

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

## THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TLEMCEN

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et des Semi-conducteurs

Présentée par

**Mr. Mostafa Kerim BENABADJI**

---

---

### **Etude de la Stabilité Structurale des Intermétalliques Polaire de type phases de Laves YM<sub>2</sub> (M : Ni, Cu, Zn)**

---

---

Soutenue publiquement le

2013, devant le Jury formé de :

<b>Président</b>	MERAD Ghouti	Professeur	U. Tlemcen
<b>Directeur de Thèse</b>	FARAOUN Houda Imane	Professeur	U. Tlemcen
<b>Examineurs</b>	AOURAG Hafid	Professeur	U. Tlemcen
	ESLING Claude	Professeur	U. Metz - France
	BENZAIR Abdenour	Professeur	U. Sidi bel Abbès

-2013-

# Remerciements

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

Je remercie tout d'abord mes parents et mes frères qui n'ont ménagé aucun effort pour la réussite de ce travail.

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

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr Hafid AOURAG** Professeur de l'Université de Tlemcen, **Mr Abdenour BENZAIK** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes et à **Mr Claude ESLING** Professeur à l'Université de Metz en France d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi à mon Directeur de thèse **Melle Houda Imane FARAOUN** Professeur à l'université de Tlemcen, pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tout mes collègues et amis pour leur aide précieuse qui m'ont apporté, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près et de loin au bon déroulement et à la réussite de ce travail.

*A ma famille et toutes les  
personnes qui me sont chères*

*Vous ne pouvez choisir ni comment mourir, ni quand. Mais vous pouvez décider de  
comment vous allez vivre. Maintenant.*

**Joan Baez**

# Table des matières

Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves</b>	
I. Présentation des phases de Laves .....	05
II. Caractéristiques cristallographiques .....	06
II.1. Structure type $MgCu_2$ (C15) .....	06
II.2. Structure type $MgZn_2$ (C14) .....	07
II.3. Structure type $MgNi_2$ (C36) .....	08
III. Structure de type $CeCu_2$ .....	09
IV. Stabilité des phases de Laves .....	10
V. Applications.....	11
V.1 Turbine à gaz .....	12
V.2 Composition d'une turbine .....	13
Référence.....	13
<b>Chapitre II : Méthode de Calculs</b>	
Introduction.....	16
I. Rappels théoriques.....	16
I.1 Introduction à la mécanique quantique.....	16
I.2 Méthode de Hartree- Fock.....	18
I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	19
I.3.1 Principe.....	19
I.3.2 Méthode de Kohn-Sham.....	20
I.3.3 Approximation de la densité locale.....	22
I.3.4 Approximation du gradient généralisé.....	22
II. Codes de calculs utilisés.....	23
II.1. le code VASP .....	23
II.1.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	24
II.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points $k$ .....	25
II.1.3. Densité d'états.....	26
II.1.4. Approximation des pseudopotentiels.....	26
Référence.....	28
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>	
I. Propriétés et stabilités structurales .....	33
I.1. Enthalpies de formations .....	36
I.2. Etude des Transitions de phases .....	37
II. Etude des propriétés électroniques .....	38
II.1. Densité d'états .....	38
II.2. Etude des Densités de charges électroniques.....	41
III. Les propriétés élastiques .....	44
III.1. La structure cubique C15 .....	48
III.2. Les structures hexagonales C14 et C36.....	49
III.3. La structure orthorhombique de type $CeCu_2$ .....	49
Référence.....	53
Conclusion Générale.....	56

# Liste des tableaux

## Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves

1-	Tableau 1: Données cristallographiques de la structure type $MgCu_2$	07
2-	Tableau 2: Données cristallographiques de la structure type $MgZn_2$	08
3-	Tableau 3: Données cristallographiques de la structure type $MgNi_2$	09
4-	Tableau 4: Données cristallographiques de la structure type $CeCu_2$	10
5-	Tableau 5 : Exemple des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. <sup>a</sup> Ln= Lanthanide et <sup>b</sup> Ac= Actanide.	11

## Chapitre III : Résultats et Discussions

6-	Tableau 1 : Rayons atomiques des éléments constituant les composés $YM_2$ (Ni, Cu et Zn), ainsi que les rapports des rayons atomiques $r_Y/r_M$	31
7-	Tableau 2 : calcul des paramètres de structures des différents éléments (a, b, c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa, les références expérimentales sont citées entre parenthèses.	34
8-	Tableau 3 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression $B_0$ et sa dérivée $B'_0$ . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.	34
9-	Tableau 4 : Les Pressions de transition de phases depuis la structure orthorhombique de type $CeCu_2$ vers les structures de types phases de Laves (C14, C15, C36).	38
10-	Tableau 5 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les $\delta_{ij}$ non mentionnées sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale, $C_{11}-C_{12}$ , et en utilisant la formule $B=(1/3)(C_{11}+2C_{12})$ , il est possible d'extraire $C_{11}$ et $C_{12}$ .	46
11-	Tableau 6 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure hexagonale. Les $\delta_{ij}$ non mentionnées sont nulles.	46
12-	Tableau 7 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure orthorhombique de type $CeCu_2$ . Les $\delta_{ij}$ non mentionnées sont nulles.	47
13-	Tableau 8 : Constantes élastiques $C_{ij}$ en GPa des trois composés étudiés $YM_2$ (M=Cu, Zn et Ni).	47
14-	Tableau 9 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ et rapport B/G.	51
15-	Tableau 10 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ et rapport B/G des trois composés $YCu_2$ , $YZn_2$ et $YNi_2$ dans les deux phases de Laves (C14 et C15).	51

# Liste des figures

## Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves

1-	Figure 1 : Environnement de l'atome A dans les phases de Laves	05
2-	Figure 2 : Structure type $MgCu_2$	06
3-	Figure 3 : Structure type $MgZn_2$	07
4-	Figure 4 : Structure type $MgNi_2$ (C36)	08
5-	Figure 5 : Structure type $CeCu_2$	09
6-	Figure 6 : Domaine d'existence des phases de Laves C15 ( $MgCu_2$ ), C14 ( $MgZn_2$ ) et C36 ( $MgNi_2$ ) en fonction du nombre d'électrons de valence par atome	10
7-	Figure 7 : Un étage de la turbine à gaz	13

## Chapitre II : Méthode de Calculs

8-	Figure 1: Principe du cycle auto-cohérent de VASP.	24
9-	Figure 2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ( $r_c = 3.2$ u.a.).	27

## Chapitre III : Résultats et Discussions

10-	Figure 1: les structure cristallines C14 (a), C15 (b) and C36 (c) $AB_2$ de type phases de Laves et la structure orthorhombique $CeCu_2$ (d).	32
11-	Figure 2: Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés $YCu_2$ , $YZn_2$ et $YNi_2$ dans les structures C14, C15, C36 and $CeCu_2$ .	35
12-	Figure 3 : Les enthalpies de formation des 3 composés cristallisant dans les 4 structures (C14, C15 et C36 type phases de Laves, et la structure orthorhombique de type $CeCu_2$ (a) $YCu_2$ , (b) $YZn_2$ , (c) $YNi_2$ .	36
13-	Figure 4: La densité d'états électroniques totale calculée pour l' $YCu_2$ cristallisant dans les phases C14, C15, C36 et $CeCu_2$ , accompagné par les DOS des constituants Y-d et Cu-d.	39
14-	Figure 5: La densité d'états électroniques totale calculée pour l' $YZn_2$ cristallisant dans les phases C14, C15, C36 et $CeCu_2$ , accompagné par les DOS des constituants Y-d et Zn-d.	40
15-	Figure 6: La densité d'états électroniques totale calculée pour l' $YNi_2$ cristallisant dans les phases C14, C15 et C36, accompagné par les DOS des constituants Y-d et Ni-d.	41
16-	Figure 7: les contours de densité de charges du $YCu_2$ : (a) suivant le plan (0 1 0) pour la phase $CeCu_2$ , (b) suivant le plan (100) pour la phase C14.	42
17-	Figure 8: Les contours de la différence de densité de charges de l' $YCu_2$ cristallisant dans la phase C14 suivant le plan (100).	43
18-	Figure 9: Contours de densité de charges du $YZn_2$ : (a) suivant le plan (010) pour la phase $CeCu_2$ , (b) suivant le plan (010) pour la phase C15.	43
19-	Figure 10: Les contours de densité de charges de l' $YNi_2$ suivant le plan (010) pour la phase C15.	44

# **Introduction Générale**

Les métaux et les alliages métalliques présentent un intérêt technologique incontestable. La majeure partie du marché des métaux concerne la construction ou le transport. Bien que moins durs que la plupart des céramiques, ils présentent une propriété essentielle dans ces deux secteurs, à savoir la ductilité. Leur manque de rigidité est pallié par l'addition de différents éléments à des concentrations variables. Les intermétalliques, quant à eux, sont non seulement intrinsèquement plus rigides que la plupart des alliages, mais ils associent la rigidité à la légèreté permettant des avancés considérables en termes d'économie d'énergie. Alors que leur rigidité résulte de la polarité des liaisons chimiques présentes, leur légèreté vient de leurs structures cristallines ouvertes à la différence de celles très compactes des alliages. En effet, les intermétalliques les plus utilisés, notamment ceux à base d'aluminium, cristallisent dans un réseau  $B_2$ . Toutefois, cette structure ne possédant pas de système de glissement, la ductilité de ces intermétalliques est largement réduite, et ils souffrent de ce fait d'une fragilité importune à la température ambiante. Actuellement, des solutions palliatives sont adoptées notamment en utilisant des éléments d'addition (en particulier d'atomes de bore ou de carbone) afin de réduire la fragilité intragranulaire.

Une solution intermédiaire pourrait être les intermétalliques cristallisants dans les phases de Laves. En effet, un grand nombre des composés IIA-IIA, IIA-M (où M est un élément de transition ou un métal noble) forment des structures moins compactes que celles ordinairement adoptées par les métaux (cfc ou hcp) mais un peu moins ouvertes que le réseau  $B_2$ . Ces composés sont pour la plupart polaires, favorisant une rigidité intrinsèque, et leurs structures plus compactes C14, C16 et C36 leur confèrent une ductilité appréciable qui leur accordent des propriétés mécaniques très intéressantes faisant de ces matériaux de bons candidats pour une éventuelle application dans le domaine de l'aéronautique.

Un point subsiste toutefois, ces composés subissent souvent des transformations de phase, notamment depuis et vers la structure orthorhombique de type  $CeCu_2$ . L'évolution des propriétés mécaniques dans ces composés reste très faiblement étudiée vu qu'elle est coûteuse en temps et en moyen de calcul. Dans cette thèse nous

présentons une étude par les méthodes *ab initio*, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), sur cette question. Nous avons entamé notre travail par l'examen des propriétés structurales et des enthalpies de formation qui renseignent sur la stabilité énergétique de ces composés cristallisant dans les trois phases de Laves (C14, C15 et C36) ainsi que la phase Orthorhombique de type  $CeCu_2$ . Par la suite, nous avons analysé les structures électroniques pour déterminer la nature des liaisons chimiques responsables de la formation de ces phases, et fini par examiner l'évolution des propriétés mécaniques des trois composés étudiés, à savoir  $YCu_2$ ,  $YZn_2$  et  $YNi_2$ .

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une synthèse bibliographique sur les intermétalliques en général et les intermétalliques polaires de types phases de Laves en particulier : leurs propriétés et performances, leurs structures cristallines ainsi que leurs applications.

La méthode de calculs fera l'objet du second chapitre, où nous présentons les méthodes *ab initio*, les différentes approximations et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ainsi que le code de calcul Vienna Abinitio Simulation Package -VASP utilisé.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons faire. Plus particulièrement la présentation de l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des trois composés  $YM_2$  (M=Ni, Cu et Zn).

Une conclusion générale vient clôturer le manuscrit avec un récapitulatif des principaux résultats obtenus.

# Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves

## I. Présentation des phases de Laves

## II. Caractéristiques cristallographiques

II.1. Structure type  $\text{MgCu}_2$  (C15)

II.2. Structure type  $\text{MgZn}_2$  (C14)

II.3. Structure type  $\text{MgNi}_2$  (C36)

## III. Structure de type $\text{CeCu}_2$

## IV. Stabilité des phases de Laves

## V. Applications

V.1 Turbine à gaz.

V.2 Composition d'une turbine.

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des sur-structures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves, et composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal).

Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation : précipitation des carbures (aciers spéciaux), des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres). Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée [1].

Les intermétalliques polaires de type phases Laves quant à eux présente une bonne dureté, la différence d'électronégativité entre les éléments leur confèrent une bonne rigidité intrinsèque, et l'arrangement atomique compacte est à l'origine une ductilité appréciable.

### I. Présentation des phases de Laves :

Ces composés intermétalliques ont été découverts par James Friauf en 1927 [2]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [3]. Leur appellation dérive donc des noms de ces deux chercheurs : « les phases de Friauf Laves » ou généralement « les phases de Laves ». Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique  $AB_2$  pour les composés stœchiométriques et un rapport idéal des rayons  $r_A/r_B = (3/2)^{1/2}$ . Ces phases cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons 5d [4]. Ils existent trois structures type:  $MgCu_2$  (C15),  $MgZn_2$  (C14) ou  $MgNi_2$  (C36) [5-8]. Ces structures sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de FRIAUF.

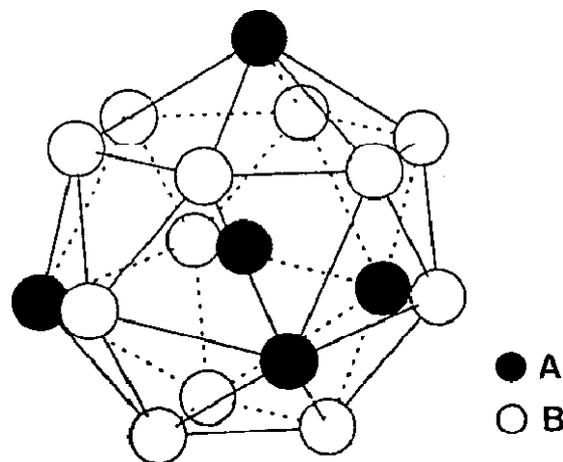


Figure I: Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [9]

Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres ou empilement de couches identiques et décalées selon abcabc pour la structure  $MgCu_2$  (C15) abab pour la structure  $MgZn_2$  (C14) et abacabac pour la structure  $MgNi_2$  (C36) [10]. Ces plans sont parallèles aux plans (111) de la structure cubique (C15) et

parallèles aux plans (001) des structures hexagonales (C36, C14). De nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles formant ainsi une très grande famille structurale des phases de Laves. Dans ce qui suit sont décrites les trois structures type de phases de Laves.

**II. Caractéristiques cristallographiques :**

**II.1 Structure type MgCu<sub>2</sub> (C15) :**

La structure type C15 est cubique à face centrées C.F.C. Il y a 8 motifs AB<sub>2</sub> par maille. Les atomes A occupent les sommets et les centres des faces de la maille formant ainsi un réseau de type diamant. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, joints entre eux par les sommets (Figure II).

