



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

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

M^{elle} Larbi Chérif Houda

Sur le thème

Influence des métaux de terres rares (Sc, La, Ce, Nd, Dy) sur les propriétés structurales, mécaniques et électroniques de l'alliage YAg : Etude ab initio

Soutenu publiquement le 26 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr SAHLAOUI. M	Professeur	ESSAT de Tlemcen	Président
Mr SEKKEL. A	MCA	ESSAA d'Alger	Encadrant
Mme BERREZOUG. I	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 - 2023

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

- ❖ *Aux êtres les plus chers à mon cœur, **mon père et ma mère**, qui m'ont beaucoup soutenu durant mon cursus d'étude et à qui je serai éternellement reconnaissant.*
- ❖ *A mon cher frère **Mohamed** et neveu **Iyed**.*
- ❖ *A **Oussama** pour ses encouragements permanents, son soutien moral, et qui a partagé avec moi les moments de plainte et de peur, ainsi que sa tolérance aux dépressions nerveuses.....*
- ❖ *A tous ceux qui sont proches de mon cœur.*

REMERCIEMENTS

******Au nom du Dieu le clément et le miséricordieux louange
à ALLAH le tout puissant******

Je remercie en premier lieu le bon Dieu le tout-puissant pour tous ses bienfaits innombrables et de m'avoir donné la patience d'accomplir ce modeste travail de mémoire.

Ce travail est réalisé au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) affiliée à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen.

*Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon encadreur **Dr. Abdessamad SEKKAL**, Maitre de conférences classe A à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquée d'Alger (ESSAA) pour m'avoir proposé ce sujet et pour l'avoir accompagné. Aussi pour ses encouragements, ses orientations et ses conseils.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à **Mr M. SAHLAOUI**, professeur à (l'ESSAT) pour l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

- Je tiens à remercier, également, **Mme BERREZOUG Hiba Imane**, professeur à l'Université Abou-Backer Belkaid Tlemcen pour l'honneur d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie **M^{elle} MALIKA DERGUEL** pour les remarques constructives qu'elle m'a fournies ainsi que pour leurs précieuses conseils durant toute la période de ma mémoire.*

Table des matières

Introduction Générale	2
Références	4
Chapitre I : Généralité sur les intermétalliques binaires.....	5
I.1 Introduction.....	5
I.2 Domaines d'applications.....	6
I.3 Phases des intermétalliques	8
I.3.a Phase de HUME ROTHERY	8
I.4 Les Propriétés physiques des composés intermétalliques.....	9
I.5 Les inconvénients du composé intermétallique	9
I.6 Composés intermétalliques de terres rares (RE-M)	9
I.7 Matériau étudié (YAg).....	11
I.8 Références	12
Chapitre II: La méthode DFT et la méthode Pseudo-potentiel.....	14
II.1 Les bases de la théorie	15
II.1.1 Introduction	15
II.1.2. L'équation d'onde de Schrödinger	15
II.1.3 Approximation adiabatique (Born Oppenheimer)	16
II.1.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	16
II.2 Méthodes numériques	20
II.3 Code VASP.....	21
II.4 Comportement Mécanique	21
II.5 Références	24
Chapitre III: Résultats et Discussions	27
III.1 Introduction	28.
III.2 Structure du Cristal YAg	29.
III.3. Paramètres de calcul.....	29.
III.3.1 Les tests de convergence.....	29.

III.3.2 Propriétés structurales du YAg	30.
III.3.3 Propriétés électroniques	33.
III.3.4 Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques	35.
III.4 Étude prédictive des alliages à base de YAg	36.
III.4.1 Détails de calcul	36.
III.4.2 Stabilités énergétiques et préférence du site des atomes (Ce, Dy, La, Nd, Sc)	37.
III.4.3 Étude les propriétés structurales les alliages étudier	38.
III.4.4 Propriétés électroniques	39.
III.4.5 Les propriétés élastiques et mécaniques	43.
Références	46.
Conclusion générale	47.

Liste des figures

❖ Chapitre I :

Figure I.1 : Solution ordonné des intermétalliques	6
Figure I.2 : Illustrations d'un avion airbus	8
Figure I.3 : l'industrie d'automobile.....	8
Figure I.4 : Illustration d'une turbine	8
Figure I.5 : La résistance à la corrosion.....	8
Figure I.6 :Phase AuCu ₃	9
Figure I.7 : Phase B2 de CuZn.....	9
Figure I.8 : Phase Cu ₅ Zn ₈	9
Figure I.9 : Structure cristallographique B2 (CsCl) de composés	11
Intermétallique Re-M.....	11
Figure I.10 : La déformation en fonction de la contrainte pour YCu, DyCu, et YAg[18].	12
Figure I.11 : Les déformations en fonction des contraintes : comparaison l'élongation entre YAg et l'alliage Al commercial (3105)[21].	12

❖ Chapitre II :

Figure II.1: Diagramme de résolution Khon et Sham	20
---	----

❖ Chapitre III :

Figure III.1 : Structure cristalline du composé YAg dans la phase B2.	29
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre du K-points pour YAg	30
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la phase B2 pour YAg.....	31
Figure III.4 : Densités d'états totales et partielles (a), et la structure de bande (b) du composé YAg.....	34
Figure III.5: Contours de la Densité de charge électroniques calculée pour le composé YAg	35
Figure III.6 : Supercellule (2×2×2) de YAg contenant 16 atomes (Y en couleur gris et Ag couleur verte)	38
Figure III.7: l'interpolation des courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume est réalisée par l'équation d'état de Murnaghan	39
Figure III.8 : Première zone de Brillouin de la structure cubique	41

Figure III.9: Structure de bandes électroniques du $Y_7Ag_8R_1$ (R=La, Ce, Nd, Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$ calculées par GGA-PBE	43
Figure III.10: Densités d'états totales et partielles du $Y_7Ag_8R_1$ (R=La, Ce, Nd et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$ calculées par GGA-PBE	45
Figure III.11 : Les constantes élastiques des alliages $Y_7Ag_8R_1$ (R=La, Ce, Nd et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$	46

Liste des Tableaux

❖ Chapitre I

Tableau I.1: Applications des intermétalliques.....7

❖ Chapitre III

Tableau III.1 : Configuration électronique des atomes Y et Ag.....28

Tableau III.2: Les paramètres structuraux : paramètre de maille a , le module de Compressibilité B_0 et sa dérivée B' et le volume d'équilibre V_0 du YAg en utilisant la GGA-PBE, en comparaison avec les valeurs expérimentales et autres calculs.....32

Tableau III.3 : Les constantes C_{ij} du matériau YAg.....35

Tableau III.5 : Les propriétés mécaniques du YAg dans la phase B2 les grandeurs B, G, E sont en unité GPa et la température θ_D en Kelvin36

Tableau III.6 : Énergies de formations des alliages $Y_7R_1Ag_8$ et $Y_8R_1Ag_7$, avec (R : Ce, Dy, La, Nd, Sc).....38

Tableau [III.7] : Les paramètres structuraux pour les systèmes $Y_7R_1Ag_8$ ($R=La, Ce, Nd, Dy$) et $Y_8Ag_7Sc_1$39

Tableau [III.8] : Les constantes C_{ij} des systèmes $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$44

Tableau III.9: Les modules mécaniques des alliages $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$45

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, les matériaux prennent une place encore plus importante dans notre société. Ils sont largement utilisés, dans les domaines de transport, de communication, de loisirs et de la production alimentaire, presque toutes nos activités quotidiennes sont reliées d'une manière directe ou d'autre à l'existence des matériaux.

L'évolution et les progrès de la science et de la technologie dont témoignent les sociétés sont étroitement lié à l'incroyable évolution des êtres humains et à la diversité et aux propriétés des nouveaux matériaux.

Le développement et la compréhension de nouvelles propriétés matériaux pour des applications industrielles spécifiques nécessitent une connaissance de base de leurs compositions chimiques, de leurs stabilités structurelles et de phases. De plus, la théorie et les calculs sont également indispensables pour élaborer des nouveaux matériaux et comprendre leurs propriétés.

De nombreuses techniques de calcul et de simulation des matériaux ont été développées ces dernières années, en particulier les techniques de calcul non empiriques (ab initio) sont nécessaires pour évaluer et prédire les propriétés des nouveaux matériaux. Afin d'aider les chercheurs scientifiques à éviter de procéder des expériences très chères ou irréalisables parfois en laboratoire.

Ainsi, la croissance de la vitesse de calcul des ordinateurs et le développement des techniques de simulation numérique ont permis à étudier plusieurs classes des matériaux. Parmi eux, nous nous référons aux composés intermétalliques.

Les intermétalliques ont diverses applications dans l'industrie, particulièrement dans les applications structurelles, mais la fragilité de ces derniers à température normale limite leurs applications. Pour cette raison, les chercheurs se sont consacrés à l'étude de nouveaux composés intermétalliques à base de métaux de terres rares pour résoudre le problème de la fragilité, et confère également d'autres propriétés satisfaisantes dans le domaine industriel.[1]

Dans ce travail, nous étudions les propriétés physiques des composés intermétalliques à base de terres rares., spécialement le composée intermétallique YAg qui se cristallise dans la phase CsCl de type B2 [2,3]. Le but principal de ce travail est d'étudier les propriétés du YAg via une approche ab initio basée sur des méthodes pseudo-potentielle dans le cadre de la

Introduction Générale

DFT introduite dans le programme VASP. Par la suite, nous avons apprécié l'impact des terres rares (Ce, Dy, La, Nd, Sc) sur la structure électronique de YAg dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques.

Le travail de ce mémoire que nous présentons est divisé par trois chapitres

- Le chapitre I, nous avons relevé quelques généralités sur les intermétalliques passant à la description de leurs propriétés caractéristiques, nous présenterons également les matériaux intermétalliques de terres rares et le composé étudié YAg.
- Le chapitre II introduit le cadre théorique. Il traite les détails de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode du pseudo-potentiel avec laquelle le calcul est effectué.
- Le chapitre III de cette étude traite nos résultats de calcul, et se compose de deux axes :
Premier axe : est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques du YAg dans la phase B2
Le second axe : contient les résultats obtenus pour tous les alliages étudiés et leurs interprétations. Finalement, ce travail est terminé par une conclusion générale.

Références :

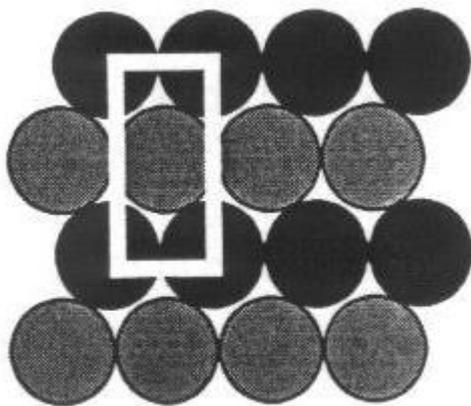
- [1] « Mémoire_Master_Kaid_Slimane_Zoulikha. (Etude Ab-initio des propriétés structurales, élastiques, mécaniques et électroniques des intermétalliques NdPb₃ et DyPb₃), UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID, (2022) ».
- [2] « THESE_Master_Abdali Hocine Abdelmomene. Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et de l'effet de défaut ponctuel sur l'alliage NdAg. Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Boumerdès 1. (2021) ».
- [3] LASLO, Ancuța-Ioana. Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes (2013). Thèse de doctorat.

Chapitre I :

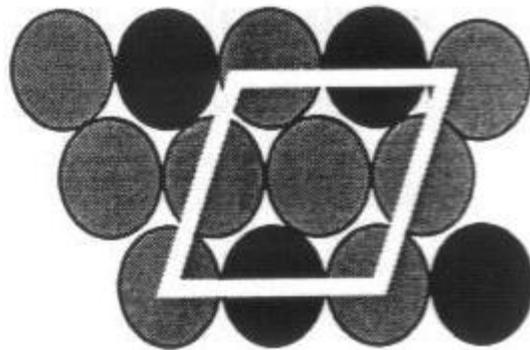
Généralité sur les intermétalliques binaires

I.1 Introduction

Lorsque deux éléments métalliques ou semi-métalliques de type A-B se dissolvent dans des proportions très précises forment un composé intermétallique de structure ordonnée continue avec un arrangement atomique à grande distance. Les composés AB et AB₃ sont des exemples de la nouvelle phase (Figure I.1). Le composé intermétallique signifie que la phase connue que dans l'état ordonné [1], dans la quelle les éléments qui les constituent ont des structures cristallines différentes à celle du composé [2]. Dans ces composés, la liaison chimique entre les atomes différentes (A-B) est plus fort que celle des atomes (A-A ou B-B) ainsi leurs températures de fusion sont élevées [5].



