corps dans des codes informatiques très efficaces, stables et polyvalents, qui permettent d'exploiter le potentiel des architectures informatiques modernes. Le VASP est un code tout-électron à ondes planes utilisant la méthode des ondes augmentées par projecteur pour décrire l'interaction électron-noyau. Le code utilise des techniques itératives rapides pour la diagonalisation du DFT Hamiltonien et permet d'effectuer des calculs d'énergie et optimisations structurales pour des systèmes avec des milliers d'atomes et des simulations de dynamique moléculaire ab initio pour des ensembles avec quelques certains atomes s'étendant sur plusieurs dizaines d'applications dans de nombreux domaines différents (structure et stabilité de phase, propriétés mécaniques et dynamiques, liquides, verres et quasicristaux, magnétisme et nanostructures magnétiques, semi-conducteurs et isolateurs, surfaces, interfaces et couches minces, réactions chimiques et catalyse) sont passées en revue [24].

Référence :

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quanten theorie der Molekeln, *Ann. Physik* 389 (1927) 457.
- [3] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS, Edition (1999).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, *Phys. Rev.*, B864, 136 (1964).
- [5] Khon, P. Hohenberg and W., *Phys. Rev. B* 136, 867, (1964).
- [6] L. W.Kohn, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects , *Phys.Rev.*140, (1965) A1133.
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [8] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends,, Cohesive energy of 3d transition metals: Functional theory atomic and bulk calculations *Phys.Rev.B*, 54, (1996) 5326.
- [9] R. C. Longo, E. G. Noya, and al, *Phys. Rev. B* 72, 174409(2005).
- [10] Provincia, R. M. Dreizler and J. da, *Density Functionl Methods in Physics*.
- [11] D.M.Bird, J.A.White and, .Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Pys, Rev. B.* 50(70):4957, Aug 1994.
- [12] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, *Phys. Rev. B*37 (1988) 785.
- [13] Klaus Capelle, «A bird's-eye view of density-functional theory.[archive]», *Braz. J. Phys.*, vol, 36, n°4A, 2006, p.1318-1343 (ISSN 0103-9733).
- [14] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem, Phys.*105, (1996) 9982.
- [15] A. D. Becke, *Int. J, Quantum. Chem*, 23,1915 (1983).
- [16] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*41, 1227(1990).
- [17] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B*43, 1993 (1991).
- [18] D. Marx and J. Hutter, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, ed. J. Grotendorst, (NIC, FZ J ülich, 2000) .
- [19] O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, "Descriptions of exchange and correlation effects in in homogeneous electron systems", *Phys. Rev. B* 20 (1979), 3136-3164.
- [20] Y. Quéré, "Physique des matériaux", Palaiseau Ecole Polytechnique, (1984).

Chapitre II: Méthode de calculs

- [21] Felix Bloch (1928). “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern” (in de). *Zeitschrift für Physik* 52 (7–8): 555–600 .
- [22] Van Hove L 1953 *Phys. Rev.* 89 1189 .
- [23] Gilat G and Raubenheimer L J 1966 *Phys. Rev.* 144 390 .
- [24] Wiley Periodicals, Inc. *J ComputChem*, 2008 .

Chapitre 03

Résultats et discussions

III.1 Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs du premier principe de type ab initio a fin de calculer les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques des composés intermétalliques à base de terre rare (GdNi, ErNi, HoNi), en utilisant la méthode des pseudopotentiels PAW (Plane augmented Waves) dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), cette dernière est une formule par le code VASP.

Afin de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons appliqué l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) en se basant sur les pseudo-potentiels PAW qui sont les plus applicables pour de tels systèmes. La configuration électronique des états de valence considérée dans les pseudo-potentiels PAW (Plane Augmented Waves) des composés : GdNi et ErNi et HoNi sont indiqués dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.1 : Configuration électronique des atomes Gd, Er, Ho, Ni respectivement.

Atomes	Configuration électronique
Gd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7 5d^1 6s^2$
Er	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{12} 5d^1 6s$
Ho	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{11} 5d^1 6s.$
Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

III.2 Structure cristalline

Le composés GdNi se cristallise dans la structure orthorombique de type CrB de groupe d'espace Cmcm, alors que les composé HoNi et ErNi se cristallisent dans la structure orthorombique de type TiNiSi et de groupe d'espace Pnma [1] [2].

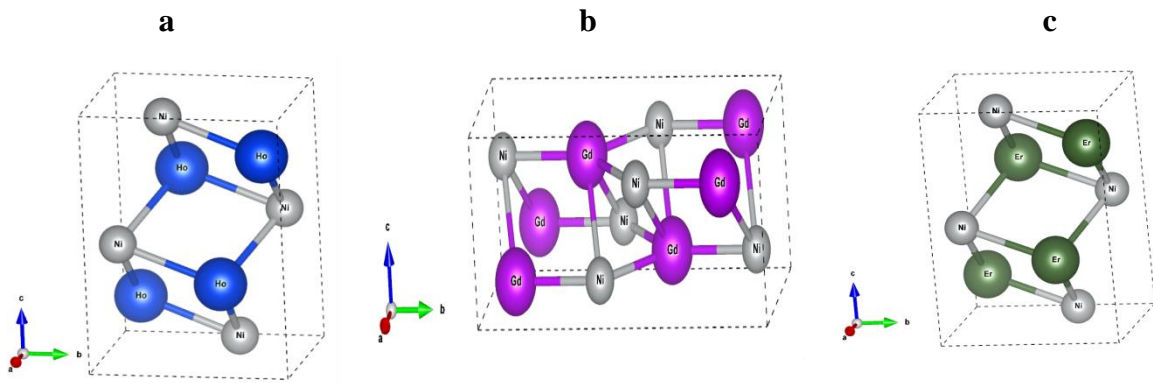


Figure III-1 : Structures cristallines des composés: **a)**HoNi, **b)** GdNi et **c)**ErNi.