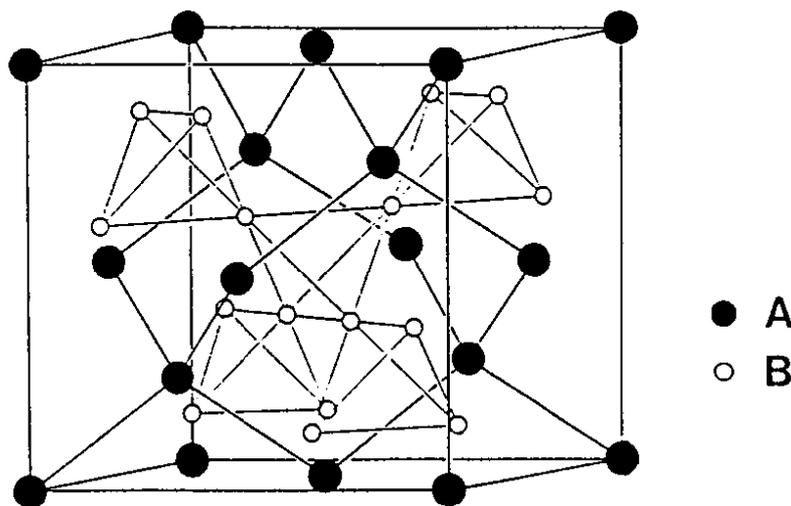


Figure II: Structure type MgCu<sub>2</sub> [11]

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

**Tableau 1:** Données cristallographiques de la structure type  $MgCu_2$

Structure type : $MgCu_2$ (C15)				
Paramètre de la maille : $a=b=c= 6,990 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : $F d -3 m$				
Atome	Site	x	y	z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	1/2	1/2	1/2

**II.2 Structure type  $MgZn_2$  (C14) :**

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

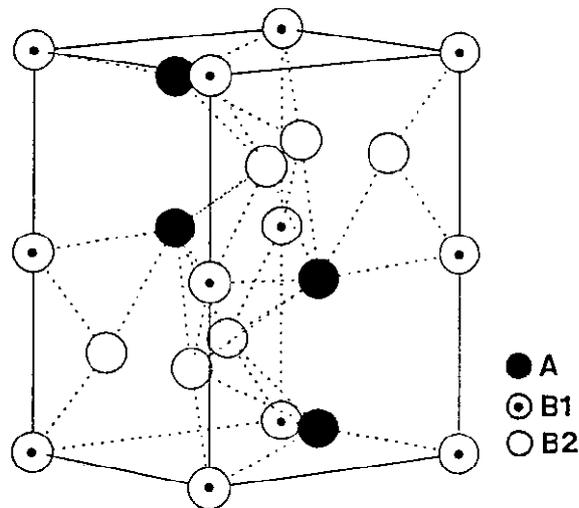


Figure III: Structure type  $MgZn_2$  [12]

Tableau 2: Données cristallographiques de la structure type  $MgZn_2$

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

**II.3 Structure type  $MgNi_2$  (C36) :**

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

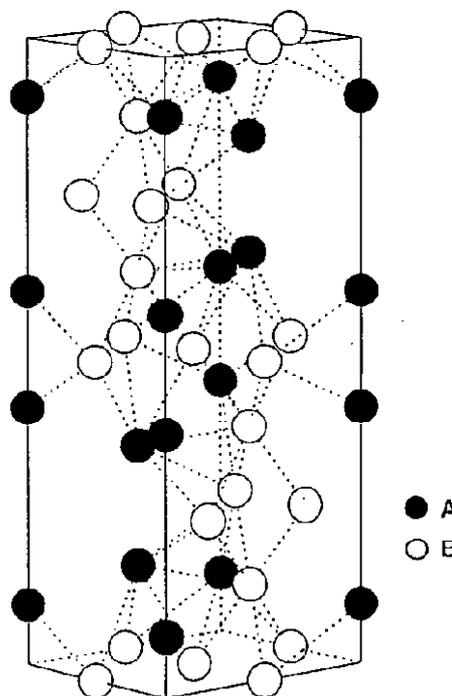


Figure IV: Structure type  $MgNi_2$  (C36) [12]

Tableau 3: Données cristallographiques de la structure type MgNi<sub>2</sub>

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

### III. Structure de type CeCu<sub>2</sub> :

Le structure orthorhombique CeCu<sub>2</sub> de groupe spatial Imma peut être considéré comme un empilement compact tridimensionnel. La maille primitive contient deux unités de formule; il y a trois paramètres de position atomique qui ne sont pas fixés par la symétrie ( $z_{Ce}$ ,  $y_{Cu}$ ,  $z_{Cu}$ ).

Les phases de type CeCu<sub>2</sub> existent principalement dans les composés où le facteur dominant semble être le grand rapport de rayon atomique  $r_A/r_B$ , (exp. CaZn<sub>2</sub> :  $r_{Ca}/r_{Zn}=1.33$ , publiées par J. C. Slater avec une approximation de 0.12Å [13]).

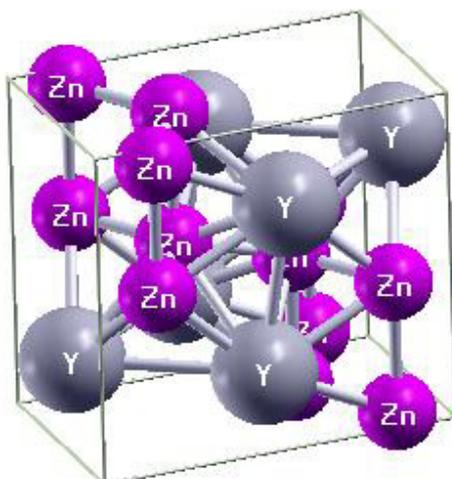


Figure V : Structure type CeCu<sub>2</sub>

Tableau 4: Données cristallographiques de la structure type CeCu<sub>2</sub> [14]

Structure type : CeCu <sub>2</sub>				
Paramètre de la maille : a=4,43 Å, b= 7,05 Å, c= 7,45 Å				
Groupe d'espace : <i>Imma</i>				
Atome	Site	x	y	z
Ce	4 <sup>e</sup>	0	1/4	0.5377
Cu	8h	0	0.0510	0.1648

IV. Stabilité des phases de Laves :

Les propriétés électroniques jouent un rôle important sur le choix de la structure parmi les trois possibles [15]. En effet, l'étude de composés pseudo-ternaires a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre la C15, C14 et C36 (Figure V).

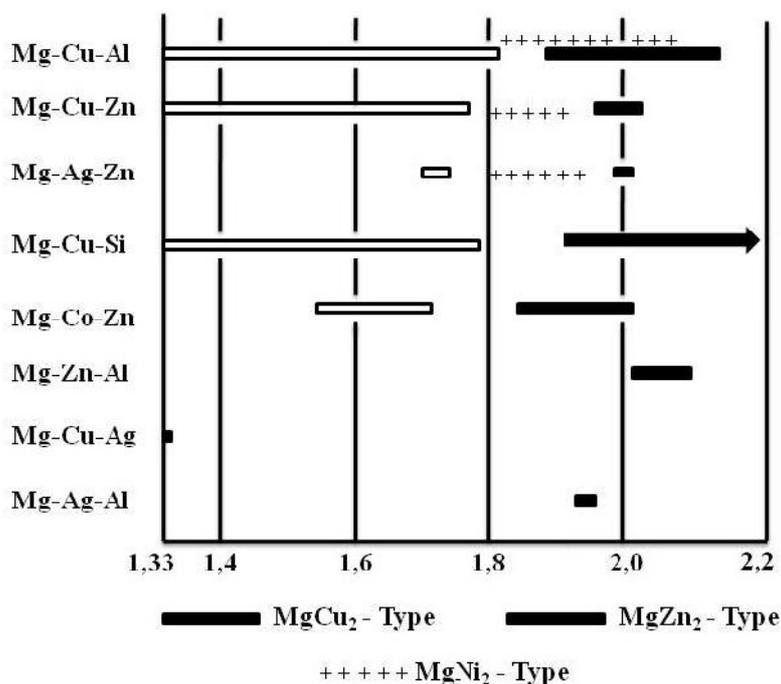


Figure VI: Domaine d'existence des phases de Laves C15 (MgCu<sub>2</sub>), C14 (MgZn<sub>2</sub>) et C36 (MgNi<sub>2</sub>) en fonction du nombre d'électrons de valence par atome [15].

Plus de 1400 intermétalliques de composition  $AB_2$  adoptent une de ces trois structures rendant ainsi les phases de Laves la famille la plus abondante des composés intermétalliques binaires [16]. Il est important de signaler que la structure C36 est minoritaire par rapport aux structures C14 et C15. Des exemples sur des composés intermétalliques selon ces trois types de structures sont donnés dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Exemple des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. <sup>a</sup>Ln= Lanthanide et <sup>b</sup>Ac= Actanide.

C15 du type $MgCu_2$	C14 du type $MgZn_2$	C36 du type $MgNi_2$
$MAI_2$ (M=Ca, Ln <sup>a</sup> , Ac <sup>b</sup> )	$CsK_2, CsNa_2$	$CdCu_2$
$MBi_2$ (M=K, Rb, Cs)	$CaLi_2, HfAl_2$	$TaCo_2$
$CaM_2$ (M=Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	$MCr_2$ (M= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	$MCr_2$ (M=Ti, Zr, Hf)
$BaM_2$ (M=Rh, Pd, Pt)	$MFe_2$ (M=Sc, Ti, Nb, Ta, Mo, W)	$HfM_2$ (M=Mo, Mn, Zn)
$MCr_2$ (M=Hf, Nb)	$TaCo_2$	$MZn_2$ (M=Nb, Ta)
$MFe_2$ (M=Ln, Y, Zr, U)	$MMn_2$ (M=Ln, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	
$MCo_2$ (M=Ln, Ac, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	$MOs_2$ (M=Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
$YMn_2, ScRe_2, ScNi_2$	$MRe_2$ (M=Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
$YNi_2, ZrV_2, ZrMo_2$	$MRu_2$ (M=Sc, Y, Zr)	
$ErSi_2$	$TiZn_2, TaZn_2$	

## V. Applications :

Le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [17,18]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables.

Autre que le stockage de l'hydrogène, les phases de Laves présentent de très bonnes propriétés mécaniques [19]. Par exemple, des recherches en cours visent sur l'utilisation des couches minces des phases de Laves dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine (couches de revêtement) afin d'améliorer leur résistance mécanique [20].

Le revêtement se fait sur des superalliages qui sont des matériaux métalliques destinés à des usages à haute température comme les zones chaudes des turbines à gaz ou des turboréacteurs. Ils permettent notamment des gains de rendement en offrant la possibilité à ces systèmes de fonctionner à des températures plus élevées, ainsi qu'en leur conférant une ductilité appréciable et une rigidité intrinsèque qui est dû à la polarité des liaisons chimiques existantes.

### V.1 Turbine à gaz :

Sur un turboréacteur la turbine récupère une partie de l'énergie issue de la combustion des gaz pour le fonctionnement de la soufflante, du compresseur et des accessoires. Sur un turbopropulseur la turbine récupère la quasi totalité de l'énergie issue de la combustion des gaz pour entraîner l'arbre de transmission de l'hélice, le compresseur et les accessoires.

Comme pour les compresseurs il existe deux sortes de turbines:

- les turbines "centripètes" très peu utilisées et uniquement pour les réacteurs de faibles puissances.
- les turbines axiales solution utilisée sur la majorité des turboréacteurs et turbopropulseurs.

Rappelons que sur un turboréacteur double flux la turbine HP (haute pression) entraîne le compresseur HP et la turbine BP (basse pression) entraîne le compresseur BP et la soufflante (fan).

## V.2 Composition d'une turbine :

Un étage de turbine est constitué d'un aubage fixe distributeur ou stator, suivi d'un aubage mobile ou rotor.

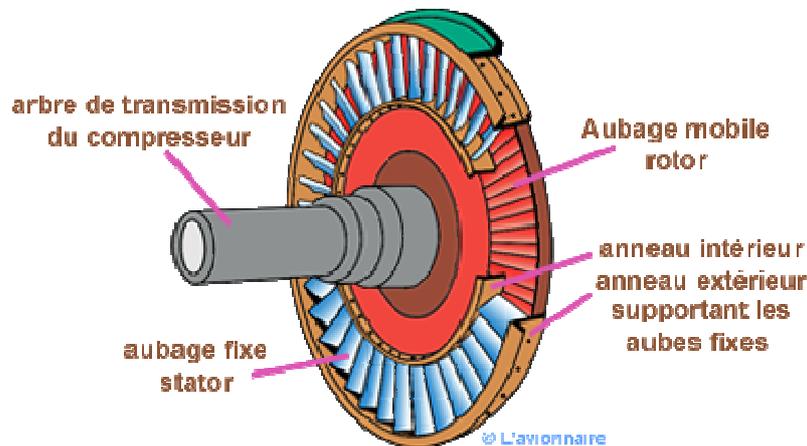


Figure VII Un étage de la turbine à gaz

Une turbine HP ou BP peut comporter un ou plusieurs étages selon les besoins en énergie.

Et Afin de faire face à ces contraintes de hautes températures et hautes pressions qui ont certainement de mauvaises conséquences sur les matériaux composant la turbine, nous devons faire un revêtement avec des matériaux qui présentent une bonne résistance à la fatigue thermique, une haute dureté et qui possèdent une ductilité appréciable.

### Référence :

- [1] Alain LE DOUARON, « INTERMÉTALLIQUES COMPOSÉS », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 5 juin 2013. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>
- [2] (a) J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 3107; (b) J. B. Friauf, *Phys. Rev.* **29** (1927) 34.
- [3] F. Laves et H. Witte, *Metallwirt.* **14** (1935) 645 ;

- [4] R.P. Elliot, W. Rostocker, Transactions of American Society for Metal 50 (1958) 617.
- [5] F. Laves, K. Lohberg, Nachr.Gottinger Akad. Wiss.,Math. Phys. Kl. IV Neue Folge 16 (1932) 59.
- [6] F. Laves, H. Witte, Metallwirt 14 (1935) 645.
- [7] J.B. Friauf, Journal of the American Chemical Society 49 (1927) 3107.
- [8] J.B. Friauf, Physical. Review 29 (1927) 34.
- [9] J.M. Joubert, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud (1995).
- [10] D.G. Westlake, J. Less-Common Met 90 (1983) 251.
- [11] A.E. Dwight,Trans. ASM 53 (1961) 479.
- [12] J.L.C. Daams, P. Villars, J. H. N. Van Vucht, Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, ASM International (1991).
- [13] J. C. Slater, « *Atomic Radii in Crystals* », Journal of Chemical Physics, vol. 41, 1964, p. 3199
- [14] C. Allen's, Don T. Cromer, "the crystal structure of CeCu<sub>2</sub>", Acta Cryst. 14 (1961) 73.
- [15] F. Laves, H. Witte, Metallwrit 15 (1936) 840.
- [16] (a) *Theory of Alloy Pases*, American Society of Metallurgists, Cleveland (1956) ; (b) J. H. Westbrook (Ed.), *Intermetallic Compounds*, Wiley, New York (1967) ; (c) W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York (1972) ; (d) P. Villars et L. D. Calvert,*Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* The Materials Information Society, Materials Park, 2e edition (1991).
- [17] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, J. Alloy. Comp. **469**(2009) 406.
- [18] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, Int. J. Hydrogen Energ. **34** (2009) 1472.
- [19] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P. Rogl et M. Marsman, Phys. Rev. **B72** (2005) 054440.
- [20] S. Milenkovic et M. Palm, Intermetallics **16** (2008) 1212.

# Chapitre II : Méthode de Calculs

## Introduction

### I. Rappels théoriques

I.1 Introduction à la mécanique quantique

I.2 Méthode de Hartree- Fock

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

*I.3.1 Principe*

*I.3.2 Méthode de Kohn-Sham*

*I.3.3 Approximation de la densité locale*

*I.3.4 Approximation du gradient généralisé*

### II. Codes de calculs utilisés

II.1. le code VASP

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

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

*II.1.3. Densité d'états*

*II.1.4. Approximation des pseudopotentiels*

## Introduction

Les méthodes de type *ab initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce premier chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, les principes d'un modèle empirique permettant d'estimer les constantes d'équilibres acido-basiques d'un substrat seront présentés. Puis, les différentes approches utilisées seront développées avec des compléments d'informations spécifiques à chacune d'elles. Enfin, ces approches seront confrontées et leurs domaines d'application et de validité discutés.

## I. Rappels théoriques

### I.1. Introduction à la mécanique quantique

Le rayonnement du corps noir a été un important sujet de recherche de la fin du XIX<sup>ième</sup> siècle car il était impossible à interpréter avec les théories existantes à cette époque. En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique : l'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, *a contrario*, un continuum d'états [1]. En 1905, Einstein expose ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique [2]. Il reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant. Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle elle-même reliée à la quantité de mouvement [3]. Cette approche est ensuite généralisée en 1925 par Schrödinger qui introduit alors son équation éponyme [4] :

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

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

L'équation 1 se réduit donc à :

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

Où  $E$  est l'énergie totale du système.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

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

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

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

## I.2. Méthode de Hartree- Fock

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

#### I.3.1. Principe :

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

coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité  $\rho(\vec{r})$  qui ne dépend plus que de 3 variables.