Type de AB (quadratique)



Type de AB₃(Hexagonal)

Figure I.1 : Solution ordonné des intermétalliques

Le matériau résultant peut combiner avec l'Hydrogène pour former des hydrures dans la pression atmosphérique et température normale [6] ; la stabilité de l'intermétallique dépend de certain paramètres [1][3]:

- ✓ La valence (concentrations électroniques).
- ✓ La taille des atomes.
- ✓ Différences d'électronégativités

Dans les phases inter-métalliques, qui différent des métaux simples, la liaison perde son caractère métallique et prene des liaisons mixtes, devenant relativement métallique, ionique et covalente. Cette modification entraîne des changements significatifs dans la

structure ainsi que dans les propriétés physiques et chimiques de la nouvelle structure. La présence des liaisons mixtes confère à ces matériaux une position intermédiaire entre les céramiques et les métaux [1].

1.2 Domaines d'applications

Des recherches intensives ont été menées sur les matériaux intermétalliques depuis des années soixante-dix en raison de leur potentiel à être d'excellents candidats pour des applications structurelles à des hautes températures, notamment dans les secteurs de l'automobile et de l'aérospatiale. (**Figure. I.2 et I.3**) afin d'augmenter la température de fonctionnement et réduire le poids. Ces deux quantités constituent le but principal des utilisateurs. En premier lieu, le but était réduire le poids tout en augmentant la surface utile afin qu'imposer des exigences de la dureté et de rigidité des différentes conceptions. Les éléments structurels peuvent être satisfaits aussi économiquement que possible. De ce fait, Ils visent à optimiser la résistance et la rigidité par unité du poids en matière dans conception structurelle et du choix des matériaux [1].

En outre, l'augmentation de la température du cycle de service entraîne une meilleure efficacité thermique. Par conséquent, l'industrie recherche des matériaux légers qui ont la résistivité la plus élevée possible et peuvent fonctionner dans des températures très élevées.

De nombreuses recherches ont été consacrées aux intermétalliques en particulier les aluminiums de titane (Ti_3Al , $TiAl$), et de nickel (Ni_3Al , $NiAl$), ils ont des caractéristiques intéressantes pour des applications structurales à des températures élevées [7,8,9].

Aluminium de titane ($TiAl$) a un point de fusion réduit ($1500^{\circ}C$) et une faible ductilité et ténacité à la rupture, il semble donc ne s'appliquer qu'aux turbines basse pression et aux composants statiques du moteur.

L'intermétallique $NiAl$ possède également des propriétés intéressantes, notamment un point de fusion supérieur à celui du $TiAl$ ($\sim 1650^{\circ}C$), bonne conductivité thermique, faible densité et bonne résistance à la corrosion, Cette condition est obtenue en ajoutant du tantale (Ta) et du chrome (Cr). Ainsi, surtout dans les essais sur turbines, une bonne résistance à haute température a atteint jusqu'à $1000^{\circ}C$. Sa ténacité et sa résistance au fluage à température ambiante nécessitent d'autres améliorations [9,10].

<u>APPLICATIONS DES INTERMETALLIQUES</u>	
Structural	<ul style="list-style-type: none"> • Automobile • Aérospatial
Stockage d'énergie	<ul style="list-style-type: none"> • Batteries • Stockage d'hydrogène • Éléments de chauffe
Matériel de four	<ul style="list-style-type: none"> • Résistant à la corrosion • Tuyauterie pour des industries chimiques • Revêtement • Enduits

Tableau I.1: Applications des intermétalliques [11]

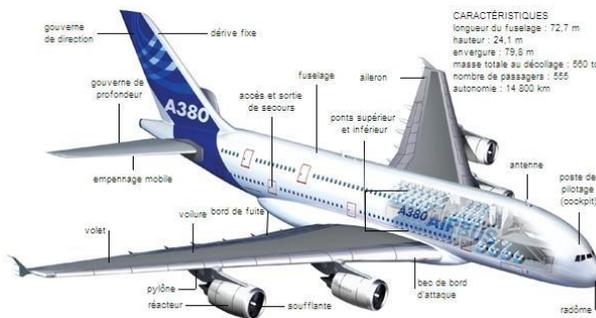


Figure I.2 : Illustrations d'un avion airbus



Figure I.3 : l'industrie d'automobile



Figure [I.4] : Illustration d'une turbine



Figure I.5 : La résistance à la corrosion

1.3 Phases des intermétalliques

En fonction de la stabilité de la phase les composés intermétalliques peuvent être classés. Leurs stabilités dépendent généralement de la configuration électronique (sa liaison chimique, sa coordination, et l'ordre atomique), sa composition chimique, sa stabilité par rapport à la température, à la pression, et sa phase cristalline. Les composés intermétalliques formés par deux éléments métalliques sont t'appelés : les composés électroniques (phases HUME ROTHERY) [12] :

1.3.a Phase de HUME ROTHERY

Elle concerne principalement du nombre d'électrons par atome c'est-à-dire la concentration. Une modification structurale entraîne une variation de l'énergie d'un matériau [13]. La structure de ces composés est déterminée par les concentrations d'électrons de valence autour des nombres suivants :

*7/4 Pour maille hexagonale compact (phase ϵ). AuCu_3 (Figure I.6).

*3/2 Pour structure cubique centrale (phase β) : CuZn (Figure I.7)

* 21/13 Pour les structures cubiques à réseaux grand (phase γ : Cu_5Zn_8) (Figure I.8)

[12].

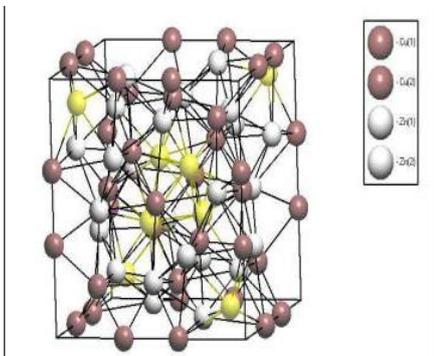


Figure I.8 : Phase Cu_5Zn_8

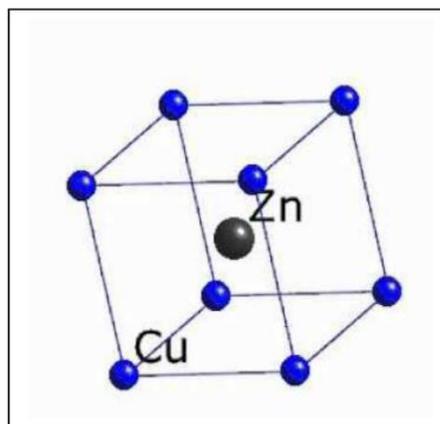


Figure I.7 : Phase B2 de CuZn

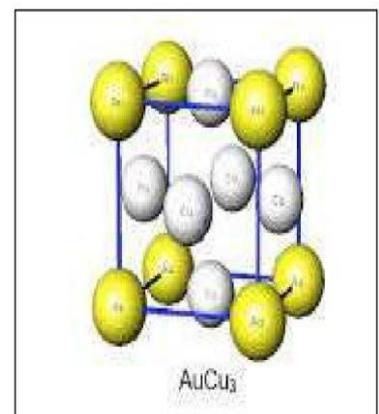


Figure I.6 :Phase AuCu_3

1.4 Les Propriétés physiques des composés intermétalliques

[14] ;

- ✓ Une grande stabilité
- ✓ Densité faible ou comparable à celle des alliages intermétalliques.
- ✓ Diminution de la ductilité à la température ambiante.
- ✓ Module d'élasticité assez élevé.
- ✓ Résistance à la traction variable.
- ✓ La dureté des intermétalliques est supérieure que celle des métaux simples
- ✓ Résistance à la compression à température ambiante relativement élevée.
- ✓ Bonne résistance mécanique à la chaleur près du point de fusion.
- ✓ Résistance à l'oxydation thermique relativement élevée.
- ✓ Conductivité électrique intermédiaire.
- ✓ Faible résistance à la rupture à température ambiante.

1.5 Les inconvénients du composé intermétallique

- ✓ Un composé intermétallique a son propre réseau cristallin et une densité spécifique
- ✓ Les composés intermétalliques sont de mauvais conducteurs [14].
- ✓ Cependant, il convient de noter que les impuretés présentes dans les conducteurs sont mieux liées dans des composés intermétalliques plutôt qu'en solution [14].
- ✓ Les liaisons des composés intermétalliques sont principalement des liaisons ioniques ou des liaisons covalentes.
- ✓ Une faible déformation plastique. Ils sont donc durs, mais fragiles [14,15].

1.6 Composés intermétalliques de terres rares (RE-M)

Les composés intermétalliques présentent habituellement d'excellentes propriétés mécaniques et une meilleure résistance à la corrosion à température élevée. Leurs propriétés physiques et chimiques sont meilleures que celles des métaux simples (FeAl et NiAl de type B2). Mais presque tous possèdent une très faible ductilité et ténacité (une grande fragilité) à des températures ambiantes qui limite sérieusement leurs utilisations. K. G. Schneider et al [16] ont découvert, au cours des années 2003, une nouvelle classe des intermétalliques de terres rares B2 binaires qui possèdent une ductilité remarquable à température ambiante dont

Chapitre I : Généralité sur les intermétalliques binaires

la formule chimique est Re-M, où Re : atome de terre Rare et M sont des métaux de transition ou des éléments p dans le tableau de Mendeleïev.

Cependant, K. G. Schneider et son équipe [16] ont estimé qu'il y a environ 130 d'intermétalliques ductiles [17] dont une douzaine est examinée et trouvée entièrement ductile (YAg, YCu, DyCu, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, LaMg, Yrh, YMg, YIn, LaCd, ErAg, ErAu, ErCu, CeAg, NdAg) à température ambiante. La structure cristalline de ces intermétalliques est de type B2 -CsCl Figure [I.9].

Cette phase cristalline est cohérente avec celle définie par les critères de HUME ROTHERY pour une concentration égale à 3/2.

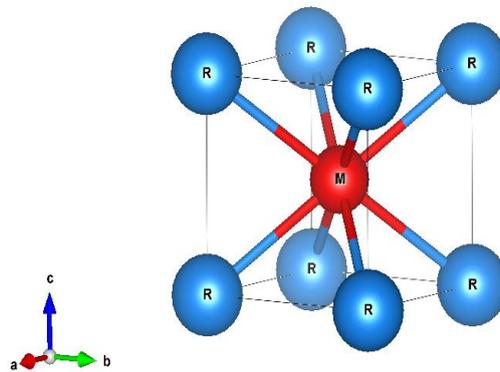


Figure I.9 : Structure cristallographique B2 (CsCl) de composés Intermétallique Re-M

Les matériaux YAg, YCu et DyCu ont été considérablement étudiés dans le champ théorique et expérimental [18-20]. La **figure I.10** montre un allongement varie de 11% à 20% pour YCu, DyCu et YAg respectivement avant la rupture à la température ambiante, indique une ductilité en traction remarquable. La plupart des intermétalliques polycristallins ne s'étendraient que de 0 à 1% avant la rupture. Le YAg est le matériau le plus ductile avec une élongation de 20 % avant la rupture.

Dans d'autres expériences de la mesure de la ductilité à température ambiante [21], les mesures de l'élongation du matériau YAg sont analogues à celles d'alliage d'aluminium 3105. La **figure I.11** ci-dessous présente la variation de la déformation de YAg en fonction de la contrainte comparée avec l'alliage Aluminium commercial (3105).

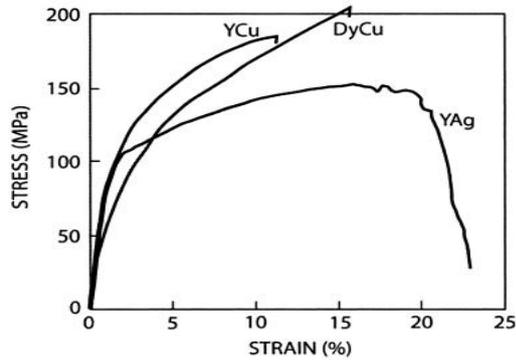


Figure I.10 : La déformation en fonction de la contrainte pour YCu, DyCu, et YAg[18].

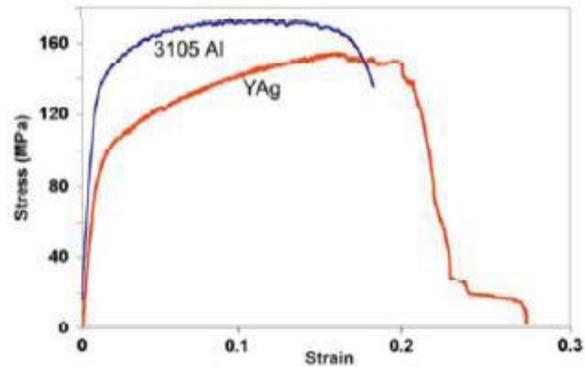


Figure I.11 : Les déformations en fonction des contraintes : comparaison l'élongation entre YAg et l'alliage Al commercial (3105)[21].

