



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: Physique de la matière condensée

Par :

Mr : MADOURI Amine

Sur le thème :

Etude de premier principe, de la stabilité structurale des intermétallique $RENi_5$ (RE : Y, La et Gd)

Soutenue publiquement le 12 Septembre 2024 à Tlemcen devant le jury composé
de :

Mr Sofiane AMARA	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr Mostafa Kerim BENABADJI	MCA	E.S.G.E.E d'Oran	Directeur de thèse
Mr Benali RERBAL	MCA	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr Abdelkrim MERAD	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Abdelkader AISSAT	Professeur	Université d'Adrar	Examineur

*LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES (URMER)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

REMERCIEMENTS

*Après avoir rendu grâce à mon **Dieu** pour Sa protection et Son soutien, ainsi que les salutations et bénédictions sur notre noble Prophète **Mohammed**,*

*Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers **ma mère, mon père, mon très cher frère Ahmed, mes sœurs, leurs chers enfants et ma femme** pour leur soutien infaillible et leur patience pendant cette période. Que Dieu leur accorde une longue vie, le bonheur et la réalisation de leurs rêves.*

*Un hommage particulier au regretté **Mr GHOUTI Merad** Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et Directeur de la Division Etude et Prédiction des matériaux de m'avoir accepté au sein de la division afin de mener à bien cette recherche.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement mon Directeur de thèse **Mr Mostafa Kerim BENABADJI** Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran, et **Mr. Benali RERBAL** Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour leur précieuse assistance et leur patience tout au long de la préparation de ce travail.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr Sofiane AMARA** Professeur de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté de présider le jury d'évaluation de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements vont à **Mr Abdelkrim MERAD** Professeur de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et **Mr Abdelkader AÏSSAT** Professeur de l'Université Ahmed DRAIA d'Adrar, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

*Je ne saurais oublier mon ami proche **Mr Mohammed BENAÏSSA** pour sa précieuse aide technique et psychologique.*

En fin, je souhaite exprimer toute ma gratitude envers mes amis et ma famille en leur souhaitant réussite et épanouissement dans leurs parcours académique, professionnel et familial.

Merci

Table des matières

Introduction Générale : 07

Chapitre I : Fondements généraux des intermétalliques appliqués au stockage de l'hydrogène

I.1. Introduction.....	13
I.2. Familles de matériaux absorbants l'hydrogène	14
I.2.1. Les composés de type AB et AB ₅	14
I.2.2. Les alliages de structure cubique centrée.....	17
I.2.3. Les composés de type Phases de Laves :.....	19
a- Les composés binaires de type AB ₂	20
b- Les composés binaire de type AB ₅ ou ternaire de type AB ₄ C.....	23
c- La stabilité des phases de Laves.....	24
I.3. Conclusion.....	26

CHAPITRE II : Méthode de calculs

II.1 Introduction - Rappels théoriques	29
II.2 Approches Ab-initio.....	30
II.2.1 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	30
II.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	32
II.2.3 L'approximation de Hartree-Fock.....	34
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	36
II.3.1. Principe fondamental.....	36
II.3.2 Méthode de Kohn-Sham.....	37
II.3.3 Les approximations utilisées en DFT.....	39
II.3.3.1 L'approximation de la fonctionnelle locale (LDA).....	39
II.3.3.2 L'approximation de la fonctionnelle semi locale (GGA).....	41
II.2.3.3 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)	42
II.4 Description du code de calcul VASP	43
II.4.1 Principe de fonctionnement du code	43

II.4.2 Les données essentielles du calcul	44
II.5. Conclusion	45
<u>Chapitre III : Résultats et Discussions</u>	
III.1 Introduction	48
III.2 Propriétés structurales et stabilité énergétique	49
III.2.1 L'énergie d'équilibre.....	49
III.2.2 Enthalpie de formation ΔH_f	53
III.3 Propriétés magnétiques et électroniques	55
III.3.1 Moment magnétique	55
III.3.2 Densités d'états électroniques (DOS).....	55
III.3.3 Distribution de charges électroniques.....	57
III.4 Propriétés mécaniques	60
III.4.1 Constantes élastiques C_{ij}	60
III.4.2 propriétés mécaniques	62
III.5 Propriétés thermodynamiques	66
III.5.1 Température de Debye (Θ_D)	66
III.5.2 La vitesse moyenne, longitudinale et transversale du son v_m , v_l et v_t	67
III.6 Effet de la substitution du magnésium et l'insertion d'hydrogène sur les propriétés mécaniques des matériaux	68
III.6.1 L'énergie totale et enthalpie de formation.....	69
III.6.1.1 L'énergie totale.....	69
III.6.1.2 Enthalpie de formation.....	70
III.6.2 propriétés mécaniques.....	71
III.6.2.1 Constantes élastiques.....	71
III.6.2.2 Paramètres mécaniques.....	73
III.7 Conclusion	75
Conclusion générale	76
Bibliographies	79

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : Fondements généraux des intermétalliques appliqués au stockage de l'hydrogène

Tableau I-1 : Données cristallographiques de la structure type CsCl

Tableau I-2 : Données cristallographiques de la structure type CaCu₅

Tableau I-3 : Données cristallographiques de la structure cubique centrée.

Tableau I-4 : Données cristallographiques des différentes structures type AB₂.

Tableau I-5 : Données cristallographiques de la structure C15b type MgCu₄Sn.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III-1: Paramètre de maille (a), bulk modulus (B_0) et sa dériver (B'_0) et énergie de formation (ΔE_f) pour le système RENi₅

Tableau III-2: Paramètre de maille(a), volume (V) pour le système RENi₅

Tableau III-3: Ordre et moment magnétique des composés YNi₅, LaNi₅ et GdNi₅

Tableau III-5 : Constantes élastiques calculées C_{ij}

Tableau III-6 : Facteur d'anisotropie A , module de volume B , module de cisaillement G , module de Young E , dureté Vickers H_v , coefficient de Poisson ν et coefficient B / G calculés.

Tableau III-7: Calcul de la vitesse longitudinale (v_l), transversale (v_t), moyenne (v_m), et des températures de Debye Θ_D (K)

Tableau III-8: Données cristallographiques de la structure orthorhombique

Tableau III-9: Enthalpie de formation des composés ternaires pures RENi₄Mg (RE : Y et La) et leurs hydrures.

Tableau III-10: Les constantes élastiques des composés ternaires pures et leurs Hydrures.

Tableau III-11 : propriétés mécaniques des composés ternaires pures et leurs Hydrures.

Liste des Figures

CHAPITRE I : Fondements généraux des intermétalliques appliqués au stockage de l'hydrogène

Figure I-1: La structure type CsCl (B2).

Figure I-2 : La structure type CaCu₅.

Figure I-3 : La structure cubique centrée.

Figure I-4 : La structure type C14.

Figure I-5 : La structure type C15.

Figure I-6 : La structure type C36.

Figure I-7: Cellule conventionnelle de RENi₅

Figure I-8 : Transition des phases de Laves C15, C14 et C36 en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III-1 : Maille conventionnelle des composés RENi₅

Figure III-2 : L'énergie en fonction du volume pour : YNi₅, LaNi₅, et GdNi₅

Figure III-3 : Densité d'états (DOS) totale et partielle pour : (a) YNi₅, (b) LaNi₅ et (c) GdNi₅

Figure III-4: Contours de la densité de charge pour: (a) YNi₅, (b) LaNi₅, (c) GdNi₅ suivant le plan (1 -1 0).

Figure III-5: Variation de l'énergie totale des composés ternaires en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène insérés.

Introduction

Générale

Les composés intermétalliques représente un groupe de matériaux offrant un large éventail d'applications technologiques, telles que la résistance à la corrosion [1,2], l'électro-catalyse [3], la réfrigération magnétique [4,5], les matériaux structuraux [6–9] et en particulier le stockage de l'hydrogène [10–12].

Un sous-type de ces composés sont les intermétalliques cristallisant dans les phases de Laves, qui a fait l'objet d'une attention particulière dans la littérature scientifique [13,14]. Sur la base de leur formule chimique, ce groupe peut être divisé en deux : les composés de formule AB_2 et les composés de formule AB_5 . Les composés AB_2 sont constitués de trois phases distinctes, dont deux structures hexagonales C14 et C36 et une structure cubique C15. Ces composés ont été largement étudiés pour le stockage de l'énergie, notamment sous la forme de batteries à hydrogène. Cependant, des travaux récents ont montré que les composés AB_2 présentent des limites technologiques en termes de quantité d'hydrogène stockée, notamment en fonction de la température. Pour y remédier, la communauté scientifique s'est tournée vers le deuxième groupe de composés intermétalliques de formule chimique AB_5 [3]. Actuellement, parmi les composés intermétalliques, seuls ceux basés sur AB_5 ont fait l'objet d'un développement important et sont courants sur le marché [15]. Ces composés ont démontré des performances supérieures à celles des piles Ni/Cd dangereuses pour l'environnement [16]. Les composés AB_5 ont des propriétés uniques en raison de la présence de sites interstitiels dans leur structure cristalline ; ces sites peuvent être utilisés pour stocker de l'hydrogène et d'autres gaz. Il est donc essentiel de comprendre la structure cristalline des composés AB_5 pour prédire leurs propriétés et leurs applications potentielles.

En effet, les métaux à base de terres rares ont des applications technologiques diverses [17,18], que ce soit dans le domaine magnétique [19,20], optique [21,22] ou mécanique [23–26]. On a constaté que la famille des composés intermétalliques RE- M_5 , où RE représente les éléments des terres rares et M les métaux de transition, possède la propriété unique d'absorber et de désorber l'hydrogène à la pression ambiante et à une température proche de celle ambiante

[27–29]. Cette propriété particulière confère à ces composés un grand intérêt en tant qu'électrodes négatives dans les batteries rechargeables, qui sont largement utilisées dans diverses applications en raison de leur capacité de stockage d'énergie élevée et de leur longue durée de vie. De fait, l'utilisation d'une électrode formant un hydrure a joué un rôle déterminant dans le développement de batteries rechargeables qui présentent des performances supérieures en termes de capacité de stockage d'énergie. De plus, grâce à l'incorporation de ces composés, il a été démontré que les propriétés électrochimiques étaient considérablement améliorées, comme la durée du cycle, la capacité de décharge et la stabilité [30]. Le composé intermétallique LaNi_5 , qui a une structure CaCu_5 et une symétrie $P6/mmm$, est couramment utilisé pour le stockage de l'hydrogène gazeux et le stockage électrochimique, ce qui a conduit à son application dans les batteries nickel-hydrure métallique. Ces composés sont connus pour leur capacité exceptionnelle à subir des réactions réversibles avec l'hydrogène. Pour LaNi_5 et ses dérivés substitués, l'absorption de l'hydrogène se produit par une transition de phase distincte entre une solution solide à faible teneur en hydrogène (0,1 H par atome de métal) et un hydrure à forte teneur en hydrogène (0,6-1 H par atome de métal) [13].

Dans ce manuscrit, une étude *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été effectuée. Nous présentons en premiers temps de façon exhaustive les propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques de Ni à base de terres rares cristallisés dans la structure C15b.

En second abord, on s'est intéressé à l'étude de l'effet de la substitution de quelques atomes de Nickel par le Magnésium et voir l'impact de l'insertion de l'hydrogène sur leurs propriétés physiques de ces composés. En particulier, nous nous sommes concentrés sur les composés RENi_5 , où RE représente les métaux des terres rares (Y, La et Gd).

Les composés intermétalliques de type RENi_5 ont des applications potentielles dans la technologie des batteries à hydrogène, mais leurs propriétés demeurent moins

claires. Il est donc essentiel d'étudier la stabilité structurale, le comportement mécanique et les propriétés thermodynamiques de ces derniers afin de mieux comprendre leurs applications potentielles.

Dans cette optique, les résultats de cette étude nous aideront à mieux extraire les connaissances des propriétés mécaniques, thermodynamiques et électroniques des intermétalliques $RENi_5$ et ainsi contribuer à la conception et au développement de nouveaux composés aux propriétés meilleures pour des applications dans les piles à hydrogène, les systèmes mécaniques et d'autres domaines connexes.

Finalement, en élucidant le comportement des composés $RENi_5$, cette recherche ouvrera la voie à de nouvelles avancées dans l'utilisation des composés intermétalliques dans diverses applications technologiques.

CHAPITRE I : Fondements généraux des intermétalliques appliqués au stockage de l'hydrogène

Chapitre I : Fondements généraux des intermétalliques appliqués au stockage de l'hydrogène

1.1. Introduction

1.2. Familles de matériaux absorbant l'hydrogène

1.2.1 Les composés de type AB et AB₅

1.2.2 Les alliages de structure cubique centrée

1.2.3 Les composés de type Phases de Laves

a- Les composés binaires de type AB₂

b- Les composés binaire de type AB₅ ou ternaire de type AB₄C

c- La stabilité des phases de Laves

1.3. Conclusion

I.1 Introduction :

Les intermétalliques sont des matériaux composés d'un métal de base combiné à d'autres métaux ou semi-métaux afin d'améliorer certaines propriétés physiques ou chimiques. Ils sont créés pour obtenir des caractéristiques souhaitables qui ne sont pas forcément présentes dans le métal de base pur. En général, les alliages sont plus solides, plus durs, plus durables et sont parfois plus résistants à la corrosion que leurs équivalents en métal pur. La composition d'un alliage varie considérablement en fonction du métal de base, des éléments d'alliage, des propriétés souhaitées et de l'application envisagée. Selon l'arrangement atomique au sein de Matériau, les alliages peuvent être classés comme substitutifs ou interstitiels. La substitution d'atomes de taille similaire dans la structure du réseau fait partie des alliages substitutifs, tels que le Nickel et le bronze, tandis que les alliages interstitiels, tels que l'acier, intègrent des atomes plus petits entre les atomes du métal de base. Les alliages ont beaucoup évolué avec le temps, conduisant à la création d'une vaste gamme d'alliages utilisés dans de nombreuses catégories d'applications, de la fabrication aux transports, en allant même jusqu'à la bijouterie et à l'art.

Les intermétalliques polaires du type phase de Laves, définis par les formules chimiques AB_2 et AB_5 , représentent une classe importante de matériaux aux propriétés structurales et fonctionnelles exceptionnelles. Grâce à leurs structures cristallines et à leurs propriétés spécifiques, ces composés occupent une place de choix dans un large éventail d'applications. Les phases de Laves de composition chimique AB_2 sont des structures compactes, étroitement empilées, composées d'éléments A plus grands et d'éléments B plus petits, formant une série de structures basées sur des arrangements tétraédriques étroitement empilés. Les intermétalliques AB_5 possèdent des structures entre les types $CaCu_5$ et $AuBe_5$, soulignant un arrangement unique d'atomes qui favorise leurs propriétés.

En général, les composés intermétalliques polaires du type de la phase de Laves montrent une bonne résistance mécanique à des températures élevées, ce qui les rend aptes à des applications structurelles. Ils présentent toute une série de propriétés, notamment des températures de fusion élevées, une excellente résistance au fluage et des densités raisonnablement faibles, faisant d'eux des matériaux intéressants pour diverses applications techniques.

I.2 Familles de matériaux absorbant l'hydrogène:

Les matériaux pour le stockage d'hydrogène, également connus sous le nom de matériaux absorbant l'hydrogène, sont des matériaux capables de stocker l'hydrogène en utilisant diverses techniques. L'hydrogène peut être stocké sous différentes formes : gazeuse, liquide ou solide.

L'hydrogène solide ou le stockage solide peut être stocké par deux phénomènes : adsorption ou absorption. La physisorption est un phénomène physique dans lequel les molécules d'hydrogène forment des liaisons électroniques entre les pores du matériau adsorbant. Elle est totalement réversible, mais nécessite une pression élevée et des températures proches de celles de l'azote liquide. Le matériau le plus approprié pour l'adsorption d'hydrogène est le charbon actif. L'absorption, quant à elle, est un processus chimique au cours duquel l'hydrogène se combine chimiquement avec un élément du tableau périodique, généralement un métal. Grâce à cette technique, l'hydrogène peut être insérer à l'intérieur du matériau, formant des hydrures ou des solutions métalliques.