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

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

Cette énergie peut alors s'écrire :

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

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

### 1.3.2. Méthode de Kohn-Sham

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

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

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

L'hamiltonien total de ce système est donc :

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

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

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

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

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

La densité électronique associée est donc :

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

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

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

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

Soit, toujours d'après l'équation 11 :

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

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

### I.3.3. Approximation de la densité locale

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

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

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

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

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

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

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

### I.3.4. Approximation du gradient généralisé

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

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

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

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

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

## II. Codes de calculs utilisés

### II.1. Le code VASP

Le code VASP [20-23] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas  $n-1$  servent de données d'entrée au pas  $n$  (Figure 1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité  $\rho_0$ . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (équation 13) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité  $\rho_1$ . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante  $\rho_2$  est soumise aux tests de convergence.

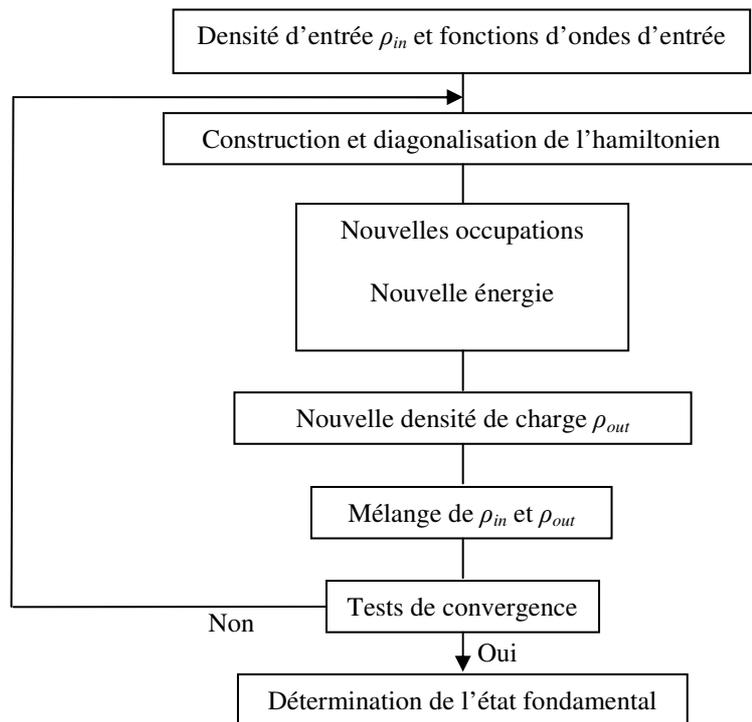


Figure 1: Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est atteint. Ainsi, si le test est négatif,  $\rho_2$  est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc, *a priori*, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au

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

### *II.1.3. Densité d'états*

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

### *II.1.4. Approximation des pseudopotentiels*

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

Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul.

L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de coeur. La région de coeur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de coeur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 2).

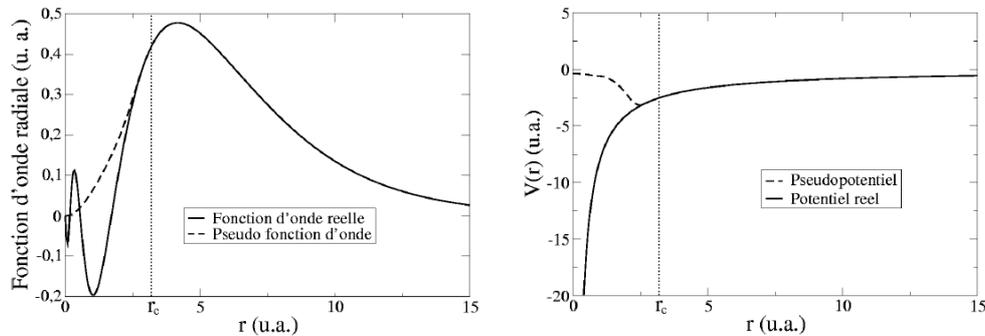


Figure 2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ( $r_c = 3.2$  u.a.).

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

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel c'est-à-

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

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

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

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

Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Nous examinerons dans le prochain chapitre les propriétés physiques des composés intermétalliques polaires de types phases de Laves  $YM_2$  ( $M=Cu, Zn, Ni, Mo, Al$ ) en effectuant des tests de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu, i.e. la dimension de la base et le nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin, ainsi de l'énergie de coupure.

**Référence :**

- [1] M. Planck, Ann. Physik, 4 (1901) 553-563.
- [2] A. Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 132-148.
- [3] L. de Broglie, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1924.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Physik 79 (1926) 361-376.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927) 457-484.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89 ; ibid 24 (1928) 111.

- [7] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [8] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [9] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73-79.
- [10] (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*118 (1928) 351-361.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566-569.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048-5079.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.
- [20] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184 (1996) 680-692.
- [21] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561.
- [22] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251-14269.
- [23] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50.
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [25] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [26] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [27] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.
- [28] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [29] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.

# **Chapitre III : Résultats et Discussions**

## **I. Propriétés et stabilités structurales**

I.1. Enthalpies de formations

I.2. Etude des Transitions de phases

## **II. Etude des propriétés électroniques**

II.1. Densité d'états

II.2. Etude des Densités de charges électroniques

## **III. Les propriétés élastiques**

III.1. La structure cubique C15

III.2. Les structures hexagonales C14 et C36

III.3. La structure orthorhombique de type  $\text{CeCu}_2$

L'objectif de notre étude est d'examiner l'évolution des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés intermétalliques polaires de types phases de Laves de formule chimique  $AB_2$ . Il s'agit en particulier des trois composés  $YCu_2$ ,  $YZn_2$  et  $YNi_2$ .

Les calculs ont été faits en utilisant le code VASP [1-3] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [4,5]. Les pseudopotentiels Ultrasoft de Vanderbilt [6] ont été utilisés pour décrire les interactions électrons-ions. L'approximation du gradient généralisé (GGAPW91) de Perdew et Wang [7] est appliquée pour évaluer les énergies d'échange et corrélation pour toutes les structures examinées.

Les composés étudiés  $YM_2$  (M: Ni, Cu et Zn) cristallisent dans quatre structures, C14, C15 et C36 appelés phases de Laves ainsi qu'une structure orthorhombique de type  $CeCu_2$ , sachant que la configuration électronique des éléments constitutifs de ces composés est  $[Kr] 4d^1 5s^2$  pour l'Yttrium,  $[Ar] 3d^8 4s^2$  pour le Nickel,  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  pour le Cuivre et  $[Ar] 3d^{10} 4s^2$  pour les atomes de Zinc (Kr :  $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$ , Ar :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ).

Les phases de Laves appartiennent à la classe de Frank-Kasper montrant des structures d'une topologie très condensée. La composition chimique générale est  $AB_2$  avec les plus grands atomes de type A situés dans les centres des polyèdre et ceux de type B, plus petits, dans les centres de icosaèdres.

L'empilement compacte des atomes de type A et B est obtenu pour un rapport des rayons atomiques  $r_A/r_B = (3/2)^{1/2} \approx 1.225$ [8]. Il reste bien connu que les effets de chimie quantique peuvent conduire à une «compression chimique» de l'atome A qui est habituellement plus électropositif de sorte que les composés ayant un rayon nominal aussi grand que  $r_A / r_B \approx 1.4$  peuvent être stable [9] (tableau 1).

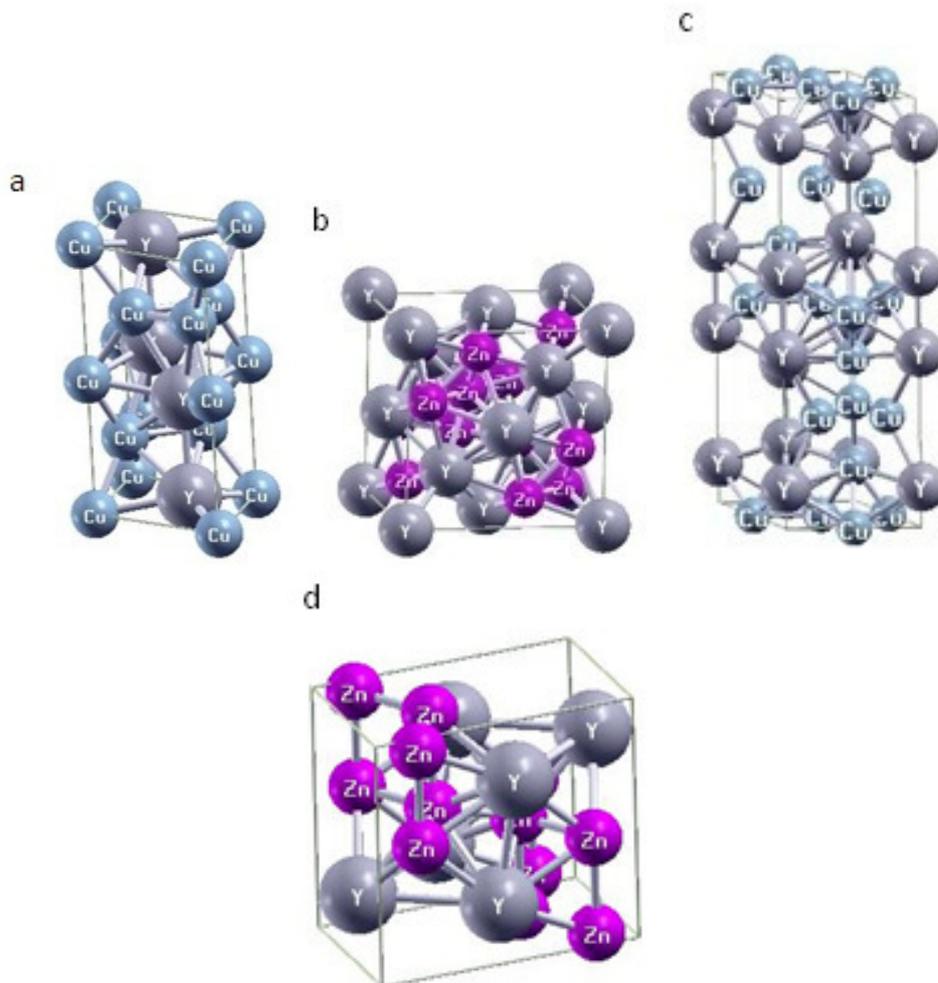
**Tableau 1 :** Rayons atomiques des éléments constituant les composés  $YM_2$  (Ni, Cu et Zn), ainsi que les rapports des rayons atomiques  $r_Y/r_M$  :

Composés	Rayons atomiques des éléments (pm)		Rapports $r_Y/r_M$
$YNi_2$	$r_Y$	212	1.42
	$r_{Ni}$	149	
$YCu_2$	$r_Y$	212	1.46
	$r_{Cu}$	145	
$YZn_2$	$r_Y$	212	1.49
	$r_{Zn}$	142	

La relaxation structurale et l'optimisation ont été réalisées à partir des configurations ci-dessus. Les énergies de ces phases de Laves  $AB_2$  ont été minimisées afin de déterminer les coordonnées atomiques internes.

Les coordonnées atomiques optimales obtenues à partir de la minimisation de l'énergie sont :  $Y\ 4f$  (0.33, 0.67, 0.062),  $Cu$  (Zn, Ni)  $2a$  (0, 0, 0) et  $Cu$  (Zn, Ni)  $6h$  (0.83, 0.66, 0.25) pour la structure C14,  $Y\ 8a$  (0.125, 0.125, 0.125) et  $Cu$  (Zn, Ni)  $16d$  (0.50, 0.50, 0.50) pour la structure C15,  $Y\ 4e$  (0, 0, 0.093),  $Y\ 4f$  (0.33, 0.67, 0.16),  $Cu$  (Zn, Ni)  $6g$  (0.50, 0.50, 0.50) et  $Cu$  (Zn, Ni)  $6h$  (0.16, 0.33, 0.25) pour la structure C36. Cependant, ces composés subissent souvent des transitions de phase, en particulier depuis et vers la structure orthorhombique de type  $CeCu_2$  et les coordonnées atomiques optimales de cette structure sont  $Ce\ 4e$  (0, 0.25, 0.5377) et  $Cu\ 8h$  (0, 0.0510, 0.1648) [11].

Les structures C14, C15 et C36 de type phases de Laves, et la structure orthorhombique de type  $CeCu_2$ , sont présentées sur la Figure 1.



**Figure 1:** les structure cristallines C14 (a), C15 (b) and C36 (c)  $AB_2$  de type phases de Laves et la structure orthorhombique  $CeCu_2$  (d).

### I. Propriétés et stabilités structurales :

Dans notre travail nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue pour les structures de types phases de Laves (C14, C15 et C36) à partir d'une mèche de  $13 \times 13 \times 13$  pour la structure cubique C15 de type  $\text{MgCu}_2$ ,  $13 \times 13 \times 11$  pour les deux structures hexagonales C14 et C36 de types  $\text{MgZn}_2$  et  $\text{MgNi}_2$  respectivement, et  $11 \times 9 \times 9$  pour la structure orthorhombique de type  $\text{CeCu}_2$ . L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant notre système pour les trois composés étudiés a été obtenue après optimisation : 310 eV. Le choix de ces paramètres permet un compromis entre précision, temps de calcul et capacité de la mémoire.

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

Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [12] donnée par :

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

Où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

Dans le tableau 2, nous avons présenté les paramètres de mailles ( $a$  et  $c$ ) ainsi que les modules de compression  $B_0$  des différents éléments qui constituent les composés étudiés (Y, Ni, Cu et Zn). Les résultats obtenus pour les composés  $\text{YM}_2$  (M : Ni, Cu et Zn) sont regroupés dans le tableau 3.

**Tableau 2 :** calcul des paramètres de structures des différents éléments (a, b, c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa, les références expérimentales sont citées entre parenthèses.

Paramètres/ métaux	Y	Ni	Cu	Zn
Valence	$s^1 d^2$	$d^8 s^2$	$d^{10} s^1$	$d^{10} s^2$
Groupe spatial	$P6_3/mmc$	$Fm3m$	$Fm3m$	$P6_3/mmc$
<b>Paramètres de maille</b>				
a = b	3.63 (3.65) <sup>a</sup>	3.523 (3.524) <sup>b</sup>	3.64 (3.61) <sup>a</sup>	2.66 (2.66) <sup>a</sup>
c	5.61 (5.73) <sup>a</sup>	- -	- -	5.02 (4.95) <sup>a</sup>
Module de Compression B <sub>0</sub>	58.42 (58.56) <sup>a</sup>	196.53 (201.4) <sup>b</sup>	139.3 (137.0) <sup>a</sup>	123.28 (95.68) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ref. [13].

<sup>b</sup>Ref. [14].

**Tableau 3 :** Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B<sub>0</sub> et sa dérivée B'<sub>0</sub>. Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.