Des études théoriques et expérimentales ont été menées ces dernières années afin d'analyser l'influence d'addition d'un troisième élément à ces intermétalliques (Re-M) dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques. En 2012, Wu et al [16] ont examiné l'effet des métaux de transition (substitués dans le réseau YAg) sur le comportement mécanique de l'alliage YAg. Xie et K.G. Schneider et al [19] ont examiné l'effet de substitution de Ni par Cu dans le réseau DyCu en vue d'améliorer ses caractéristiques mécaniques. Ils ont constaté que DyCu-Ni possède une résistance mécanique plus élevée que celle du DyCu pure.

I.7 Matériau étudié (YAg)

Dans ce travail, nous allons étudier les propriétés physiques du composé intermétallique YAg qui fait partie de la famille des intermétalliques ductiles Re-M de type B2 (CsCl), définies Précédemment, considéré comme des candidats potentiels pour des applications structurales au vu de leurs excellentes propriétés mécaniques.

En utilisant la méthode du pseudo-potentiel de type PAW « Projector Augmented-Wave » dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) introduites dans le code VASP développaient dans le deuxième chapitre, nous avons étudier les propriétés physiques du YAg. Ensuite, nous avons étudié l'influence de défaut ponctuel de type substitution par les atomes de terres rares (Ce, Nd, La, Dy, Sc) sur la structure électronique du YAg afin de comprendre le rôle d'addition des métaux de terres rares sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de l'alliage YAg.

Référence

- [1] A. SEKKAL. Etude Ab Initio Des Propriétés Physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare. 2014. Thèse de Doctorat. Université de Abou Bekr Belkaid Tlemcen .
- [2] Miracle DB, Darolia R. In : Westbrook JA, Fleischer RL, editors. Intermetallic compounds. Practice, vol. 2. Wiley ; 1994. p. 53.
- [3] « Mémoire_Master_Kaid_Slimane_Zoulikha. (Etude Ab-initio des propriétés structurales, élastiques, mécaniques et électroniques des intermétalliques NdPb₃ et DyPb₃), Université Abou-Bekr Belkaid, (2022) ».
- [4] N. S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi. Intermetallics 2000, 8 : 1313.
- [5] MEHL, M. J., SINGH, D. J., et Papaconstantopoulos, D. A. Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods. *Materials Science and Engineering: A*, 1993, vol. 170, no 1-2, p. 49-57.
- [6] TOUFIK BENMEDJAHED. 2021 Etude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques. 2021. Thèse de doctorat.
- [7] Liu CT, George EP, Maziasz PJ, Schneibel JH. Mater Sci Eng A 1998 ;258 :84.
- [8] Miracle DB, Darolia R. In : Westbrook JA, Fleischer RL, editors. Intermetallic compounds. Practice, vol. 2. Wiley, 1994. p. 53.
- [9] CRAWFORD, James H. et SLIFKIN, Lawrence M. *Point Defects in Solids : General and ionic crystals*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [10] Structure-property relations in nonferrous metals. Par Alan M. Russell, KokLoong Lee.
- [11] « THESE_Master_Abdali Hocine Abdelmomene. Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et de l'effet de défaut ponctuel sur l'alliage NdAg. Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Boumerdès 1. (2021) ».
- [12] V.F. Degtyareva, M.K. Sakharov, N.I. Novokhatskaya, o.degtyareva, P. dera,h.k. mao and r.j. hemley. stability of hume-rothery .phases in cu-zn alloys at pressures up to 50 gpa. volume 37a, december 2006—3381.
- [13] R. Darolia, TMS High Temperature Alloys Committee, ASM International, American Society of Mechanical Engineers, eds., Structural intermetallics : proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, held September 26-30, 1993, at Seven Springs Mountain Resort, Champion, Pennsylvania, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa, 1993.

Chapitre I : Généralité sur les intermétalliques binaires

- [14] Youssra BENKADDOUR. Propriétés physiques des composés ternaire R₂Ni₂Pb. Thèse de doctorat.
- [15] N.S. Stoloff, C.T.Liu and S. C.Deevi, Emerging applications of intermetallics, 8(9-11), 1313, (2000).
- [16] GSCHNEIDNER JR, K. A., JI, Min, WANG, C. Z., *et al.* Influence of the electronic structure on the ductile behavior of B2 CsCl-type AB intermetallics. *Actamaterialia*, 2009, vol.57, no 19, p. 5876-5881.
- [17] Gschneidner, Karl, Russell, Alan, PECHARSKY, Alexandra, *et al.* A family of ductile intermetallic compounds. *Nature materials*, 2003, vol. 2, no 9, p. 587-591.
- [18] A.M. Russell, Z.Zhang, T.A. Lograsso, C.C.H. Lo, A.O. Pecharsky, J.R. Morris, Y.Ye, K.A. Gschneidner Jr, A.J. Slager. *Acta Materialia* 52 (2004) 4033.
- [19] Zhang Z, Russell A M, Biner S B, Gschneidner K A Jr and Lo. C. C. H, Fracture toughness of polycrystalline YCu, DyCu, and YAg Intermetallics 13(2005) 13 559-564.
- [20] A.Sekkal, A. Benzair, H. Aourag, H.I. FARAOUN, G. Merad, C. Esling, *Intermetallics* 45 (2014) 65-70.
- [21] Gschneidner KA, Jr., Russell AM, Lograsso TA, Biner SB, Lo CHC and Morris JR. Oak Ridge National Laboratory, FY, 2003-2005, 127-134.

Chapitre II :

La méthode DFT et la méthode Pseudo-potentiel

II.1 Les Bases de la théorie

II.1.1 Introduction

En 1967, le Physicien Richard Feynman a noté « personne ne comprend vraiment la mécanique quantique mais c'est l'une des réalisations les plus importantes de XXe siècle. La théorie de la mécanique quantique a été découverte par Heisenberg, Schrödinger et d'autres au début du 20ème siècle [1]. Elle décrit la matière par des "ondes " qui évoluent selon l'équation de Schrödinger. Ces ondes ont une signification probabiliste en physique. La théorie quantique est donc essentielle en physique du solide pour traiter les interactions de type de coulombienne entre les particules chargées (électrons-électrons et ions- électrons).

II.1.2. L'équation d'onde de Schrödinger

L'énergie totale d'un système constitue des électrons et des ions en interaction peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger.

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

Avec E est l'énergie totale de l'état fondamental, Ψ : fonction d'onde. H est l'opérateur l'Hamiltonien exacte du système donnée par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (\text{II-2})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II-3})$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \nabla_k^2 \quad (\text{II-4})$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad (\text{II-5})$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k, l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \quad (\text{II-6})$$

$$V_{eN} = \frac{1}{2} \sum_{i, k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad (\text{II-7})$$

Où T_e et T_N : sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux. V_{ee} , V_{NN} , V_{eN} , : sont les énergies potentielles de répulsion électrons- électrons , noyaux- noyaux et d'attraction électrons- noyaux ,respectivement.

L'équation de Schrödinger se résout très difficilement et même impossible dans la pratique pour un système N particules. Donc, il faut passer par des approximations afin de résoudre ce problème. Heureusement, la masse des noyaux et des électrons permettraient de justifier une approximation très utile qui est l'approximation adiabatique (Born Oppenheimer) [2].

II.1.3 Approximation adiabatique (Born Oppenheimer)

Elle est la première simplification qui consiste à séparer le mouvement des noyaux à celui des électrons en le répartissant en deux sous-systèmes distincts : l'un pour les noyaux et l'autre pour les électrons[3].

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noyaux} \quad (\text{II-8})$$

Car le noyau est plus pesant que l'électron. De ce fait, elle considère que les noyaux sont immobiles (fixes) et le mouvement des électrons est très rapide que celui des noyaux, pour cela, l'énergie cinétique des noyaux s'annulent. Donc, l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. L'Hamiltonien globale du système est écrit sous la forme suivante[1] :

$$H_e = T_e + V_{ext} + V_{ee} \quad (\text{II-9})$$

Avec :

T_e : l'énergie cinétique.

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

V_{ee} : la répulsion coulombienne électron-électron.

Bien que l'approximation ait simplifié. La solution de l'équation de Schrödinger reste compliquée. Par conséquent, l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est indispensable. de l'équation de Schrödinger est encore difficile, c'est pourquoi nous avons recours à la DFT.

II.1.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'impose comme une méthode de choix pour l'étude des systèmes électroniques. Son concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité en considérant la densité électronique comme variable fondamentale[4]. Cette théorie devient les plus répandue dans les méthodes ab-initio pour la simulation des solides cristallins.

II.1.4.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [5] :

- **Théorème 1 :** stipule que le potentiel extérieur peut être représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité $\rho(r)$. Cela signifie qu'à un potentiel extérieur est associé à une densité d'état fondamental unique. Par conséquent, l'énergie totale est une fonction unique de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.10})$$

- **Théorème 2 :** la valeur minimale de la densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale $E[\rho_0(r)]$, et la densité minimale correspond à la densité exacte à l'équilibre :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.11})$$

De plus, toutes les autres propriétés de l'état fondamental dépendent de cette densité.

$$\rho(r) = |\Psi(r)|^2 = \int |\bar{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{II.12})$$

$$E = E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II.13})$$

Où ρ est normé et ρ_0 est la densité exacte.

A ce niveau il est impossible d'estimer la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$. Or, par la suite, Kohn[6] et Sham qui ont donné une description de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ pour déterminer l'énergie d'équilibre.

II.1.4.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont décrit une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[6]. La méthode *de Kohn Sham* est appuyée sur un modèle de gaz fictif de particules en sans interactions de corrélation, qui présente la même densité d'électrons dans l'énergie de l'état fondamental qu'un "vrai gaz d'électrons" [7]. Ils ont utilisé des lois variationnelles pour décrire l'énergie de l'état d'équilibre qui est fonctionnelle de la densité électronique. L'énergie de l'état fondamental du système réel obtenue correspond à l'énergie minimale. La détermination de la densité électronique de l'état fondamental sur l'ensemble des états occupés[3] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

L'énergie totale $E[\rho]$ est donnée par l'équation suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr \quad (\text{II.15})$$

D'où

T : est l'énergie cinétique dans le modèle sans interaction :

$$T[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.16})$$

Chapitre II : la méthode DFT et la méthode Pseudo-potentiel

V_H : le terme de Hartree des électrons.

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \frac{\int \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II.17})$$

V_{ext} : l'énergie potentielle dans le modèle de Hatree

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(r) v(r) d^3r \quad (\text{II.18})$$

Donc, la fonctionnelle d'énergie d'un système fictif s'exprime :

$$E_{eff}[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{eff}(r) \rho(r) \quad (\text{II-19})$$

Ensuite, en se basant sur principe de variation à $E[\rho]$, l'équation Kohn Sham se réécrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-20})$$

Il s'agit une équation de Schrödinger d'une particule avec un potentiel externe est substitué par le potentiel effectif, d'où le potentiel effectif est décrit par l'équation ci-dessous :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II-21})$$

Le potentiel inconnu d'échange et de corrélation est donné par la dérivation du terme $E_{xc}(\rho)$ par rapport à la densité $\rho(r)$:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-22})$$

Les équations de Kohn et Sham sont résolues de manière itérative à l'aide d'une boucle itérative auto-cohérente indiquée dans l'organigramme ci-dessous [2] :

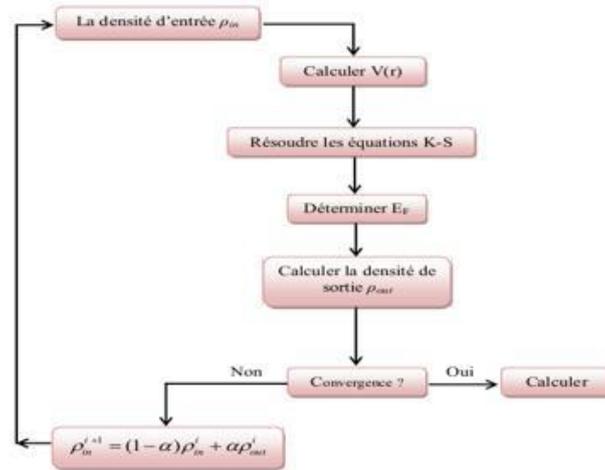


Figure II.1: Diagramme de résolution Kohn et Sham [8]

II.1.4.3 Energie d'échange et de corrélation

Les équations de Kohn-Sham ne peuvent être résolues qu'en donnant une forme à $E_{xc}(r)$. Les approximations les plus couramment utilisées sont LDA (Local Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient approximation).