I.2.1 Les composés de type AB et AB₅:

Les composés intermétalliques de formule AB présentent une grande variété de structures cristallines, notamment le CsCl cubique, le réseau B2 ou le CrB orthorhombique, présentant chacun des groupes d'espace spécifiques, $Pm\bar{3}m$ ou $Cmcm$ respectivement.

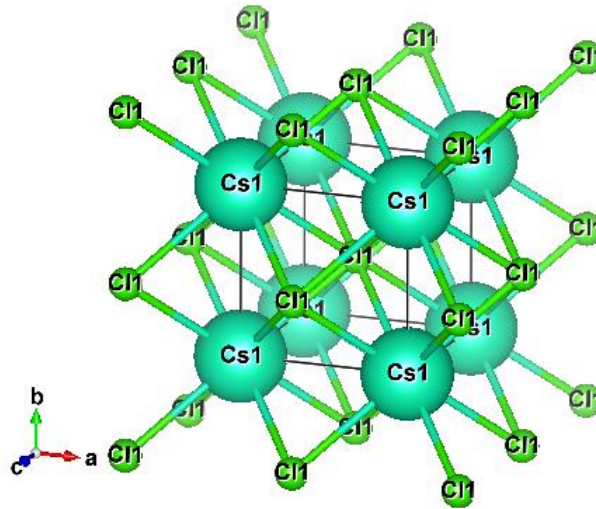


Figure I-1: La structure type CsCl (B2).

De telles variations structurales offrent un large éventail de propriétés physiques et chimiques, ce qui les rend extrêmement polyvalents pour diverses applications. Ainsi, ils sont largement utilisés dans l'industrie des revêtements thermiques pour améliorer la résistance mécanique des matériaux exposés à des conditions de température extrêmes. De plus, leur capacité à former des hydrures stables à température ambiante en fait d'eux des candidats prometteurs pour le stockage de l'hydrogène, en outre, les composés AB à base de Ti ont également été étudiés afin de les considérer comme étant aptes à servir au stockage de l'hydrogène [31]. Cependant, malgré leurs avantages, ces composés intermétalliques peuvent présenter des limites, du fait que la structure B2 n'a pas été dotée d'un système de glissement et en raison de la ductilité fortement réduite, présentent une fragilité indésirable à la température ambiante. De plus, en termes de coût de production, de stabilité à long terme et de recyclabilité, ce qui nécessite des recherches continues pour optimiser leur utilisation et minimiser leur impact sur l'environnement.

Type de la structure : CsCl (B2)					
Groupe d'espace : $Pm\bar{3}m$					
Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions		
			x	y	z
Cl	1a	1	0	0	0
Cs	1b	1	1/2	1/2	1/2

Tableau I-1 : Données cristallographiques de la structure type CsCl

En effet, les composés AB_5 à structure cristalline $CaCu_5$ ainsi que leurs dérivés présentent des propriétés exceptionnelles en termes de chimie et en termes d'efficacité. $LaNi_5$ est notamment connu en tant que modèle de composés intermétalliques absorbant l'hydrogène et formant des hydrures. Les dérivés de $LaNi_5$ ont été parmi les premiers à être utilisés pour l'application électrochimique des batteries nickel-métal-hydrure (Ni-MH). La famille $CaCu_5$ offre également des propriétés magnétiques extrêmement riches. 117 composés binaires contenant cette structure cristalline hexagonale sont décrits sous le groupe d'espace $P6/mmm$ [32].

La structure cristalline présentée ci-dessous (Figure I.2) a une forme très simple. Le grand atome (RE : atome de terre rare) occupe le site 1a et les petits atomes (Un métal de transition) prends les sites 2c et 3g. A cause de l'espace dans les sites interstitiels et la nature de comportement chimique de matériaux, la substitution chimique est la méthode la plus efficace pour adapter les propriétés à l'application souhaitée. Par conséquent, la structure des composés substitués est intéressante à étudier.

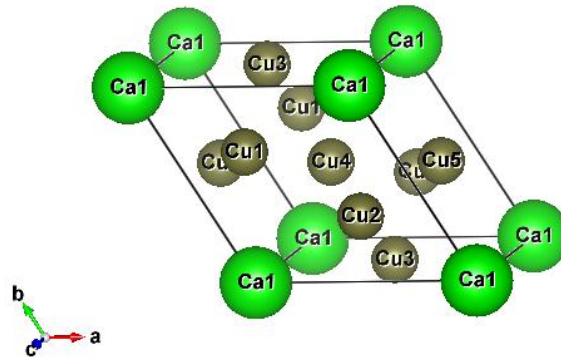


Figure I-2 : La structure type CaCu₅.

La substitution du lanthane par du l'yttrium est intéressante, ceci grâce à son petit rayon atomique qui permet de réduire le volume du réseau cristallin, introduisant une augmentation de la pression d'équilibre. En outre, l'yttrium possédant un rayon atomique inférieur par rapport à celui du lanthane, il en résulte un gain de masse important du matériau[33].

Type de la structure : CaCu ₅						
Groupe d'espace : P6/mmm						
Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions			
			x	y	z	
Ca	1a	1	0	0	0	
Cu1	2c	1	1/3	2/3	0	
Cu2	3g	1	1/2	0	1/2	

Tableau I-2 : Données cristallographiques de la structure type CaCu₅

I.2.2 Les alliages de structure cubique centrée (CC) :

Les alliages à structure cubique centré (CC) sont constitués de deux atomes par maille, l'un au centre du cube et huit aux sommets, chacun appartenant à huit mailles. Un même élément pourra présenter plusieurs structures cristallines

en fonction de l'intervalle de la température considéré. L'absorption d'hydrogène par le vanadium ayant cette structure fut notée depuis 1930[34].

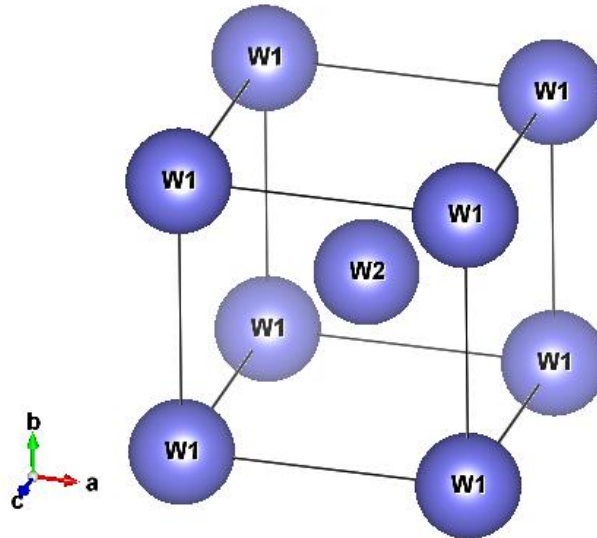


Figure I-3 : La structure cubique centrée.

Le niobium et le tantale, qui se trouvent dans la cinquième colonne du tableau périodique, ont des propriétés d'hydrogénation comparables à celles-ci du vanadium. Néanmoins, certains éléments de la cinquième colonne sont confrontés à des problèmes liés à l'activation. En effet, une fois synthétisés, ces composés ont généralement tendance à réagir très lentement, ou même pas du tout, en présence d'hydrogène. Bien que l'on suppose souvent que ces difficultés d'activation sont dues à une mauvaise pureté du métal ou à une oxydation de surface, cela ne suffit pas à expliquer entièrement ces phénomènes[35,36]. En ce qui concerne les éléments de la colonne 5, le vanadium est particulièrement intéressant pour le stockage de l'hydrogène, en raison de sa légèreté et de sa capacité de masse. En revanche, son prix très élevé présente un handicap.

Type de la structure : W						
Groupe d'espace : $Im\bar{3}m$						
Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions			
			x	y	z	
W	2a	1	0	0	0	

Tableau I-3 : Données cristallographiques de la structure cubique centrée.

I.2.3 Les composés de type Phases de Laves :

Après avoir exploré les types mentionnés ci-dessus, un choix qui pourrait s'avérer intermédiaire consiste à employer des intermétalliques cristallisés sous forme de phases de Laves. Ce type de composés intermétalliques est le fruit d'une découverte de James Friauf en 1927 [37]. Fritz Laves avait déjà étudié de manière détaillée leur structure dès les années 1930 [38]. Ce nom provient des noms de cette paire chercheurs : "les phases de Friauf Laves" ou le plus souvent "les phases de Laves". Ce type de phases est caractérisé par un mélange en proportion particulière entre deux métaux, contrairement aux intermétalliques conventionnels. En effet, plusieurs composés IIA-IIA, IIA-M (M : Élément de transition), adoptent des structures peu compactes que celles typiquement observées pour les métaux, tout en étant légèrement moins ouvertes que le réseau B2. La polarité de ces composés est généralement marquée, ce qui favorise la rigidité intrinsèque. Le caractère et la nature de ces composés intermétalliques AB_n (n compris entre n=2 et n=5), ils varient selon la nature à la fois des métaux en jeu et par rapport à la stœchiométrie du mélange, comme les phases C14 de type $MgZn_2$, C15 de type $MgCu_2$, C36 de type $MgNi_2$ et C15b binaire AB_5 ou ternaire AB_4C . Cette cristallisation donne un caractère ductile appréciable et des propriétés mécaniques notables. Toutes ces caractéristiques font d'eux d'excellents candidats pour une

utilisation éventuelle dans le domaine de stockage d'hydrogène et l'aéronautique [39–41].

a- Les composés binaires de type AB₂ :

La cristallisation des composés de formule chimique AB₂ s'effectue sous une forme compacte et bien ordonnée, avec un ratio optimal entre les rayons atomiques $r_A / r_B \approx (3/2)^{1/2}$. Elles constituent ensuite une structure cristalline périodique à laquelle il convient d'opposer les structures des éléments qui les composent. On classe ces composés sur la seule indication de leurs géométries. Ainsi, ces derniers cristallisent sous trois structures possibles présentées selon le schéma de désignation du Strukturbericht : cubique C15, hexagonale C14, et double-hexagonale C36 [42]. A noter que les deux dernières structures constituent un arrangement hexagonal unique, quoique partageant la même structure de base. De manière globale, la disposition des atomes B en tétraèdres se fait autour des atomes A.

Les phases à structure cubique impliquent l'arrangement des atomes B en tétraèdres, reliés entre eux par leurs sommets, tandis que les atomes A occupent les vides entre ces tétraèdres, formant ainsi un réseau en forme de losange. Cette famille de composés purs offre une grande variété, et des substitutions avec des éléments modifiant la taille de la maille cristalline sont également envisagées.

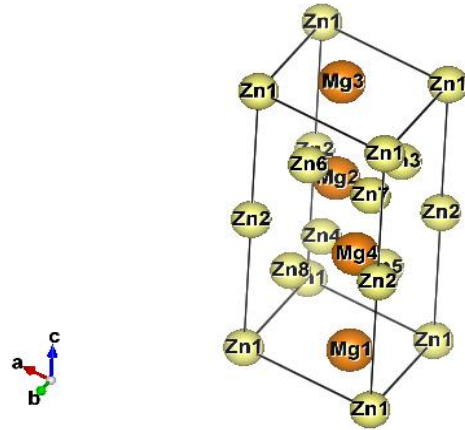


Figure I-4 : La structure hexagonale type C14.

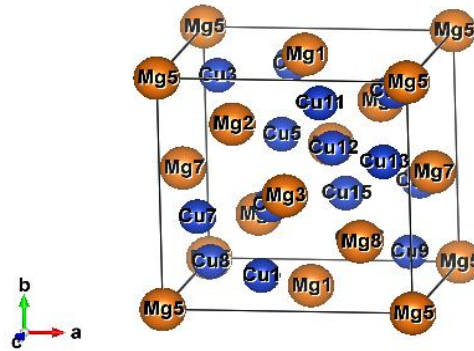


Figure I-5 : La structure cubique type C15.

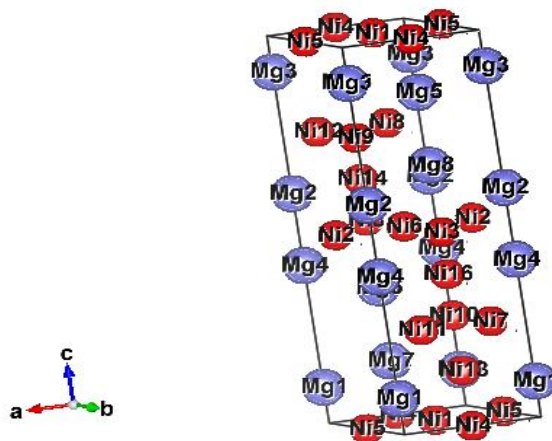


Figure I-6 : La structure hexagonale type C36.

Ce type de structure, forme un réseau hexagonal avec 4 unités par maille. De plus, les atomes B sont disposés en tétraèdres. Ils sont alternativement joints aux bases et aux sommets.	Type de la structure : MgZn ₂ (C14)					
	Groupe d'espace : P6 ₃ /mmc					
	Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions		
				x	y	z
Mg	4f	1	1/3	2/3	1/6	
Zn1	2a	1	0	0	0	
Zn2	6h	1	5/6	2/3	1/4	
C'est une structure de type CFC où les atomes A prennent place aux sommets et aux centres des faces de la maille, constituant alors un réseau diamant.	Type de la structure : MgCu ₂ (C15)					
	Groupe d'espace : Fd3m					
	Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions		
				x	y	z
Mg	8a	1	0	0	0	
Cu	16d	1	5/8	5/8	5/8	
C'est un mélange des formes précédentes. Le réseau est hexagonal, mais avec une double maille le long de l'axe c par rapport à la structure C14. En outre, la structure C14 comporte des chaînes tétraédriques, qui ne sont toutefois pas infinies et décalées l'une par rapport à l'autre.	Type de la structure : MgNi ₂ (C36)					
	Groupe d'espace : P6 ₃ /mmc					
	Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions		
				x	y	z
	Mg1	4e	1	0	0	1/6
	Mg2	4f	1	1/3	2/3	5/6
Ni1	4f	1	1/3	2/3	1/8	
Ni2	6g	1	1/2	0	0	
Ni3	6h	1	1/6	1/3	1/4	

Tableau I-4 : Données cristallographiques des différentes structures type AB₂.

b- Les composés binaire de type AB₅ ou ternaire de type AB₄C :

La cristallisation du composé intermétallique AB₅ binaire et ternaire peut s'effectuer sous 34 types structurels distincts. Néanmoins, une majorité est favorable à deux structures particulières : une structure de type CaCu₅ hexagonale ainsi qu'une structure de type AuBe₅ cubique. La seconde est officiellement appelée C15b et constitue par conséquent la quatrième phase des Laves de type SnCu₄Mg dans le groupe d'espace F $\bar{4}3m$.

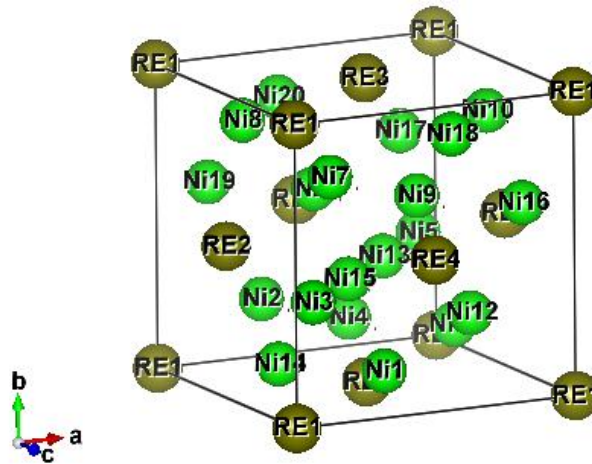


Figure I-7 : Cellule conventionnelle de RENi₅.