III.3 Choix du nombre de K-points

En utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [3], nous avons effectué un échantillonnage de la zone de Brillouin afin de déterminer le nombre optimal de points « k ». Les figures ci-dessous illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k pour composé ErNi, GdNi et HoNi.

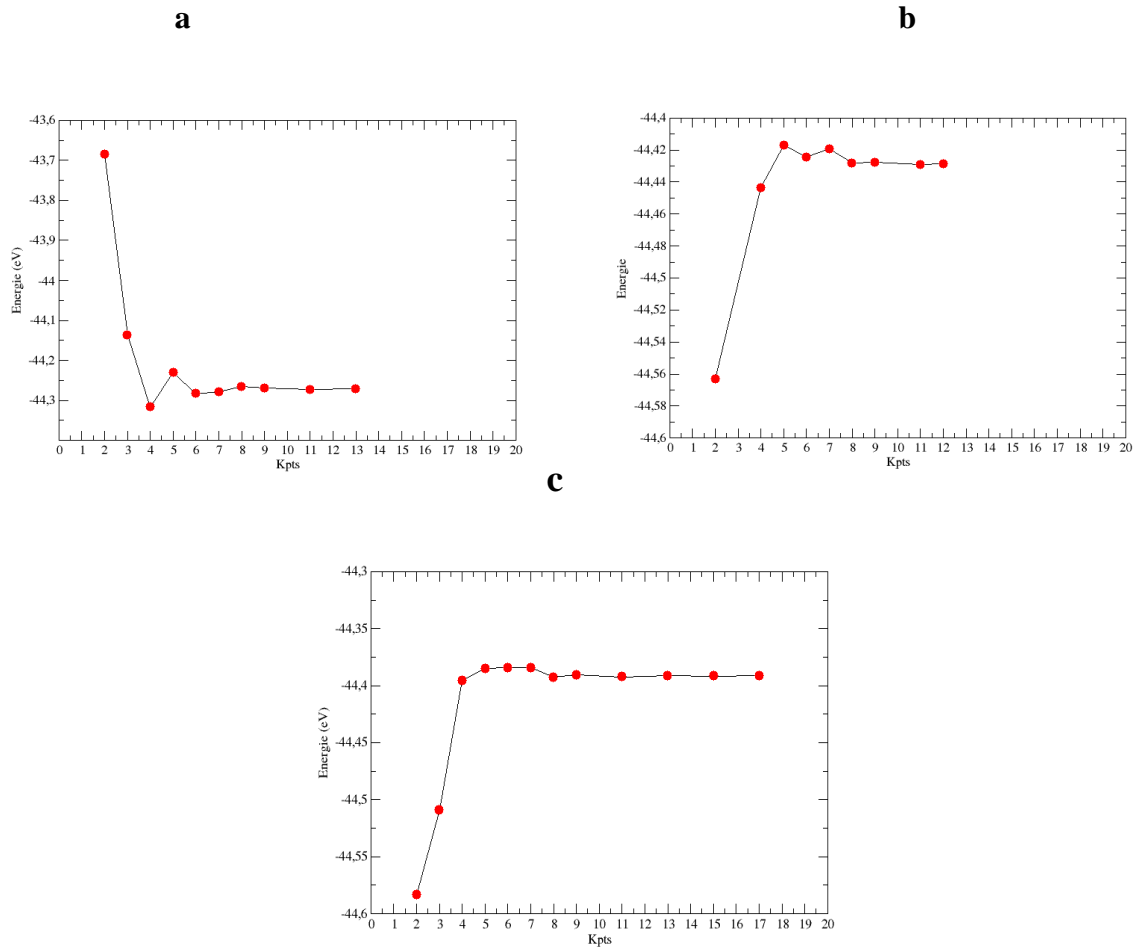


Figure III-2: Energie totale en fonction du nombre du K-points pour les composés **a)** ErNi, **b)** GdNi **c)** HoNi.

III.4 Étude des propriétés structurales

Pour cette partie nous avons déterminé les paramètres d'équilibres statiques, obtenues à partir la courbe E-V, comme le paramètre de réseau(a), ainsi que le Bulk Modulus (module de compressibilité) (B) et sa dérivée (B') par rapport à la pression. Pour cela, nous avons fait une variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés ErNi, GdNi, HoNi par faire varier le paramètre de la maille. Les valeurs (E-V) sont adaptées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où :

E_0 : Energie d'équilibre, V_0 : Volume à l'état d'équilibre, B_0 : Module de compressibilité,

B' : Dérivée par rapport à la pression.