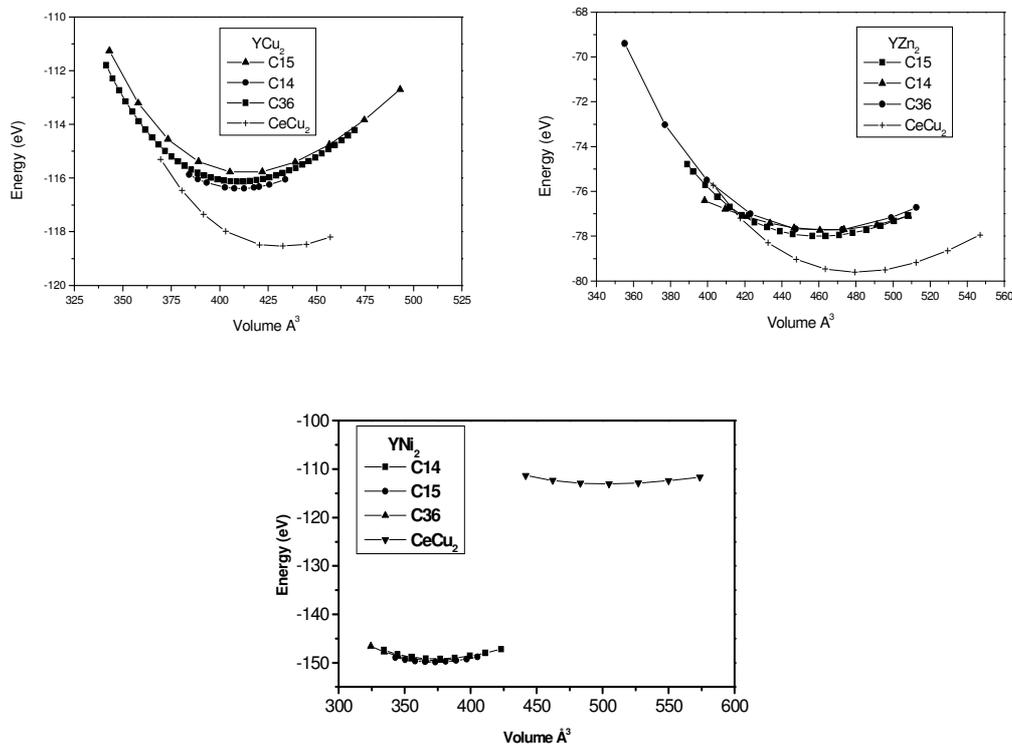
Structure	Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B <sub>0</sub> (GPa)	B' <sub>0</sub>
<b>CeCu<sub>2</sub></b> <i>g.s : Imma</i>	YCu <sub>2</sub>	4.3 – 4.30 <sup>a</sup>	6.8 – 6.86 <sup>a</sup>	7.3 – 7.29 <sup>a</sup>	85,64	4.641
	YZn <sub>2</sub>	4.45-4.50 <sup>a</sup>	7.12-7.14 <sup>a</sup>	7.57-7.66 <sup>a</sup>	72,41	4.235
	YNi <sub>2</sub>	4.03	6.35	6.82	265.74	4.235
<b>C14</b> <i>g.s : P6<sub>3</sub> / mmc</i>	YCu <sub>2</sub>	5.25	-	8.61	88,57	4.386
	YZn <sub>2</sub>	5.52	-	8.77	69,22	3.352
	YNi <sub>2</sub>	5.08	-	8.34	117.30	4.268
<b>C36</b> <i>g.s : P6<sub>3</sub>/ mmc</i>	YCu <sub>2</sub>	5.26	-	17.18	87,91	4.183
	YZn <sub>2</sub>	5.45	-	17.89	69,91	4.066
	YNi <sub>2</sub>	5.08	-	16.67	118.39	4.098
<b>C15</b> <i>g.s : Fd3m</i>	YCu <sub>2</sub>	7.43	-	-	87,19	4.351
	YZn <sub>2</sub>	7.72	-	-	47,57	4.548
	YNi <sub>2</sub>	7.18	-	-	119.2	4.553
		7.22 <sup>b</sup>	-	-	-	-
	7.16 <sup>b</sup>	-	-	-	-	

<sup>a</sup>Ref. [15].

<sup>b</sup>Ref. [16].

Nous remarquons que nos résultats pour les composés sont en très bon accord avec ceux trouvés dans la littérature et l'erreur ne dépasse pas le 0.1 Å.

La figure 2 présente la variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois composés cristallisant dans les quatre phases citées précédemment. Les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable est la structure orthorhombique de type  $\text{CeCu}_2$  pour le  $\text{YCu}_2$  et  $\text{YZn}_2$ , tandis que la structure qui présente une énergie minimale à l'équilibre pour le  $\text{YNi}_2$  est la structure cubique C15 de type  $\text{MgCu}_2$ .



**Figure 2:** Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés  $\text{YCu}_2$ ,  $\text{YZn}_2$  et  $\text{YNi}_2$  dans les structures C14, C15, C36 and  $\text{CeCu}_2$ .

A partir de la figure 2, nous constatons que les structures hexagonales et cubique des phases de Laves ont à peu près le même volume d'équilibre pour un système donné. Pour le  $\text{YCu}_2$  et le  $\text{YZn}_2$ , La structure orthorhombique  $\text{CeCu}_2$  avec un empilement plus ouvert a un volume d'équilibre supérieur de 5% par rapport à celui des structures avec un empilement compacte, tandis que pour le  $\text{YNi}_2$  le volume de la structure  $\text{CeCu}_2$  est nettement plus important que celui des structures de type phases de Laves.

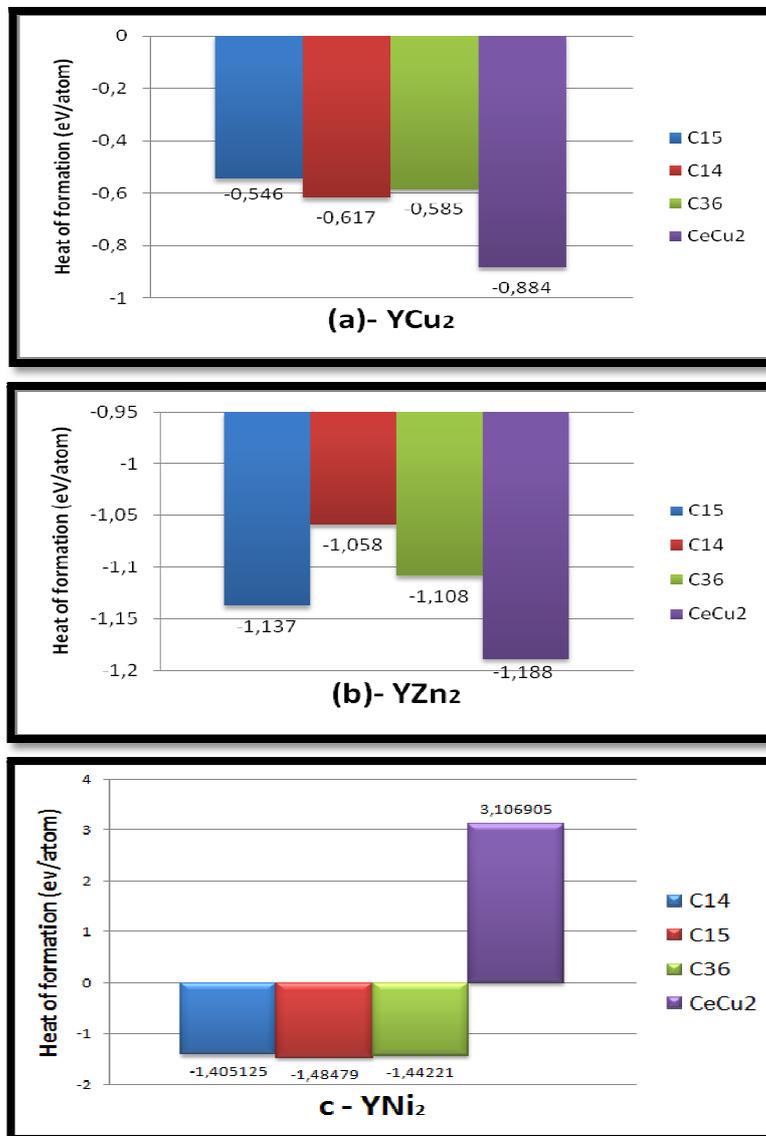
**I.1. Enthalpies de formations :**

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

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

$E_{solid}^A$  et  $E_{solid}^B$  représentent les énergies par atome des éléments A et B dans leurs états solides.

A température 0 K et une pression égale à 0 Pa, l'enthalpie est égale à l'énergie,  $\Delta E_f(AB_2) = \Delta H_f(AB_2)$  [17].



**Figure 3 :** Les enthalpies de formation des 3 composés cristallisant dans les 4 structures (C14, C15 et C36 type phases de Laves, et la structure orthorhombique de type CeCu<sub>2</sub>) (a) YCu<sub>2</sub>, (b) YZn<sub>2</sub>, (c) YNi<sub>2</sub>.

À partir de la figure 3, nous pouvons voir que les enthalpies de formation pour le  $YCu_2$  (Figure 3.a) sont de -0.617, -0.546, -0.585, et -0.884 eV/atome correspondant aux structures C14, C15, C36 et  $CeCu_2$  respectivement. Ces valeurs sont visiblement supérieures à celles de -1.058, -1.137, -1.108, -1.188 eV/atome du  $YZn_2$  (Figure 3.b). D'après ces valeurs, nous constatons que les quatre phases peuvent exister avec la phase orthorhombique  $CeCu_2$  comme la plus stable énergétiquement. La possibilité d'existence reste bien évidemment tributaire de la stabilité élastique.

Les enthalpies de formation pour le composé  $YNi_2$  sont de -1.405, -1.485, -1.442 et +3.107 eV/atome de la structure C14, C15, C36 et  $CeCu_2$  respectivement. Ainsi, contrairement aux deux composés cités précédemment, les structures de type phases de Laves sont les plus stables énergétiquement pour ce composé, alors que la structure orthorhombique de type  $CeCu_2$  n'est pas stable énergétiquement et ne peut donc pas exister du fait de la valeur positive de  $\Delta H_f^{CeCu_2}$ . La structure C15 (cubique de type  $MgCu_2$ ) est la plus stable énergétiquement pour ce composé.

### **I.2. Etude des Transitions de phases :**

La théorie prédit une haute pression de transition structurale à partir de l'intersection des courbes d'énergies en fonction du volume pour le  $YCu_2$  et  $YZn_2$  des structures à empilement compacte de types phases de Laves et la structure orthorhombique de type  $CeCu_2$ . Etant donné que les calculs sont effectués sans effets de la température, et simulant ainsi l'état à  $T=0$  K, nous avons la relation suivante  $G=E+pV$ . La différence d'énergie libre de Gibbs-G entre deux phases 1 et 2 à une pression  $p$  est donnée par la différence entre les intersections des tangentes parallèles à l'axe des ordonnées,  $p = -(\partial E_1/\partial V)_{V=V_1} = -(\partial E_2/\partial V)_{V=V_2}$ . Une transition structurale a lieu à une pression à laquelle les tangentes coïncident ( $\Delta G=0$ ) [18]. Avec cette méthode commune de tangentes, les pressions de transition de la structure de type  $CeCu_2$  vers les phases de Laves sont estimées à 16.7 GPa ( $CeCu_2$  vers C14) et de 12.2 GPa ( $CeCu_2$  vers C15) (voir tableau 3) pour le  $YCu_2$  et  $YZn_2$ , respectivement.

La transition de phase de la structure orthorhombique  $CeCu_2$  vers la structure cubique C15 à haute pression (28 GPa) a été précédemment signalée par A. Lindbaum et al. [19] à l'aide de calcul *ab initio* effectué sur le  $YCu_2$ . Comme l'ont confirmé leurs résultats expérimentaux à partir de la diffraction des rayons X, une ou plusieurs autres structures deviennent énergétiquement favorables à des pressions inférieures à 28 GPa, pour cela nous nous sommes

intéressés à l'étude des possibilités de transitions de phase depuis la structure  $CeCu_2$  vers les autres phases de Laves pour les deux composés  $YCu_2$  et  $YZn_2$ , les résultats sont rapportés sur le tableau 4.

**Tableau 4** : Les Pressions de transition de phases depuis la structure orthorhombique de type  $CeCu_2$  vers les structures de types phases de Laves (C14, C15, C36).

Composés	Pression de transition de phase $P_{tr}$ (GPa)	
	$YCu_2$	$YZn_2$
<b><math>CeCu_2</math></b>	-	-
<b>C14</b>	16.7	19.5
<b>C36</b>	17.5	14.8
<b>C15</b>	28.5 – 28 <sup>(1)</sup>	12.2

<sup>(1)</sup> Ref. [19]

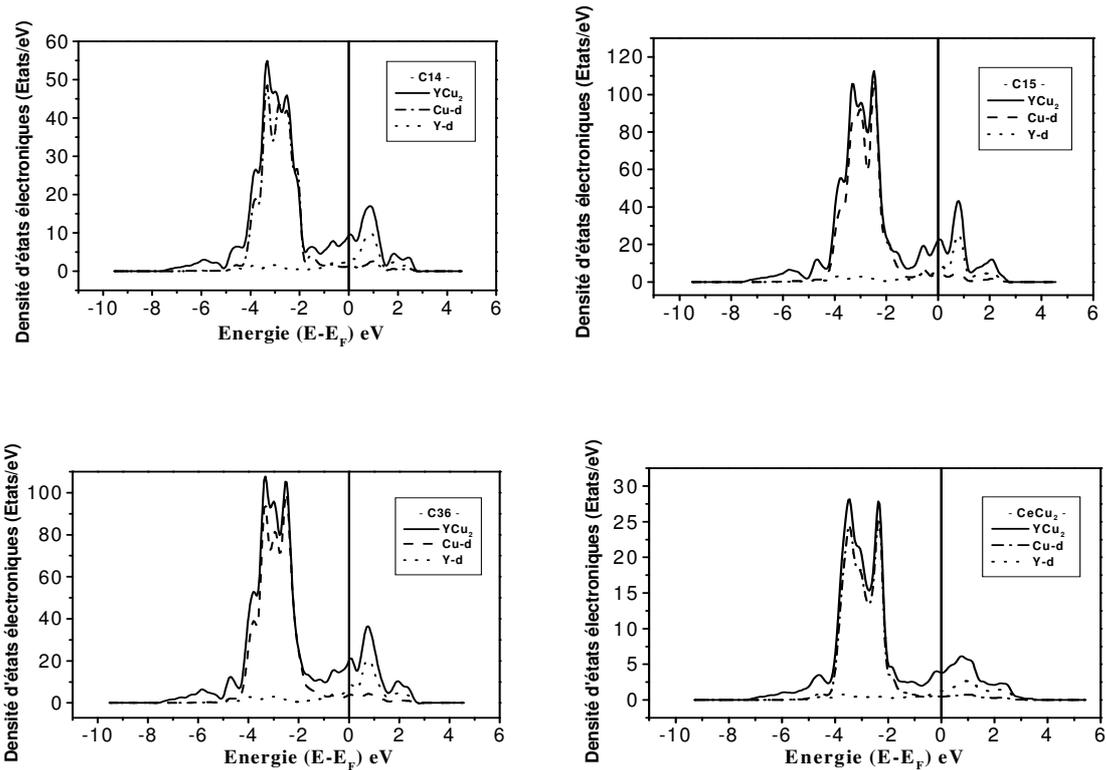
## II. Etude des propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans les trois composés  $YM_2$  ( $M = Ni, Cu, Zn$ ).