En raison de leur place particulière dans la classification périodique de Mendeleïev, le lanthane, le lutécium, l'yttrium et le scandium ont longtemps suscité l'intérêt des chercheurs. Ces éléments se caractérisent par leurs transitions optiques précises, qui ont été étudiées dès 1962. Par ailleurs, à cause de leurs propriétés magnétiques particulières, ces éléments jouent un rôle primordial dans plusieurs applications techniques, notamment dans la fabrication d'aimants permanents et de dispositifs de mémorisation magnétiques. De plus, les terres rares font partie de diverses technologies récentes, y compris les piles électriques, la LED, le panneau solaire et l'éolienne, ainsi que les détecteurs radar [43]. D'autres investigations portent également cette fois sur leur utilisation en tant que couches de revêtement. Ainsi, dans le domaine de la marine, les turbines métalliques des moteurs d'avion, celles des turbines à gaz comme celles des turbines sont recouvertes de fines

couches de phases de Laves pour améliorer leur solidité physique [44]. Cela permet de gagner au niveau de l'efficacité car ces systèmes peuvent être utilisés à des températures hautes. Le stockage de l'hydrogène représente également une voie intéressante à explorer concernant ce type de matériaux. Plusieurs métaux intermétalliques binaire de type AB_2 ou AB_5 ou ternaire de type AB_4C peuvent parfaitement stocker de l'hydrogène avec pourcentage de différence suivant la stichométrie de matériaux. Leur capacité d'absorption massive atteint des niveaux élevés [45–49].

Type de la structure : $SnCu_4Mg$						
Groupe d'espace : $F\bar{4}3m$						
Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions			
			X	y	z	
A	4a	1	0	0	0	
B	4c	1	0.25	0.25	0.25	
C	16c	1	0.6239	0.6239	0.6293	

Tableau I-5 : Données cristallographiques de la structure C15b type $MgCu_4Sn$.

b- La stabilité des phases de Laves :

L'arrangement le plus compact de sphères rigides apparaît quand le rapport entre le rayon atomique de l'élément A et celui de l'élément B est optimal, à savoir 1,225 [50–52]. Or, ce rapport varie dans le cas des phases Laves entre 1,05 et 1,70, donnant à ces dernières une densité pouvant atteindre 0,72 [53]. Selon l'étude de Zhu et al [54] concernant les effets du facteur sur la stabilité des phases Laves, celles qui présentent le rapport idéal des rayons atomiques sont les plus stables, tandis que les autres présentent une instabilité relative due à la contraction ou à l'expansion des atomes A et B pour atteindre ce rapport idéal.

En effet, à cause de la différence d'électronégativité entre les atomes A et B, la contraction résultante augmente de façon proportionnelle au carré de la

différence d'électronégativité entre ces atomes [53]. Une telle corrélation prend toute son importance dans le cas où le facteur géométrique est favorable, puisque d'une part elle explique l'instabilité structurale de certaines phases de Laves pourtant dotées d'un rapport atomique idéal, et d'autre part elle rend possible la formation de phases de Laves avec une large échelle de rapports atomiques.

Or, le choix entre ces les structures possibles précédentes est fortement influencé par la concentration électronique. Effectivement, un travail de Laves et Witte [55], effectué sur des composés ternaires à base de Mg, indique une transition d'une structure à l'autre selon la concentration électronique. Quant aux phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt, elles alternent entre C15, C14 et C36, dépendant du degré de substitution et par conséquent du nombre d'électrons de valence. Le phénomène de transition de phase serait dû à la taille de la zone de Brillouin propre à chaque structure, de telle sorte que la présence d'électrons en excès entraîne une perturbation au niveau des hybridations et donc à celui des liaisons atomiques, provoquant ainsi la transformation structurale de l'ensemble (Figure I.8).

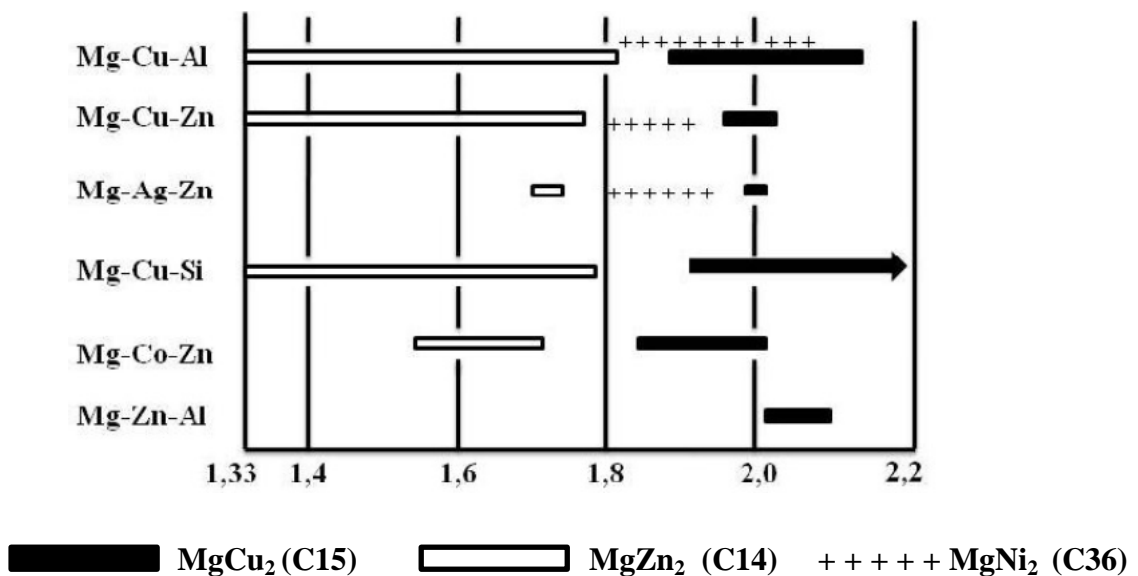


Figure 1-8 : Transition des phases de Laves C15, C14 et C36 en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome.

I.3. Conclusion :

En résumé, les composés intermétalliques polaires cristallisants dans les phases de Laves présentent des propriétés très intéressantes, faisant d'eux de très bons candidats pour des applications diverses, notamment le stockage de l'hydrogène, ceci bien évidemment grâce à leurs structures cristallines moins ouvertes que celle adopté par les intermétalliques classiques à savoir le réseau cubique B2 et plus ouvertes que celles adoptées par les métaux et alliages métalliques. De ce fait, on pourra stocker des atomes d'hydrogène avec une limite de masse de 8% de la masse molaire du composé parent pur, sans pour autant toucher aux propriétés physico-chimique du composé.

CHAITRE II :

Méthodes de calculs

CHAPITRE II : Méthodes de calculs

II.1 Rappels théoriques

II.2 Approches Ab-initio

II.2.1 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

II.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

II.2.3 L'approximation de Hartree

II.2.4 L'approximation de Hartree-Fock.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.3.1 Principe fondamental

II.3.2 Méthode de Kohn-Sham

II.3.3 Les approximations utilisées en DFT

II.3.3.1 L'approximation de la fonctionnelle locale (LDA)

II.3.3.2 L'approximation de la fonctionnelle semi locale (GGA)

II.3.3.3 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

II.4 Description du code de calcul VASP

II.4.1 Principe de fonctionnement du code

II.4.2 Les entrées essentiels du calcul

II.5 Conclusion

II.1 Introduction - Rappels théoriques :

Les méthodes ab initio, aussi appelées méthodes de chimie quantique, représentent des outils puissants utilisés en chimie pour étudier les propriétés des molécules et des systèmes chimiques en se basant sur les principes fondamentaux de la physique quantique, sans faire appel à des données expérimentales préalables. Le terme "ab initio" vient du latin et signifie "depuis le début", ce qui souligne l'approche purement théorique de ces méthodes, où les calculs sont effectués sur la base des équations fondamentales de la mécanique quantique, sans recours à des paramètres empiriques.

Ces méthodes visent à résoudre l'équation de Schrödinger, qui décrit le comportement des électrons dans un système atomique ou moléculaire, en tenant compte de l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux atomiques. En utilisant des approximations appropriées, telles que la méthode Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les méthodes ab initio peuvent prédire avec précision les structures moléculaires, les énergies de liaison, les spectres électroniques et toute une série d'autres propriétés chimiques.

Ces méthodes sont particulièrement utiles pour étudier des systèmes complexes pour lesquels les expériences peuvent être difficiles ou coûteuses, comme les réactions chimiques en solution, les interactions moléculaires en biologie ou les matériaux à l'échelle atomique. Elles jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines de la recherche, contribuant à la conception de nouveaux médicaments, de catalyseurs plus efficaces, de matériaux plus performants, etc.

Dans ces travaux de thèse, des calculs de premier principe ont été entrepris, et ils sont basés sur le formalisme de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [56,57], tel qu'il est mis en œuvre dans le Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [58,59]. La fonction de Perdew-Burke-Ernzerhof [60] de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [56] et la méthode de l'onde augmentée du projecteur (PAW) [61] ont été adoptées pour la fonction

d'échange-corrélation et les interactions électron-ion, respectivement. Les orbitales de Y ($4d^15s^2$), La ($5d^16s^2$), Ni ($3d^84s^2$) et Gd ($4f^75d^16s^2$) sont traitées comme des électrons de valence.

Par conséquent, les propriétés structurales, électroniques et mécaniques ont été déterminées et ce en adoptant la structure conventionnelle du $RENi_5$ ($RE = Y, La$ et Gd), qui se compose de 4 atomes de RE et de 20 atomes de Ni (Figure I.7). La convergence des constantes élastiques a été obtenue avec une énergie de coupure de 460 eV pour la base d'ondes planes et un maillage spécial de $13 \times 13 \times 13$ points k de Monkhorst-Pack [62] pour l'intégration de la zone de Brillouin. Toutes les super cellules ont été relaxées à une pression externe nulle à l'aide de l'algorithme du gradient conjugué, les critères de convergence pour l'énergie électronique et les forces de Hellman-Feynman étant fixés à 10^{-7} eV et 10^{-6} eV/(Å), respectivement.

II.2 Approches Ab-initio

II.2.1 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger pour un solide cristallin est un outil fondamental en physique de la matière condensée. Elle décrit le comportement des électrons dans un cristal en prenant en compte leur interaction avec les ions positifs du réseau cristallin. Cette équation, déterministe et non relativiste, permet de prédire les propriétés électroniques des matériaux cristallins, telles que les bandes d'énergie, les niveaux d'énergie électronique, les densités d'états électroniques, entre autres. Elle est formulée de manière différente par rapport au cas des atomes isolés en raison de la périodicité spatiale du cristal. Elle prend généralement la forme d'une équation aux valeurs propres dans le cadre de la théorie des fonctions périodiques, tel que développé par Bloch. Cette formulation, connue sous le nom d'équation de Schrödinger de Bloch, considère les fonctions d'onde électroniques

comme des produits d'une fonction d'onde périodique (ou fonction de Bloch) et d'un facteur de phase associé à la périodicité du réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger est un défi majeur en raison de la complexité des interactions électroniques et de la taille du système. Des méthodes de calcul avancées, telles que la méthode des fonctions d'ondes périodiques (PW) ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont souvent utilisées pour obtenir des solutions numériques permettant de décrire de manière précise les propriétés électroniques des matériaux cristallins.

Cette équation permet de déterminer les énergies et les fonctions d'onde associées aux états stationnaires d'un système donné. On peut concevoir chaque cristal comme un système global composé à la fois de particules légères, telles que les électrons, et de particules lourdes, représentées par les noyaux. L'état stationnaire de ces particules est expressément décrit par l'équation de Schrödinger suivante[63].

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

Où \hat{H} est l'hamiltonien dépendant du temps, $|\Psi(\vec{r}, t)\rangle$ est la fonction d'onde du système dépendante du temps t et de la position \vec{r} et $\hat{V}(\vec{r}, t)$ le potentiel auquel elle est soumise.

Dans un grand nombre de cas, l'opérateur hamiltonien \hat{H} indépendant du temps.

Dans ce cas L'équation 1 s'écrite comme suite :

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

Où E est l'énergie totale su système étudié.

Dans le cas ou le système composé de n électrons en interaction avec N noyaux on dit que l'équation de Schrödinger est polyélectronique. Elle est une

extension de l'équation de Schrödinger qui prend en compte les interactions entre les électrons dans les atomes multiélectroniques. Contrairement à l'équation de Schrödinger pour un seul électron, qui est relativement simple à résoudre, l'équation polyélectronique est beaucoup plus complexe en raison des interactions électrostatiques répulsives entre les électrons. Ces interactions rendent souvent impossible la résolution analytique de l'équation pour des systèmes réels, nécessitant ainsi des méthodes numériques sophistiquées pour obtenir des solutions approximatives, elle devient donc :

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{R_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Telque i, j et A, B représentent les indices d'électrons et noyaux respectivement. M_A et Z_A sont la masse et la charge du noyau étudié. R_{AB} , R_{ij} et R_{Ai} sont respectivement les distance existe entre : noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron.

On cite que $\hat{T}_e, \hat{T}_N, \hat{V}_{Ne}$, et \hat{V}_{NN} représentent :

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{L'opérateur de l'énergie cinétique des électrons,}$$

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

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad \text{L'opérateur de l'énergie d'attraction noyaux - électrons,}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{R_{ij}} \quad \text{L'opérateur de l'énergie de répulsion électron - électron,}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{L'opérateur de l'énergie de répulsion noyau - noyau.}$$

II.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer a été conçue et développée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer dans leur essai. Les auteurs ont supposé que les noyaux atomiques sont beaucoup plus lourds que les électrons et que les mouvements des premiers, par rapport aux seconds, sont beaucoup plus lents.

En d'autres termes, le mouvement des électrons peut être considéré comme instantané par rapport au mouvement des atomes. Cette approximation permet de séparer les variables spatiales correspondant aux électrons et aux noyaux, simplifiant ainsi l'équation totale de Schrödinger en deux équations plus simples, respectivement celles des électrons et des noyaux. La résolution de l'équation électronique permet d'obtenir les fonctions d'onde électroniques et les énergies associées, en fixant les positions des noyaux. Puis, à partir de ces résultats comme paramètres, on peut résoudre l'équation relative à l'énergie nucléaire afin d'obtenir les niveaux d'énergie et les mouvements des noyaux.

Dans cette approximation, le mouvement des noyaux subit l'influence du potentiel électrostatique généré par les électrons, dénommé potentiel d'interaction électron-noyau. Celui-ci est calculé en fonction des positions des noyaux, déterminées à l'étape précédente.

Bien que largement utilisée et très précieuse, L'approximation de Born-Oppenheimer connaît des limites. En effet, cette méthode ne tient pas compte des effets quantiques nucléaires, telles que les vibrations nucléaires, pouvant être essentiels aux réactions chimiques à haute énergie.

L'hypothèse selon laquelle les noyaux sont immobiles est souvent implicite. Cela signifie que lors de la résolution de l'équation électronique, les positions des noyaux sont fixées, et les électrons interagissent avec eux à partir de ces positions fixes. Cette hypothèse est raisonnable dans de nombreuses situations, notamment lorsque l'on étudie des réactions chimiques à basse énergie ou des états électroniques à basse température, où les mouvements nucléaires sont relativement lents par rapport aux mouvements électroniques. Nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (4)$$

Par conséquence l'équation de Schrödinger s'écrite :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (5)$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (6)$$

Le R_α^0 est non plus considéré comme une variable mais en tant qu'un paramètre. Ψ_e Représente l'énergie des électrons déplaçant sous le champ électrique généré par les noyaux figés.

Cependant, il est important de noter que cette hypothèse peut ne pas être valide dans toutes les situations. Comme exemple ; dans des conditions de haute température ou lors de réactions chimiques à haute énergie, les noyaux peuvent subir des vibrations significatives. Dans de tels cas, il peut être nécessaire de prendre en compte les mouvements nucléaires pour obtenir une description précise du système.

II.2.3 L'approximation de Hartree-Fock :

Hartree a développé une méthode dans laquelle les fonctions d'onde poly-électroniques sont approximées en les exprimant comme des produits de fonctions d'onde mono-électroniques [64]. Cette approche, connue sous le nom de méthode de Hartree, simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes polyélectroniques en les décomposant en des contributions individuelles des électrons.

Cependant, en 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, un principe fondamental de la mécanique quantique [65]. Ce principe stipule que la fonction d'onde totale d'un système de particules identiques doit changer de signe lors de l'échange de deux particules, ce qui reflète le comportement indiscernable des particules quantiques.

La méthode de Hartree ne prend pas en compte cette antisymétrie, ce qui conduit à des résultats incorrects, en particulier pour les systèmes de particules identiques telles que les électrons.

Dans la méthode de Hartree-Fock, la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant est composé de spin-orbitales mono-électroniques, chacune décrivant la distribution spatiale et la spin du seul électron dans un état quantique donné. L'antisymétrie de la fonction d'onde est garantie par la nature des déterminants de Slater, conformément au principe fondamental de l'indiscernabilité des particules quantiques.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_2) & \cdot & \Phi_{N_e}(r_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \Phi_{N_e}(r_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Où N_e : représente le nombre d'électrons.