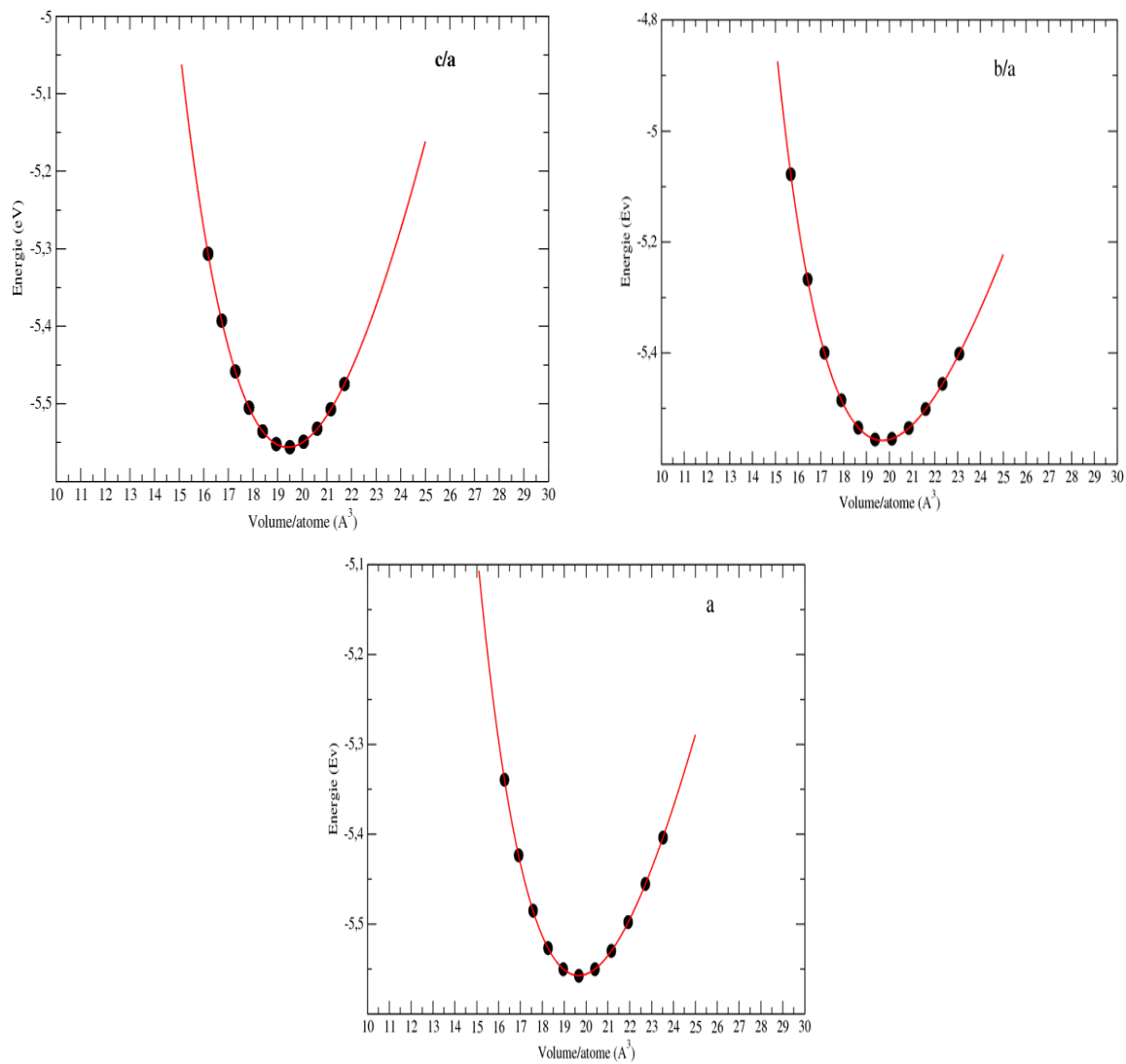


Figure III-3 : Variation de l'énergie totale calculée en fonction des paramètres de maille pour le composé ErNi.

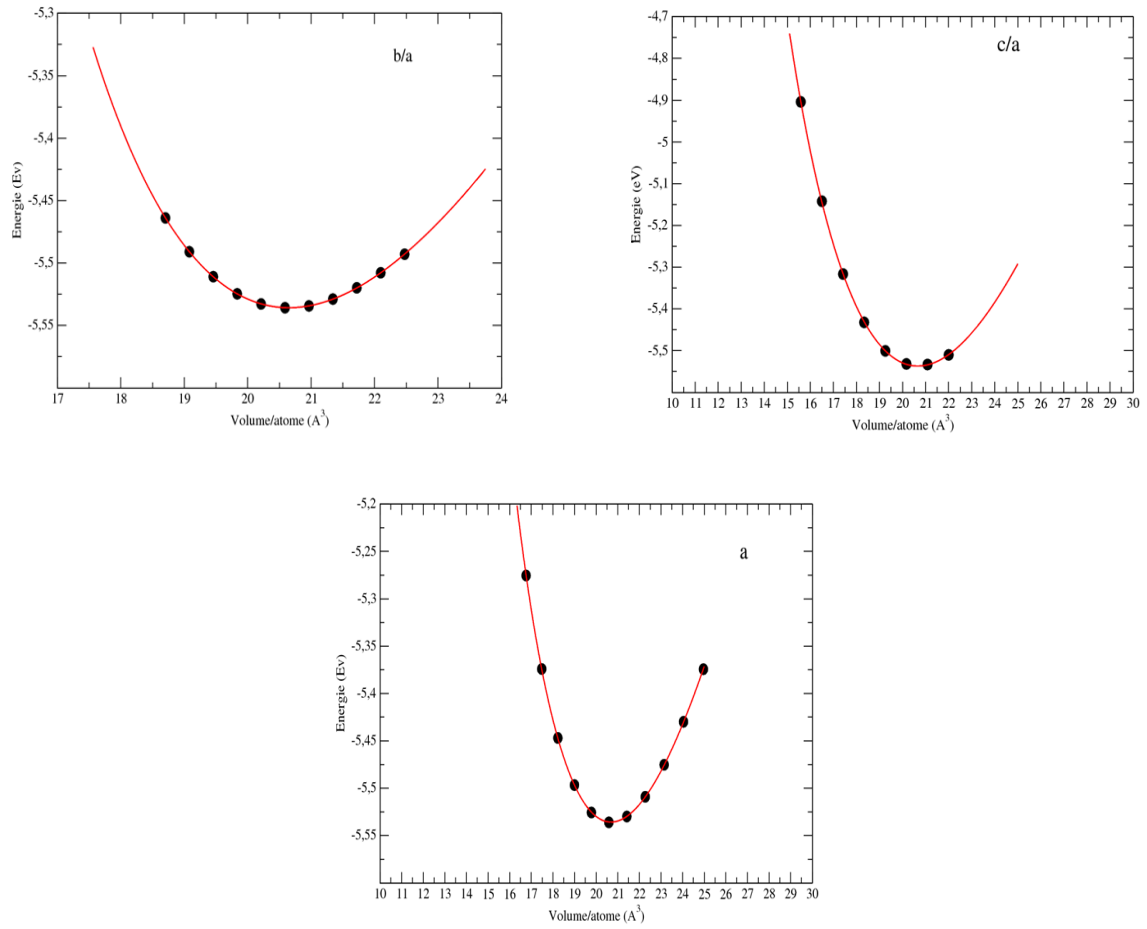


Figure III-4 : Variation de l'énergie totale calculée en fonction des paramètres de maille pour le composé GdNi.