### II.1. Densité d'états :

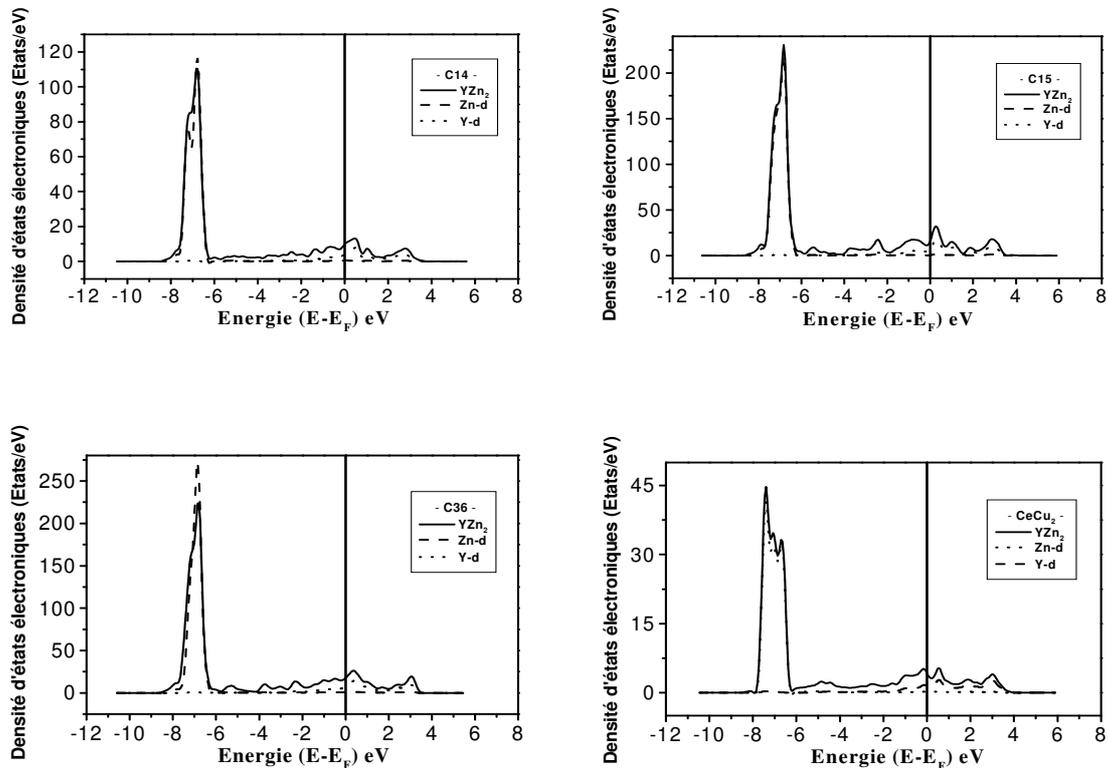
Les DOS totales et partielles des différents composés  $YCu_2$ ,  $YZn_2$  et  $YNi_2$  sont présentées dans les figures 4, 5 et 6. Pour les trois composés Le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

A partir de la figure 4, nous constatons que les DOS du Cu jouent un rôle dominant et très important dans la densité totale du  $YCu_2$ . Dans ce composé, pouvant cristalliser dans les quatre structures C14, C15, C36 et  $CeCu_2$ , les électrons du Cuivre prennent place de -5 à -1 eV. Les DOS de l'atome d'Yttrium contribuent clairement au niveau de Fermi [20,21].



**Figure 4:** La densité d'états électroniques totale calculée pour l' $\text{YCu}_2$  cristallisant dans les phases C14, C15, C36 et  $\text{CeCu}_2$ , accompagné par les DOS des constituants Y-d et Cu-d.

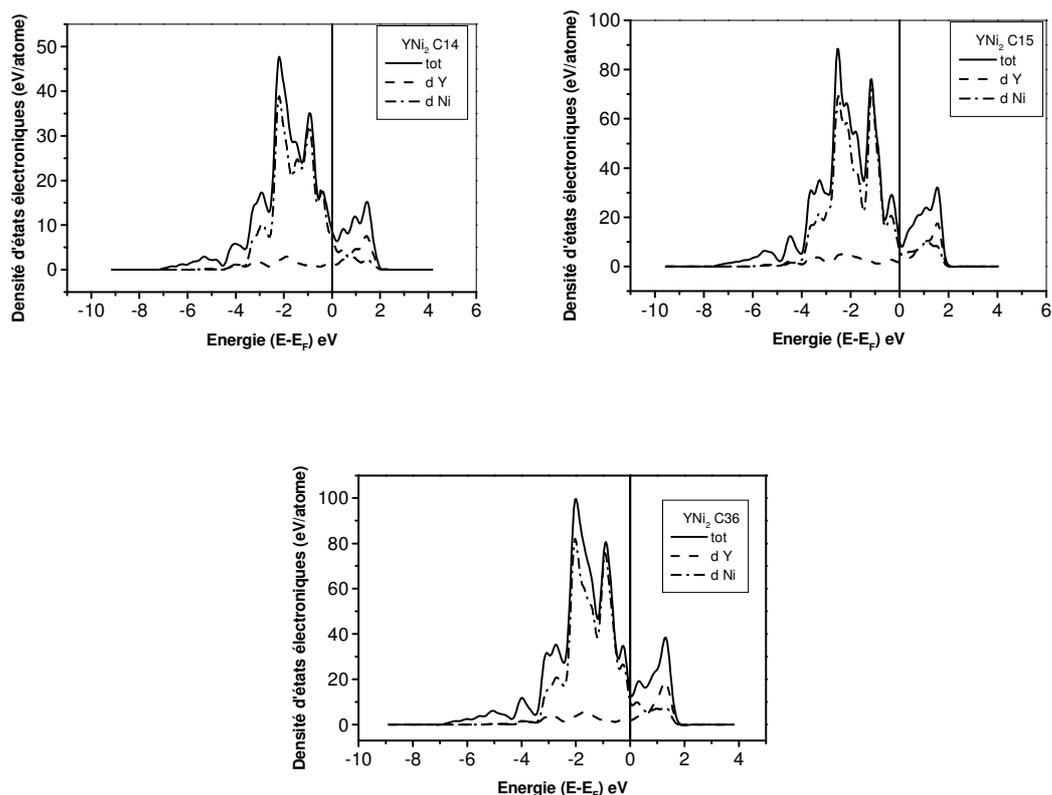
Les densités d'états totales et partielles de l' $\text{YZn}_2$  cristallisant dans les 4 structures sont présentées dans la figure 5. Nous remarquons en premier lieu que les DOS du Zn jouent un rôle très important dans la densité totale du composé. Dans l' $\text{YZn}_2$  cristallisant dans les phases C14, C15, C36 et la phase orthorhombique de type  $\text{CeCu}_2$ , la densité d'états électroniques du Zinc (Zn) est localisée entre -8 à -6 eV, tandis que les DOS de l'Yttrium (Y) sont localisées au voisinage du niveau de Fermi compris entre -2 et 4 eV.



**Figure 5:** La densité d'états électroniques totale calculée pour l' $\text{YZn}_2$  cristallisant dans les phases C14, C15, C36 et  $\text{CeCu}_2$ , accompagné par les DOS des constituants Y-d et Zn-d.

Il est clair à partir de ces figures que les deux matériaux étudiés  $\text{YM}_2$  ( $\text{M}=\text{Cu}$  et  $\text{Zn}$ ) ont un caractère métallique très prononcé au niveau de Fermi qui est dû aux atomes d'Yttrium.

Rappelons que la phase orthorhombique de type  $\text{CeCu}_2$  est énergétiquement instable et inexistante et pour cela nous nous sommes contentés de tracer l'allure des densités d'états électroniques des trois phases de Laves seulement (Figure 6).



**Figure 6:** La densité d'états électroniques totale calculée pour l' $\text{YNi}_2$  cristallisant dans les phases C14, C15 et C36, accompagné par les DOS des constituants Y-d et Ni-d.

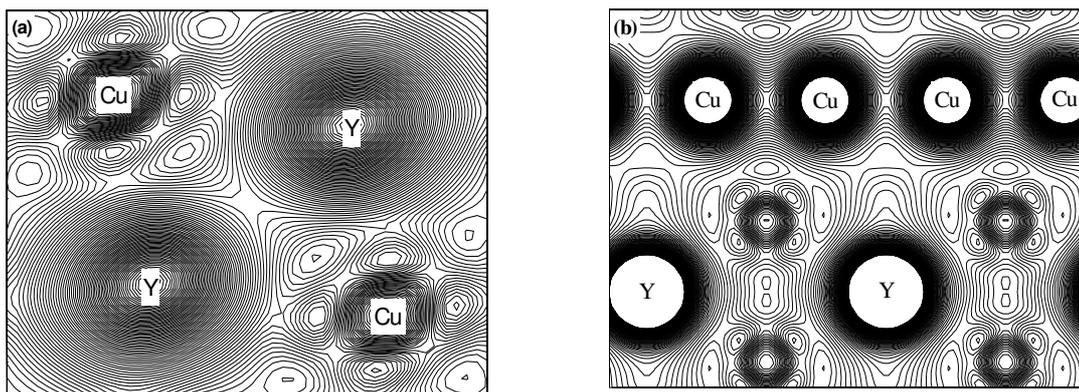
Contrairement aux DOS totales et partielles du  $\text{YCu}_2$  et  $\text{YZn}_2$ , la densité d'états électroniques du Nickel dans l' $\text{YNi}_2$  joue un rôle très important avant et après le niveau de Fermi délimité de -4 à 2 eV, où le caractère métallique est dû principalement à la présence d'états électroniques du Ni, sachant que l'effet du Y est considéré comme étant négligeable devant celui du Ni au niveau de Fermi.

### II.2. Etude des Densités de charges électroniques:

Afin de visualiser la nature des liaisons chimiques dans ces composés, nous nous sommes intéressés au calcul de la densité des charges électroniques. Les figures 7, 9 et 10 présentent les densités de charges électroniques calculées dans pour les trois composés  $\text{YCu}_2$ ,  $\text{YZn}_2$  et  $\text{YNi}_2$  respectivement dans leurs structures les plus stables ainsi que la première phase de transition.

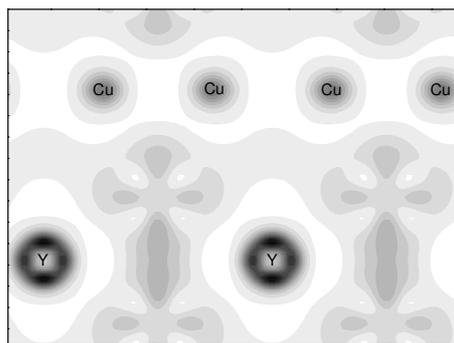
La liaison de nature métallique est celle qui est dominante dans les différents composés étudiés. Les régions à haute concentration de charges électroniques correspondent à la distribution des électrons du cœur des atomes de l'Y et (Cu, Zn, Ni) qui comptent une faible contribution aux liaisons chimiques.

A partir de la figure 7a et la figure 9a, nous remarquons que les contours des atomes d'Yttrium sont de nature sphérique, alors que ceux des atomes de Cuivre (Figure 7a) et les atomes de Zn (Figure 9a) sont légèrement déformés. Une évidente liaison covalente due principalement au chevauchement des états électroniques entre Cu-Cu et entre Zn-Zn est observée. Contrairement à la liaison Cu-Cu (Zn-Zn), aucun chevauchement électronique entre les atomes de Y n'a été détecté, et la distribution des électrons autour de ses derniers est uniforme se traduisant par une liaison métallique Y-Y. En outre la liaison Cu-Y et Zn-Y a un caractère ionique.



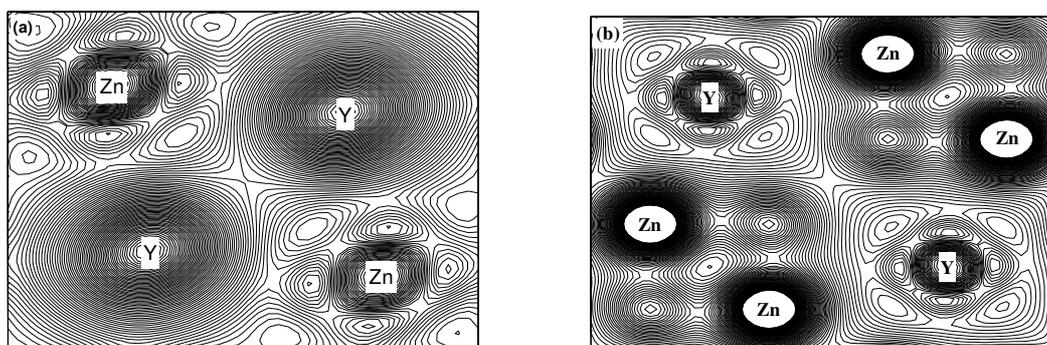
**Figure 7:** les contours de densité de charges du  $YCu_2$ : (a) suivant le plan (0 1 0) pour la phase  $CeCu_2$ , (b) suivant le plan (100) pour la phase C14.

Afin d'examiner plus attentivement la nature de la liaison entre les atomes de Y et Cu, nous avons calculé la différence entre les densités de charge totale du composé et celle de tous les atomes constituants. La différence de densité de charge du  $YCu_2$ -C14 suivant le plan (100) est présentée dans figure 8. La région en blanc correspond à une forte concentration des électrons, et en allant du gris vers le noir, la présence des électrons diminue graduellement.

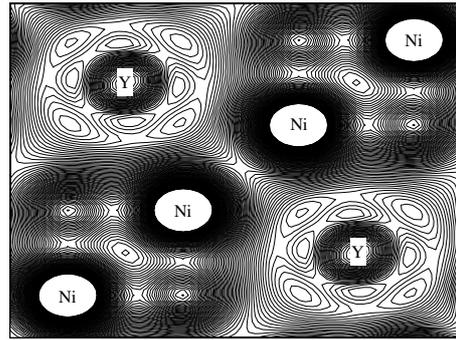


**Figure 8:** Les contours de la différence de densité de charges de l' $\text{YCu}_2$  cristallisant dans la phase C14 suivant le plan (100).

Nous constatons à partir de la figure 8 que la distribution de charges électroniques entre les atomes d'Yttrium atteint son maximum, confirmant la liaison métallique entre les atomes Y. La distribution de charge est localisée autour de chaque atome de Cu soulignant une liaison covalente Cu-Cu. Cependant l'accumulation de la charge entre les atomes de type différents Y-Cu correspond généralement à un caractère ionique qui est dû principalement à la différence de l'électronégativité entre ces éléments.



**Figure 9:** Contours de densité de charges du  $\text{YZn}_2$ : (a) suivant le plan (010) pour la phase  $\text{CeCu}_2$ , (b) suivant le plan (010) pour la phase C15.



**Figure 10:** Les contours de densité de charges de l'YNi<sub>2</sub> suivant le plan (010) pour la phase C15.

Se basant sur les résultats obtenus précédemment en calculant les enthalpies de formation de l'YNi<sub>2</sub>, la structure cubique de type MgCu<sub>2</sub> est la structure la plus stable énergétiquement, et afin de pouvoir déterminer la nature des liaisons chimiques existantes, nous nous sommes intéressés à tracer les contours de densités de charges électroniques pour ce composé cristallisant dans la phase C15 (figure 10), nous avons constaté que la distribution de charge atteint son maximum entre les atomes de Ni, confirmant le fort caractère métallique, et ceci valide ce qui a été trouvé en traçant les DOS du YNi<sub>2</sub> (figure 6).

### III. Les propriétés élastiques :

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

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [22-24]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) et cinq constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ) pour les deux structures hexagonales (C14 et C36). La structure orthorhombique de type CeCu<sub>2</sub> est caractérisée par les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ). Le tableau 5 résume les constantes élastiques des trois composés dans les différentes phases. Il est à noter que ces constantes calculées pour ses composés n'ont pas fait objet de mesures expérimentales préalables, à notre connaissance.

Le module d'élasticité peut être calculé par un grand nombre de méthodes *ab initio* qui existent dans la littérature [25-32]. Dans notre étude nous avons utilisé une approche basée sur les travaux de Mehl [27,28].

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

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

Où 1 représente la matrice unité.

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

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

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

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

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

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

L'énergie  $E(V, \delta)$  est évaluée en utilisant des calculs du premier principe. Un développement aux limites de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques. Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour huit déformations différentes ( $x=\pm 0.01 * n ; n=1,4$ ). La relaxation des positions internes a été

également effectuée pour l'ensemble des calculs. Les énergies  $E_i$  sont ensuite ajustées en fonction de la déformation  $x_i$  en utilisant le polynôme :

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

Cette procédure a été utilisée pour déterminer les trois constants élastiques de la phase cubique C15, les cinq constantes des phases hexagonales (C14, C36) et les neuf constantes de la structure orthorhombique de type CeCu<sub>2</sub>. Les contraintes de déformation appliquées sont regroupées dans les tableaux 5, 6 et 7 pour les systèmes cubique, hexagonale et orthorhombique.

**Tableau 5 :** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les  $\delta_{ij}$  non mentionnées sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale,  $C_{11}-C_{12}$ , et en utilisant la formule  $B=(1/3)(C_{11}+2C_{12})$ , il est possible d'extraire  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

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

**Tableau 6 :** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure hexagonale. Les  $\delta_{ij}$  non mentionnées sont nulles.