Et Ψ_{HF} est la fonction d'onde d'un seul électron dépendant de ses coordonnées spatiales et de son spin, appelé spin-orbite. Selon cette notation, la $i^{\text{ème}}$ colonne du déterminant indique le $i^{\text{ème}}$ électron décrit par les différentes spin-orbitales, tandis que la $j^{\text{ème}}$ ligne décrit la même orbitale de spin décrivant les différents électrons.

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

$$\hat{F}\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (8)$$

La fonction Φ mène aux équations de Hartree-Fock qui s'appliquent à un système à une particule devient :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\Phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \Phi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\Phi_j^*\Phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (9)$$

Où σ représente le spin.

La méthode de Hartree-Fock, bien qu'essentielle en mécanique quantique pour résoudre l'équation (1), elle présente des limites telles que l'absence de prise en compte des corrélations électroniques, un traitement inadéquat des interactions à longue portée, une violation du principe de taille finie du noyau, une approximation du potentiel externe et une sensibilité aux choix de base. Ces limitations nécessitent souvent le recours à des méthodes plus avancées comme les méthodes post-Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité pour obtenir des résultats précis dans des systèmes complexes.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

II.3.1 Principe fondamental :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une approche fondamentale afin d'étudier les propriétés électroniques des systèmes moléculaires et condensés. Au contraire du modèle Hartree-Fock, qui se base sur la détermination des fonctions d'onde électroniques, la DFT se focalise sur la densité des électrons, quantité à laquelle il est plus directement possible d'accéder de manière expérimentale. Du point de vue historique, Thomas [66] et Fermi [67] sont les premiers à exprimer l'énergie en fonction de la densité. Selon eux, les interactions électroniques étaient traitées de façon conventionnelle et le calcul de l'énergie cinétique reposait sur l'hypothèse d'une densité homogène d'électrons.

En effet, le modèle enrichi par Dirac[68], qui intègre un terme d'échange, est insuffisant pour expliquer la stabilité des molécules au cours des processus de dissociation. Par la suite, Slater [69] fait la proposition d'un modèle reposant sur le principe analytique d'un gaz uniforme doté d'un potentiel local. Le vrai départ de la DFT a eu lieu avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964[70], qui établissent un rapport fonctionnel entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité d'électrons. La densité d'électrons comme variable sera

justifiée en démontrant qu'un état fondamental non dégénéré soumis aux conditions d'un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ donné et ne peut par conséquent être associé qu'à une seule densité d'électrons $\rho(\vec{r})$. Dès lors, on peut définir l'énergie de l'état fondamental en tant que fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, permettant ainsi de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

On peut alors écrire cette énergie sous la forme de :

$$E[\rho] = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{Ne}[\rho] \quad (10)$$

Avec :

$$\hat{F}_{HK}[\rho] = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] \quad (11)$$

Et

$$\int \rho(\vec{r})\hat{V}_{ext}(\vec{r})d\vec{r} = \hat{V}_{Ne}[\rho] \quad (12)$$

Tel que :

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$,

$\hat{T}[\rho]$ Exprime l'énergie cinétique des électrons,

$\hat{V}_{ee}[\rho]$ L'interaction entre les électrons (électron-électron),

$\hat{V}_{Ne}[\rho]$ L'interaction noyau-électron.

II.3.2 Méthode de Kohn-Sham :

La DFT se base sur le principe que les propriétés électroniques d'un système dépendent totalement de sa densité électronique, sans qu'il soit nécessaire de connaître les fonctions d'onde électroniques individuelles. Par conséquent, la DFT peut être considérée comme une théorie à un seul corps, où chaque électron interagit avec un potentiel effectif moyen induit par tous les autres électrons.

Les équations de Kohn-Sham, formulées par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en 1965[71], occupent une place prépondérante dans la DFT. Elles résolvent le problème des électrons dans un potentiel effectif en les transformant en un

ensemble d'électrons non interactifs évoluant dans un potentiel effectif, similaire à celui utilisé dans la méthode Hartree-Fock, mais avec une fonctionnelle d'échange-corrélation plus raffinée. Ces équations sont basées sur la décomposition de l'énergie totale du système en plusieurs termes, y compris la cinétique, les interactions électron-électron et électron-noyau. Le potentiel effectif $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ dans les équations de Kohn-Sham est ajusté pour s'assurer que la densité électronique calculée à partir de leurs solutions correspond à la densité électronique réelle du système.

Donc la fonction d'onde mono-électronique pour les électrons vérifie:

$$\hat{h}_{KS}\Phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (13)$$

L'hamiltonien total de ce système devient alors :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{V}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (14)$$

Après avoir déterminé avec précision les n valeurs propres minimales des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation ci-dessus, il est possible de définir la formule de la fonction d'onde polyélectronique correspondant à l'état fondamental de ce système :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Phi_1 \dots \dots \Phi_N] \quad (15)$$

L'énergie cinétique du système s'écrit :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \sum_i^N \langle \Phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \Phi_i \rangle \quad (16)$$

$\hat{E}_{xc}[\rho]$ est le terme lié à l'échange-corrélation et l'auto-interaction, tel que l'échange est dû principalement à la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'onde antisymétriques par rapport à l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature. La corrélation : à savoir que, de manière statistique, des électrons d'énergie quasi-dégénérée vont pouvoir s'échanger et avec une certaine dynamique, ils vont pouvoir " s'éviter " afin de minimiser leur énergie. Enfin l'auto-interaction qui dépend essentiellement de la forme des termes de répulsion entre les électrons et les électrons.

L'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ s'écrit donc :

$$\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{j}[\rho] \quad (17)$$

L'énergie totale de l'état fondamental du système rappelant l'équation (10) :

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

Le modèle de Kohn-Sham offre la possibilité non seulement d'évaluer tous les termes énergétiques et leur potentiel associé, mais également de déterminer le terme d'échange-corrélation. Ce dernier n'est pas connu exactement, malgré le fait qu'il apparaisse comme un terme correctif. En effet, on doit faire appel aux différentes approximations dans tous les cas présents.

II.3.3 Approximations utilisées en DFT :

II.3.3.1 L'approximation de la fonctionnelle locale : LDA

L'approximation de la densité locale (LDA) est étroitement liée à l'approximation de Thomas-Fermi. Elle est reconnue comme étant l'une des solutions de référence pour résoudre la problématique relative à la fonction d'échange et de corrélation. Dans cette dernière, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non homogène se traduit par l'équation suivante :

$$T[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (19)$$

Où $\rho(\vec{r})$ représente la densité électronique.

L'énergie totale dans le formalisme LDA s'écrit alors :

$$T[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (20)$$

Selon ce principe, le calcul des énergies cinétiques est significativement moindre lorsque l'on compare ces énergies à celles obtenues à partir des équations de Kohn-Sham. En revanche, la LDA pourra servir à déterminer l'énergie d'échange et de corrélation. Cette énergie est décrite pour un gaz d'électrons homogène de densité ρ comme suit:

$$\hat{E}_{xc}[\rho] = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (21)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac :

$$E_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (22)$$

Par ailleurs, il est assez difficile de déterminer l'énergie de corrélation, même si certaines approximations ont été formulées sur la base de la théorie des perturbations.

Ceperley et Alder ont effectué des calculs de Monte Carlo quantique qui ont aussi permis d'obtenir des valeurs précises pour $E_c(\rho)$. Celles-ci ont ensuite été obtenues par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [72] ainsi que par Perdew et Zunger [73], afin d'obtenir un modèle analytique de $E_c(\rho)$.

La principale origine du défaut de LDA vient du calcul de l'énergie d'échange. Celle-ci subit une surestimation, mais sa contribution à l'énergie totale étant faible, la marge d'erreur est minime.

Comme elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est faible. La densité électronique est supposée être localement homogène. Par conséquent, les systèmes où la densité change de façon abrupte sont mal décrits.

II.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé: GGA

L'approximation GGA offre plus de précision à la méthode DFT grâce à l'ajout de certaines corrections qui reposent non uniquement sur la densité locale d'électrons, mais également sur le gradient de densité $\nabla\rho(\vec{r})$ de ceux-ci. Ceci permettra une meilleure prise en compte les interactions électroniques à courte portée, ce qui peut être primordial pour la prédiction des structures moléculaires. Dans cette approximation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se base essentiellement sur la densité d'électrons et ses variations locales.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d^3 \vec{r} \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (23)$$

Avec : $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle d'échange-corrélation dépendant à la fois de la densité électronique et de son gradient.

De la même manière que nous avons vue précédemment, les termes d'échange-corrélation peuvent être dissociés en deux :

$$E_{xc}[\rho, \nabla\rho] = E_x(\rho, \nabla\rho) + E_c(\rho, \nabla\rho) \quad (24)$$

L'énergie d'échange facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$E_x[\rho, \nabla\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int d^3 \vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_x \left(\frac{\nabla\rho_{\sigma}}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \right) \quad (25)$$

On a introduit la puissance 4/3 dans le dénominateur de ρ_{σ} afin de donner à ce dernier un caractère adimensionnel. En effet, ρ_{σ} pourrait être défini en tant que critère de mesure de l'inhomogénéité du système.

L'approximation PW91 présentée par Perdew-Wang [74] introduit une correction pour l'échange et la corrélation, et a montré de bonnes performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [75]. Elle fournit de meilleurs résultats que la LDA, particulièrement pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les

volumes d'équilibre et les modules de compression. La littérature propose de nombreuses autres expressions pour les fonctions GGA [76–78]. Parmi les plus utilisées figure l'approximation de Perdew, Burke et Ernzerhof, appelée généralement PBE [76].

II.3.3.3 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Si le système comporte des orbitales d ou f extrêmement localisées, la force de répulsion entre les électrons situés dans le même site, exprimée par U du terme de Hubbard, prédomine sur la largeur de bande. Dans ce cas, l'approche LDA s'avère insuffisante et les corrélations intra-atomiques sont prises en compte. Par conséquent, les isolants de Mott-Hubbard, notamment les métaux de transition de terminaison 3d, les terres rares ou les actinides, se révèlent métalliques d'après la méthode LDA.

La source principale de cette mauvaise explication concernant la corrélation élevée des systèmes réside dans la définition de la densité de charge dans la méthode LDA, où elle est déterminée par l'occupation moyenne de la totalité des orbitales ayant le même nombre quantique d'orbitales l. Par conséquent, le potentiel mono électronique effectif, dépendant de la densité de charge, est uniforme pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Cela est contraire à la seconde règle de Hund, qui porte sur la polarisation des orbitales et qui est à la base des moments localisés. Ces fortes interactions coulombiennes intra-site renforcées entre électrons d ont été intégrées en utilisant une approche connue sous le nom de DFT+U, laquelle réunit la méthode DFT (GGA ou LSDA avec polarisation de spin) avec un hamiltonien de Hubbard [79–81] On a utilisé une version simple de DFT+U, proposée par Dudarev et al [82], reposant sur un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} \quad (26)$$

Avec :

- $\hat{n}_{m,\sigma}$ représente l'opérateur donnant la quantité d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site précis.
- U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement qui désigne la dépense en énergie pour placer un électron supplémentaire à un endroit donné.
- J représente le paramètre d'échange de Stoner.

Une fois que l'on a réduit les termes doublement comptés de l'énergie donnée par la méthode DFT précédente, on obtient alors l'énergie de la fonctionnelle DFT+U polarisée en spin calculé par Dudarev et al [81,82] :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (27)$$

Selon ce principe, U et J n'interviennent pas indépendamment, mais à travers leur différence ($U_{eff} = U - J$).

II.4 Description du code de calcul VASP:

II.4.1 Principe de fonctionnement du code:

Le code VASP (Vienna ab initio Simulation Package)[83–85], est un code à ondes planes pour tous les électrons qui utilise la méthode des ondes augmentées par projecteur afin de décrire l'interaction électron-noyau. Ce code utilise des techniques itératives rapides pour la diagonalisation de l'hamiltonien DFT et autorise des calculs d'énergie totale et des optimisations structurelles pour des systèmes comportant des milliers d'atomes, ainsi que des simulations de dynamique moléculaire ab initio pour des ensembles comportant quelques centaines d'atomes et s'étendant sur plusieurs dizaines de ps. Les applications dans de nombreux domaines (structure et stabilité de phase, propriétés mécaniques et dynamiques, liquides, verres et quasi-cristaux, magnétisme et nanostructures

magnétiques, semi-conducteurs et isolants, surfaces, interfaces et couches minces, réactions chimiques et catalyse) [86].

L'approche périodique est bien prononcée pour effectuer les calculs de la DFT ; Avec cette approche, on définit le système comme étant une supercellule qui se réplique à l'infini à travers les trois directions de l'espace. Elle convient idéalement aux solides et aux surfaces, puisqu'elle conduit à la simulation de systèmes infinis et permet en même temps de résoudre le problème des effets de bord.

II.4.2 Les données essentiels du calculs:

1) Fonction d'onde :

Les calculs de fonction d'onde sont effectués à l'aide d'une base d'ondes planes pour décrire les états de Kohn-Sham d'un seul électron, ce qui permet de reproduire avec précision le comportement électronique des matériaux. Les interactions entre les ions et les électrons de valence sont modélisées à l'aide d'un pseudopotentiel ultrasouple de Vanderbilt (US-PP)[87], une approche couramment utilisée pour réduire la complication des calculs tout en préservant une précision raisonnable.

2) Calcul périodique :

Deux techniques de calcul sont souvent employées : la méthode des supercellules, qui permet de modéliser les systèmes périodiques dans un cadre périodique étendu, et le modèle de la "Slab", qui est particulièrement utile pour étudier les propriétés des surfaces ou des interfaces.

3) Optimisation de la géométrie :

L'optimisation de la géométrie des structures est réalisée en calculant les forces à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman[88]. Cela permet d'ajuster les positions atomiques jusqu'à ce que les forces soient minimisées et que la structure atteigne un état d'équilibre.

4) Approximations utilisées :

Différentes fonctionnelles peuvent être utilisées pour décrire l'énergie d'échange et corrélation électroniques, telles que la fonctionnelle d'échange-corrélation à densité locale (LDA) ou la fonctionnelle d'échange-corrélation à gradient généralisé (GGA). Le choix de la fonction influe sur la précision des résultats calculés.

5) Discrétisation des points K :

La génération des points k , qui sont utilisés pour discrétiser l'espace réciproque, est souvent effectuée à l'aide de la méthode de Monkhorst et Pack, qui garantit une distribution adéquate des points k dans la première zone de Brillouin. Les états électroniques occupés sont ensuite intégrés à l'aide de la méthode de Fermi-Dirac, en tenant compte des statistiques de Fermi-Dirac pour les fermions.

II.5 Conclusion

En résumé, les méthodes ab-initio implémentées dans des codes de calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), nous renseignent sur les comportements et propriétés des matériaux en un temps opportun sans recours à l'expérience. Sachant que les résultats obtenus par le biais des calculs ab-initio sont pour la majorité des classes de matériaux étudiées, assez comparable avec les résultats expérimentaux notamment pour le cas des composés métalliques et intermétalliques, ce qui justifie le choix de la DFT pour l'évaluation des propriétés physiques des composés étudiés.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1 Introduction

III.2 Propriétés structurales et stabilité énergétique

III.2.1 L'énergie d'équilibre

III.2.2 Enthalpie de formation ΔH_f

III.3 Propriétés magnétiques et électroniques

III.3.1 Moment magnétique

III.3.2 Densités d'états (DOS)

III.3.3 Densités de charge

III.4 Propriétés mécaniques

III.4.1 Constantes élastiques C_{ij}

III.4.2 Paramètres mécaniques

III.5 Propriétés thermodynamiques

III.5.1 Température de Debye (Θ_D)

III.5.2 La vitesse moyenne, longitudinale et transversale du son v_m , v_l et v_t

III.6 Effet de la substitution du magnésium et l'insertion d'hydrogène sur les propriétés mécaniques du matériau

III.6.1 L'énergie totale et l'enthalpie de formation

III.6.1.1 L'énergie totale

III.6.1.2 Enthalpie de formation

III.6.2 propriétés mécaniques

III.6.2.1 Constantes élastiques

III.6.2.2 Paramètres mécaniques

III.7 Conclusion

III.1 Introduction :

Le calcul des structures électroniques a englobé le cas de polarisation et de la non polarisation des spins pour tous les systèmes avec la fonction GGA. En outre, la variante non magnétique simplifiée (invariante en spin) de l'approche GGA+U, telle qu'introduite par Dudarev et al [89], a été appliquée. Dans cette approche, le paramètre de Coulomb sur site (U) et le paramètre d'échange (J) sont fusionnés en un seul paramètre d'interaction effectif à moyenne sphérique, noté U-J, appelé U. Les paramètres U attribués aux atomes individuels sont 8,3, 3,4, 6,5 et 6,0 pour Gd, Ni, Y et La, respectivement.