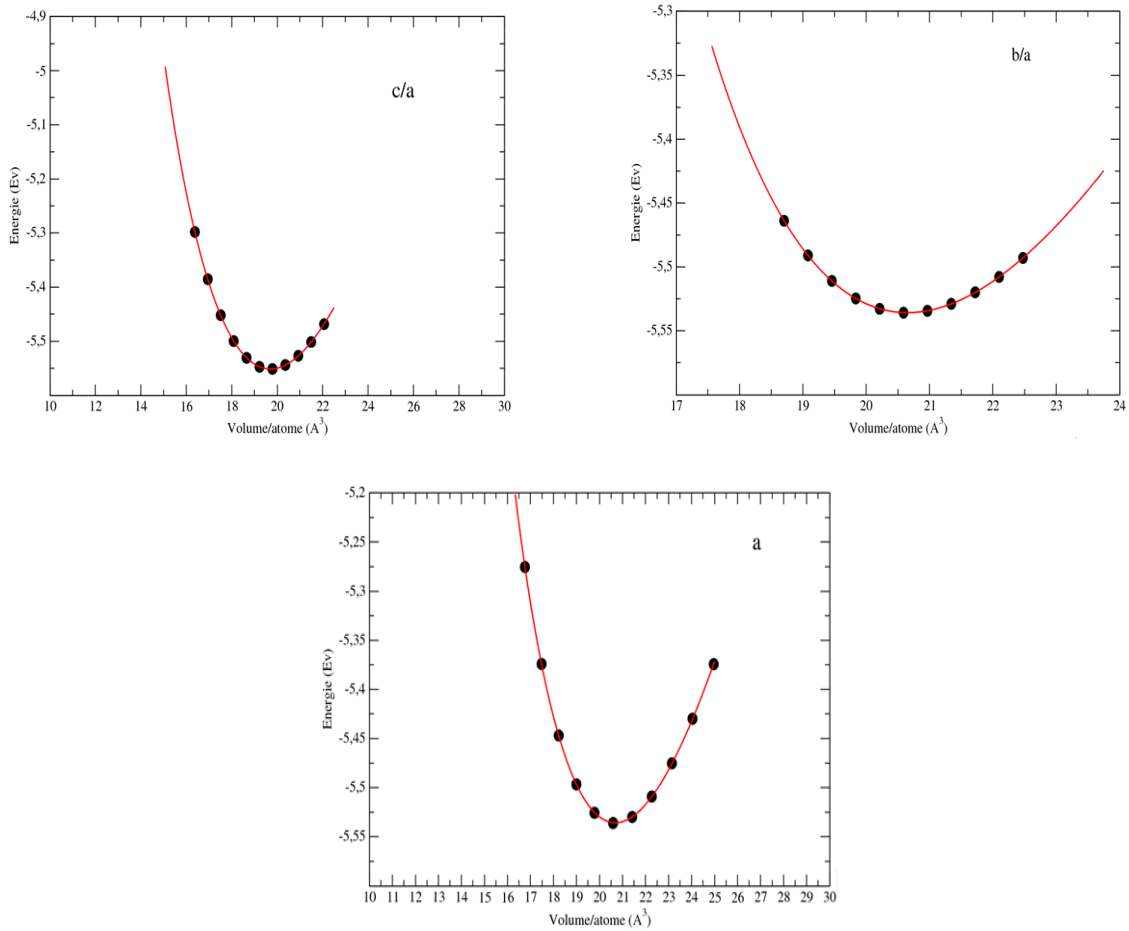


Figure III-5 : Variation de l'énergie totale calculée en fonction des paramètres de maille pour le composé HoNi.

Afin d'étudier la stabilité énergétique, nous avons calculé l'enthalpie de formations (ΔH) en utilisant l'équation (III.2). Le tableau III.2 montre des valeurs d'enthalpie de formation négatives pour les composés ErNi et GdNi et HoNi. Donc, les composés existent et sont stables.

$$\Delta H = [E_{AB} - (E_A + E_B)] \dots \quad (\text{III.2})$$

- E_{AB} représentent l'énergie totale.
- E_A et E_B sont les énergies des atomes totales par atome à $T=0$.

Nous avons pour $T = 0\text{K}$, L'enthalpie de formation est égale à l'énergie de formation.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2 : Données des paramètres de maille et l'enthalpie de formation des composées ErNi, GdNi, HoNi respectivement.

Composé	Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å°)			E ₀ (eV)	V ₀ (Å ³)	B ₀ (GPa)	B' ₀ (GPa)	ΔH(eV)
			a	b/a	c/a					
ErNi	orthorombique	Cmcm	3.86	1.33	1.75	-44.459	157.298	86.692	3.897	-0.43
			^a 4.07	^b 1.31	^{b1} .71					
GdNi	orthorombique	Pnma	3.77	2.73	1.12	-44.285	165.498	78.810	3.819	-0.36
			^a 3.77	^b 2.73	^{b1} 1.12					
HoNi	orthorombique	Pnma	3.91	1.54	1.73	-44.420	159.774	114.088	4.877	-0.41
			^a 4.12	^b 1.29	^{b1} 1.69					

Ref ^a[4], **Ref** ^b[5], **Ref** ^c[6]**Ref** ^d[7]

On remarque que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux.

III.5 Étude des Propriétés électroniques

III.5.1 Étude de la Densité d'état (DOS)

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues par l'approximation GGA-PBE des composés intermétalliques ErNi, GdNi, HoNi et dans les structures orthorhombiques sont illustrées dans la figure **III-6** ci-dessous, le niveau de Fermi a été considéré comme origine des énergies.