- **Approximation de la densité locale (LDA) :** C'est la première approximation employée dans la DFT. Elle est basée sur l'hypothèse que l'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité électronique [3]. Autrement dit, elle considère un système non homogène comme localement homogène, et écrit par:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-23})$$

Avec

E_{XC}^{LDA} : Energie d'échange et corrélation.

$\int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r$: est l'énergie d'échange corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Le terme ε_{xc} peut être décomposé comme suit :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.24})$$

D'où

ε_x : est l'énergie de corrélation et ε_c l'énergie d'échange.

- **Approximation du Gradient Généralisée (GGA) :** L'approximation de gradient généralisée (GGA) est introduite afin d'améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle considère que l'énergie d'échange-corrélation dépende de la densité en tout point et son gradient[3]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r^{\vec{}})] = \int [\rho(r^{\vec{}}), \nabla\rho(r^{\vec{}})] dr^{\vec{}} \quad (\text{II.25})$$

E_{XC}^{GGA} : L'énergie d'échange et corrélation.

$[\rho(r), \nabla\rho(r)]$: Représente la fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

La fonction f est obtenue pour diverses paramétrisations parmi lesquelles nous citons celle développée par Perdew-Burke-Ernzerhof [9]

II.2 Méthodes numériques

II.2.1 Échantillonnage de la zone de Brillouin et K-points

Les calculs périodiques peuvent être réalisés facilement en développant les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes (théorème du Bloch). Cette méthode est avantageuse pour les calculs utilisant des pseudo-potentiels. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque peuvent être définies pour un nombre des points k choisis dans la zone de Brillouin, qui prend en considération les symétries du réseau. Dans le cadre d'un métal, il est important de prendre un grand nombre de points k pour décrire avec précision la surface de Fermi. Cependant, il est nécessaire de trouver un accord entre le nombre de points k et le temps de calcul et qui permet la convergence de l'énergie totale. Dans notre calcul, nous avons choisi la méthode de Monkhorst et Pack [10] pour calculer le potentiel électronique dans la zone de Brillouin [3].

II.2.2 Approche des pseudo-potentiels

La méthode du pseudo potentiel repose sur le fait qu'une partie importante des propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent uniquement par les électrons des états de valence. Les électrons d'un atome se séparent en électrons de cœur et de valence. Les électrons de valence participent dans la liaison chimique, et les électrons de cœur attachés au noyau atomique, sont très localisés, et donc moins sensibles à l'environnement chimique de l'atome ; sont considérée comme cœurs gelés [11,1] (approximation des cœurs gelés). Nous avons alors un ion rigide constitué du noyau et des électrons de cœur, qui interagissent avec les électrons de valence dont les fonctions d'onde réelles sont remplacées par des pseudofonctions d'ondes.

Certaines méthodes sont introduites dans le formalisme VASP, chacune ayant ses propriétés, par exemple : les pseudo-potentiels Ultrasoft (Ultradoux) [12] établie par David Vanderbilt [10], les pseudo-potentiels PAW (Projector Augmented Wave) conduit par P. Blöchl [13] et les pseudo-potentiel à norme conservée proposé Harman [1].

II.3 Code VASP

II.3. Description du VASP

Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) est un ensemble des programmes de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est largement basé sur la volonté de travailler avec des fonctions d'ondes développées en ondes planes et les électrons de cœurs sont présentés comme des pseudo-potentiels. Il utilise également la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques [14]. Les fonctions d'onde sont développées sur la base d'ondes planes adaptées aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs employant des pseudo-potentiels de Vanderbilt [9] et ceux de PAW [15].

Dans ce travail, nous avons employé la méthode du pseudo-potentiel avec les pseudo-potentiels PAW implanté dans le code VASP. L'énergie d'échange et de corrélation a été calculée analysée en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) développé par Perdew-Burke-Ernzerhof [15].

I.3.2 Fichiers d'Entré du VASP

Le VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) exige les fichiers d'entrées : INCAR, POSCAR, KPOINTS et POTCAR. dont la forme et le nom sont indispensables.

- INCAR : possède les paramètres et le type de calcul.
- POSCAR : dispose du réseau cristallin et les positions initiales des atomes du cristal.
- KPOINTS : comprend la grille des k points considérée.
- POTCAR : inclut les pseudo-potentiels considérés pour chaque atome

II.4 Comportement Mécanique

Les propriétés mécaniques comme le module de Young (E) et le coefficient du Poisson (ν) et le module de cisaillement (G) jouent un rôle très important pour comprendre la réponse mécanique des matériaux. Il est possible de déterminer ces grandeurs macroscopiques (E , G

et ν) en calculant les modules élastiques qui sont des grandeurs microscopiques corrèlent la contrainte à la déformation [16].

II.4.1 Modules élastiques

Dans le présent travail, nous avons choisi la méthode développée par Mehl [17,18] pour calculer les constantes C_{ij} . Dans un système cubique, on compte trois C_{ij} la détermination de ces constantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) nous permet de : vérifier la stabilité mécanique des matériaux, examiner des propriétés mécaniques ainsi que d'étudier les propriétés thermodynamiques.

La stabilité mécanique d'une phase cubique est assurée seulement si ces constantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) satisfont les relations établies par Born-Huang [19] : $C_{11}+2C_{12} > 0$; $C_{11}-C_{12} > 0$, et $C_{12} < B < C_{11}$, $C_{44} > 0$, et $C_{11} > 0$.

II.4.2 Propriétés Mécaniques

Les constantes C_{ij} sont des paramètres importants pour comprendre le comportement élastique d'un matériau.

II.4.2.1 Les modules de compressibilité et de cisaillement

Le module de compression (B) mesure la résistance d'un matériau à un changement de volume dans un matériau. Il est associé aux constantes élastiques C_{11} et C_{12} par [20] :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{II-26})$$

Le module G (Cisaillement) représente la résistance élastique d'un matériau face à une sollicitation de cisaillement, les relations qui relient le module G aux constantes C_{ij} en utilisant l'approximation de Voigt Reuss Hill [21] sont :

Le module de cisaillement (G_v) de Voigt [22] :

$$G_v = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{II-27})$$

Le module de cisaillement de Reuss G_R [23] :

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4(C_{44}+3(C_{11}-C_{12}))} \quad (\text{II-28})$$

$$G = \frac{G_v+G_R}{2} \quad (\text{II-29})$$

II.4.2.2 Module d'Young et le Coefficient de Poisson

Le module d'Young E exprime la rigidité du matériau. Les matériaux ont un module E grand ont souvent un comportement rigide. Ce module est relié au module de compression B et de cisaillement G par l'équation [23] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{II-30})$$

Le coefficient de Poisson (ν) détermine la contraction de matériau perpendiculaire à la direction de la force appliquée [16]. Pour un matériau fragile la valeur du ν est inférieur à 0,26 et le matériau à un comportement fragile (ductile $\rightarrow \nu > 0,26$). Il est défini par [24] :

$$\nu = \frac{3B+2G}{2(3B+G)} \quad (\text{II-31})$$

II.4.2.3 Coefficient d'anisotropie

Le coefficient d'anisotropie A élastique d'une phase cubique est mesuré par la variation entre les modules C_{ij} (C_{44} et $C_{11}-C_{12}$). Pour les matériaux isotropes [25] $A=1$. Tout écart relatif à l'unité indique un comportement anisotrope du matériau. Le coefficient A est donné par :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{II-32})$$

Références

- [1] « Mémoire_Master_Kaid_Slimane_Zoulikha. (Etude Ab-initio des propriétés structurales, élastiques, mécaniques et électroniques des intermétalliques NdPb₃ et DyPb₃), Université Abou-Bekr Belkaid, (2022) ».
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [3] « Mémoire_Khebichat Ghada " Amélioration de la ductilité de l'intermétallique MnV de typeB2 au moyen de l'alliage métallique: Étude Ab-initio. (2022) université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen ».
- [4] A. SEKKAL. Etude Ab initio des propriétés Physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques A Base De Terre Rare. 2014. Thèse De Doctorat. Université de Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [6] R.G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, 1. iss. as ... paperback, Oxford Univ. Press [u.a.], New York, NY, 1994.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effets, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138.
- [8] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909–917.
- [9] A. BECHIRI, « Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V ». Thèse Doctorat. Université Mentouri-Constantine (2006).
- [10] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Spécial points for Brillouin-zone intégrations, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192.
- [11] Karim BELDJOUDI. Etude ab-initio des propriétés structurales, et électroniques des composés XF₂ (X=Ca, Ba) sous pression hydrostatique. Magister (2010).
- [12] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892-7895, 1990.
- [13] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B. 50 (1994) 17953–17979.
- [14] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Phys. Rev. B, 58 :3641, 1998.

Chapitre II : la méthode DFT et la méthode Pseudo-potentiel

- [15] J.R. Morris, Y. Ye, Y.-B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Ab initio calculation of bulk and defect properties of ductile rare-earth intermetallic compounds, *Acta Mater.* 52 (2004) 4849–4857.
- [16] G. Murry, R. Lévêque, *Métallurgie*, 3e éd, Dunod ["L'Usine nouvelle"], Paris, 2015.
- [17] - M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [18] - M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [19] M. Adel F. Al Alam : Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques.
- [20] I. Kars Durukan, Y. OztekinCiftci, First-principles calculations of vibrational and optical properties of half-Heusler NaScSi, *Indian J. Phys.* 95 (2021) 2303–2312.
- [21] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 349–354.
- [22] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids.* 24 (1963) 909–917.
- [23] J.R. Morris, Y. Ye, Y.-B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Ab initio calculation of bulk and defect properties of ductile rare-earth intermetallic compounds, *Acta Mater.* 52 (2004) 4849–4857.
- [24] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases, intermetallics. 11 (2003) 23–32.
- [25] S. Boucetta, Theoretical study of elastic, mechanical and thermodynamic properties of MgRh intermetallic compound, *J. Magnes. Alloys.* 2 (2014) 59–63.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Les calculs effectués tout au long du travail sont de type ab initio basés sur la théorie Fonctionnelle de densité (DFT). Cette théorie est implémentée dans le code VASP [1,2] (Progiciel de Simulation Ab initio de Vienne). Les énergies d'échange et de corrélation sont gérées par la GGA-PBE établie par Perdew, Burke et Ernzerhof [3]. La fonction d'onde est développée sur la base d'ondes planes et les électrons du cœur sont représentés par un pseudo-potentiel de type PAW (Plane Augmented Wave). Le dernier chapitre présente nos résultats de calcul. Calcul des propriétés structurales, électroniques et mécaniques du YAg intermétallique en première partie de ce chapitre. La deuxième partie est consacrée à l'impact du défaut Substitution de type on-time des atomes des terres rares (Ce, Dy, La, Nd, Sc) sur la structure électronique du YAg. Comprendre l'effet des défauts sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de YAg. L'étude a été réalisée par une méthode ab initio, qui est la méthode des pseudo-potentiels (PAW). Rappelons qu'il s'agit d'un formalisme basé sur la théorie fonctionnelle Densité (DFT). Les principaux avantages de cette approche sont : Un bon contrôle de la convergence Capacité à respecter tous les paramètres de calcul utilisés et gain de temps Le calcul ignore les électrons du cœur [4].

Atomes	La configuration électronique
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²
Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹

Tableau III.1 : Structure électronique des atomes Y et Ag

Pour obtenir la précision du calcul auto-cohérent, nous avons testé les paramètres numériques contrôlant la précision de la méthode pseudo-potentiel PAW. La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui affectera le temps et la précision du calcul. La structure électronique des électrons de valence des atomes Y et Ag est donnée dans le **tableau III.1**

Pour cela, le test de convergence de l'énergie totale doit se faire selon deux paramètres: énergie de coupure (ENCUT), et le choix de la grille des k-points, qui sont le paramètre décisif pour la qualité calcul. Dans le formalisme du pseudo potentiel (PAW) introduit dans le code

VASP, la base Les ondes planes sont ajustées par une coupure appelée CUT-OFF, correspondant à L'énergie cinétique maximale de l'onde plane (ENCUT) ajoutée dans le fichier d'entrée VASP.

III.2 Structure du Cristal YAg

YAg est cristallisé dans la structure B2 de type CsCl du groupe d'espace Pm3m (N°221) avec l'atome de terre rare (Y) occupe la position (0,0,0) et le métal de transition (Ag) occupe le site (1/2,1/2,1/2).