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

**Tableau 7 :** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure orthorhombique de type CeCu<sub>2</sub>. Les δ<sub>ij</sub> non mentionnées sont nulles.

Contraintes	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = x$	$\frac{1}{2}C_{11}x^2$
2	$\delta_{22} = x$	$\frac{1}{2}C_{22}x^2$
3	$\delta_{33} = x$	$\frac{1}{2}C_{33}x^2$
4	$\delta_{23} = \delta_{32} = x$	$2C_{44}x^2$
5	$\delta_{13} = \delta_{31} = x$	$2C_{55}x^2$
6	$\delta_{12} = \delta_{21} = x$	$2C_{66}x^2$
7	$\delta_{11} = 2x; \delta_{22} = \delta_{33} = -x$	$\frac{1}{2}(4C_{11} - 4C_{12} - 4C_{13} + C_{22} + 2C_{23} + C_{33})x^2$
8	$\delta_{11} = \delta_{33} = -x; \delta_{22} = 2x$	$\frac{1}{2}(C_{11} - 4C_{12} + 2C_{13} + 4C_{22} - 4C_{23} + C_{33})x^2$
9	$\delta_{11} = \delta_{22} = -x; \delta_{33} = 2x$	$\frac{1}{2}(C_{11} + 2C_{12} - 4C_{13} + C_{22} - 4C_{23} + 4C_{33})x^2$

Le tableau 8, regroupe les constantes élastiques calculées pour les trois composés YCu<sub>2</sub>, YZn<sub>2</sub> et YNi<sub>2</sub> cristallisant dans les trois phases de Laves (C14,C15, C36) et la structure orthorhombique de type CeCu<sub>2</sub>.

**Tableau 8 :** Constantes élastiques C<sub>ij</sub> en GPa des trois composés étudiés YM<sub>2</sub> (M=Cu, Zn et Ni).

	C <sub>11</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>55</sub>	C <sub>66</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>23</sub>
<b>YCu<sub>2</sub></b>									
<b>CeCu<sub>2</sub></b>	85.761	36.909	31.262	9.475	15.748	9.907	24.791	28.064	16.081
<b>C15</b>	133.124	-	-	32.935	-	-	67.375	-	-
<b>C14</b>	113.136	-	52.724	20.053	-	-	20.761	29.821	-
<b>C36</b>		-			-	-			-
<b>YZn<sub>2</sub></b>									
<b>CeCu<sub>2</sub></b>	74.960	33.958	24.487	8.013	12.730	7.116	19.312	22.813	13.690
<b>C15</b>	86.902	-	-	27.058	-	-	27.915	-	-
<b>C14</b>	127.511	-	44.987	22.723	-	-	17.351	-2.268	-
<b>C36</b>		-			-	-			-
<b>YNi<sub>2</sub></b>									
<b>C15</b>	164.152	-	-	34.141	-	-	96.724	-	-

A partir du tableau 8, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [33] ci-dessous indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

- **Structure Cubique:**

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

- **Structure Hexagonale:**

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

- **Structure Orthorhombique:**

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

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

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

$$\frac{1}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) < B < \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33})$$

**III.1. La structure cubique C15 :**

Le module de compression et de cisaillement décrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes  $C_{ij}$  dans le cadre des approximations de Voigt (v) [34] et de Reuss (r) [35]. Pour le cas de la structure cubique, le module de compression B et le module de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

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

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

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

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

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

Le module de Young E se présente comme suit:

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

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

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

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

**III.2. Les structures hexagonales C14 et C36 :**

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

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

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

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

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

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

**III.3. La structure orthorhombique de type CeCu<sub>2</sub> :**

Pour une structure orthorhombique, le module de compression B et le module de cisaillement G sont calculés à l'aide de l'approximation de Voigt (v) et de Reuss (r) et ceci en utilisant les expressions suivantes :

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15} (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (III. 16)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15} (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15} (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15} (S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (III. 17)$$

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9} (C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (III. 18)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13}) \quad (III. 19)$$

Le comportement élastique du matériau dépend du module de compression B et du module de cisaillement G et ceci en utilisant les approximations de Voigt (v) et de Reuss (r) qui se présente comme suit :

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad , \quad B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (III.20)$$

Le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  dépendent des valeurs de B et G calculés précédemment sont définis par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad , \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III.21)$$

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{11} = \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{D} \\ S_{22} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{D} \\ S_{33} = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{D} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \\ S_{55} = \frac{1}{C_{55}} \\ S_{66} = \frac{1}{C_{66}} \\ S_{12} = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{D} \\ S_{13} = \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}}{D} \\ S_{23} = \frac{C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \end{array} \right. \quad (III.22)$$

Et:

$$D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22} \quad (III.23)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9. Nous avons calculé les propriétés mécaniques dans la structure orthorhombique seulement pour le  $YCu_2$  et le  $YZn_2$  vu que le  $YNi_2$  est instable énergétiquement dans cette structure.

**Tableau 9 :** Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$  et rapport B/G.

	$B_R$	$G_R$	$B_V$	$G_V$	B	G	E	$\nu$	B/G
<b>YCu<sub>2</sub></b>									
CeCu <sub>2</sub>	24.75	11.048	32.423	12.692	28.586	11.870	31.280	0.317	2.408
<b>YZn<sub>2</sub></b>									
CeCu <sub>2</sub>	20.764	8.964	27.226	10.744	23.995	9.854	26.002	0.560	2.435

A partir du tableau 9, nous constatons que les deux composés étudiés, à savoir l'YCu<sub>2</sub> et l'YZn<sub>2</sub>, possèdent de faibles modules de compression B et de cisaillement G, indiquant que ces deux matériaux possèdent une faible dureté.

Le rapport B/G nous renseigne sur la ductilité du matériau, si le rapport B/G est supérieur ou égale 1.75, le composé étudié aurait une ductilité appréciable. Le rapport B/G des deux composés dans la structure orthorhombique est au voisinage de 2.4, nettement supérieure à la valeur critique de 1.75, et nous pouvons nous apercevoir également que le module de Young E, qui renseigne sur la rigidité du matériau, est faible.

Le coefficient de Poisson qui quand il est compris entre -1 et +0.5 le matériau est dit covalent à caractère ionique [36]. Ceci valide les résultats obtenus précédemment avec l'analyse des propriétés électroniques.

**Tableau 10 :** Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$  et rapport B/G des trois composés YCu<sub>2</sub>, YZn<sub>2</sub> et YNi<sub>2</sub> dans les deux phases de Laves (C14 et C15).

	B	G	E	A	$\nu$	B/G
<b>YCu<sub>2</sub></b>						
C15	89.291	32.875	87.978	1.002	0.336	2.716
C14	48.867	24.704	96.111	2.303	0.040	1.978
<b>YZn<sub>2</sub></b>						
C15	47.577	29.496	68.941	0.917	0.258	1.612
C14	36.182	32.303	125.06	2.424	0.135	1.120
<b>YNi<sub>2</sub></b>						
C15	119.2	33.97	93.07	1.012	0.369	3.509

Lorsqu'ils cristallisent dans les phases de Laves, les trois composés possèdent des modules de compressions et de cisaillements nettement plus élevés par rapport à ceux de la structure

orthorhombique. Nous en concluons que les phases de Laves présentent une bonne dureté. Cette information est à croiser avec l'empilement compact des atomes dans ses structures.

Pour le premier composé  $YCu_2$ , quand il cristallise dans la structure cubique C15, son facteur d'anisotropie est d'environ l'unité, signifiant que l'élasticité est isotrope. Ceci est valable pour les deux autres composés  $YZn_2$  ( $A=0.917$ ) et  $YNi_2$  ( $A=1.012$ ). Le facteur d'anisotropie est de l'ordre de 2.303 quand il cristallise dans la structure hexagonale C14, ce qui est également valable pour le  $YZn_2$  ( $A=2.42$ ) dans la même phase C14. L'élasticité dans ce cas est anisotrope (variant en fonction de la direction cristalline).

Nous remarquons aussi que les rapports B/G de l' $YCu_2$  dans les deux phases C14 et C15 sont nettement meilleurs que ceux du  $YZn_2$  dans les mêmes structures, indiquant que le  $YCu_2$  est plus ductile comparé au  $YZn_2$ .

Nous constatons aussi que les trois composés possèdent un module de Young E élevé, donc une bonne rigidité intrinsèque due au caractère polaire des liaisons chimiques. Ceci est confirmé par la valeur du coefficient de Poisson comprise entre -1 et 0.5.

Contrairement aux intermétalliques classiques cristallisant pour la plupart dans un réseau B2 (cubique centré) ouvert qui les rend fragiles et réduit largement leur ductilité (absence de plans de glissement principaux), les intermétalliques polaires de type phases de Laves tout en étant plus dures possèdent une ductilité appréciable, couplée à une rigidité intrinsèque. Tout cela fait de ces matériaux d'excellents candidats pour d'éventuelles utilisations dans le domaine de l'aéronautique (revêtement des turbines à gaz par exemple).

Référence :

- [1]- G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [2]- G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [3]- G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [4]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [5]- W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [6]- D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [7]- J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.A. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [8]- Y. Kitano, M. Takata, Y. Komura, J. Microsc. 142 (1986) 181.
- [9]- J. Hafner, in: F.R. de Boer, D.G. Pettifor (Eds.), The Structures of Binary Compounds, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 147.
- [10]- W. Yu, N. Wang, X. Xiao, Solid State Sci. 11 (2009) 1400.
- [11]- Allen C. Larson, Don T. Cromer, Acta Cryst. 14 (1961) 73.
- [12]- F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [13]- W. Yu, N. Wang, X. Xiao, B. Tang, L. Peng, W. Ding, Solid State Sci. 11 (2009) 1400.
- [14]- C. Deluque Toro, S. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, Physica B 407 (2012) 3236-3239.
- [15]- M.L. Fornasini, A. Iandelli, F. Merlo, M. Pani, Intermetallics 8 (2000) 239.
- [16]- A Lindbaomy, J HafnerZ, E Gratzy and S HeathmanX, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 2933–2945.
- [17]- C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, Comput. Mater. Sci. 51 (2012) 146.
- [18]- S. Kal, E. Stoyanov, J.-P. Belieres, T. Groy, R. Norrestam, U. Haussermann, J. Solid State Chem. 181 (2008) 3016.
- [19]- A. Lindbaum, J. Hafner, E. Gratz, S. Heathman, J. Phys.: Condens. Matter 10 304 (1998) 2933.
- [20]- C.L. Fu, X. Wang, Y.Y. Ye, K.M. Ho, Intermetallics 7 (1999) 179. 309
- [21]- J. Nyle´n, F.J. Garcı´a, B.D. Mosel, R. Pottgen, U. Haussermann, Solid State Sci. 6 310 (2004) 147.
- [22]- J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [23]- S. Bhagavantam, Crystal symmetry and physical properties (Academic Press), London, New York (1996).

- [24]- M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford : Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [25]- Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174103.
- [26]- Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 104104.
- [27]- M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [28]- M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [29]- F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094113.
- [30]- L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17431.
- [31]- M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 41 (1985) 494.
- [32]- M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45 (1989) 20.
- [33]- M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [34]- W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Teubner (1928).
- [35]- Reuss.
- [36]- Y. Cao, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Z. Nong, *Physica B* 412 (2013) 45–49.

# **Conclusion Générale**

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

Nous avons étudié en premier lieu la stabilité structurale de ces composés  $YM_2$  ( $M=Cu, Zn$  et  $Ni$ ) dans quatre phases distinctes, les trois phases de Laves (la structure cubique C15 de type  $MgCu_2$ , la structure hexagonale C14 de type  $MgZn_2$  et la structure hexagonale de type  $MgNi_2$ ) ainsi que la structure orthorhombique de type  $CeCu_2$ . L'étude a montré que les deux composés  $YCu_2$  et  $YZn_2$  cristallisent dans la phase orthorhombique avec une énergie minimale à l'équilibre, sachant que les autres phases restent énergétiquement favorables avec une possibilité de transition sous l'effet de la pression. Aussi, et contrairement aux deux premiers composés,  $YNi_2$  est énergétiquement instable dans la phase  $CeCu_2$  et cristallise dans la phase C15. Cette étude nous a montré également que les phases de Laves malgré la différence morphologique qui existe, ont presque le même volume d'équilibre.

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

## Résumé :

Les intermétalliques polaires de type phases de Laves jouent ces dernières années un rôle très important dans le domaine de métallurgie, faisant ainsi l'objet d'un très grand nombre de travaux relatifs entre autre à leur cristallographie et la stabilité de leurs structures. Dans cette thèse on a utilisé une étude par simulation *ab initio* et en se basant sur la DFT, pour examiner la stabilité structurale, les structures électroniques qui nous permettrons de déterminer la natures des liaisons chimiques présentes et de pouvoir apprécier les propriétés mécaniques de ces composés  $YM_2$  (M : Cu, Zn, Ni).

## Abstract :

Polar intermetallic type Laves phases play in recent years a very important role in the field of metallurgy, and subject to a large number of works related among other things to their crystal chemistry and stability of their structures. In this thesis we used a simulation study and *ab initio* based on the DFT, to examine the structural stability, electronic structures that allow us to determine the nature of chemical bonds present and to appreciate the mechanical properties of these compounds  $YM_2$  (M: Cu, Zn, Ni).

## ملخص:

لعبت السبائك القطبية من نوع Laves في السنوات الأخيرة دورا هاما في مجال علم المعادن، و تخضع لعدد كبير من الأعمال ذات الصلة بالكيمياء الخاصة بهذه المواد و باستقرار هياكلها، و في هذه الأطروحة و باستعمال دراسة المحاكاة و استنادا على طريقة *ab initio* و على أساس DFT قمنا بدراسة الاستقرار الهيكلي و الهياكل الإلكترونية التي سمحت لنا بتحديد طبيعة الروابط الكيميائية و تقييم الخواص الميكانيكية لهذه المركبات  $YM_2$  (M :Cu, Zn, Ni) .



# Structural stability and electronic structure study of $YCu_2$ – $YZn_2$ Laves phases by first-principles calculations



M.K. Benabadji <sup>a,\*</sup>, H.I. Faraoun <sup>a</sup>, H. Si Abdelkader <sup>a</sup>, M. Dergal <sup>a</sup>, E.K. Hlil <sup>b</sup>, G. Merad <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Etude et Prédiction des Matériaux, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, LEPM-URMER, Université de Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup> Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 February 2013

Received in revised form 26 April 2013

Accepted 27 April 2013

### Keywords:

*Ab initio* calculations DFT

Laves phases

Intermetallics

Structural and electronic properties

$CeCu_2$  orthorhombic structure

## ABSTRACT

Structural and electronic properties of main  $YCu_2$  and  $YZn_2$  binary compounds with C14, C15, C36 Laves phases and  $CeCu_2$  structure in Cu–Y–Zn alloy are investigated by first-principles calculations. The related total energies versus occupations of nonequivalent lattice sites in all four structural forms were studied. Density functional theory is considered within framework of both pseudo-potentials and plane waves basis using VASP (Vienna *ab initio* Software Package). The optimized structural parameters were in very good agreement with the experimental values. Formation heat has been computed and showed that the  $CeCu_2$ – $YCu_2$  and  $YZn_2$  Laves phases have the strongest alloying ability and structural stability. Electronic density of states (DOSs) and charge density distribution were calculated and discussed in terms of structure stability.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

This paper focuses on a particular class of intermetallic phases, the so-called Laves phases. These phases, forming the largest group of intermetallic with more than 1400 representatives, have the ideal  $AB_2$  composition. The class of an intermetallic compound as a Laves phases is purely based on the geometry of the crystal structure. The Laves phases crystallize in three structure types: cubic  $MgCu_2$  (C15), hexagonal  $MgZn_2$  (C14) and hexagonal  $MgNi_2$  (C36) [1–4]. An orthorhombic structure also exists where a number of  $AB_2$  intermetallics are observed, namely the  $CeCu_2$ -type structure.