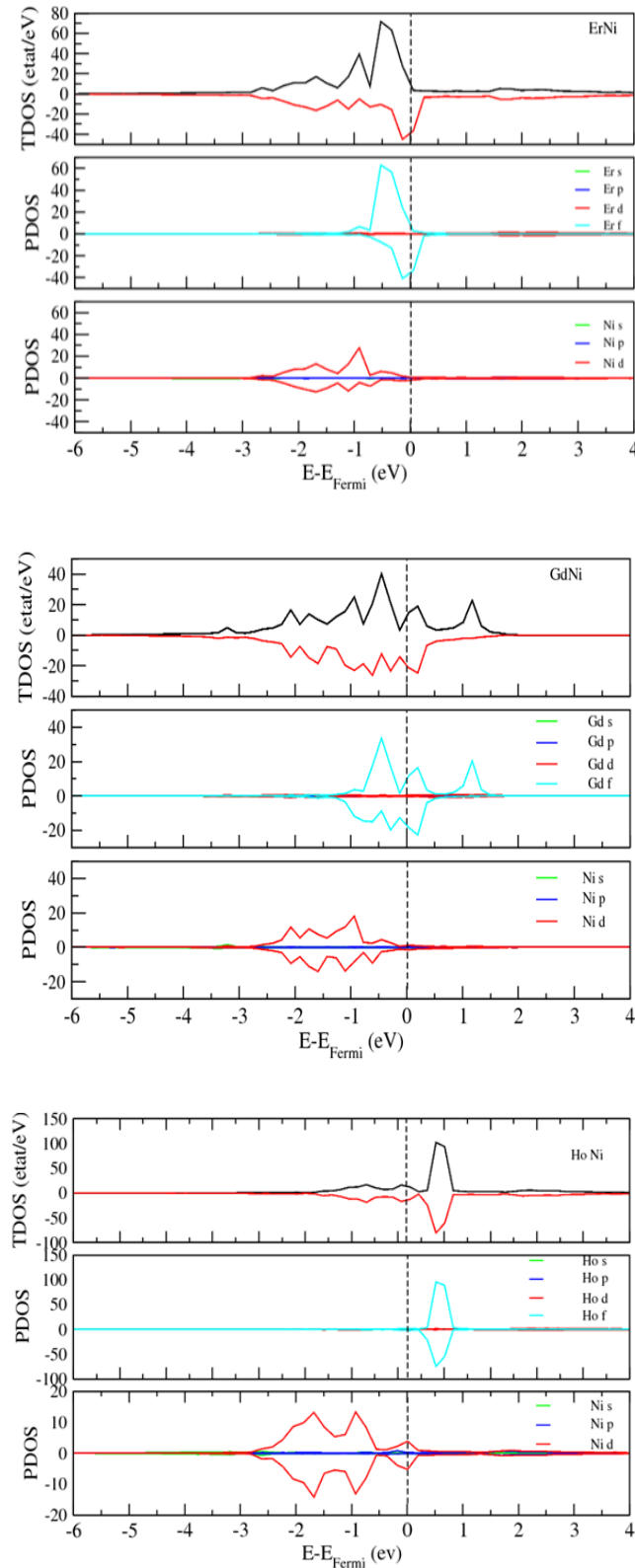


Figure III-6: Densités d'état électronique TDOS et PDOS des composés ErNi, GdNi et HoNi.

La densité d'états (DOS) est essentiellement le nombre d'états différents à un niveau d'énergie particulier que les électrons sont autorisés à occuper, c'est-à-dire le nombre d'états

Chapitre III : Résultats et discussions

électroniques par unité de volume et par unité d'énergie. Les propriétés de masse, la susceptibilité paramagnétique et d'autres phénomènes de transport des solides conducteurs dépendent de cette fonction. Les calculs de DOS permettent de déterminer la distribution générale des états en fonction de l'énergie et peuvent également déterminer l'espacement entre les bandes d'énergie [6].

Nous remarquons très clairement l'effet de l'échange et de l'association sur les spectres de densité d'état qui montre une caractéristique observable importante de la continuité de la densité d'état de chaque matériau et l'absence d'un gap ce qui indique un caractère métallique pour les composés ErNi, GdNi et HoNi.

D'après la figure **III.6** on remarque que la bande de valence pour le composé ErNi est située entre -3eV et 0,4eV. Elle est dominée principalement par les orbitales f du Er avec une faible contribution des états d du Ni. La bande de conduction est dominée par les orbitales f du Er avec une faible contribution des états d du Ni. Il existe une antisymétrie entre les spins majoritaires et les spins minoritaires ce qui veut dire qu'il y a un effet magnétique.

Pour le composé GdNi, la bande de valence est située entre -4.5eV et 0.5eV. Elle est dominée particulièrement par les orbitales f du Er avec une faible contribution des états d du Ni. La bande de conduction est dominée par les orbitales f du Er avec une faible contribution des états d du Ni. Il existe une antisymétrie entre les spins majoritaires et les spins minoritaires ce qui veut dire qu'il y a un effet magnétique.

La bande de valence du composé HoNi est située entre -2.6eV et 1.4eV, elle est dominée par les orbitales f du Ho avec une faible contribution des états d du Ni. Les orbitales f du Ho sont aussi dominés dans la bande de conduction.

- ❖ L'existence de l'antisymétrie entre les spins majoritaires et les spins minoritaires confirme qu'il y a un effet ferromagnétique, et d'après la figure cet effet a été créé par les orbitales f des terres rares (Er, Gd, Ho).

III.5.2 Étude de la densité de charge électronique

Grace à la densité de charge on peut avoir des bonnes descriptions sur les différentes propriétés chimiques et physiques des solides, ainsi pour comprendre la nature des différentes liaisons chimiques entre les atomes et donner une explication sur le transfert des charges.