L'accord empirique est fréquemment utilisé dans la littérature pour ajuster les valeurs de U aux données expérimentales, telles que les paramètres du réseau cristallin, les enthalpies de formation, les énergies de réduction et d'oxydation, les bandes interdites [90–93], ou d'autres résultats simulés [94]. Dans notre étude, les matériaux étudiés ici sont prédits et il n'y a pas de données expérimentales pour l'ajustement. Par conséquent, la détermination des paramètres U a été effectuée en ajustant le paramètre de réseau de la méthode GGA+U à celui calculé à l'aide de la fonction GGA.

La méthode GGA-PBE se sont avérés donner des paramètres de réseau précis pour les solides par rapport à l'expérience [95–97]. Les paramètres de réseau ont été ajustés avec des différences relatives de 1,68%, 1,65% et -0,20% pour YNi₅ et LaNi₅ de GdNi₅, respectivement. Certaines de nos valeurs concordent bien avec d'autres valeurs présentes dans la littérature [98–100].

III.2 Propriétés structurales et stabilité énergétique

III.2.1 L'énergie d'équilibre:

Le composé intermétallique $RENi_5$ a une structure cubique $AuBe_5$ type Phase de Laves ($C15_b$) à haute symétrie (groupe spatial $F\bar{4}3m$). Les positions atomiques dans la cellule conventionnelle sont RE : 4a (0, 0, 0), et Ni a deux positions de Wyckoff, 4c (0,25, 0,25, 0,25) et 16c (0,6239, 0,6239, 0,6239), comme le montre la Figure ci-dessous (Figure III.1)

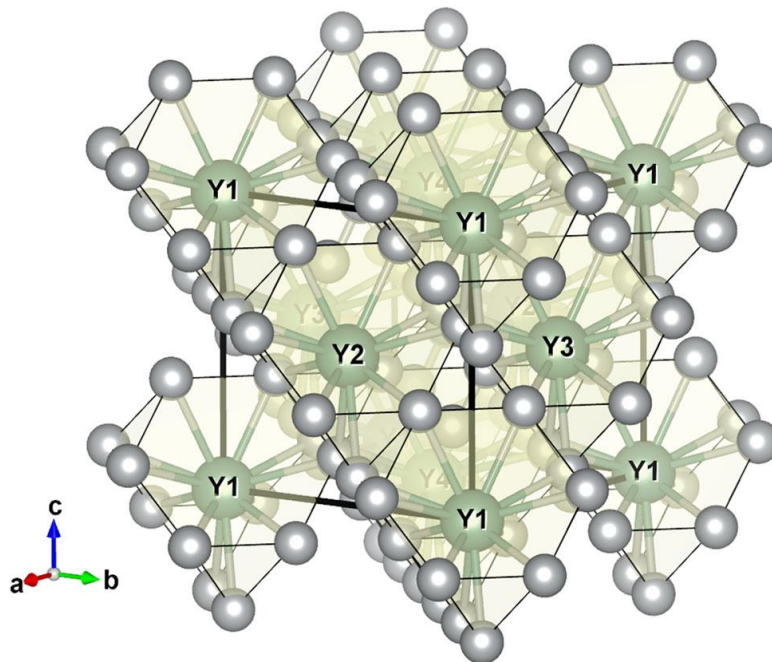
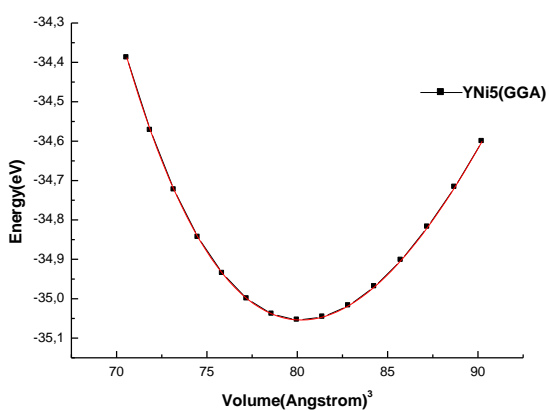


Figure III-1 : Maille conventionnelle du composé $RENi_5$ [101]

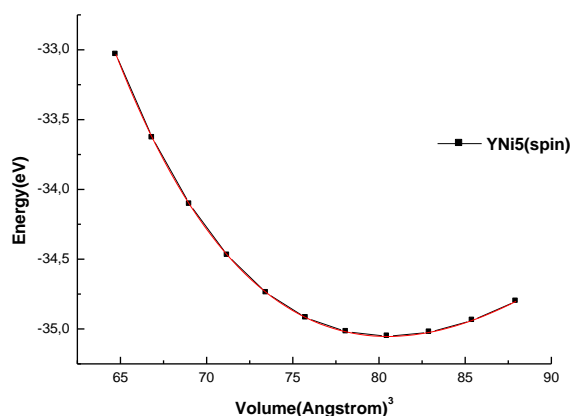
On a minimisé l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan. Les constantes de réseau à l'équilibre, le module de masse B_0 et la dérivée B'_0 pour les systèmes étudiés sont regroupés dans le tableau III-1. Aucun des trois composés cristallisant dans la structure cubique $C15_b$ n'a été traité théoriquement ou expérimentalement ; pour cette raison, nous pensons que ces résultats sont purement prédictifs. Les propriétés calculées à l'aide de GGA non magnétique et de GGA polarisée en spin présentent des différences relatives moyennes de 0,15 %, 5,12 % et 1,30 % pour YNi_5 , $LaNi_5$ et $GdNi_5$, respectivement. Cette analyse suggère que la configuration magnétique dans

chaque système a un impact modéré sur les propriétés structurelles sous-jacentes. En outre, l'influence la plus importante du paramètre U introduit pour le GGA+U non magnétique concerne le module apparent B_0 , qui entraîne des diminutions de 17,08 %, 16,42 % et 10,07 % pour YNi_5 , $LaNi_5$ et $GdNi_5$, respectivement. Notamment, tous les composés étudiés présentent un module apparent plus élevé, ce qui indique une bonne dureté.

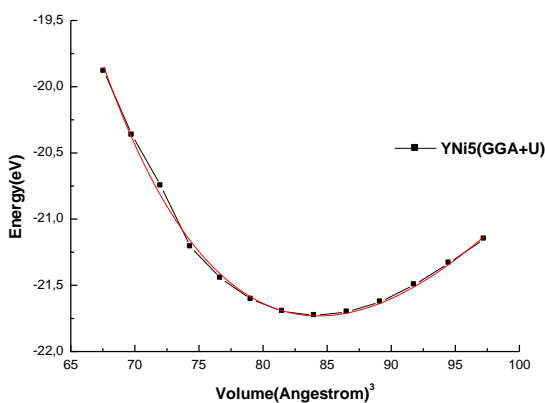
(a)



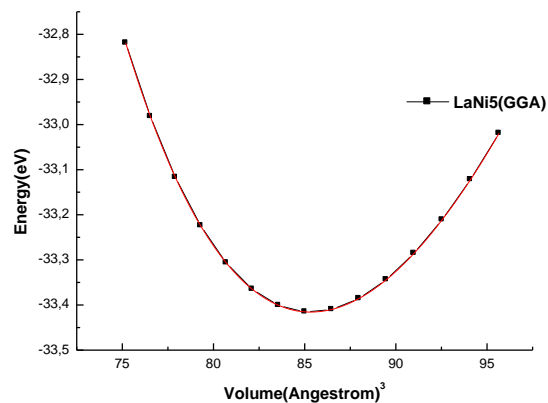
(b)



(c)

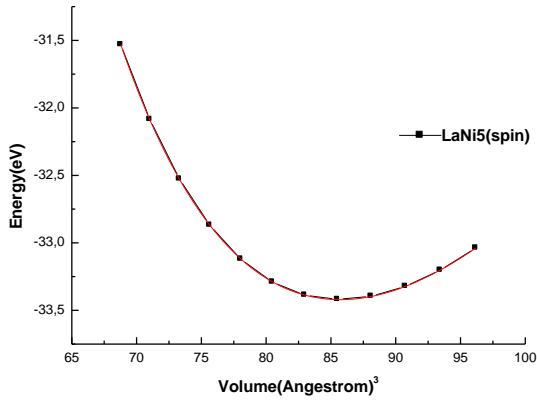


(d)

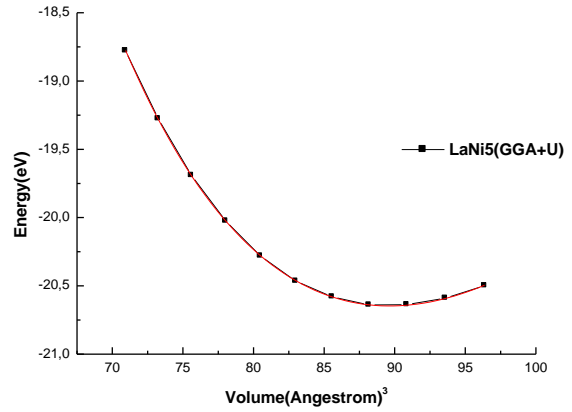


(e)

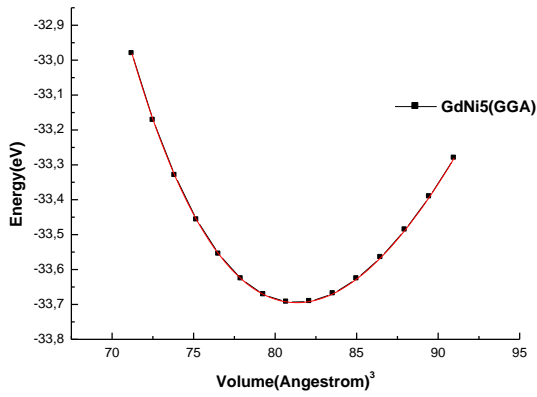
(f)



(g)



(h)



(i)

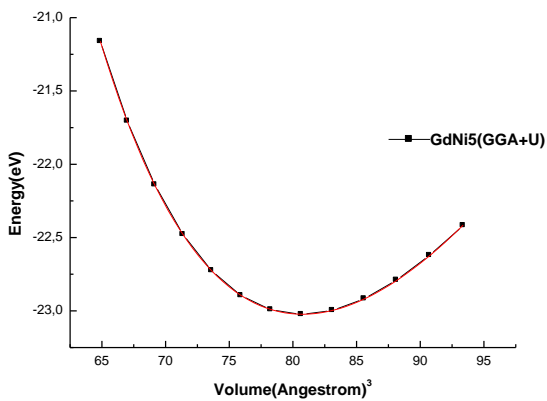
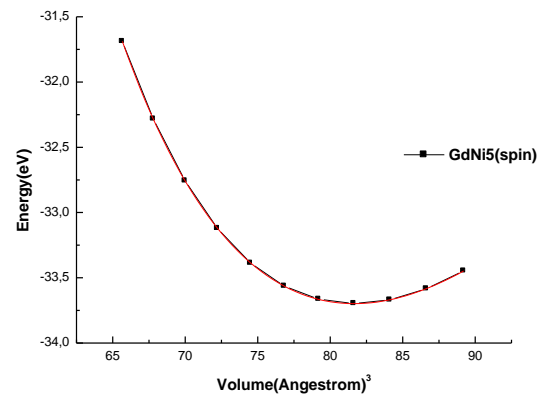


Figure III-2 : l'énergie en fonction du volume pour : YNi_5 , LaNi_5 , et GdNi_5 , en utilisant des simulations non magnétiques et spin polarisé avec la méthode GGA ainsi que des simulations avec la fonction GGA+U.

La figure III-2, représente les variations des énergies en fonction des volumes pour les différents composés étudiés. Deux types de comparaisons a été illustré à savoir entre deux approximations à spins non polarisés (GGA et GGA+U) ici représentaient par les figures (a, d et g : GGA / c, f et i : GGA+U) mais aussi entre deux états (spin non polarisé et spin polarisé) et ce en utilisant la GGA comme approximation ici représentaient par les figures (b e et h : GGA-Spins polarisés).

Les valeurs des paramètres de réseau présentées dans le tableau 1 ont été comparées à celles présentes dans la littérature (résultats expérimentaux du YMgNi₄ et LaMgNi₄), qui sont légèrement supérieures à celles de YNi₅ et du LaNi₅, respectivement. Nous attribuons cela au fait que le rayon métallique de Mg^{1.50} est plus grand que celui de Ni^{1.35}. Le composé LaNi₅ présente le paramètre de réseau a le plus élevé, suivi par GdNi₅ et YNi₅. Il est à noter aussi que, l'ensemble des composés étudiés présentent un module de compression élevé, indiquant une bonne dureté. Nous remarquons également que le module de compression B calculé pour LaNi₅ est comparable à celui tiré de la littérature [102].

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0 (GPa)	ΔE_f (eV/atom) (cubique)	ΔE_f (eV/atom) (hexagonal)
YNi ₅ (non-magnétique)	6.844	143.680	4.570	-0.169	-0.312 [32]
YNi ₅ (spin-polarisé)	6.854	137.280	4.540	-0.172	
YNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	6.961	122.720	4.020	-0.067	
YMgNi ₄ [31]	7.185				
LaNi ₅ (non-magnétique)	6.987	124.803	4.409	-0.152	-0.282 [31]
LaNi ₅ (spin-polarisé)	6.998	117.920	4.550	-0.155	
LaNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	7.104	81.254	3.460	-0.203	
LaMgNi ₄ [33]	7.179				
LaNi ₅ (CaCu ₅) Exp. [13]		123.6	5.0		
GdNi ₅ (non-magnétique)	6.875	141.091	4.556	-0.246	-0.310 [31]
GdNi ₅ (spin-polarisé)	6.886	134.560	4.550	-0.251	
GdNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	6.861	126.880	4.430	-0.273	

Tableau III-1: Paramètre de maille (a), bulk modulus (B_0) et sa dériver (B'_0) et énergie de formation (ΔE_f) pour le système RENi₅

III.2.2 Enthalpie de formation ΔH_f :

Pour vérifier la stabilité énergétique de $RENi_5$ (R : Y, La et Gd), les enthalpies de formation ΔH_f des trois composés ont été évaluées via l'équation suivante [103] :

$$\Delta H_f(RENi_5) = E_{tot}^{RENi_5} - (E_{solid}^{RE} + 5E_{solid}^{Ni}) \quad (28)$$

Où $E_{tot}^{RENi_5}$ représente l'énergie totale de $RENi_5$ par unité de formule et E_{solid}^{RE} et E_{solid}^{Ni} représentent les énergies par atome de RE et de Ni à l'état solide, respectivement. À zéro Kelvin et sous une pression de zéro Pa, l'enthalpie est égale à l'énergie, soit [104] :

$$\Delta E_f(RENi_5) = \Delta H_f(RENi_5) \quad (29)$$

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques $RENi_5$ sont présentées dans le tableau III-1. Toutes les valeurs de ΔE_f calculées sont négatives, ce qui indique une stabilité énergétique. Cependant, pour la stabilité, les comparaisons concernant les éléments individuels ne sont pas suffisantes, car il faut comparer les réservoirs connus et les autres structures cristallines à la coque convexe. Pour confirmer la stabilité du matériau, il faut le comparer à la phase hexagonale la plus stable des composés intermétalliques $RENi_5$. Cette phase, également connue sous le nom de famille $CaCu_5$, est décrite dans le groupe spatial $P6/mmm$ (191) [49].

La structure cubique qui est stable énergétiquement est moins favorable d'un point de vue énergétique que la structure hexagonale mais il est toujours possible de la synthétiser [105]. Les composés dont l'énergie se situe entre 50 et 100 meV/atome au-dessus de la coque convexe peuvent parfois être synthétisés sous une forme métastable [106]. Ceci est similaire à la façon dont le diamant et le graphite ont des structures différentes, mais le diamant n'est que 28 meV/atom plus défavorable énergétiquement que le graphite [107].