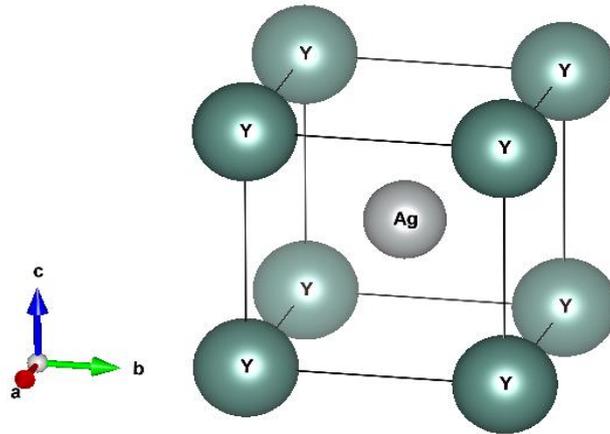


Figure III.1 : Structure cristalline du composé YAg dans la phase B2.

III.3. Paramètres de calcul

III.3.1 Les tests de convergence

L'optimisation de la grille de KPOINTS et de l'Energie de coupure (ENCUT) permet de trouver un compromis entre le temps et la précision de calcul. La première étape consiste à optimiser le nombre de points uniques "k" de la première grille de zone de Brillouin en utilisant la méthode Monkhorst-Pack [5]. La figure III.2 montre l'évolution de l'énergie totale en fonction de k-points en conservant la valeur d'ENCUT à 300 eV. Nous avons observé la convergence du k-points avec une grille de 9×9×9.

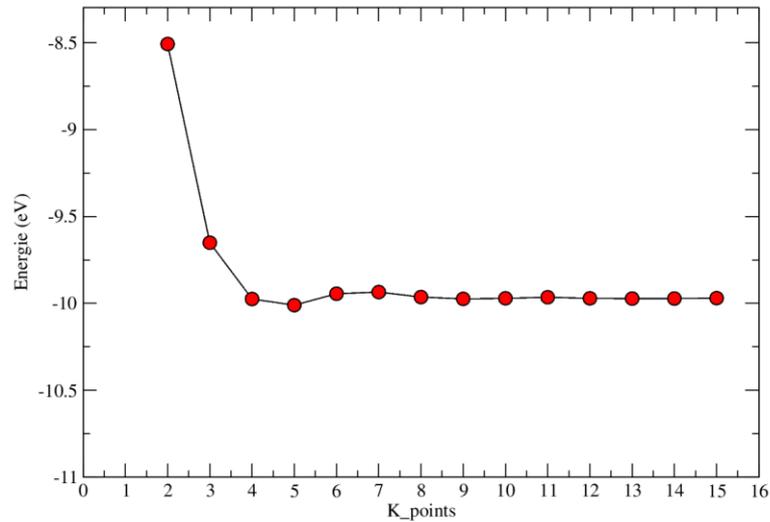


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre du K-points pour YAg

III.3.2 Propriétés structurales du YAg

Les paramètres structuraux à l'équilibre ont été déterminés par le calcul l'énergie totale en variant le volume (V). La courbe E-V obtenue est ajustée par l'équation de Murnaghan [6] :

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

Avec B et B' sont le module de compression à l'équilibre et sa dérivée à la pression. E_0 : l'énergie totale de l'état fondamental. V_0 : le volume de la cellule à pression nulle.

La **Figure III.3** représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume à $T=0$ K pour YAg. Les résultats sont ajustés à l'équation (III.1) de Murnaghan [6] :

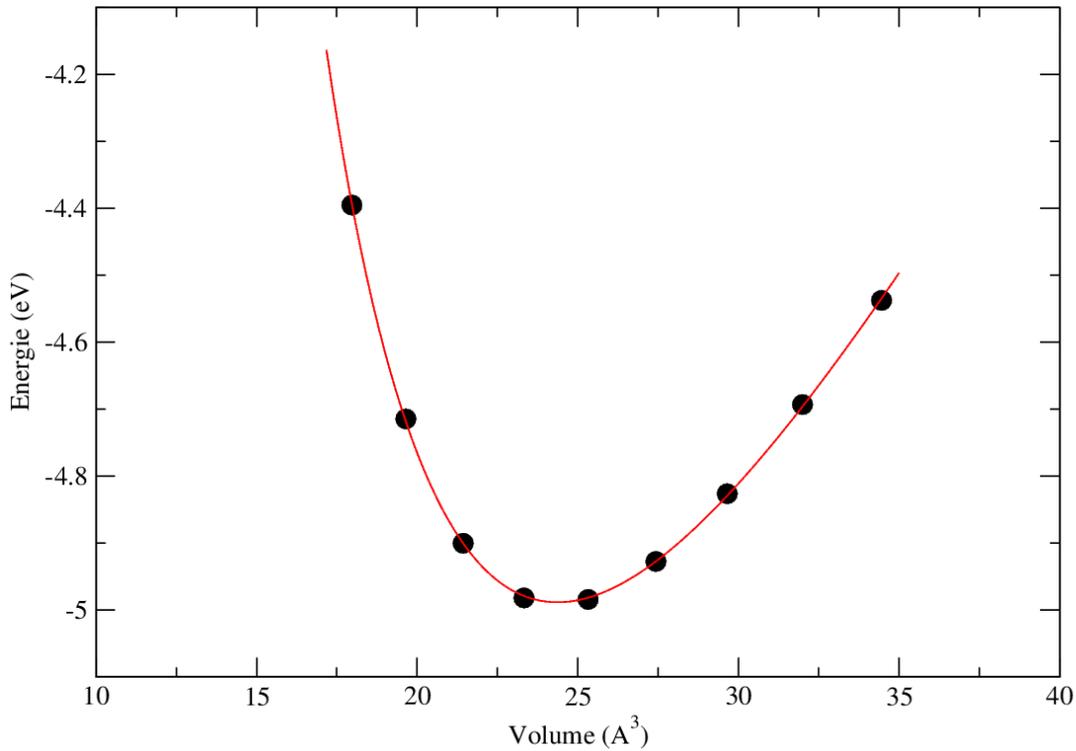


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la phase B2 pour YAg

Les calculs effectués sur les propriétés structurales (paramètre de réseau (a), volume d'équilibre (V_0), le module de compressibilité (B) et la dérivée (B') pour le composé intermétallique YAg à $T=0$ K et $P=0$ sont récapitulés dans le tableau [III.2] Y compris les données expérimentales et les résultats obtenus. Différentes méthodes numériques y sont également rapportées afin de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

Pour étudier la stabilité énergétique du composé intermétallique YAg dans la structure B2, nous avons calculé l'enthalpie de formations (ΔH) donnée par la relation suivante :

$$\Delta H = \frac{1}{n+m} [E(Y_nAg_m) - (mE_Y + nE_{Ag})] \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$E(Y_nAg_m)$: énergie totale du YAg dans la phase B2.

E_Y, E_{Ag} : Sont les énergies totales par atome à $T=0$ K pour Y et Ag, respectivement, dans leurs structures cristallines.

n, m : les nombres des atomes Y et Ag dans la phase YAg.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau [III.2]: Les paramètres structuraux : paramètre de maille a , le module de Compressibilité B et sa dérivée B' et le volume d'équilibre V_0 du YAg en utilisant la GGA-PBE, en comparaison avec les valeurs expérimentales et autres calculs.

	a (Å)	B (GPa)	V_0 (Å ³)	B' (GPa)	ΔH (eV)
Notre calcul	3.6525	67.519	48.728	3.916	-0.34
Expérience³	3.619 ³	70.5 ³	-	-	-
Autres calculs Théoriques^{i,j,g}	3.646	65.522	-	3.96	-
	3.641 ^g	68.5 ^g	-	1.13 ^j	-
		68.4 ⁱ	-	5.0 ^g	-
		66.11 ^j	-		-

Données expérimentales : ³ réf [7]

Calculs théoriques : ^g réf [8], ⁱ réf [9], ^j réf [10]

III.3.3 Propriétés électroniques

III.3.3.1. DOS et structure de bande

La **figure III.4** présente les densités totales et partielles des états (a) et des structures de bande (b) des composés YAg. Comme on peut le voir sur **la figure III.4(a)**, le composé YAg présente des propriétés métalliques en raison d'inexistence du gap énergétique où les bandes de valence et de conduction se chevauchent. On peut aussi remarquer que la configuration électronique des spin (up) est symétrique à celle des spin (down), explique la nature non magnétique du composé. La densité minimale d'états (DOS) apparaissant au niveau de Fermi et la dominance des états d des atomes Y et Ag dans les bandes de valence et de conduction indiquent la ductilité du composé.

La structure de bande calculée du composé YAg le long des directions de symétrie Γ , X, M, R sur la zone de Brillouin est illustrée à **la Fig. III.4 (b)**. Un chevauchement des bandes auprès de l'énergie de Fermi est observé, entre les bandes de valence et de conduction par conséquent, le YAg possède les propriétés métalliques. Ce résultat confirme ce que nous avons conclu dans l'interprétation de (DOS).

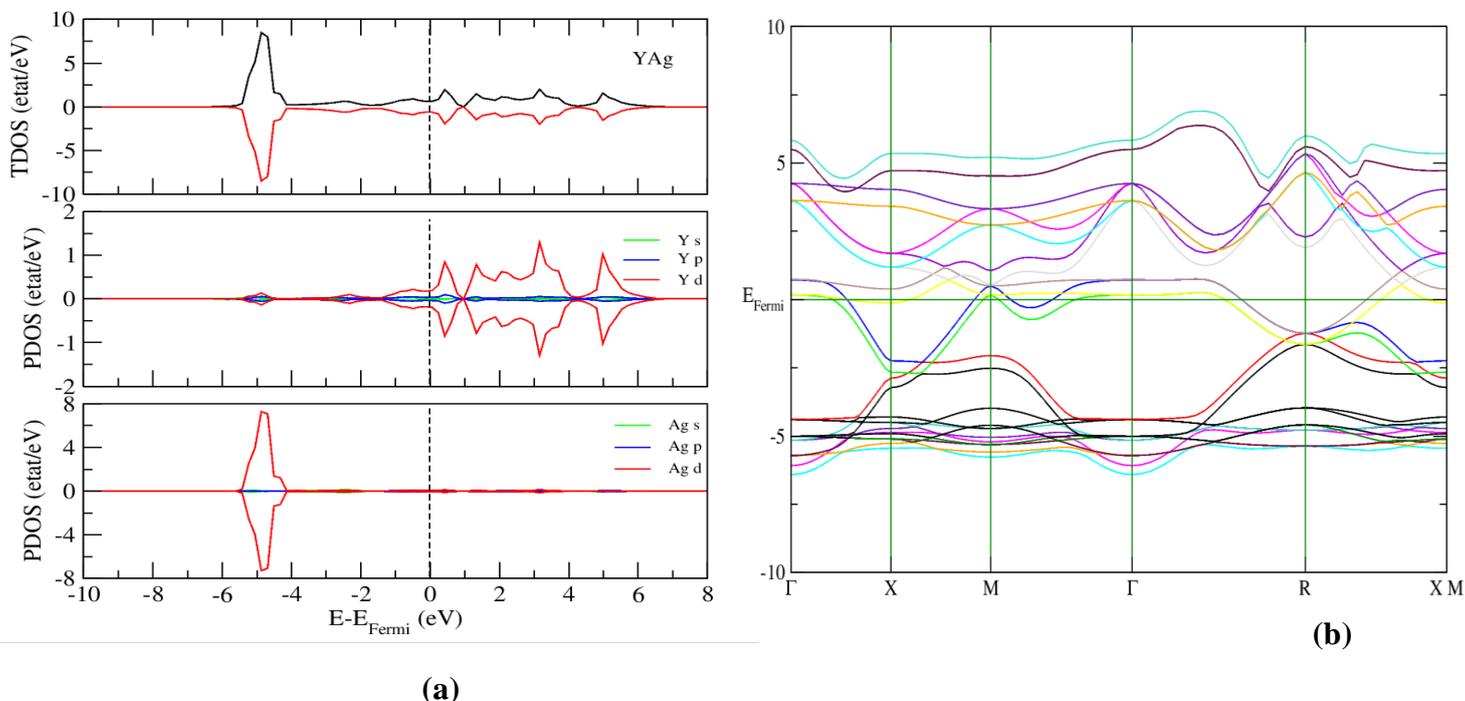


Figure III.4 : Densités d'états totales et partielles (a), et la structure de bande (b) du composé YAg

Lorsque nous avons comparé avec les intermétalliques fragiles NiAl et FeAl [11] à la température ambiante, leurs niveaux de Fermi se situent après un pic de la densité d'état totale (DOS). Par conséquent, nous estimons que la différence entre l'intermétallique ductile (YAg) et les autres intermétalliques fragiles réside dans la différence de la densité d'état totale proche du niveau de Fermi.