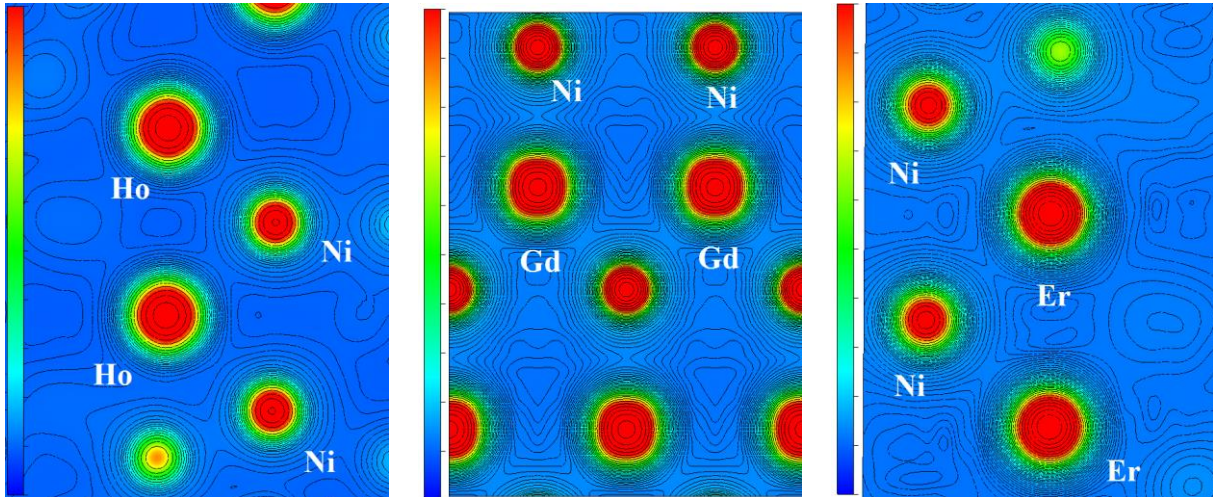


Figure III-7 : Contours de densités de charge des composés HoNi, GdNi, ErNi respectivement selon le plan (110).

La Figure III-7 représente les contours des densités de charge électronique des composés (HoNi, GdNi, ErNi) dans les plans les plus denses (110). Pour les trois composés mentionnés nous pouvons constater les contours de charge sont sphériques, la distribution de charges autour des atomes Er et Ho et entre Gd est uniforme donc la liaison chimique a un caractère métallique.

La densité de charge électronique pour les atomes Er-Ni, Gd-Ni et Ho-Ni présente plusieurs points de similitudes. Donc la liaison est covalente avec un caractère ionique entre les atomes mixtes.

III.5.3 Etudes des propriétés magnétiques

Les composés GdNi, HoNi et ErNi présentent des propriétés magnétiques intéressantes en raison de la présence d'ions de terres rares magnétiquement actifs. Ces composés sont généralement classés comme des matériaux antiferromagnétiques ou ferromagnétiques.

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans le cas du GdNi, il est généralement considéré comme un matériau ferromagnétique à basse température. La transition vers l'état antiferromagnétique se produit à une température relativement élevée, et en dessous de cette température, les moments magnétiques des ions Gd s'alignent en alternance, pointant dans des directions opposées les uns par rapport aux autres. GdNi présente également des propriétés magnétocaloriques intéressantes, ce qui signifie qu'il peut présenter des variations significatives de température lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe. D'après le graphe de DOS on remarque qu'il existe une antisymétrie entre les spins majoritaires et les spins minoritaires ce qui veut dire qu'il y a un effet ferromagnétique ce qui valide les résultats expérimentaux [9]

HoNi, quant à lui, est connu pour présenter des propriétés magnétiques plus complexes. À des températures plus élevées, il peut exhiber un comportement ferromagnétique, où les moments magnétiques des ions Ho s'alignent dans la même direction. Cependant, à des températures plus basses, il subit une transition vers un état antiferromagnétique. Cette transition est souvent accompagnée de phénomènes tels que l'effet de compensation magnétique, où le matériau présente une annulation nette du moment magnétique. Le ferromagnétisme est bien validé dans notre graphe de DOS du composé HoNi. La densité d'états pour les électrons avec le spin "up" et le spin "down" est similaire, voire identique, sur une large plage d'énergie. Le graphe de la densité d'états pour le matériau HoNi montre des pics ou des structures symétriques pour les deux spins confirmant le caractère ferromagnétique [10]

En ce qui concerne ErNi, ce composé est généralement considéré comme un matériau ferromagnétique ce qui est confirmé par le graphe de DOS. Les ions Er dans ErNi peuvent présenter une structure magnétique complexe avec des moments magnétiques qui s'alignent dans des directions spécifiques, créant une structure antiferromagnétique ordonnée. ErNi a également été étudié pour ses propriétés magnétostrictives, ce qui signifie qu'il peut subir des déformations en réponse à des variations de champ magnétique.

Les moments magnétiques des composés tels que GdNi, HoNi et ErNi ont été étudiés en détail dans la littérature scientifique. Chacun de ces composés contient des ions de terres rares magnétiquement actifs qui contribuent aux propriétés magnétiques observées. Les moments magnétiques provient des ions de terre rares (Gd^{+3} , Ho^{+3} et Er^{+3}) comme le montre le tableau ci-dessous qui illustre les moments magnétiques de 3 composés.

Tableau III.3 : Donnés de moment magnétique pour chaque composé.

Matériau	s	p	d	f	μ_s ($\mu_s/f.u.$)
GdNi	0.001	-0.002	-0.311	-8.466	-5.741
					f-7.2
ErNi	-0.001	0.001	0.231	5.815	6.046
					f-7.2
HoNi	0.001	-0.002	-0.311	-8.466	-8.778
					f-8.7

D'après les données du tableau, il est clair que le moment magnétique total est dû principalement aux atomes de terres rares exactement les orbitales f, ce qui confirme les résultats obtenu (ils sont écrits en caractère gras) dans la densité d'état électronique (DOS). Le moment magnétique lié au orbitale S et P est presque négligeable. Nos résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

III.6 Étude des propriétés élastiques

❖ Structure cubique

On peut savoir la stabilité et la compréhension des propriétés mécaniques grâce aux propriétés élastiques. A l'aide des propriétés élastiques d'un solide on aura le pouvoir de connaitre la stabilité et comprendre les propriétés mécaniques. Ce sont des grandeurs microscopiques reliant dans les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux[11]. Il existe trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), qu'elles doivent être positives et obéissent aux conditions du Born-Huang[12]:

$$C_{11}-C_{12}>0$$

$$(C_{11}+2C_{12})>0$$

$$C_{44}>0$$

L'équation suivante montre la relation entre le module de compressibilité (B) qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et les constantes élastiques C_{ij} :

$$B = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (\text{III. 3})$$

❖ Structure orthorhombique

Pour la structure orthorhombique il existe cinq critères de stabilité [13] :