Les valeurs de la dérivée du module de compression sont obtenues à partir de l'ajustement par l'équation empirique de Murnaghan [108]. Pour assurer la qualité de la convergence, des tests ont été effectués précédemment (optimisation de la première zone de Brillouin et de l'énergie de coupure). Les valeurs de la dérivée du module de compression doivent être comprises entre 4 et 5 ; ainsi, en diminuant et en augmentant le volume de la cellule conventionnelle de part et d'autre du volume d'équilibre, l'énergie augmente significativement, donnant lieu à un aspect en cloche. Le tableau au-dessus montre que pour les trois composés, la dérivée du module apparent B'_0 est comprise entre 4 et 5, ce qui indique que la partie répulsive (volume réduit) et la partie attractive (volume augmenté) ont été évaluées avec succès. Après avoir optimisé les paramètres structurels des trois composés, V_{YNi_5} , V_{LaNi_5} et V_{GdNi_5} ont été trouvés égaux à $320,575 \text{ \AA}^3$, $341,092 \text{ \AA}^3$ et $324,951 \text{ \AA}^3$, respectivement. Nous constatons que les trois composés ont des volumes à peu près similaires, ce qui facilite l'étude des supercellules des alliages intermétalliques de formule chimique $\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x\text{Ni}_5$ (RE : La et Gd) sans distorsions majeures du réseau.

	a_0 (Å)	V (Å ³)
YNi ₅	6.844	320.575
LaNi ₅	6.987	341.092
GdNi ₅	6.875	324.95

Tableau III-2: Paramètre de maille(a), volume (V) pour le système RENi₅

III.3 Propriétés magnétiques et électroniques:

III.3.1 Moment magnétique:

L'étude des propriétés magnétiques demeurent très important dans les composés étudiés en raison de la présence d'un élément magnétique dans les trois composés à savoir le Nickel. En outre, estimer l'effet de l'ordre magnétique de ces composés sur leurs propriétés structurales, mécaniques et thermiques.

L'ordre magnétique le plus stable pour chaque système ainsi que le moment magnétique total et partiel présents sur chaque atome, calculés par l'approximation du gradient généralisée (GGA), sont indiqués dans le tableau III-3.

	Ordre magnétique	moment magnétique Total (μ_B /molécule)	RE (μ_B /atome)	Ni (μ_B /atome)
YNi ₅	Ferrimagnétique	1.697	-0.053	0.350
LaNi ₅	Ferrimagnétique	1.127	-0.028	0.231
GdNi ₅	Ferrimagnétique	1.884	-0.061	0.389

Tableau III-3: Ordre et moment magnétique des composés YNi₅, LaNi₅ et GdNi₅

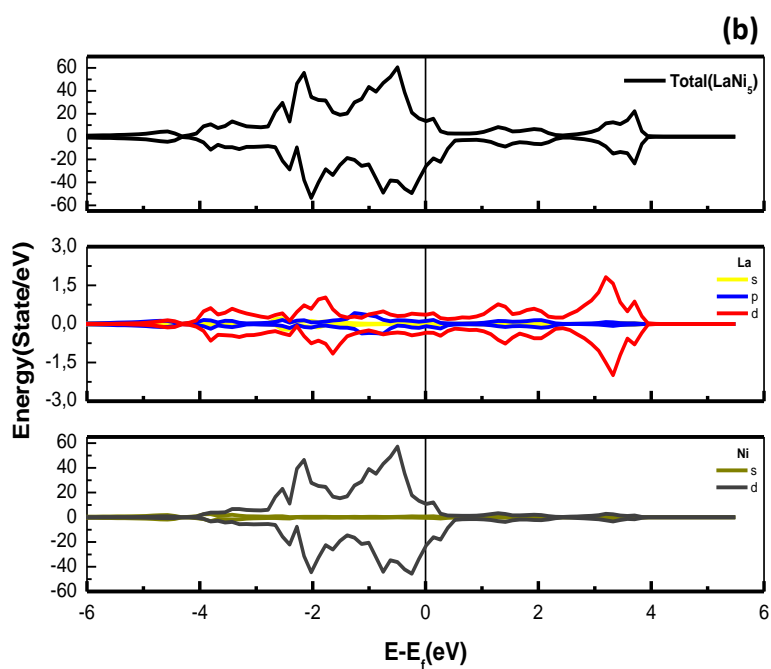
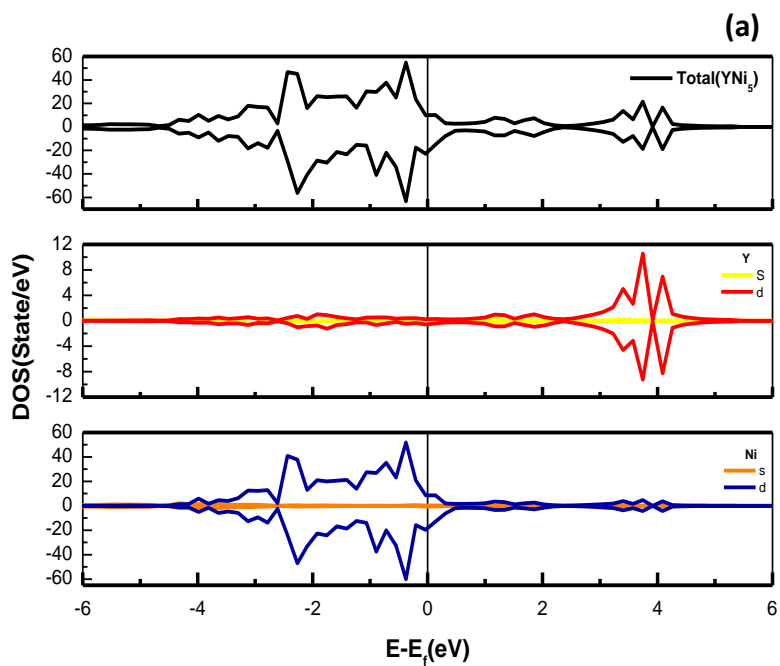
A partir du tableau III-3, on remarque clairement que l'ordre magnétiques des atomes de Nickel est ferromagnétique (moments magnétiques positifs), aussi et bien qu'il soit très peu prononcé, le moment magnétique des atomes des terres rares prend des valeurs négatives donnant lieu à un ordre anti-ferromagnétique. Par conséquent l'ordre magnétique total des trois composés étudiés est ferrimagnétique et est de 1.697 μ_B , 1.127 μ_B et 1.884 μ_B pour le YNi₅, LaNi₅ et GdNi₅ respectivement.

III.3.2 Densités d'états électroniques (DOS):

Les densités d'états (DOS) totales et partielles calculées en spin polarisés du RENi₅ (RE= Y, La et Gd) sont représentées sur la figure III.3.

En premier abord, on remarque bien que les trois composés présentent un caractère métallique résultant de la présence de densité d'états électroniques au

niveau de Fermi. Aussi on observe une antisymétrie entre spins majoritaires et spins minoritaires validant ainsi le caractère magnétique de ces composés.



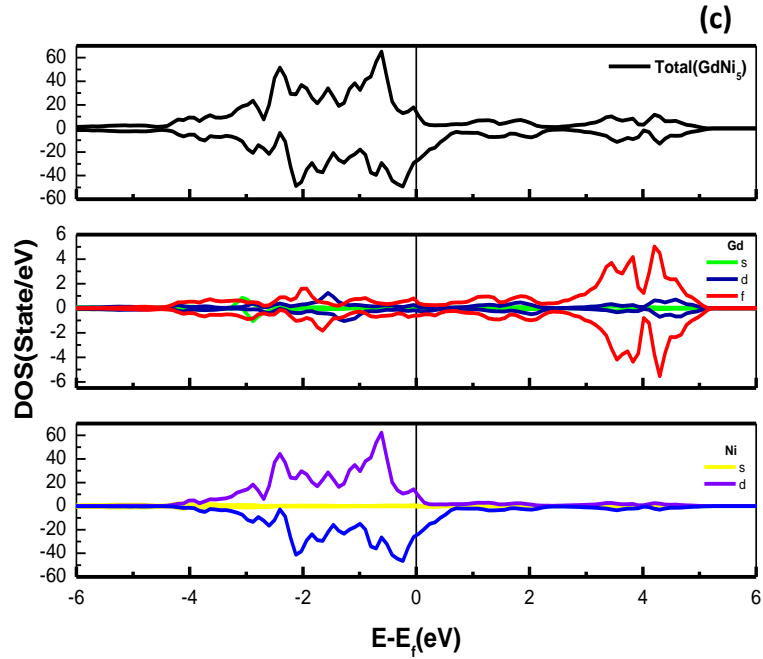


Figure III.3 : Densité d'états (DOS) totale et partielle pour : (a) YNi_5 , (b) LaNi_5 et (c) GdNi_5

Il est à signaler aussi que, la densité électronique des atomes de Ni joue un rôle dominant dans la région énergétique comprise entre -4 eV et 1 eV, tandis que les densités d'états électroniques des atomes de terres rares à savoir le Y, La et Gd sont plutôt présents dans la région comprise entre 2 eV et 5 eV et ce pour l'ensemble des composés étudiés. Et les bandes formant les états de liaison sont essentiellement des états délocalisés du Ni (d) et du RE (d) [109].

III.3.3 Distribution de charges électroniques :

Afin d'évaluer la nature de la liaison chimique existante entre les atomes de même type ou de type différent, constituants des composés RENi_5 (RE : Y, La et Gd), nous avons projeté la distribution de la densité de charge électronique le long du plan $(1\bar{1}0)$ dans un calcul de spin polarisé.

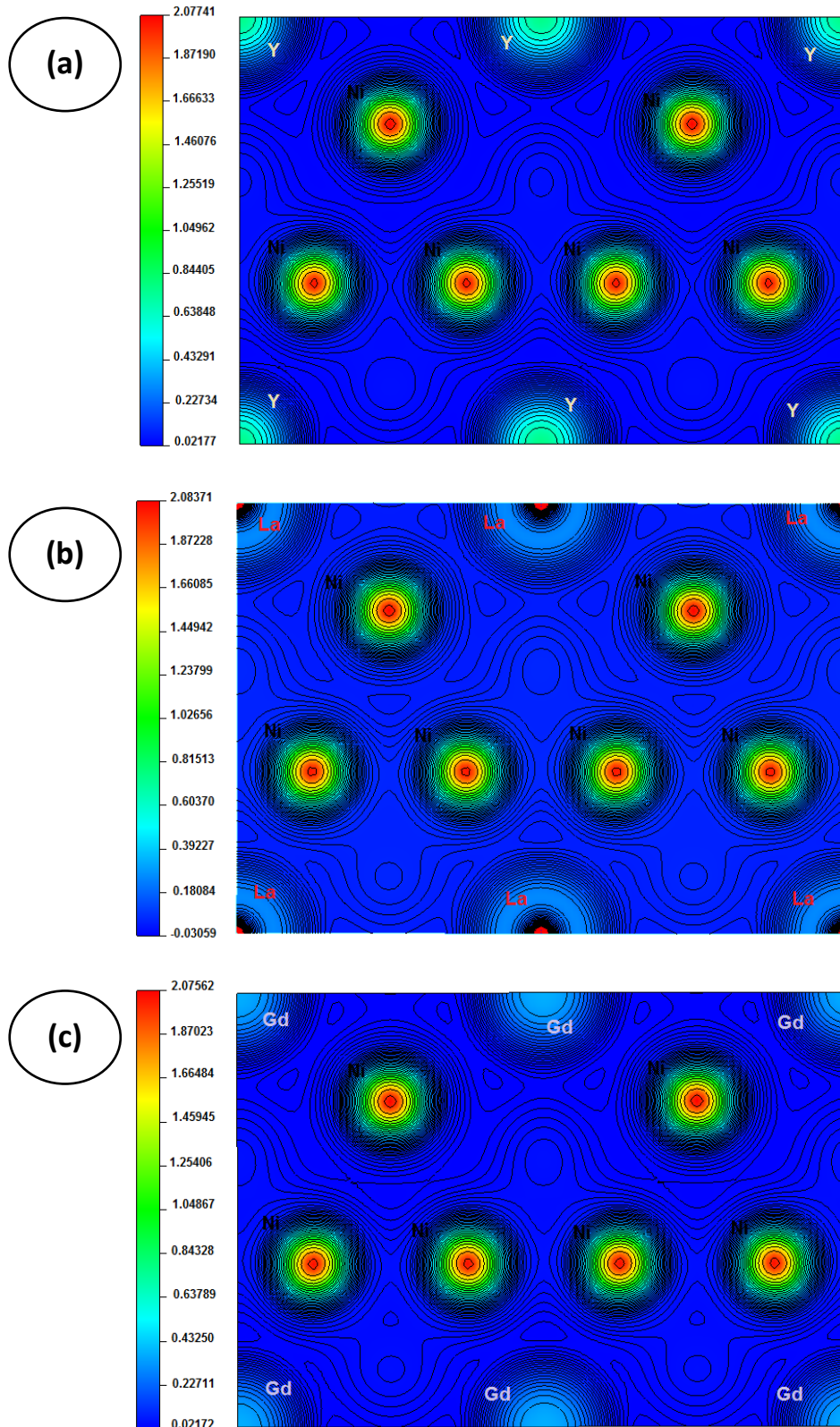


Figure III.4: Contours de la densité de charge pour: (a) YNi₅, (b) LaNi₅, (c) GdNi₅ suivant le plan (1 $\bar{1}$ 0).

La figure III.4, montre que les contours des atomes de terres rares (RE : Y, La et Gd) sont circulaires et la charge est localisée autour de chaque atome de terres rares RE-RE donnant lieu à un caractère métallique isotrope, tandis que de plus de la circularité des contours dans la zone du cœur, on constate un partage de charge équilibré entre les atomes de Ni-Ni faisant référence au caractère covalent.

De plus, nous remarquons qu'il y a un partage de charge non négligeable entre les atomes RE-Ni, présent par la délocalisation des contours de charge générant ainsi des dipôles induits donnant naissance à une liaison covalente à caractère ionique.

Ce résultat est en bon accord avec la différence d'électronégativité calculée selon l'échelle de Pauling entre, ce qui indique une liaison covalente forte avec un caractère ionique.

Selon l'échelle de Pauling [110] (électronégativité des atomes de RE ($Y^{1.22}$, $La^{1.10}$, $Gd^{1.20}$) et de $Ni^{1.91}$), la différence d'électronégativité calculée entre deux atomes différents est comprise entre 0,4 eV et 1,7 eV. La liaison est dite de nature covalente et ionique. En s'approchant de la valeur de 0,4 eV, la liaison est dite covalente avec un faible caractère ionique, et en allant vers 1,7 eV, le caractère ionique augmente au détriment du caractère covalent. Cependant, pour notre étude, la différence d'électronégativité entre le RE-Ni est proche de 0,7 eV et 0,8 eV, ce qui signifie que la liaison est covalente et a un faible caractère ionique, reflétant ainsi ce qui a été rapporté précédemment.