III.3.3.2 Densité de charge électronique

Pour mieux utiliser les résultats de densité d'états électroniques (DOS), nous traçons les contours de densité de charge électronique le long du plan (110), comme le montre la figure [III.5]. Visualiser la nature de la liaison entre les éléments formant le composé YAg. D'après la figure [III.5], on peut voir que la distribution de la charge des électrons autour de l'atome Ag-Ag et Y-Y sont maximales et uniformes, confirmant les liaisons métalliques entre ces atomes. La densité de charge autour de Ag est supérieure à celle autour de Y. Cependant, l'accumulation de charges électroniques entre atomes de différents types Y-Ag correspond à la nature ionique de la liaison, qui est principalement due à la différence d'électronégativité entre ces éléments (transfert de charge de Y vers Ag).

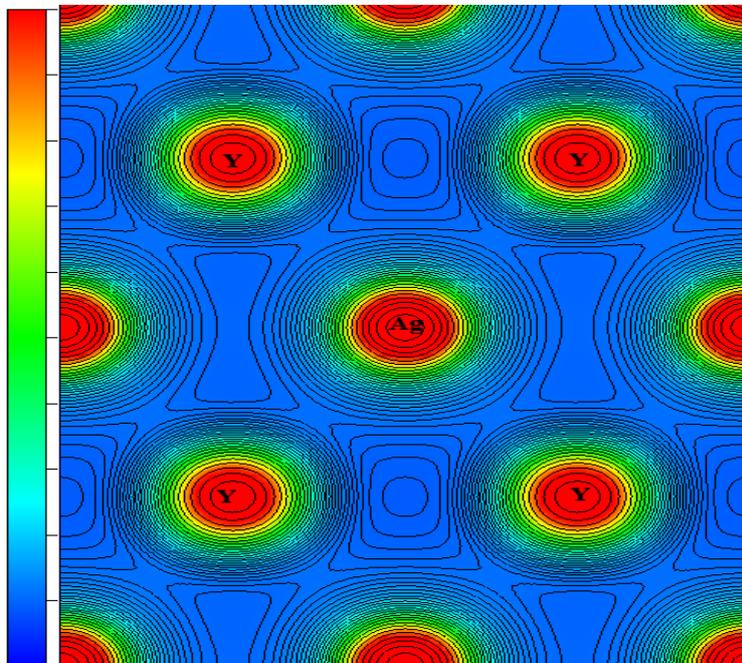


Figure III.5: Contours de la Densité de charge électroniques calculée pour le composé YAg

III.3.4 Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques

Les constantes élastiques renseignent sur la stabilité mécanique et les propriétés mécaniques d'un matériau (voir chapitre 2). Le tableau **III.4** liste les constantes élastiques des composés YAg. Les constantes C_{ij} calculées sont comparés et sont cohérents avec les calculs menés dans la référence [12].

Tableau III.3 : Les constantes C_{ij} du matériau YAg.

C_{ij}	C_{11} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{44} (Gpa)	$C_{12}-C_{44}$ (GPa)
YAg	94.915	52.916	36.005	16.911
Expérience¹	102.4 ¹	54.0 ¹	37.2 ¹	-
GGA-PBE [12]	97.15	49.70	32.04	17.66

¹ Réf [14]

Réf [17]

D'après ce Tableau III.3, les constantes élastiques calculées vérifient les conditions de la stabilité mécanique ($C_{11}+2C_{12} > 0$, $C_{11}-C_{12} > 0$ et $C_{44} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$) (voir le chapitre **II**) indique que le composé YAg sont mécaniquement stable.

Selon D.G Pettifor [13], la valeur positive de module $C_{12}-C_{44}$ décrit le caractère métallique. De ce tableau (III.3), les valeurs de pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) sont positives, donc le composé YAg a des propriétés métalliques.

Tableau III.5 : Les propriétés mécaniques du YAg dans la phase B2 les grandeurs B,G, E sont en unité GPa et la température θ_D en Kelvin.

	B	G	E	A	ν	B/G
YAg	66.915	29.002	76.023	1.71	0.311	2.307
Expérience^{1,2}	-	28.9 ¹	76.1 ¹	1.54 ²	0.34 ²	2.43 ¹
Autre calcul (FPLAPW-GGA)	65.52	28.41	74.47	1.35	0.31	2.30

² Référence. [15], ¹ Reference. [14]

D'après le tableau (III.5), nous constatons que :

- Nos résultats sont cohérents avec d'autres valeurs théoriques qui utilisent l'approche FP-LAPW-GGA.
- La valeur du module de compression calculée est (67.519) diffère de 4,7 % de celle calculée à partir de la constante élastique (66.915), ce qui confirme la validité de nos calculs.
- Le composé YAg est ductile car les coefficients B/G (2.307) et ν (0.311) sont respectivement supérieurs à 1,75 et 0,26.
- Le module d'Young (E) est très élevé, le composé YAg est donc un matériau rigide,
- Les valeurs de la constante A inférieures à un indiquent que le composé a des propriétés élastiques anisotropes.

III.4 Étude prédictive des alliages à base de YAg

III.4.1 Détails de calcul

La recherche d'alliages de simulation de site Y allié-R et de site Ag allié utilisant la technique de supercellule périodique, où R désigne les métaux de terres rares : Ce, Dy, La, Nd, Sc. Une supercellule $2 \times 2 \times 2$ (Fig. III.6) contenant 16 atomes dans la cellule unitaire YAg

a été choisie pour déterminer les propriétés des alliages YAgR (avec R= Ce, Dy, La, Nd, Sc) ; avec une concentration du défaut ~ 12,5 %.

Les paramètres de calcul sont similaires aux ceux utilisés pour le composé intermétallique YAg. La même énergie de coupure ENCUT= 300 eV et une grille de points k de 9×9×9.

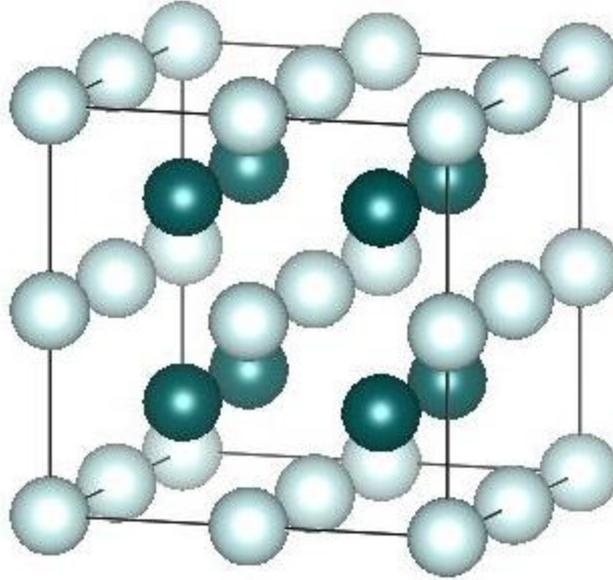


Figure III.6 : Supercellule (2×2×2) de YAg contenant 16 atomes (Y en couleur gris et Ag couleur verte)

III.4.2 Stabilités énergétiques et préférence du site des atomes (Ce, Dy, La, Nd, Sc)

Pour vérifier la stabilité des structures des alliages à base de YAg, il serait nécessaire de calculer les énergies de formation afin de déterminer le site le plus favorable pour que l'élément de terre rare substitué puisse occuper. Les énergies de formation sont définies par :

[16] :

$$\Delta E_f = E_{YAg \cdot R} - E_{YAg} - (n_R E_{solid(R)} - n_Y E_{solid(Y)}) \quad (III.3)$$

$$\Delta E_f = E_{YAg \cdot R} - E_{YAg} - (n_R E_{solid(R)} - n_{Ag} E_{solid(Ag)}) \quad (III.4)$$

Où :

E_{YAg} et $E_{YAg \cdot R}$ sont respectivement les énergies totales de Y_8Ag_8 et de $YAgR$,

$E_{solid(Y)}$, $E_{solid(Ag)}$ et $E_{solid(R)}$ sont les énergies totales par atome à T=0K des atomes Y, Ag et de terre rare(R) substitués, dans leurs phase cristallines.

n_Y et n_{Ag} représentent, respectivement, le nombre d'atomes de Y et Ag et n_R représente l'atome substitué dans YAgR.

A partir du **Tableau III.6** en se basant sur les valeurs d'énergie de formation les métaux de terre Ce, Dy, La, Dy préfèrent le site Y, alors que, l'atome Sc, occupe le site Ag.

Tableau III.6 : Énergies de formations des alliages $Y_7R_1Ag_8$ et $Y_8R_1Ag_7$, avec (R : Ce, Dy, La, Nd, Sc)

Énergies de formations (eV/atome)	Ce	Dy	La	Nd	Sc
Site Y	-0.1307	-0.2181	-0.2042	-0.2085	-0.2063
Site Ag	-0.049	-0.0834	-0.0504	-0.0688	-0.3534

III.4.3 Étude les propriétés structurales les alliages étudier

Nous avons commencé par la détermination des structures d'équilibre des alliages $Y_7Ce_1Ag_8$, $Y_7Dy_1Ag_8$, $Y_7La_1Ag_8$, $Y_8Sc_1Ag_7$, $Y_7Nd_1Ag_8$ le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée. La convergence a été obtenue en faisant des relaxations ionique et volumique. Dans chaque matériau, l'interpolation des courbes d'énergie totale en fonction du volume est réalisée par l'équation d'état de Murnaghan indiquée précédemment sont tracés dans les Figures (III.7) et les résultats sont listés dans le tableau (III.7)

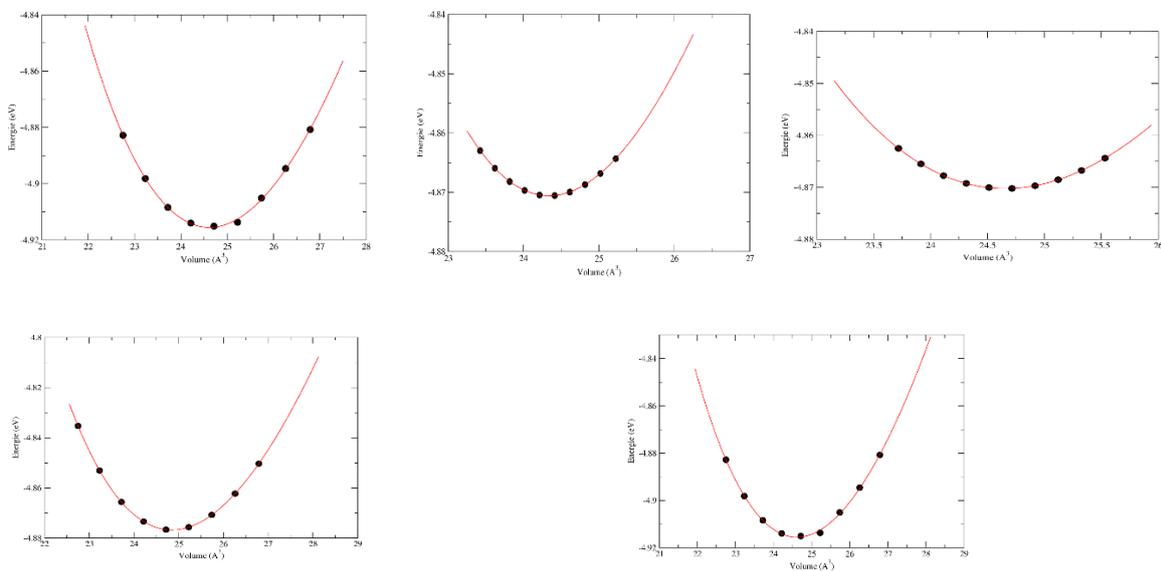


Figure III.7: l'interpolation des courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume est réalisée par l'équation d'état de Murnaghan

Tableau [III.7] : Les paramètres structuraux pour les systèmes $Y_7R_1Ag_8$ (R= La, Ce, Nd, Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$

	a_0	B_0 (GPa)	B'_0 (GPa)
Y_8Ag_8	7.305	67.520	3.92
$Y_8Ag_7Sc_1$	7.330	65.974	3.45
$Y_7La_1Ag_8$	7.351	63.757	4.41
$Y_7Ce_1Ag_8$	7.330	65.974	3.45
$Y_7Nd_1Ag_8$	7.334	64.431	4.65
$Y_7Dy_1Ag_8$	7.302	66.616	4.48

Les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée calculés sont résumés dans le tableau III.8. On note une augmentation des paramètres de réseau pour tous les alliages par rapport à celui du YAg, sauf pour l'alliage $Y_7Dy_1Ag_8$. Tandis que le module de compressibilité c'est le contraire, il s'est diminué.