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1 - 6)$$

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$$

$$(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0$$

Dans l'approximation de Voigt pour les cristaux orthorhombique, nous avons les limites supérieures (B_V) [14] sont exprimées comme suit :

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (\text{III.6})$$

Dans l'approximation de Reuss, pour les cristaux orthorhombiques les limites inférieures (B_R) sont exprimées comme suit :

$$B_R = \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (\text{III.4})$$

A la fin l'approximation Voigt-Reuss-Hill nous donne:

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (\text{III.5})$$

Tableau III.4 : Les constantes élastiques C_{ij} des composés intermétalliques ErNi, GdNi et HoNi.

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{12-C44}
ErNi	104.125	73.216	41.343	31.873
GdNi	89.235	46.738	31.132	15.606
HoNi	92.329	65.754	39.573	26.181

III.6.1 Étude des propriétés mécaniques

❖ Structure cubique

Afin de vérifier de la stabilité mécanique des matériaux, il y a des critères bien définis de Born [15]. Les constantes élastiques sont associées à des grandeurs macroscopiques comme le module de Young (E), module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (σ) et le facteur d'anisotropie (A). Les propriétés élastiques jouent un rôle très important pour comprendre le comportement mécanique. Pour une structure cubique, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v)[16] de Reuss (r)[14] et de Hill[17]

Le module de Young (E) : Il exprime la rigidité du matériau qui veut dire, il exprime la force de liaisons atomique[18][19] et il est défini par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.6})$$

Le module de cisaillement (G) : IL décrit le cisaillement élastique consécutif à l'application d'une sollicitation de cisaillement[19] il est défini par la relation suivante :

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

$$\mathbf{G}_R = \frac{5(\mathbf{C}_{11}-\mathbf{C}_{12})\mathbf{C}_{44}}{3(\mathbf{C}_{11}-\mathbf{C}_{12})+4\mathbf{C}_{44}} \quad (\text{III.8})$$

$$\mathbf{G} = \frac{1}{2}(\mathbf{G}_V + \mathbf{G}_R) \quad (\text{III.9})$$

Le coefficient de poisson (σ) : Celui qui définit et caractérise la contraction de la matière perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué[19], est donné par :

$$\sigma = \frac{3\mathbf{B}-2\mathbf{G}}{2(3\mathbf{B}+\mathbf{G})} \quad (\text{III.10})$$

Le facteur d'anisotropie (A) : Elle est mesurée par la variation entre les modules à travers le facteur d'anisotropie A[19] :

$$\mathbf{A} = 2 \frac{\mathbf{C}_{44}}{\mathbf{C}_{11}-\mathbf{C}_{12}} \quad (\text{III.11})$$

La ductilité : C'est la capacité d'un matériau de s'allonger sous l'effet de la tension, les matériaux ductiles se déforment (s'allongent)[20] plus que les matériaux fragiles. Les matériaux ductiles présentent une déformation importante avant la rupture, dans notre travail l'estimation de la ductilité est basée sur les critères suivants : Le facteur de Pugh $\mathbf{B}/\mathbf{G} > 1.75$, le coefficient du Poisson (σ) > 0.26 et la pression de Cauchy $(\mathbf{C}_{12}-\mathbf{C}_{44}) > 0$.

Température de Debye

La température de Debye est la température du mode de vibration normal le plus élevé d'un cristal, c'est-à-dire la température la plus élevée pouvant être atteinte par une seule vibration normale, elle est donnée par :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} V_m \left[\frac{3nN_A\rho}{4\pi M} \right]^{-1/3} \quad (\text{III.12})$$

Où,

h est la constante de Planck ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ js).

K_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38062 \cdot 10^{-23}$ j.deg $^{-1}$).

N_A le nombre d'Avogadro, la masse volumique, M la masse moléculaire et n le nombre d'atomes dans la molécule.

❖ Structure orthorhombique

Le module de cisaillement (G)

Le module de cisaillement (G)[16] dans les structures orthorhombique a été calculés à partir des formules suivantes :

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{III.17})$$

Le facteur d'anisotropie (A)

Pour plan de cisaillement (100) entre les directions [011] et [010], le facteur d'anisotropie A [21] d'une symétrie orthorhombique est donné par :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}} \quad (\text{III.13})$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (\text{III.14})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{22}} \quad (\text{III.15})$$

Pour le module de Young (E) et le coefficient de poisson (ν) et la température de Debye (θ_D)

Sont les mêmes pour la structure cubique et orthorhombique.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.5 : Données de module compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le coefficient de Poisson (σ) et le rapport B/ G, calculés à partir des constantes Cij des composés ErNi, GdNi, HoNi respectivement.

Composé	B(Gpa)	G(Gpa)	E(Gpa)	A	σ	B/G	$\theta(K)$
ErNi	59.122	26.512	70.939	1.312	0.338	2.751	206.209
GdNi	45.32	25.729	68.547	0.821	0.332	2.644	209.413
HoNi	52.69	25.061	66.187	1.428	0.321	2.453	201.503

Le tableau **III.5** nous affiche les résultats de nos calculs et on peut dire que les trois composés ErNi et GdNi et HoNi sont ductiles, et nous confirment à base des observations suivantes :

ErNi et GdNi et HoNi sont ductiles, et nous confirment à base des observations suivantes :

- Suivant le critère de Pugh, si le matériau est ductile le rapport $B/G \geq 1.75$, sinon il est fragile. Dans notre cas les composés ErNi et GdNi et HoNi.

Les trois composés ont le rapport B/G supérieur à la valeur critique de 1.75 donc ces composés sont ductiles et le composé ErNi est le plus ductile.