III.4 Propriétés mécaniques :

III.4.1 Constantes élastiques C_{ij} :

Conformément à la loi de Hooke, le comportement élastique d'une structure cubique peut être décrit par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . La stabilité mécanique des réseaux cubiques peut être prédite en termes de critères de Born-Huang [110]:

$$C_{11} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

(30)

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

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

Les constantes élastiques calculées (C_{ij}) de $RENi_5$ sont énumérées dans le tableau III-4. Il montre que toutes les constantes élastiques calculées à l'aide de GGA non magnétiques, GGA spin polarisés et GGA+U remplissent les conditions de stabilité de l'équation précédente, ce qui indique la stabilité mécanique de YNi_5 , $LaNi_5$ et $GdNi_5$ dans la structure cubique $AuBe_5$. D'autre part, la stabilité mécanique de ces intermétalliques a également été vérifiée, comme le montre le tableau III-1, puisque toutes les constantes élastiques satisfont aux conditions de stabilité suivantes : $C_{12} < B_0 < C_{11}$ [111]. Une autre limitation est que l'influence de la structure magnétique est relativement faible pour toutes les constantes élastiques calculées, avec une différence moyenne de 2,71%. Une exception est C_{44} de $LaNi_5$, où la différence est très prononcée. Cependant, l'influence du module de cisaillement (G), du module de Young (E), du module de volume (B), de la dureté Vickers (H_V) et du coefficient de Poisson (ν) sur les propriétés mécaniques est très faible. En outre, l'influence du paramètre U introduit est relativement modérée

pour YNi₅ et GdNi₅ pour toutes les constantes élastiques calculées, avec une différence moyenne de 10,16%. De plus, les résultats pour LaNi₅ présentent une déviation considérable par rapport à ceux de la méthode GGA. Cependant, comme nous le verrons dans la section ci-dessous, ses propriétés mécaniques restent intéressantes.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
YNi ₅ (non-magnétique)	228.394	103.901	75.501
YNi ₅ (spin-polarisé)	238.760	104.340	74.201
YNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	208.548	93.451	64.871
LaNi ₅ (non- magnétique)	163.625	107.324	16.331
LaNi ₅ (spin-polarisé)	167.962	103.999	8.467
LaNi ₅ (GGA+U, non- magnétique)	99.565	79.290	27.039
GdNi ₅ (non- magnétique)	207.431	110.839	52.411
GdNi ₅ (spin-polarisé)	202.471	108.874	49.724
GdNi ₅ (GGA+U, non- magnétique)	209.734	109.886	56.012

Tableau III-5 : Constantes élastiques calculées C_{ij}

Les constantes élastiques représentent la réponse d'un matériau aux forces mécaniques externes et fournissent des informations importantes sur ses propriétés mécaniques et sa stabilité [112–115]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). C_{11} indique la résistance à la compression linéaire sous contrainte uniaxiale, tandis que C_{44} exprime la résistance directionnelle sous contrainte de cisaillement. Des valeurs élevées de ces constantes indiquent une résistance élevée aux contraintes. Le tableau 3 montre que les valeurs de C_{11} et C_{44} pour le système YNi₅ sont beaucoup plus élevées que celles des systèmes GdNi₅ et LaNi₅, ce qui signifie que la liaison Y-Ni a des

résistances à la compression axiale et au cisaillement plus élevées que les liaisons Gd-Ni et La-Ni, soulignant la forte covalence de la liaison Y-Ni.

III.4.2 Propriétés mécaniques :

Suivant le calcul des constantes élastiques, le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le module volumique (B), la dureté de Vickers (H_V) et le coefficient de Poisson (ν) peuvent être obtenus à l'aide du modèle Voigt-Reuss-Hill (VRH) [116,117]. Cette approximation VRH est la valeur moyenne des deux approximations de Voigt et Reuss. Les valeurs VRH moyennes du module apparent et du module de cisaillement sont calculées comme suit :

$$B = B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (31)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (32)$$

Avec :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (33)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (34)$$

Le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν sont déterminés à l'aide des formules suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (35)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (36)$$

En outre, un modèle empirique corrélant les modules élastiques et la dureté Vickers a été utilisé pour calculer la dureté Vickers H_V [118]:

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B}\right)^{1.137} G^{0.708} \quad (37)$$

Le tableau suivant regroupe les différents paramètres mécaniques calculés :

System	A	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	H_V (GPa)	B/G	$C_{12}-C_{44}$
YNi ₅ (non-magnétique)	1.213	145.40	70.21	181.42	0.29	8.16	2.08	28.40
YNi ₅ (spin-polarisé)	1.104	149.15	71.33	184.57	0.29	8.16	2.09	30.14
Δ (%)	8.99	2.58	1.60	1.74	0.34	0.02	0.48	6.13
YNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	1.127	131.82	61.94	160.66	0.30	7.24	2.13	28.58
Δ (%)	7.09	9.34	11.78	11.44	1.37	11.28	2.40	0.63
LaNi ₅ (non- magnétique)	0.58	126.09	20.34	57.91	0.42	0.98	6.19	90.99
LaNi ₅ (spin-polarisé)	0.46	125.32	17.87	51.18	0.44	0.77	7.01	95.53
Δ (%)	21.03	0.61	12.14	11.62	4.73	20.70	13.25	4.99
LaNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	2.67	86.05	18.25	51.13	0.40	1.23	4.72	52.25
Δ (%)	359.83	31.76	10.29	11.70	5.20	25.72	23.83	42.57
GdNi ₅ (non- magnétique)	1.08	143.04	50.72	136.09	0.34	4.56	2.82	58.43
GdNi ₅ (spin-polarisé)	1.06	140.07	48.53	130.57	0.34	4.31	2.88	59.15
Δ (%)	2.03	2.07	4.32	4.05	1.17	5.61	2.13	1.23
GdNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	1.09	129.21	44.53	119.83	0.35	4.03	2.90	54.98
Δ (%)	0.18	9.67	12.21	11.95	1.47	11.71	2.84	5.90

Tableau III-6 : Facteur d'anisotropie A, module de volume B, module de cisaillement G, module de Young E, dureté Vickers H_V , coefficient de Poisson ν et coefficient B / G calculés.

Ce tableau montre les résultats pour tous les paramètres mécaniques calculés à partir des constantes élastiques. La structure magnétique exerce une influence relativement mineure sur toutes les propriétés mécaniques calculées, démontrant des différences moyennes de 2,73% et 2,83% pour YNi_5 et $GdNi_5$, respectivement. Inversement, $LaNi_5$ présente un écart notable de 11,13 % par rapport aux calculs non magnétiques. Le paramètre U introduit a un impact modéré sur YNi_5 et $GdNi_5$ pour toutes les propriétés calculées, avec des différences moyennes de 6,92% et 6,99%, respectivement. Cependant, $LaNi_5$ présente un écart significatif par rapport à la méthode GGA. Néanmoins, comme l'explique la section suivante, ses propriétés mécaniques restent remarquables.

Toutes les propriétés mécaniques calculées obtenues à l'aide de la méthode GGA non magnétique et en spin polarisé et de la méthode GGA+U présentent la même tendance, à l'exception du coefficient de Zener A. Les valeurs du module d'élasticité sont similaires à celles obtenues en ajustant l'équation d'état. Le module de cisaillement G reflète la résistance à la déformation sous contrainte de cisaillement, et une grande valeur de G représente la dureté du composé [119]. L'ordre de dureté indiqué par les valeurs G pour ces composés est le suivant : $YNi_5 > GdNi_5 > LaNi_5$. Le paramètre de dureté Vickers H_V est un autre paramètre empirique célèbre qui reflète la dureté intrinsèque des matériaux. Les résultats obtenus confirment que cette dureté augmente dans l'ordre suivant : $YNi_5 > GdNi_5 > LaNi_5$. En outre, le module de Young E est un facteur essentiel pour évaluer la résistance mécanique d'un matériau sous contrainte longitudinale. Comme on a démontré précédemment, le composant YNi_5 présente le module de Young le plus élevé, ce qui indique une plus grande rigidité que les autres composés. Cette rigidité augmente dans l'ordre suivant : $YNi_5 > GdNi_5 > LaNi_5$.

À pression et température nulles, les solides sont classés comme ductiles ou fragiles selon le rapport B / G proposé par Pugh [120]. Les composés ductiles sont caractérisés par un $B / G \geq 1,75$, tandis que les composés fragiles ont un faible $B / G < 1,75$. Les rapports B / G des composés étudiés ici indiquent que tous les composés considérés comme intermétalliques ductiles dans l'ordre suivant : $\text{LaNi}_5 > \text{GdNi}_5 > \text{YNi}_5$.

Pour les structures cubiques, la pression de Cauchy est définie comme $C_{12} - C_{44}$ [121], et selon D. G. Pettifor [122], une valeur négative indique que la structure a un caractère ionique dans la liaison, tandis qu'une valeur positive indique une liaison métallique. Les résultats pour les composés étudiés ici indiquent que tous les composés ont des valeurs positives et présentent donc des caractéristiques métalliques, ce qui confirme ce qui a été obtenu par le rapport B / G .

Le coefficient d'anisotropie de Zener A [123] représente l'un des paramètres mécaniques les plus cruciaux car il reflète le degré d'anisotropie élastique des solides. La valeur un représente un matériau élastiquement isotrope, l'écart par rapport à l'unité impliquant différents degrés d'anisotropie élastique. Un $A > 1$ indique une rigidité maximale le long de la diagonale du cube $\langle 111 \rangle$, tandis qu'un $A < 1$ correspond à une rigidité maximale le long de la direction des axes du cube $\langle 100 \rangle$. Elle peut être calculée par l'équation suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (38)$$

Comme indiqué dans le tableau III.6 et compte tenu des calculs GGA de polarisation de spin et de non-magnétique, pour GdNi_5 , $A \approx 1$, ce qui signifie que ce composé est hautement élastiquement isotrope. Cependant, LaNi_5 et YNi_5 présentent une anisotropie considérable, LaNi_5 étant plus anisotrope que YNi_5 . $A < 1$ indique que les deux composés ont une rigidité élevée le long des axes

cubiques <100>. En ce qui concerne le GGA+U, les résultats pour YNi₅ et GdNi₅ sont qualitativement les mêmes que ceux de l'GGA non magnétique et de l'GGA en spin polarisé. La principale différence concerne le LaNi₅, qui présente une grande anisotropie avec $A > 1$, ce qui implique une rigidité maximale le long de la diagonale du cube <111>.

III.5 Propriétés thermodynamiques :

III.5.1 Température de Debye (θ_D) :

La température de Debye (θ_D) est calculée. Elle caractérise, entre autres, la vibration thermique des atomes et correspond à la fréquence maximale des phonons [124]. En outre, (θ_D) est directement associé à plusieurs propriétés physiques, telles que la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation thermique et la température de fusion, et peut être utilisé pour estimer la stabilité structurelle et la force de liaison. À basse température, les excitations vibratoires proviennent uniquement des modes acoustiques. Par conséquent, le calcul de (θ_D) à partir des constantes élastiques est identique à celui effectué à partir des mesures de chaleur spécifique. La température de Debye (θ_D) peut être déterminée sur la base de la vitesse moyenne du son v_m selon la formule suivante [125]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (39)$$

Où h est la constante de Planck, K_B la constante de Boltzmann, N_A la constante d'Avogadro, n le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, ρ la densité et M le masse moléculaire.

III.5.2 La vitesse moyenne, longitudinale et transversale du son v_m , v_l et v_t :

La vitesse moyenne du son v_m dans un solide polycristallin peut être calculée comme suit[108] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right) \right]^{\left(\frac{-1}{3}\right)} \quad (40)$$

La vitesse longitudinale du son v_l et la vitesse transversale du son v_t sont calculées comme suit :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \text{ et } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (41)$$

La température de Debye et la vitesse du son de RENi₅ sont indiquées dans le suivant :

System	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
YNi ₅ (non-magnétique)	5489.266	2971.041	3315.594	416.000
YNi ₅ (spin-polarisé)	5563.414	3006.473	3355.518	420.500
YNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	5262.711	2827.188	3156.775	393.000
LaNi ₅ (non-magnétique)	4265.870	1554.390	1765.220	216.960
LaNi ₅ (spin-polarisé)	4158.864	1333.605	1518.298	186.450
LaNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	3653.280	1485.473	1681.806	205.500
GdNi ₅ (non-magnétique)	4782.790	2346.870	2635.580	329.180
GdNi ₅ (spin-polarisé)	4726.123	2300.772	2584.947	322.370
GdNi ₅ (GGA+U, non-magnétique)	4536.947	2204.095	2476.609	308.760

Tableau III-7: Calcul de la vitesse longitudinale (v_l), transversale (v_t), moyenne (v_m), et des températures de Debye θ_D (K)

Les résultats calculés à l'aide de la GGA spin polarisée montrent des différences mineures par rapport à ceux de la GGA non magnétique, avec des différences relatives de 1,25 % et 1,70 % pour YNi_5 et GdNi_5 , respectivement, et une différence relative plus prononcée de 10,23 % pour LaNi_5 . YNi_5 a la température de Debye la plus élevée, ce qui implique que YNi_5 a plus de liaisons covalentes Y-Ni et une plus grande dureté, en accord avec la dureté Vickers et la répartition de la densité de charge calculées précédemment. Par conséquent, la température de fusion est élevée, ce qui permet une résistance favorable à haute température, suggérant qu' YNi_5 a une application potentielle dans les domaines structuraux à haute température. D'autre part, les valeurs θ_D (K) pour RENi_5 montrent une diminution des forces interatomiques dans l'ordre $\text{YNi}_5 > \text{GdNi}_5 > \text{LaNi}_5$, en accord avec les calculs précédents du paramètre H_V .

III.6 Effet de la substitution du magnésium et l'insertion d'hydrogène sur les propriétés mécaniques du matériau:

Le magnésium un bon candidat pour augmenter la quantité d'atome d'hydrogène stocké, à cause de leur taille atomique par rapport le Nickel, leur potentiel de réaction avec l'hydrogène afin de former des hydrures métalliques (MgH_2) et leur capacité à libérer de l'hydrogène de façon réversible sous une température et une pression modérées.

Dans cette partie on va étudier les composées intermétalliques RENi_4Mg (RE : Y, La et Gd) et leurs hydrures. Ces composés ternaires absorbent l'hydrogène de façon réversible à température ambiante et avec une bonne cinétique. Toutefois, pour certains matériaux ternaires tels que YNi_4Mg et LaNi_4Mg , cette insertion d'atomes d'hydrogène conduit à une transition de phase. L'hydrure prend alors une structure orthorhombique de group d'espace $\text{Pmn}21$ [126] de Données cristallographiques suivante :

Type de la structure : Orthorhombique						
Groupe d'espace : Pmn2 ₁						
Atomes	Sites	Taux d'occupation	Positions			
			x	y	z	
La	2a	1	0.000	0.288	0.001	
Mg	2a	1	0.000	0.808	0.236	
Ni1	2a	1	0.000	0.449	0.624	
Ni2	2a	1	0.000	0.997	0.599	
Ni3	4b	1	0.755	0.234	0.378	
H1	4b	1	0.763	0.515	0.760	
H2	2a	1	0.000	0.722	0.521	
H3	2a	1	0.000	0.925	0.817	

Tableau III-8 : Données cristallographiques de la structure Orthorhombique (Pmn2₁).

Toute transition de phase influe sur les propriétés physiques des matériaux, et en transitant vers la phase orthorhombique, nous pouvons être confrontés à une défaillance mécanique non négligeable.

III.6.1 L'énergie totale et l'enthalpie de formation:

III.6.1.1 L'énergie totale:

Pour bien analyser les propriétés mécaniques des hydrures, il faut d'abord évaluer les énergies totales des mailles primitives des composées avec différentes concentration d'atomes d'hydrogène insérés.

La figure III-5 présente la variation de l'énergie totale du composé en présence d'hydrogène par rapport au nombre d'atomes insérés. A partir de cette figure on remarque qu'en augmentant le nombre d'atomes d'hydrogène inséré, l'énergie totale diminue et donc le composé devient de plus en plus énergétiquement stable, jusqu'à ce qu'on atteint le seuil de 4 atomes d'hydrogène,

ceci montre que la présence d'hydrogène est systématiquement exprimée en multiples de 4 (voir figure III-5) sachant que le premier hydrure, RENi₄MgH (comprenant 4 atomes d'H), le second, RENi₄MgH₄ (contenant 8 atomes d'hydrogène), et enfin RENi₄MgH₇, où la quantité d'hydrogène s'élève à 28 atomes.