III.4.4 Propriétés électroniques

La structure électronique de tout Matériau est cruciale afin d'étudier ses propriétés physiques (électroniques, mécaniques, magnétiques, etc.), car la détermination de toutes les propriétés physiques d'un composé en question dépend fortement de l'existence ou l'absence de l'énergie de gap ainsi que sa valeur ainsi et son type (direct ou indirect), et de la structure des bandes électroniques.

Il est connu que les bandes d'énergie sont les énergies possibles d'un électron en fonction de son vecteur d'onde. Nous avons déterminé les bandes d'énergies des systèmes étudiés suivant un chemin spécifique formé par les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (figure 8). Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté \square) et un ensemble de points de haute symétrie dits : points spéciaux.

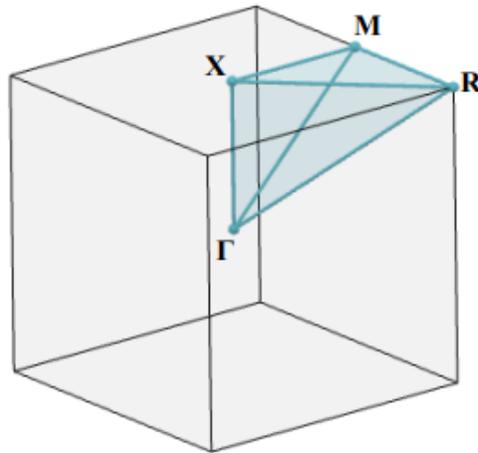


Figure III.8 : Première zone de Brillouin de la structure cubique [1]

Les structures de bandes calculées par GGA-PBE dans la première zone de Brillouin entre les énergies -8 eV et 6 eV le long des directions de symétrie suivantes : Γ (0,0,0), R (1/2,1/2,1/2), M (1/2,1/2, 0), X (0, 1/2, 0), sont tracées dans la **Figure III.9**.

Pour la structure de bande des systèmes étudiés $Y_7Ag_8R_1$ (R=La, Ce, Nd, Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$ présentées dans la **Figures III.9**. On peut remarquer :

- Absence de la bande interdite (gap électronique nul), impliquant des systèmes de type métal
- Des bandes électroniques croisent le niveau de Fermi assurant la continuité électronique entre les bandes de valence et les bandes de conduction.

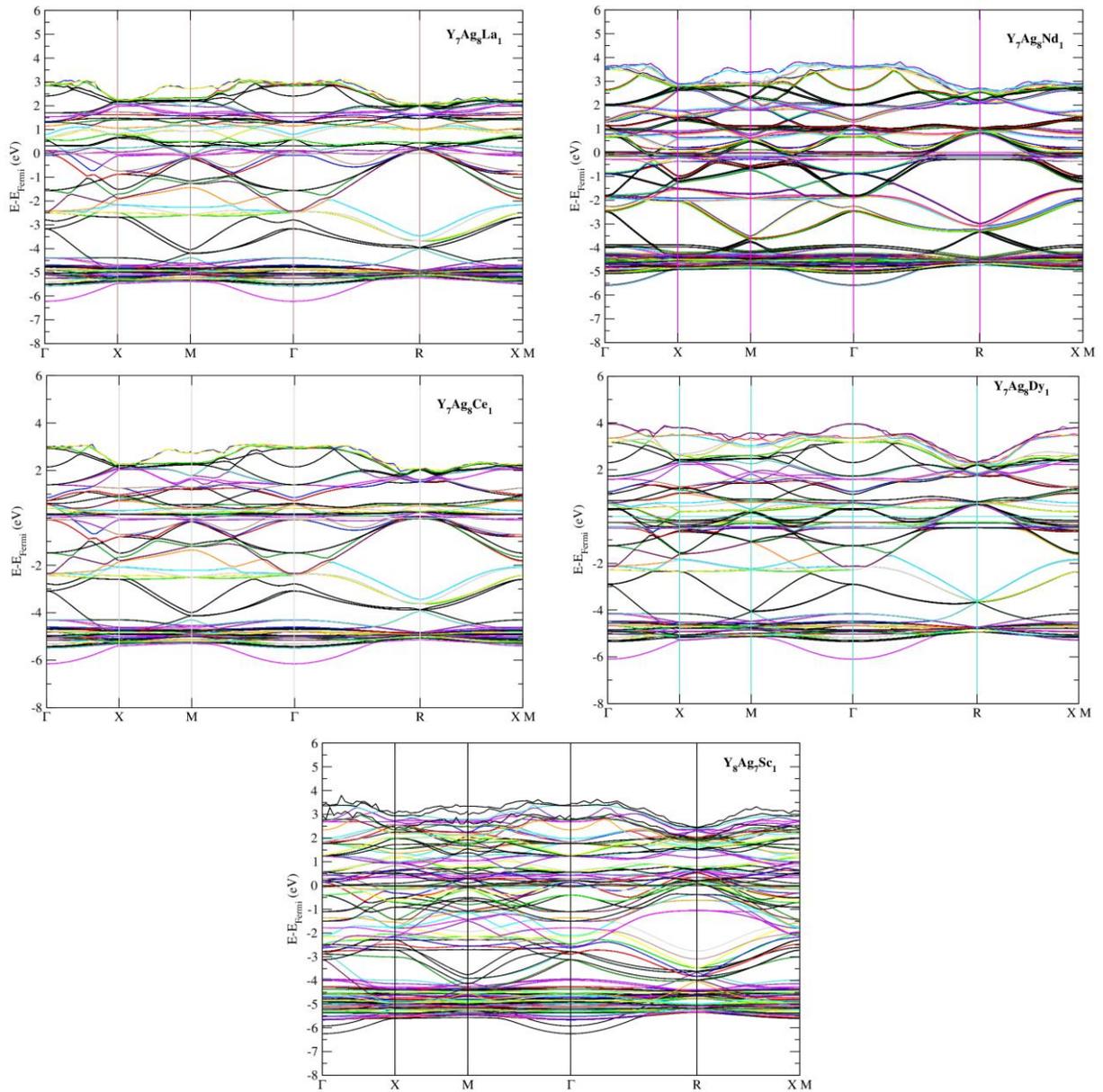


Figure III.9: Structure de bandes électroniques du $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd, Dy$) et $Y_8Ag_7Sc_1$ calculées par GGA-PBE

Pour mieux comprendre la structure de bande et les propriétés électroniques, nous avons calculé, en utilisant l'approximation GGA-PBE, les densités des états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour analyser et déterminer le type d'hybridation et les états responsables des liaisons atomiques dans le composé en question. Ces densités sont présentées et les présenté dans la Figure III.10.

Chapitre III : Résultats et Discussions

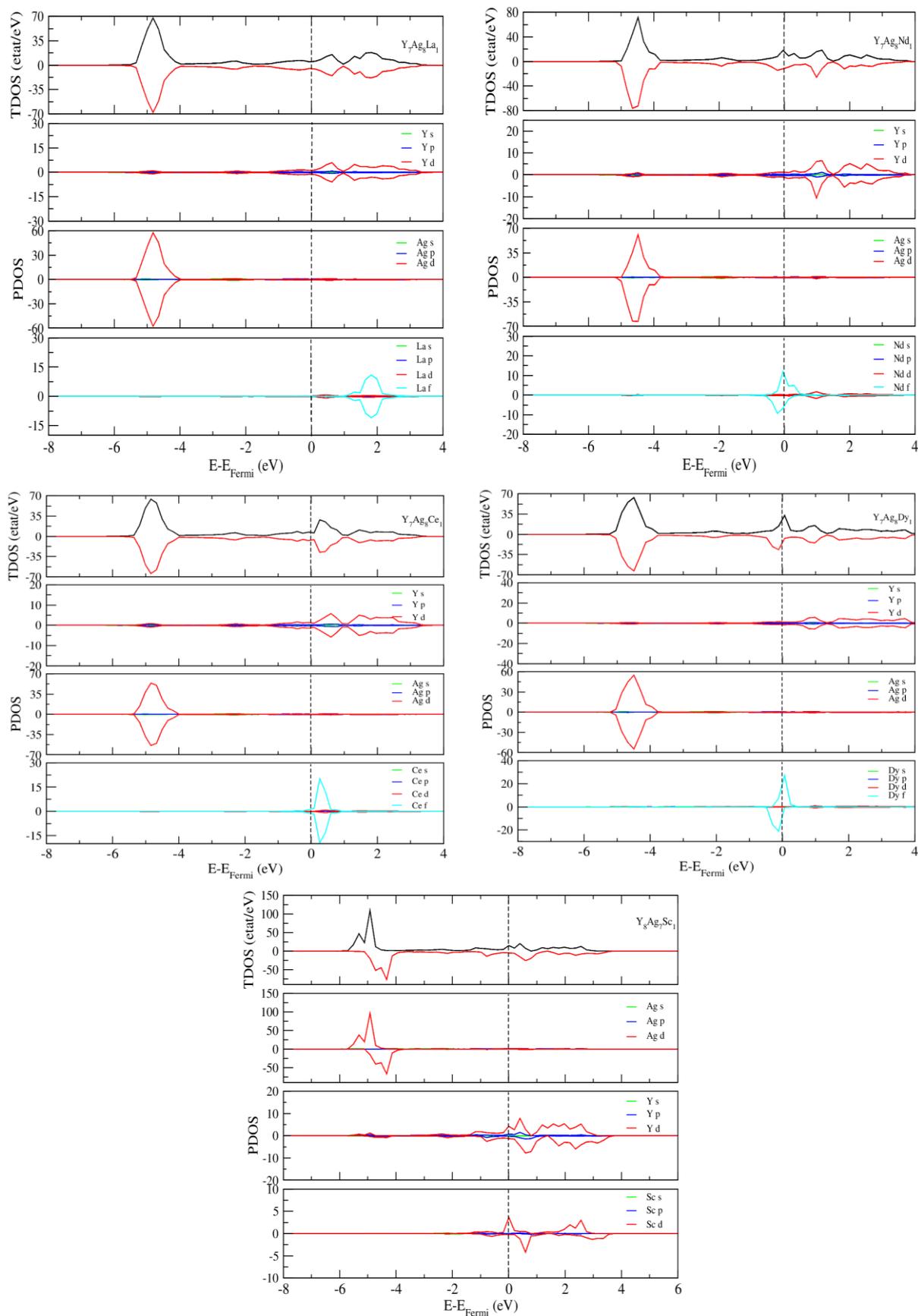


Figure III.10: Densités d'états totales et partielles du $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$ calculées par GGA-PBE

Pour les systèmes $Y_7Ag_8La_1$ et $Y_7Ag_8Ce_1$, la bande de valence dans les parties les plus profondes [-4, -6 eV] est dominé par une forte densité des états Ag 4d, tandis que la bande de conduction est dominé par les états Y d du niveau de Fermi jusqu'à 3,5eV avec une contribution des états La 4f et Ce 4f dans les intervalles [1, 2,5 eV] et $[E_F, 1]$, respectivement.

Ces systèmes ont un caractère métallique expliqué par l'absence de la bande interdite et un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Nous remarquons aussi une symétrie des états des spins majoritaires avec celle des spins minoritaires montrant un état non-magnétique de ces systèmes.

Contrairement aux $Y_7Ag_8La_1$ et $Y_7Ag_8Ce_1$, les systèmes $Y_7Ag_8Nd_1$ et $Y_7Ag_8Dy_1$ et $Y_8Ag_7Sc_1$ représentent une antisymétrie au niveau de Fermi dû principalement par les états Nd 4f, Dy 4f et Sc 3d+Y 4d, respectivement impliquant ainsi un caractère magnétique.

Pour le système $Y_8Ag_7Sc_1$, on remarque une hybridation entre les états Sc 3d et les états Y 4d .

III.4.5 Les propriétés élastiques et mécaniques

Les constants C_{ij} des systèmes étudiés sont donnés dans le tableau **III.8**. Nous avons constaté que tous ces alliages remplissent les critères de stabilité de Bohr indiquant leurs stabilités mécaniques. Nous pouvons également noter une augmentation du module C_{11} pour les alliages $Y_7La_1Ag_8$, $Y_7Ce_1Ag_8$, $Y_7Nd_1Ag_8$ sauf le système $Y_8Ag_7Sc_1$, $Y_7Dy_1Ag_8$ où il présente la diminution par rapport à la valeur ($C_{11}=94.915$) du YAg.