- Le coefficient d'anisotropie supérieur à la valeur critique ($A=1$) pour les trois composés, ce qui indique un comportement élastique anisotrope.
- On sait que le matériau qui a un coefficient de poisson proche ou supérieur de 0.26 est un matériau compressible. Dans notre cas, les trois composés ErNi et GdNi et HoNi ont un coefficient de poisson supérieur à 0.26 donc ces composés sont compressibles.
- En considérant les critères de Pettifor sur la pression du Cauchy et de Frantsevich sur le coefficient du Poisson (σ) pour les matériaux ductiles, lorsque la pression $C_{12}-C_{44}>0$ et la valeur du σ est supérieure à 0.26 le matériau a un comportement ductile (D'après le tableau **III.4** les trois composés sont ductiles).
- Un matériau ayant un module de Young (d'élasticité) élevé subira une plus faible déformation. Dans ce tableau **III.4**, ErNi est le matériau qui a la structure la plus rigide.

Référence

- [1] Durga Paudyal, Ya Ya, Y.B. Lee, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., B.N. Harmon, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 184436.
- [2] J.A. Blanco, J.R. Fernandez, J.C. Gomez sal, J.R. Carvajal, D. Gignoux, *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 2843.
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [4] J. Lyubina, R. Schäfer, N. Martin, L. Schultz, O. Gutfleisch, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3735 and references therein.
- [5] P.J. Ibarra-Gaytan, C.F. Sanchez-Valdes, J.L. Sanchez Llamazares, Pablo Alvarez-Alonso, Pedro Gorria, J.A. Blanco, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 152401.
- [6] W. Iwasieczko, H. Drulis, Yu.L. Yaropolov, S.A. Nikitin, V.N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.* 509S (2011) .
- [7] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, R.C. Sherwood, J.H. Wernick, H.J. Williams, *J. Phys. Chem. Solids* 25 (1964).
- [8] Omar, Ali M., *Elementary Solid State Physics*, (Pearson Education, 1999), pp68-75;213-215.
- [9] K. Sato, S. Iwasaki, K. Mori, Y. Isikawa, *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 207.
- [10] Nobuyuki Kinami, Hu. Guanghui, Izuru Umehara, *JPS Conf. Proc.* 3 (2014).
- [11] KERDOUCI, ASMA. Etude des propriétés des alliages Heusler a base de mn en utilisant les techniques de datamining.2019. Mémoire de master.
- [12] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [13] Tian-hui et al *Physica B* 405, 363- 368 (2010).
- [14] A. Reuss, *Z. Angnew. Math Meth* 9(1929) 55.
- [15] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, 71, pp. 4182- 4185 (1993).

Chapitre III : Résultats et discussions

- [16] W.Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [17] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349-54.
- [18] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, O. Pankratov, Phys. Rev. B 2001; 63: 134112.
- [19] Abdessamad SEKKAL. Etude ab initio des Propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare. Thèse de doctorat (2014).
- [20] William D. Callister, David G. Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction 9th Edition, Wiley; 9 edition (December 4, 2013).
- [21] Feng Peng, Dong Chen, Xiangdong Yang. Sol. Stat. Commun. 149 (2009) 2135-2138.

CONCLUSION GENERALE

Résumé

Les composés intermétalliques ont plusieurs propriétés importantes ce qui leurs rendre utilisable dans plusieurs applications, mais il existe le problème de fragilité qui limite l'évolution de leurs études, et pour cela les chercheurs ont proposé à faire les études sur des nouvelles composées intermétalliques à base des terres rares ce qui a solutionné le problème de la fragilité a une température ambiante, cette combinaison n'a pas seulement résolu le problème de fragilité mais aussi améliorer autre propriétés mécaniques et physique ce qui a élargi leurs champs d'utilisation dans l'industrie,

Dans ce travail, nous proposons d'étudier les propriétés des composés intermétalliques à base de terre rare des composés RNi (R=Gd, Er, Ho) qui se cristallisent dans la structure orthorhombique en utilisant une approche ab initio basée sur la méthode du pseudo-potentiel dans le cadre de la DFT introduite dans le code VASP, pour calculer des propriétés structurales, électronique, magnétiques, mécaniques et élastique.

Mots clés : Les intermétalliques, les terres rares, les propriétés magnétiques, calculs ab initio.

Abstract

Intermetallic compounds have many important properties which make them suitable for many applications, but there is the problem of brittleness which limits the progress of their studies. For this reason, researchers have proposed to study new rare-earth-based intermetallic compounds which have solved the problem of brittleness at room temperature, this combination has not only solved the problem of brittleness but also improved other mechanical and physical properties which has widened their fields of use in industry,

In this work, we propose to study the properties of rare-earth-based intermetallic compounds RNi (R=Gd, Er, Ho) crystallizing in the orthorhombic structure using an ab initio approach based on the pseudo-potential method within the DFT framework introduced in the VASP code, to calculate structural, electronic, magnetic, mechanical and elastic properties.

Key words: Intermetallics, rare earths, magnetic properties, ab initio calculations.

ملخص

للمركبات المعدنية العديد من الخصائص المهمة التي تجعلها قابلة للاستخدام في العديد من التطبيقات ، ولكن هناك مشكلة الهشاشة التي تحد من تطور دراساتهم ، ولهذا اقترح الباحثون دراسة المركبات المعدنية الجديدة القائمة على التربة النادرة التي حلت مشكلة هشاشة في درجة حرارة الغرفة ، لم يحل هذا المزيج مشكلة الهشاشة فحسب ، بل أدى أيضًا إلى تحسين الخواص الميكانيكية والفيزيائية الأخرى التي وسعت مجالات استخدامها في الصناعة ،

في هذا العمل ، نقترح دراسة خصائص المركبات المعدنية النادرة الأرضية لمركبات RNi (R = Gd,Er, Ho) التي تتبلور في البنية المعينية باستخدام نهج ab initio بناءً على طريقة DFT المقدم في كود VASP ، لحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية والمرنة.

الكلمات المفتاحية: المعادن المتداخلة ، الأتربة النادرة ، الخواص المغناطيسية ، ab initio..