In the past decades, several heuristic approaches to describe the stability have been applied to the family of Laves phases. In particular, geometrical concepts related to symmetry, packing density or electronic factors such valence electron concentration or the difference in electronegativity has been considered. However, these concepts are of limited value. They have turned out to be of low predictability even in binary systems and they are inapplicable for extrapolation, e.g., by introducing more components.

The investigation of such Laves phases as materials has revealed many problems in our understanding of intermetallics. The main aim of the elaboration of these materials is the improvement of their properties compared to steel alloys. Such improvement is only expected after a much better understanding of their stability and chemical bonding [5]. First-principles density functional

theory calculations have been widely used to shed light on the electronic structural and mechanical properties of Laves phase compound. Linear muffin-tin orbital (LMTO-NFP) was used by two groups to study these compounds. Mayer et al. [6] studied the  $MAI_2$  ( $M = Ca, Y, Sc$  and  $La$ ) and  $MCr_2$  ( $M = Ti, Zr, Nb$  and  $Ta$ ), Kumar and Miracle [7], Kumar et al. [8] studied the  $MCr_2$  ( $M = Ti, Zr, Ta, Nb, Sc, Y, La$ ). Other three groups have used the Vanderbilt-type ultrasoft pseudopotential (USPP) incorporated in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP), Tao et al. [9] and studied  $MAI_2$  ( $M = Sc, Y, La, Ce-Lu$ ), Ouyang et al. [10] studied the  $MMg_2$  ( $M = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd$ ), Kal et al. [11] studied the  $MZn_2$  ( $M = Ca$  and  $Sr$ ) and  $MAI_2$  ( $M = Sr$  and  $Ba$ ). Their results showed that density functional theory (DFT) calculations can give satisfactory results that would often not be easy to obtain directly from experiments. In this paper, stability, electronic and structural properties of  $YCu_2$  and  $YZn_2$  have been investigated using *ab initio* calculations.

## 2. Calculation methods and crystal structures

Calculations were performed using the VASP [12–14] code based on the density functional theory (DFT) [15,16]. Ultrasoft Vanderbilt-type pseudopotentials [17] were used to describe the interactions between ions and electrons. The generalized gradient approximation (GGAPW91) of Perdew et al. [18] was applied to evaluate the exchange–correlation energies of all examined structures. Sampling of the Brillouin zone was done via  $13 \times 13 \times 13$  (cubic C15 structure),  $13 \times 13 \times 11$  (C14 and C36 structure) and

\* Corresponding author. Tel.: +213 43360550; fax: +213 43215887.

E-mail address: [kbenabadji@yahoo.fr](mailto:kbenabadji@yahoo.fr) (M.K. Benabadji).

$11 \times 9 \times 9$  (CeCu<sub>2</sub> orthorhombic structure)  $k$ -points grid generated according to the Monkhorst–Pack scheme [19] for YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub>, respectively. The cut-off energy restricting the number of plane waves in the basis set was set to 310 eV for YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> compounds.

Laves phases belong to the class of Frank–Kasper phases showing topologically close-packed structures. They have the general composition AB<sub>2</sub> with the larger A atoms in the center of a 16-atom Frank–Kasper polyhedron and the smaller B atoms in the centers of icosahedra. The coordination number for the A atoms is 16 (4 A and 12 B atoms) and 12 (6 A and 6 B atoms) for the B atoms. The closest packing of hard spheres of types A and B is obtained for the radius ratio  $r_A/r_B = (3/2)^{1/2} \approx 1.225$  [20]. But it is well known that quantum chemical effects can lead to a ‘chemical compression’ of the usually more electropositive A atom so that compounds with a nominal radius as large as  $r_A/r_B \approx 1.4$  can be stable [21].

The structural relaxation and optimization have been performed from the above configurations. The energies of these AB<sub>2</sub> Laves phases were minimized to determine the internal atomic coordinates. The obtained optimal atomic coordinates from energy minimization were Y 4f (0.33, 0.67, 0.062), Cu (Zn) 2a (0, 0, 0) and Cu (Zn) 6h (0.83, 0.66, 0.25) sites for C14 Laves phase structure, Y 8a (0.125, 0.125, 0.125) and Cu (Zn) 16d (0.50, 0.50, 0.50) sites for C15 Laves phase, Y 4e (0, 0, 0.093), Y 4f (0.33, 0.67, 0.16), Cu (Zn) 6g (0.50, 0.50, 0.50) and Cu (Zn) 6h (0.16, 0.33, 0.25) sites for C36 Laves phase structure [22]. However, these compounds often pass through phase transformations, especially to and from the orthorhombic CeCu<sub>2</sub> structure and the optimal atomic coordinates for this structure were Ce 4e (0, 0.25, 0.5377) and Cu 8h (0, 0.0510, 0.1648) [23]. The C14, C15 and C36 type Laves phase structures and CeCu<sub>2</sub> type orthorhombic structure, are shown in Fig. 1.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Stability and structural properties

We performed these calculations to investigate structural competition between some Laves phase structures for the systems YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub>. As for Laves phase structures, we considered cubic MgCu<sub>2</sub> (C15), hexagonal MgZn<sub>2</sub> (C14) and hexagonal MgNi<sub>2</sub> (C36).

As shown in Table 1, the cell parameters of pure Cu and Zn are overestimated whereas many previous calculations on transition metals clearly indicated that cell constants were usually underestimated with standard DFT method, even GGA is applied, and it is the same for the bulk modulus of the two elements. In other words the calculation of cell parameters and bulk modulus of pure Y are in good agreement with the experimental values.

**Table 1**

The calculated ground state properties of pure elements. Experimental values are listed in parentheses, cell parameters ( $a, b, c$  in Å), bulk modulus (GPa).

Parameters/metals	Y	Cu	Zn
Valence electrons	$s^1d^2$	$d^{10}p^1$	$d^{10}p^2$
Space group	$P6_3/mmc$	$Fm\bar{3}m$	$P6_3/mmc$
Cell angles	90/60	90	90/60
Cell constants			
$a = b$	3.63 (3.65) <sup>a</sup>	3.64 (3.61) <sup>a</sup>	2.66 (2.66) <sup>a</sup>
$c$	5.61 (5.73) <sup>a</sup>	–	5.02 (4.95) <sup>a</sup>
Bulk modulus	58.42 (58.56) <sup>a</sup>	139.3 (137.0) <sup>a</sup>	123.28 (95.68) <sup>a</sup>

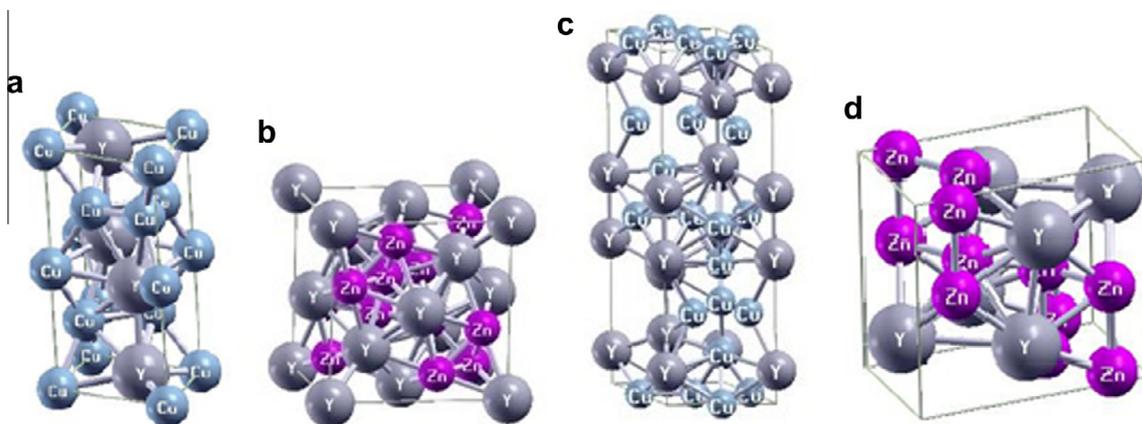
<sup>a</sup> Ref. [24].

The total energy as a function of the cell volume was fitted by Birch–Murnaghan equation of state [26]. Then the lattice constants of YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> Laves phases were calculated and listed in Table 2, with the lattice constants of pure Y, Cu and Zn. It can be seen that the obtained results of the lattice parameters were close to the available other theoretical values, and the errors did not exceed 0.1 Å.

Fig. 2 summarizes the curves of total energy versus volume. For the six valence electron system YZn<sub>2</sub> the cubic MgCu<sub>2</sub> structure is preferred than both the hexagonal MgNi<sub>2</sub> and the hexagonal MgZn<sub>2</sub> structure. This is in disagreement with Kal et al. results [27], while for the four valence electron system YCu<sub>2</sub> the hexagonal MgZn<sub>2</sub> structure is preferred than the MgNi<sub>2</sub> and the cubic MgCu<sub>2</sub> structure.

Hexagonal and cubic Laves phases attain the same equilibrium volume for a particular system. The more open packed CeCu<sub>2</sub> structure yields to higher equilibrium volume (by about 5%) compared to the close-packed arrangements. This is similar to other theoretical and experiment previously reported results [28]. The stabilization of the CeCu<sub>2</sub> structure over a close-packed arrangement increases from YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub>.

Theory predicts a high-pressure structural transition from the crossing of the energy–volume curves for YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> of the close-packed Laves phase structures and the orthorhombic CeCu<sub>2</sub> structure. Since calculation are performed at  $T = 0$  K, we have the following relationship  $G = E + pV$ . The difference in Gibbs-free energy  $G$  of two phases 1 and 2 at a given pressure  $p$  is given by the difference between intersections of parallel tangents  $p = -(\partial E_1/\partial V)_{V=v_1} = -(\partial E_2/\partial V)_{V=v_2}$  with the ordinate axis. A transformation occurs at a pressure  $P_{tr}$  at which the tangents coincide ( $\Delta G = 0$ ) [27]. With this so-called common tangent



**Fig. 1.** Crystal structures of C14 (a), C15 (b), C36 (c), AB<sub>2</sub> type Laves phases and CeCu<sub>2</sub> (d) type orthorhombic structure.

**Table 2**

Equilibrium values of the four units cells: the lattice constants ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  in Å), bulk modulus (GPa) and their ratio  $c/a$  for both phases calculated with GGA, compared with experimental values listed in parentheses.

	YCu <sub>2</sub>			YZn <sub>2</sub>	
	Property	Theory	Exp. Ref.	Theory	Exp. Ref.
CeCu <sub>2</sub>	$a$	4.300	(4.304) <sup>b</sup>	4.450	(4.504) <sup>b</sup>
Space group $im\bar{3}m$	$b$	6.810	(6.863) <sup>b</sup>	7.121	(7.143) <sup>b</sup>
	$c$	7.300	(7.291) <sup>b</sup>	7.571	(7.664) <sup>b</sup>
	$c/a$	–	–	–	–
	$B$	85,643	–	72,414	–
C14	$a$	5.246	–	5.523	–
Space group $P6_3/mmc$	$c$	8.609	–	8.776	–
	$c/a$	1.641	–	1.588	–
	$B$	88,569	–	69,225	–
C15	$a$	7.432	–	7.717	–
Space group $Fd\bar{3}m$	$c$	–	–	–	–
	$c/a$	1.0	–	1.0	–
	$B$	87,193	–	47,577	–
C36	$a$	5.264	–	5.453	–
Space group $P6_3/mmc$	$c$	17.183	–	17.894	–
	$c/a$	3.264	–	3.281	–
	$B$	87,908	–	69,915	–

<sup>b</sup> Ref. [25].

method transition pressures for a CeCu<sub>2</sub>-type to Laves phase structural change are estimated as 16.7 GPa (CeCu<sub>2</sub>–C14) and 12.2 GPa (CeCu<sub>2</sub>–C15) for YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub>, respectively (Table 3).

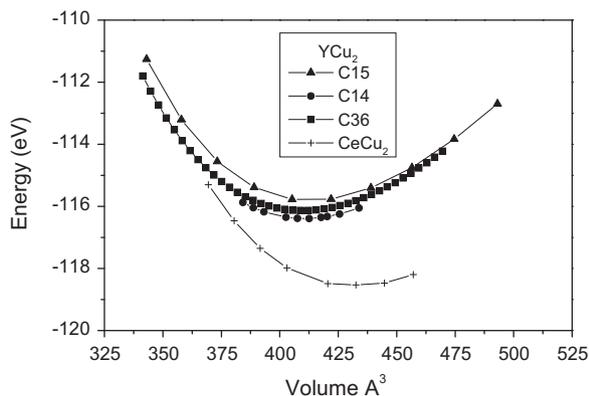
Phase transition from orthorhombic CeCu<sub>2</sub> structure to cubic structure C15 at high pressure (28 GPa) is previously reported by Lindbaum et al. [28] using *ab initio* calculations performed on YCu<sub>2</sub>. As confirmed by their experimental results from X-ray diffraction, one or more other structures become energetically favorable at pressures lower than 28 GPa. Other works based on X-ray diffraction are published by the same authors in which they claim that for the YCu<sub>2</sub> material no transition is observed at 0, 10.8, 20.1 and 35.4 GPa [29]. Consequently, the transition to C15-type structure taking place at 28 GPa has not been reported by these authors.

### 3.2. Enthalpy of formation

To investigate the alloying ability and stability, the formation energy ( $\Delta E_f$ ) of AB<sub>2</sub> type Laves phase were calculated by:

$$\Delta E_f = E_{tot}^{AB_2} - (E_{solid}^A + 2E_{solid}^B) \quad (1)$$

$E_{solid}^A$  and  $E_{solid}^B$  represent the energy per atom of A and B in solid states.



**Fig. 2.** Total energy computed against volume for YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> in the C14, C15, C36 and CeCu<sub>2</sub> structures.

**Table 3**

Pressure of transition  $P_{tr}$  (GPa) from the CeCu<sub>2</sub> structure to Laves phase structures (C14, C15, C36) for YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> are presented.

	Pressure of transition $P_{tr}$		
	YCu <sub>2</sub>		YZn <sub>2</sub>
	Theory	Ref. <sup>c</sup>	
CeCu <sub>2</sub>	–	–	–
C14	16.7	–	19.5
C36	17.5	–	14.8
C15	28.5	28	12.2

<sup>c</sup> Ref. [28].

At zero Kelvin and under pressure zero Pa, the enthalpy equals to the energy, that is  $\Delta E_f(AB_2) = \Delta H_f(AB_2)$  [30].

From Fig. 3, we can see that the heat of formation for YCu<sub>2</sub> (Fig. 3a) is  $-0.617$ ,  $-0.546$ ,  $-0.585$ ,  $-0.884$  eV/atom for C14, C15, C36 and CeCu<sub>2</sub> structures, respectively. Such values are greater than  $-1.058$ ,  $-1.137$ ,  $-1.108$ ,  $-1.188$  eV/atom for YZn<sub>2</sub> (Fig. 3b). From the values of the heat of formation in each AB<sub>2</sub> type binary Laves phase, we can see that the lowest heat of formation for YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> is of CeCu<sub>2</sub> structure. They correspond to the relatively stronger alloying ability of CeCu<sub>2</sub>–YCu<sub>2</sub>, CeCu<sub>2</sub>–YZn<sub>2</sub> in each binary Laves phase.

### 3.3. Electronic properties

#### 3.3.1. Densities of states

Electronic densities of state (DOS) and electron charge densities distributions were calculated to have a further insight into the bonding of YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> and then to reveal the underlying structural stability mechanism of these Laves phases.

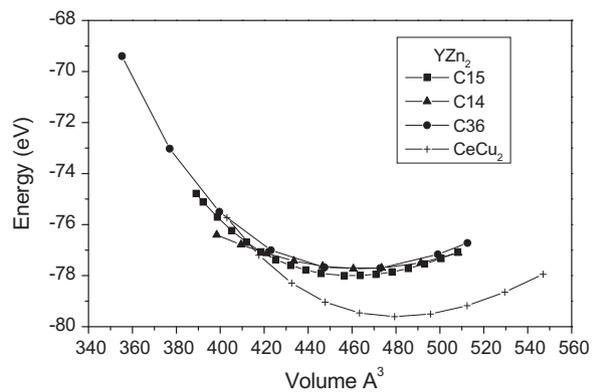
Total and partial DOS of YCu<sub>2</sub> and YZn<sub>2</sub> are presented in Figs. 4 and 5.