Au contraire, les valeurs de C_{12} augmentent pour les $Y_7Nd_1Ag_8 > Y_7Ce_1Ag_8 > Y_7La_1Ag_8$ et décroissent pour $Y_8Ag_7Sc_1$ et $Y_7Dy_1Ag_8$ par rapport YAg ($C_{12}=52.916$). Pour la constante C_{44} tous les alliages diminue par rapport au YAg.

Les valeurs positives du module $C_{12}-C_{44}$ (pression de Cauchy) expliquent le caractère métallique de tous les alliages considérés.

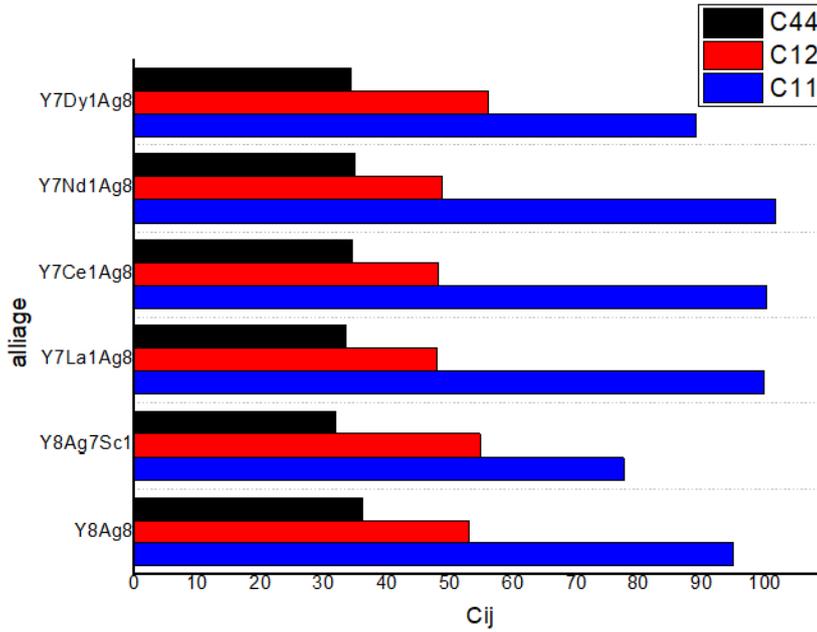


Figure III.11 : Les constantes élastiques des alliages $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$

C_{ij} (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$
Y_8Ag_8	94.915	52.916	36.005	16.911
$Y_8Ag_7Sc_1$	77.620	54.703	31.814	22.889
$Y_7La_1Ag_8$	99.821	47.902	33.460	14.442
$Y_7Ce_1Ag_8$	100.165	48.167	34.443	13.724
$Y_7Nd_1Ag_8$	101.579	48.694	34.874	13.82
$Y_7Dy_1Ag_8$	89.069	55.921	34.331	21.59

Tableau III.8 : Les constantes C_{ij} des systèmes $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$

Dans le Tableau III.9, les valeurs du rapport B/G et le coefficient du Poisson (ν) pour les alliages $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$, respectivement, sont strictement supérieures à les valeurs critiques : 1.75 et 0.26 indiquent que tous les alliages à base du YAg ont un comportement ductile. On observe encore que les valeurs B/G et ν décroissent pour les composés $Y_7Nd_1Ag_8 < Y_7Ce_1Ag_8 < Y_7La_1Ag_8$ en comparant avec les résultats du YAg tout en augmentant en $Y_8Ag_7Sc_1, Y_7Dy_1Ag_8$.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Par conséquent, la relation entre la ductilité et la rigidité est bien vérifiée dans les alliages $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$.

On remarque aussi le module de Young (E) est augmenté pour les alliages $Y_7Nd_1Ag_8 > Y_7Ce_1Ag_8 > Y_7La_1Ag_8$. Cette augmentation explique le durcissement du composé YAg par la substitution des atomes (Nd, Ce, La) sur le site Y . et une diminution pour $Y_7Dy_1Ag_8 < Y_8Ag_7Sc_1$.

Les valeurs de A pour les systèmes $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$ sont inférieures à l'unité montrent un comportement élastique anisotrope. De plus, la valeur de A à baissée pour $Y_7Ce_1Ag_8$, $Y_7Nd_1Ag_8$ tandis elle croit pour les autres alliages par rapport à celle du YAg .

	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	A	ν	B/G
Y_8Ag_8	66.915	29.002	76.023	1.72	0.311	2.307
$Y_8Ag_7Sc_1$	62.342	21.135	56.968	2.776	0.348	2.950
$Y_7La_1Ag_8$	65.208	30.227	78.544	1.295	0.299	2.157
$Y_7Ce_1Ag_8$	65.500	30.774	79.822	1.324	0.297	2.128
$Y_7Nd_1Ag_8$	66.323	31.215	80.947	1.318	0.297	2.125
$Y_7Dy_1Ag_8$	66.970	25.630	68.191	2.071	0.330	2.613

Tableau III.9: Les modules mécaniques des alliages $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$

Références

- [1] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [2] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga A. « Prediction study of elastic properties under pressure effect for filled tetrahedral semiconductors LiZnN, LiZnP and LiZnAs ». Solid State Communications 141 (2007) 288–291.
- [5] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192.
- [6] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. 30 (1944) 244–247.
- [7] J.R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Acta Mater. 52 (2004) 4849.
- [8] S. S. Chouhan, G. Pagare, M. Rajagopalan , S.P. Sanyal, Solid State Sciences 14 (2012) 1004-1011.
- [9] X. Tao, H. Chen, X. Li, Y. Ouyang and S. Liao. Phys. Scr 2011; 83 :045301
- [10] Ş. Uğur, G. Uğur, F. Soyalp, R. Ellialtıoğlu Journal of Rare Earths 2009 ; 27 :664-666. PW –GGA
- [11] J.R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Acta Mater. 52 (2004) 484, Et A. Kellou , H.I. Feraoun , T. Grosdidier , C. Coddet , H. Aourag, Acta Materialia 52 (2004) 3263–3271.
- [12] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary : The Materials Project : A materials genome approach to accelerating materials innovation, APL Mater. 1 (2013) 011002.
- [13] M. Benaissa, H.S. Abdelkader, A. Madouri, M.K. Benabadji, Ab initio comparative study of B2–MnX intermetallics with X = V, Nb, Ta, Eur. Phys. J. B. 95 (2022) 23.
- [14] J.R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Acta Mater. 52 (2004) 4849.
- [15] S. S. Chouhan, P. Soni, G. Pagare, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan. Physica B 2011 ; 406 : 339- 344.
- [16] L.Y. Isseroff, E.A. Carter, Electronic Structure of Pure and Doped Cuprous Oxide with Copper Vacancies : Suppression of Trap States, Chem. Mater. 25 (2013) 253–265.
- [17] A. Sekkal , A. Benzair, T. Ouahrani, H.I. Faraoun, G. Merad, H. Aourag, C. Esling Intermetallics 45 (2014) 65-70.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce mémoire est d'étudier des propriétés structurales, électroniques, élastiques et mécaniques du composé intermétallique YAg et l'influence des terres rares (Ce, Dy, La, Nd, Sc) sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques du YAg, par la méthode ab-initio dite pseudo-potentielle qui est dans le code VASP dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, et mécaniques du l'intermétallique YAg dans la phase B2 de type CsCl de type. Le résultat des paramètres structuraux du YAg sont en accord avec les valeurs expérimentales et les résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Nous avons étudié également la stabilité de la phase B2 dont on a trouvé une valeur négative de l'énergie de formation (ΔE_f) du YAg indiquant que le YAg existe et stable dans la phase B2.

Concernant l'analyse des propriétés électroniques, elles sont examinées par le calcul des densités d'état totales et partielles (DOS) et les structures des bandes. Les calculs des densités d'état totales et partielles et la structure de bande du YAg dévoilent le caractère métallique de ce matériau.

La stabilité et les propriétés mécaniques du composé intermétallique YAg sont déterminées à partir du calcul des constantes élastiques (C_{ij}). Les valeurs des constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) vérifient les critères de stabilité définies précédemment, ce qui indique la stabilité mécanique de YAg dans la structure B2. Le comportement ductile du YAg a été réaffirmé grâce aux calculs des propriétés mécaniques.

Dans la seconde partie, nous avons présenté les résultats des propriétés structurales, électroniques, élastiques et mécaniques des alliages $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd, Dy$) et $Y_8Ag_7Sc_1$. Nous avons débuté le calcul par déterminer le site préférentiel des métaux de terres (La, Ce, Nd, Dy, Sc) rares substitués sur le site Y ou Ag dans l'alliage Y_8Ag_8 en effectuant le calcul de l'énergie de formation. Nous avons constaté que les atomes Ce, Dy, La, Nd préfèrent le site Y et l'atome Sc favorise le site Ag. Ainsi, Le calcul des densités d'états totales et partiels et les structures de bandes des alliages étudiés dévoilent qu'elles possèdent un caractère métallique.

Conclusion générale

Ensuite, nous avons calculé les constantes élastiques. Les valeurs obtenues des constantes C_{11} , C_{12} , C_{44} satisfaites les critères de la stabilité et confirment que tous les alliages ($Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd, Dy$) et $Y_8Ag_7Sc_1$) sont mécaniquement stables. L'analyse des propriétés mécaniques dévoilent que tous les systèmes étudiés sont ductiles. De plus, Nous avons remarqué que $Y_8Ag_7Sc_1$ est le matériau le plus ductile/le moins rigide) et le $Y_7Nd_1Ag_8$ est le plus rigide/ moins ductile La relation entre la ductilité et la rigidité est parfaitement vérifiée dans les alliages $Y_7Ag_8R_1$ ($R=La, Ce, Nd$ et Dy) et $Y_8Ag_7Sc_1$.

En conclusion, l'effet des métaux de terres rares (Dy et Sc) substitués dans l'alliage YAg à impact significatif sur l'amélioration de la ductilité et la rigidité de matériau YAg .

Résumé :

Les composés intermétalliques ont une large gamme d'applications dans différents domaines en raison de la grande variété de leurs propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques. Ces dernières années, les chercheurs ont accordé une grande attention aux composés intermétalliques ductiles avec la structure cristalline CsCl (type B2), qui sont attrayants en raison de leur ductilité, et de leur ténacité à la rupture élevée à température ambiante. Dans ce travail, nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques et mécaniques du composé intermétallique YAg qui cristallise dans la structure cubique de type B2-CsCl et les alliages $Y_7Ag_8R_1$ et avec (R= Ce, Dy, La, Nd) et $Y_8Ag_7Sc_1$, Pour cela, nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels PAW basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) développé dans le code VASP.

Mots Clés : Calculs ab-initio, Intermétallique YAg, Structure électronique, Propriétés mécaniques et thermodynamiques.

Abstract:

Intermetallic compounds have a wide range of applications in different fields due to the broad variety of their electronic, magnetic, and mechanical properties. In recent years, researchers have paid great attention to ductile intermetallic compounds with the CsCl (B2 type) crystal structure, which are attractive due to their high ductility and high fracture toughness at room temperature. In this work, we examined the structural, electronic and mechanical properties of YAg intermetallic compound which crystallizes in the cubic structure of type B2-CsCl and $Y_8Ag_7Sc_1$ and $Y_7Ag_8R_1$ allows with (R= Ce, Dy, La, Nd) We used the pseudo-potential PAW method based on the Density Functional Theory (DFT) developed in VASP code.

Keywords: Ab-initio calculation, YAg Intermetallic, Electronic structure, Mechanical properties and thermodynamics.

ملخص

المركبات المعدنية لها مجموعة واسعة من التطبيقات في مختلف المجالات بسبب التنوع الكبير في خصائصها الإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية. في السنوات الأخيرة، أولى الباحثون اهتمامًا كبيرًا لمركبات الدكتايل المعدنية ذات البنية البلورية CsCl (النوع B2)، والتي تعتبر جذابة نظرًا لمرونتها وصلابة الكسر العالية في درجة حرارة الغرفة. في هذا العمل، قمنا بفحص الخصائص الهيكلية والإلكترونية والميكانيكية للمركب المعدني YAg الذي يتبلور في الهيكل المكعب

من النوع B2-CsCl والسبائك Y7Ag8R1et مع (Nd، La، Dy، R = Ce) و Y8Ag7Sc1، لذلك، استخدمنا
طريقة PAW الزائفة المحتملة على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي تم تطويرها في كود VASP
الكلمات المفتاحية: حسابات Ab-initio، المعادن البينية YAg، التركيب الإلكتروني، الخواص الميكانيكية والديناميكية
الحرارية.