As shown in Fig. 4, the Cu-DOS plays a dominant and most important role in the total DOS of YCu<sub>2</sub>. In the YCu<sub>2</sub>–C14–C15–C36–CeCu<sub>2</sub> structures, and takes place from about  $-5$  to  $-1$  eV. The Y DOS contribute mainly close the Fermi level [31,32].

As seen in Fig. 5, the Zn-DOS have an important role in the YZn<sub>2</sub> DOS. In the YZn<sub>2</sub>–C14–C15–C36 and CeCu<sub>2</sub> structures the Zn-DOS is mainly localized from about  $-8$  to  $-6$  eV whereas the Y-DOS is localized from  $-2$  to  $4$  eV. A metallic character is expected by both materials since density of state from Y contribution takes place at Fermi Level.

#### 3.3.2. Charge densities distribution

In Fig. 6, we display the contour maps of the electron densities in the (010) and (010) planes for CeCu<sub>2</sub>–YCu<sub>2</sub> (6a) and



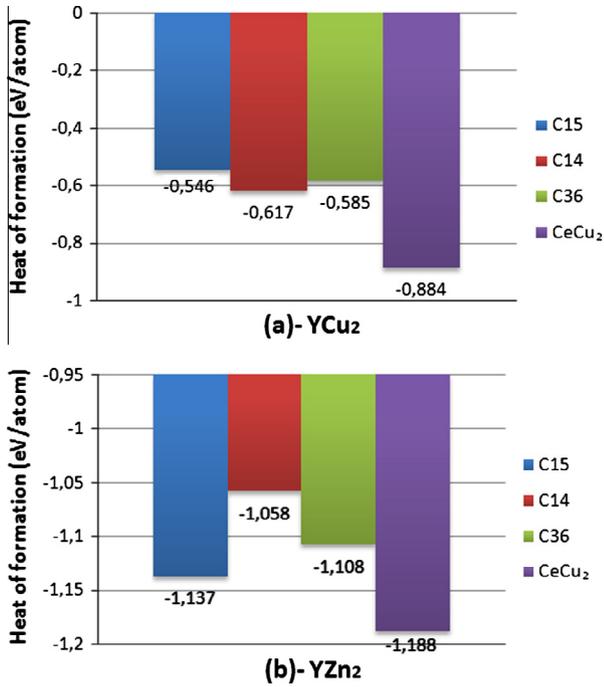


Fig. 3. Heat of formation for (a) YCu<sub>2</sub> and (b) YZn<sub>2</sub>.

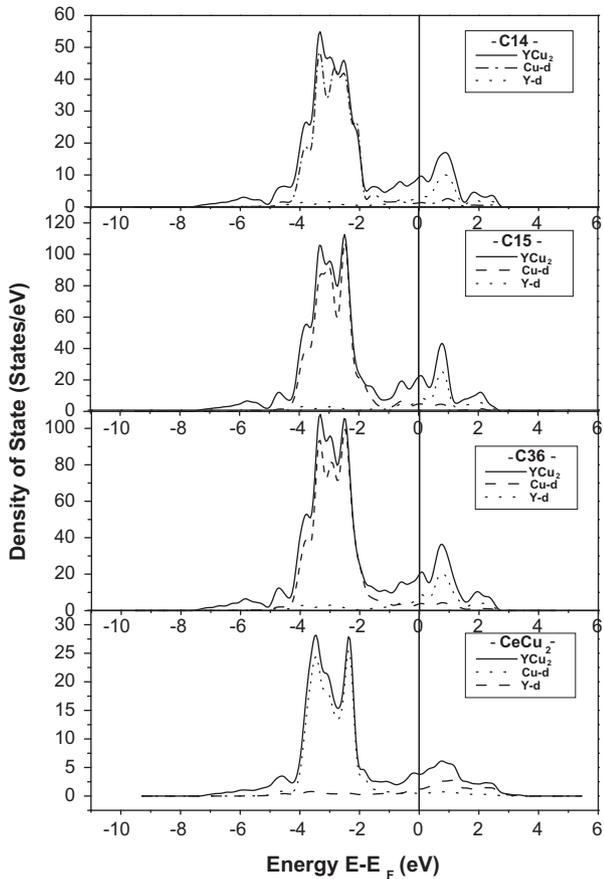


Fig. 4. Calculated total DOS for YCu<sub>2</sub> Laves phase with C14, C15, C36 and CeCu<sub>2</sub> structures, along with the DOS of the constituent Y-d and Cu-d.

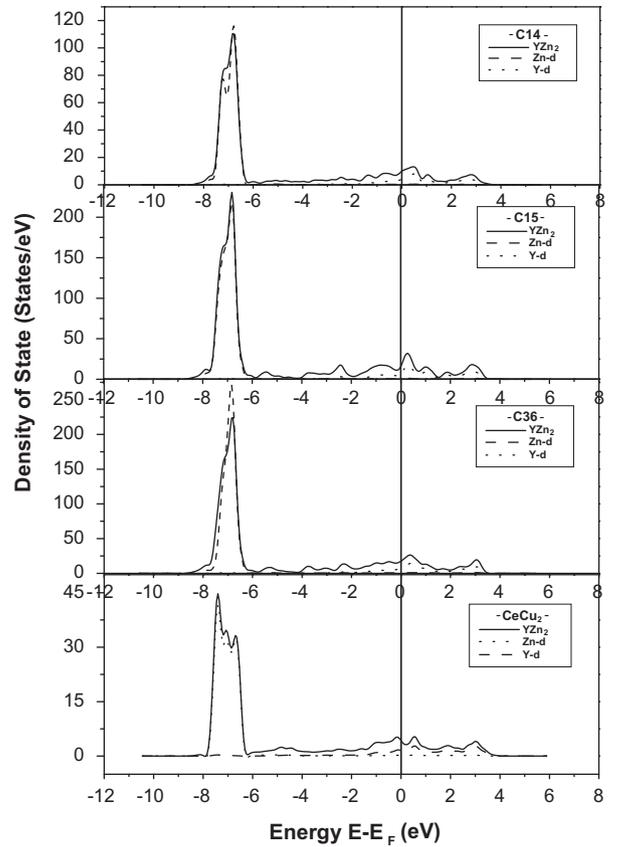
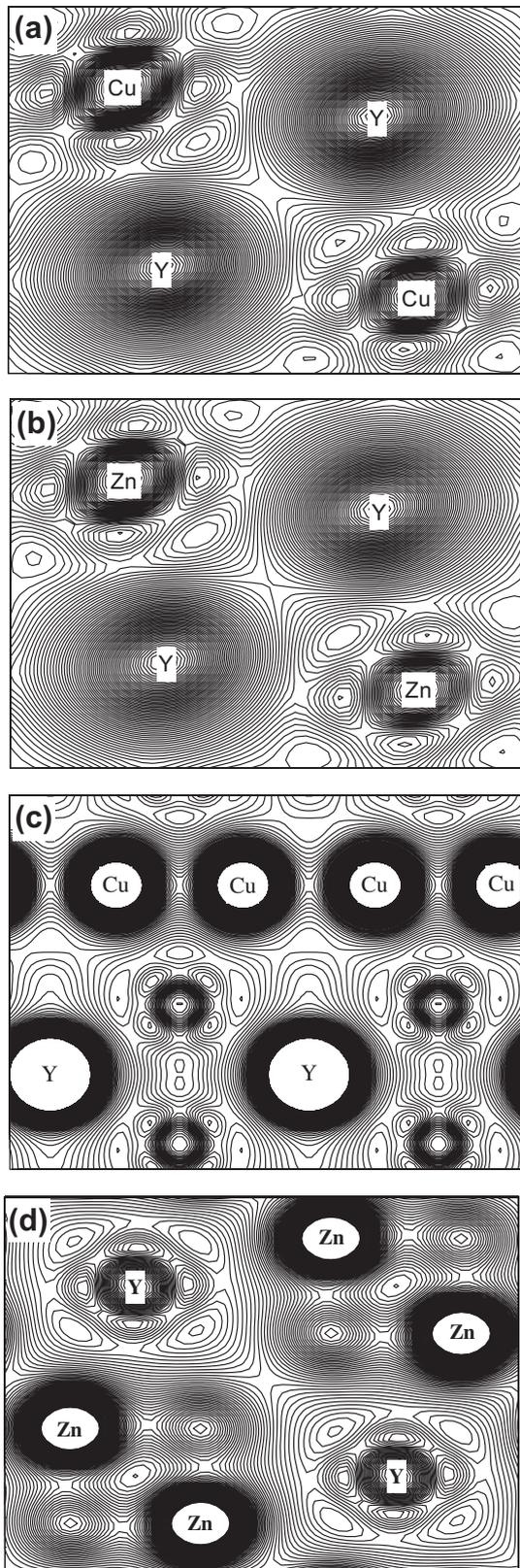


Fig. 5. Calculated total DOS for YZn<sub>2</sub> Laves phase with C14, C15 and C36 structures, along with the DOS of the constituent Y-d and Zn-d.

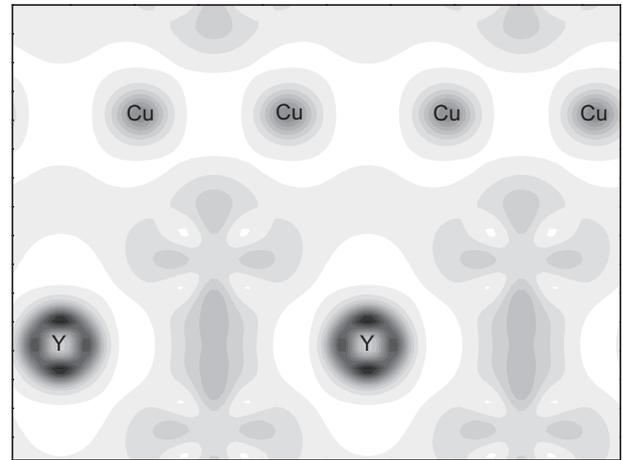
CeCu<sub>2</sub>–YZn<sub>2</sub> (6b), respectively. The related maps of C14–YCu<sub>2</sub> (6c), C15–YZn<sub>2</sub> (6d) in (100) and (010) planes respectively are displayed as well.

Higher density region corresponds to the core electron distribution of Cu and Y atoms that contributes relatively little to the bonding. In Fig. 6a, contours of Y atoms are almost spherical, but Cu atoms ones are slightly deformed. Obvious covalent bonding is concluded since overlap of electron densities between Cu–Cu is observed. In contrast to the Cu–Cu bonding, no overlap of electron densities around Y atoms is detected. The almost uniform electron distribution around Y atoms points out to a metallic bonding between Y–Y and can be well described by the nearly free electron model. In addition Cu–Y bonding is expected to have ionic character, which is a common feature for the electronic structure of AB<sub>2</sub> type Laves phases. In Fig. 6b, the charge density distribution indicates that there is covalent bonding between Zn and Zn, ionic bonding between Y and Zn and metallic bonding between Y and Y [33].

To shed light on bonding between Cu and Y, we have plotted the difference of charges densities between the total material and all the constituent atoms. This difference of charges densities maps of C14–YCu<sub>2</sub> in (100) plan is displayed in Fig. 7. The white density region corresponds to the high electron concentration, and going from gray to black the presence of electrons decreases gradually. We can see from this figure that the charge distribution between Y and Y reaches a maximum confirming the metallic bond between the atoms of Y observed in Fig. 6a. The charge distribution is localized around each Cu atom underlining a covalent Cu–Cu bonding while charge accumulation between Cu and Y atoms is generally characteristic of a polar covalent bonding resulting from the difference in electronegativity of both elements.



**Fig. 6.** The contour plots of charge densities. (a) The (010) plan for  $\text{CeCu}_2\text{-YCu}_2$ . (b) The (010) plan for  $\text{CeCu}_2\text{-YZn}_2$ . (c) The (100) plan for  $\text{C14-YCu}_2$ . (d) The (010) plan for  $\text{C15-YZn}_2$ .



**Fig. 7.** Charge density difference contours plane for the  $\text{YCu}_2\text{-C14}$  along the (100) plan.

#### 4. Conclusion

The computed heat of formation concludes that  $\text{YZn}_2$  and  $\text{YCu}_2$  phase has the strongest alloying ability as well as the highest structural stability. Transition phase from the  $\text{CeCu}_2$  structure to Laves phase structures is concluded at high-pressure for both compounds. As main results from our calculations, we confirm that the bonding between open packed, polyanionic,  $\text{CeCu}_2$ -type phases and close packed Laves phases is primarily governed by the electronegativity difference between the Y–Zn and Y–Cu. As other results, we report that decreasing the electronegativity difference between components in binary systems induced by application of high pressure. As consequence the  $\text{CeCu}_2$ -type polar intermetallics can be compressed into Laves phases.

In addition, a metallic Y–Y bonding and Cu–Cu and Zn–Zn covalent bonding are expected from computed charge density distribution. Moreover, the difference in electronegativity between Y and Cu or Y and Zn induces a polar covalent bonding between such atoms.

#### References

- [1] X. Nie, S. Lu, K. Wang, T. Chen, C. Niu, *Mater. Sci. Eng. A* 85 (2009) 02.
- [2] D.J. Thoma, K.A. Nibur, K.C. Chen, *Mater. Sci. Eng. A* 329 (2002) 408.
- [3] H. Xu, X. Nie, Y. Du, S. Lu, K. Wang, *Philos. Mag. Lett.* 8 (2009) 465.
- [4] J. Chao, *Acta Mater.* 55 (2007) 1599.
- [5] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics* 12 (2004) 713.
- [6] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [7] K.S. Kumar, D.B. Miracle, *Intermetallics* 2 (1994) 257.
- [8] K.S. Kumar, L. Pang, J.A. Horton, C.T. Liu, *Intermetallics* 11 (2003) 677.
- [9] X. Tao, Y. Ouyang, H. Liu, F. Zeng, Y. Feng, Y. Du, Z. Jin, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2008) 392.
- [10] Y. Ouyang, X. Tao, H. Chen, Y. Feng, Y. Du, Y. Liu, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2009) 297.
- [11] S. Kal, E. Stoyanov, J. Belieres, T.L. Groy, R. Norrestam, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3016.
- [12] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [14] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [17] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [18] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.A. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [20] Y. Kitano, M. Takata, Y. Komura, *J. Microsc.* 142 (1986) 181.
- [21] J. Hafner, in: F.R. de Boer, D.G. Pettifor (Eds.), *The Structures of Binary Compounds*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 147.
- [22] W. Yu, N. Wang, X. Xiao, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1400.
- [23] Allen C. Larson, Don T. Cromer, *Acta Cryst.* 14 (1961) 73.

- [24] W. Yu, N. Wang, X. Xiao, B. Tang, L. Peng, W. Ding, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1400.
- [25] M.L. Fornasini, A. Iandelli, F. Merlo, M. Pani, *Intermetallics* 8 (2000) 239.
- [26] F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [27] S. Kal, E. Stoyanov, J.-P. Belieres, T. Groy, R. Norrestam, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3016.
- [28] A. Lindbaum, J. Hafner, E. Gratz, S. Heathman, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 2933.
- [29] A. Lindbaum, S. Heathman, G. Kresse, M. Rotter, E. Gratz, A. Schneidewind, G. Behr, K. Litfin, T. Le Bihan, P. Svoboda, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 3219–3228.
- [30] C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 146.
- [31] C.L. Fu, X. Wang, Y.Y. Ye, K.M. Ho, *Intermetallics* 7 (1999) 179.
- [32] J. Nylén, F.J. García, B.D. Mosel, R. Pöttgen, U. Häussermann, *Solid State Sci.* 6 (2004) 147.
- [33] A. Ormeci, F. Chu, J.M. Wills, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 12753.