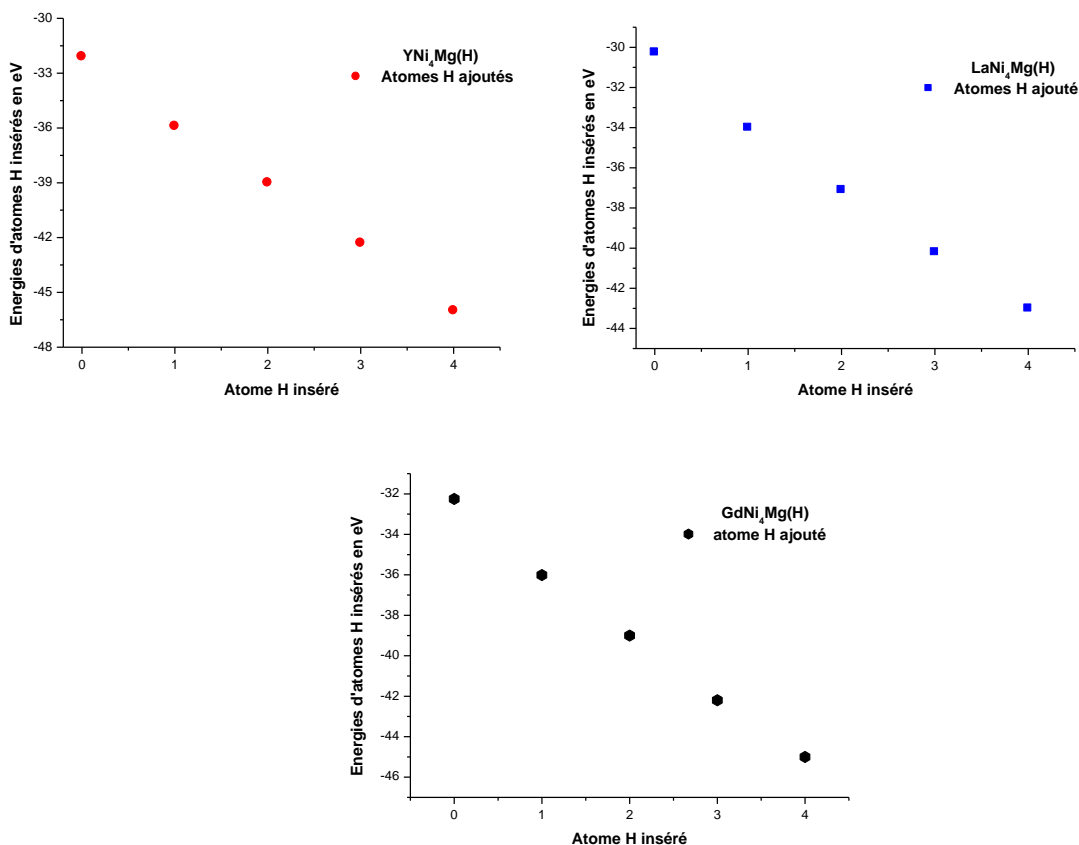


Figure III-5 : Variation de l'énergie totale des composés ternaires en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène insérés.

III.6.1.2 Enthalpie de formation :

Dans le but d'assurer la stabilité énergétique des composés ternaires purs et de leurs hydrures, on a voulu effectuer des calculs d'enthalpies de formation des composés étudiés. La formule de l'enthalpie de formation s'écrit:

- Pour les composés purs :

$$\Delta E_f = E_{tot}^{RENi_4Mg} - (E^{RE} + 4E^{Ni} + E^{Mg}) \quad (42)$$

- Pour les hydrures :

$$\Delta E_f = E_{tot}^{RENi_4Mg(nH)} - (E^{RE} + 4E^{Ni} + E^{Mg} + n\mu_H) \quad (43)$$

Tel que :

n : Le nombre d'atomes H insérés.

μ_H : ($\mu_H = 3.38 \text{ eV}$) Représente le potentiel chimique d'une demi molécule d'Hydrogène [127].

RE	RENi ₄ Mg (eV)	RENi ₄ MgH (eV)	RENi ₄ MgH ₄ (eV)	RENi ₄ MgH ₇ (eV)
Y	-0.313	-0.597	-1.109	-1.380
La	-0.287	-0.573	-1.094	-1.292
	-0.30 ^a	-0.62 ^a	-1.15 ^a	-1.40 ^a
Gd	-0.309	-0.497	-0.995	-1.258

^a ref [128].

Tableau III-9 : Enthalpie de formation des composés ternaires purs RENi₄Mg (RE : Y et La) et leurs hydrures.

A partir du tableau III-8, on constate que l'ensemble des enthalpies de formations calculées prennent des valeurs négatives réconfortant ainsi leur stabilité énergétique et ce même en transitant vers la structure orthorhombique.

III.6.2 propriétés mécaniques :

III.6.2.1 Constantes élastiques :

Pour un cristal élastique de symétrie arbitraire, une déformation infiniment petite entraîne une réponse linéaire déterminée par les constantes d'élasticité. Dans le cas de la structure cubique, trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) indiquent la nature mécanique du composé, tandis que dans le cas de la structure orthorhombique, elles sont définies par les constants élastiques suivants : (C_{11} , C_{12} ,

C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66}). Le tableau III-9 présente les constantes élastiques des composés avec différentes phases possibles. Il convient de mentionner qu'à nos connaissances, les constantes calculées pour ces composés ne font pas partie de mesures expérimentales préalables.

Composées	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
YNi ₄ Mg	250.569	52.701	-	-	-	-	95.902	-	-
YNi ₄ MgH	255.741	57.468	-	-	-	-	81.011	-	-
YNi ₄ MgH ₄	275.662	82.881	16.907	228.301	21.801	111.501	66.553	66.788	54.401
YNi ₄ MgH ₇	241.129	90.031	-	-	-	-	62.401	-	-
LaNi ₄ Mg	154.383	85.656	-	-	-	-	35.652	-	-
	154.9 ^a	88.0 ^a	-	-	-	-	48.6 ^a	-	-
LaNi ₄ MgH	163.421	87.113	-	-	-	-	31.273	-	-
LaNi ₄ MgH ₄	179.978	69.981	79.214	160.611	92.879	157.814	54.001	50.788	35.277
LaNi ₄ MgH ₇	156.132	93.801	-	-	-	-	34.951	-	-
GdNi ₄ Mg	180.578	90.604	-	-	-	-	62.960	-	-
GdNi ₄ MgH	220.711	97.712	-	-	-	-	70.337	-	-
GdNi ₄ MgH ₄	261.021	101.702	-	-	-	-	79.477	-	-
GdNi ₄ MgH ₇	282.202	137.121	-	-	-	-	85.108	-	-

^a ref [128].

Tableau III-10 : Les constantes élastiques des composés ternaires pures et leurs Hydrures.

Les critères de la stabilité de Born-Huang [110] pour le système cubique on a déjà mentionné dans la partie précédente, pour le système orthorhombique les conditions deviennent :

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

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

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

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0) \tag{44}$$

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

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

D'après les critères au-dessus on peut dire que tous les composées sont stables. De plus les forces interatomiques ne sont pas centrosymétriques car nous avons trouvé que $C_{11} \neq C_{44}$ pour tous les composées donc les propriétés mécaniques des composés dépendent de la direction[129].

III.6.2.2 Pa ramètres mécaniques:

On utilisant les constantes élastiques calculées pour déterminer les paramètres mécaniques des composés. Pour les composés cubiques les équations sont déjà mentionnées précédemment, et pour le système orthorhombique les paramètres sont comme suites :

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (45)$$

$$G_R = 15 \left\{ \frac{4 \left[\begin{array}{l} C_{11}(C_{22}+C_{33}+C_{23})+C_{22}(C_{33}+C_{13})-C_{33}C_{12} \\ -C_{12}(C_{23}-C_{12})-C_{13}(C_{12}+C_{13})-C_{23}(C_{13}+C_{23}) \end{array} \right] / \Delta + }{3 \left[\left(1/C_{44}\right) + \left(1/C_{55}\right) + \left(1/C_{66}\right) \right]} \right\}^{-1} \quad (46)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (47)$$

$$B_R = \Delta \left[\begin{array}{l} C_{11}(C_{22}+C_{33}-2C_{23})+C_{22}(C_{33}-2C_{13})-2C_{33}C_{12} \\ +C_{12}(2C_{23}-C_{12})+C_{13}(2C_{12}-C_{13})+C_{23}(2C_{13}-C_{23}) \end{array} \right]^{-1} \quad (48)$$

Avec :

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (49)$$

Le module de compression B et le module de cisaillement G s'obtient alors :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (50)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (51)$$

Pour bien analyser les propriétés mécaniques des composées et voir les causes principales de la transition de phase (cubique-orthorhombique); le tableau suivant regroupe toutes les propriétés mécaniques en *GPa* des composés YNi_4Mg , $LaNi_4Mg$, $GdNi_4Mg$ et leurs hydrures :

composées	B_R	B_V	G_R	G_V	B	G	E	ν	B/G
YNi ₄ Mg	-	-	97.092	97.119	118.657	97.103	228.875	0.178	1.221
YNi ₄ MgH	-	-	87.403	88.261	123.559	87.832	213.020	0.212	1.406
YNi ₄ MgH ₄	44.995	95.88	69.927	48.451	70.437	59.189	138.713	0.171	1.19
YNi ₄ MgH ₇	-	-	67.069	67.660	140.397	67.365	174.228	0.293	2.084
LaNi ₄ Mg	-	-	35.125	35.136	108.565	35.131	95.132	0.354	3.090
	-	-	-	-	110.3 ^b	38.9 ^b	104.4 ^b	0.34 ^b	2.83 ^b
LaNi ₄ MgH	-	-	33.704	34.025	112.549	33.864	92.331	0.363	3.323
LaNi ₄ MgH ₄	70.194	147.231	59.012	35.810	108.711	44.406	117.252	0.320	2.448
	-	-	-	-	109.2 ^a	43.8 ^a	115.9 ^a	0.32 ^a	2.49 ^a
LaNi ₄ MgH ₇	-	-	33.331	33.436	114.578	33.384	91.286	0.367	3.432
GdNi ₄ Mg	-	-	54.284	55.770	120.595	55.027	143.287	0.301	2.191
GdNi ₄ MgH	-	-	66.513	66.802	138.711	66.657	172.361	0.292	2.080
GdNi ₄ MgH ₄	-	-	75.881	76.110	166.273	75.996	197.845	0.301	2.187
GdNi ₄ Mg ₇	-	-	79.592	80.081	185.481	79.836	209.456	0.311	2.323

^a.ref [128]

^b.ref [129]

Tableau III-11 : propriétés mécaniques des composés ternaires purs et leurs Hydrures.

D'après le tableau au-dessus on remarque que le coefficient de Poisson pour les composés étudiés et leurs hydrures est compris entre -1 et +0.5, alors que les matériaux sont dites covalents à caractère ionique [130].

La substitution de quelques atomes de Nickel par des atomes de magnésium induit un changement remarquable sur le comportement mécanique des composées, ce changement traduit par le rapport B/G qui est vraiment inférieur de celui obtenu dans la première partie, donc les composés perdent une grande partie de leurs rigidité. A partir du tableau III-11, il est clair que les composés riches en hydrogène possèdent une bonne ductilité avec un B/G le plus supérieur. Un module de Young élevé avec un coefficient de Poisson compris entre -1 et 0.5 indique que les composés présentent une bonne rigidité.

Le composé GdNi_4Mg garde son structure pendant l'hydrogénation et même reste proche de ses propriétés mécaniques de l'état pure avant la substitution. La transition de phase qui est produite au cours de l'hydrogénation présente des propriétés mécaniques limitées à cause de leur forte rigidité qui revient au module de Young E élevé et une ductilité réduite. Tous les composés cristallisant dans la structure C15b présentent des bonnes propriétés mécaniques pour des éventuelles applications dans le stockage d'hydrogène.

III.7 Conclusion :

Grâce à cette étude de premier principe et l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons pu évaluer et apprécier les différentes propriétés physiques des composés étudiés d'une part.

D'autre part, et afin de répondre à notre problématique qui concernait la possibilité de cristallisation des composés RENi_5 (Y, La et Gd) dans la phase cubique de type phases de Laves, idéal pour une éventuelle application dans le stockage de l'hydrogène solide, en premier abord, et éviter d'éventuelles transitions de phases au cours de l'opération de stockage et de déstockage d'hydrogène qui se fait sous des contraintes mécaniques et thermiques. Nous avons entamé notre travail par vérifier les critères de stabilité énergétique de ces composés et par la suite mettre la lumière sur le second volet à savoir le stockage d'hydrogène et ce qui peut engendrer comme déformation structurale.

Les résultats obtenus ont montré qu'une éventuelle transition de phase vers la phase orthorhombique est principalement due à la quantité d'atome d'hydrogène stockée. Aussi, on a constaté que le GdNi_5 ne présentait aucune transition de phase en présence du Mg et de l'hydrogène, ce qui le rend technologiquement très intéressant, principalement due à la présence massive de plusieurs sites interstitiels.

Conclusion Générale

En résumé, dans ce travail de recherche on a effectué une étude complète des propriétés des composés $RENi_5$ et $RENi_4Mg$ et leurs hydrures ($RE = Y, La$ et Gd) dans la structure de phase $AuBe_5$ Laves à l'aide de calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité de premier principe et qui nous a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants qui ont fait objet de plusieurs communications nationales et internationales ainsi qu'une publication internationale de renom WOS.

Dans la première partie, les résultats ont montré sans équivoque, la stabilité thermodynamique et mécanique des trois composés $RENi_5$ dans la structure de phase susmentionnée. Le caractère métallique de ces matériaux est souligné par les contributions des états 3d-Ni, 4f-La et 4f-Gd à la liaison métallique, tandis que l'analyse de la densité de charge met en évidence une forte liaison covalente entre les atomes Ni-Ni et un caractère ionique entre les états RE et 3d-Ni, en accord avec les différences d'électronégativité.

En outre, nous avons discerné des variations marquées dans les propriétés mécaniques de ces composés, $LaNi_5$ présentant une superélasticité idéale pour les alliages à mémoire de forme, tandis qu' YNi_5 et $GdNi_5$ présentent une ductilité avec des liaisons métalliques. Ces distinctions sont étayées par des paramètres tels que le rapport B / G , le coefficient de Poisson et les valeurs de plasticité. Notamment, YNi_5 a la température de Debye la plus élevée, ce qui indique des liaisons covalentes Y-Ni plus fortes et une dureté accrue, en accord avec nos mesures de dureté Vickers et l'analyse de la distribution de la densité de charge. En conséquence, YNi_5 est apparu comme un candidat prometteur pour les applications nécessitant une intégrité structurelle à haute température, en raison de sa température de fusion élevée et de sa résistance louable à haute température.

Pour la deuxième partie du travail qui s'est basée sur l'évaluation des propriétés mécanique des composés $RENi_4Mg$ et leurs hydrures. On a constaté que la substitution par des atomes du magnésium subi une réduction remarquable sur la ductilité des composés en particulier $LaNi_5$ qui est présente un caractère de

superélastique. Pour YNi_4Mg et LaNi_4Mg , l'insertion des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels de ces composés conduit à une transition de phase, de la phase cubique $C15b$ vers une phase orthorhombique, cette transition affecte sur les propriétés structurales et mécaniques du matériau. Le GdNi_4Mg garde sa structure durant l'hydrogénation. On a remarqué aussi que l'insertion d'atomes d'hydrogène dans la matrice du composé pure se fait par 4 atomes à la fois, permettant ainsi de conserver leur stabilité énergétique. L'impact de la transition de phase sur la stabilité et l'outil des composés dans l'industrie est indésirable qui est causé par le caractère ionique du matériau et position des atomes d'hydrogène dans le solution métallique.

Un autre volet a été entamé qu'est l'évaluation de la stabilité structurale et la transition de phases par le biais de l'algorithme génétique qui donne avec précision les positions exactes des atomes d'hydrogène H pour éviter de manière définitive le changement structurale et assurer une bonne cinétique réversible de l'hydrogène.

Notre analyse complète a indiqué que les composés RENi_5 et RENi_4Mg sont des très bonnes prometteurs pour une large gamme d'applications dans divers domaines, en particulier le stockage de l'hydrogène, en raison de leurs propriétés distinctes. Néanmoins, d'autres recherches approfondies sont nécessaires pour explorer et exploiter plus en détail les applications potentielles de ces composés.

Bibliographie

Bibliographie :

- [1] Mousa AA, Al-Qaisi S, Abu-Jafar M, Al Azar S, Jaradat R, Khalifeh JM, et al. Ab initio studies of the structural, elastic, electronic and optical properties of the Ni₃In intermetallic compound. *Materials Chemistry and Physics* 2020;249:123104. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123104>.
- [2] Hsu L-S, Wang Y-K, Tai Y-L, Lee J-F. Photoabsorption study of the electronic structures of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃In, and Ni₁₃In₉. *Journal of Alloys and Compounds* 2006;413:11–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.06.065>.
- [3] Jia J-F, Ji S-J, Suen N-T. Boundary in electrocatalytic hydrogen evolution reaction: From single metal to binary intermetallic compounds. *Catalysis Communications* 2022;162:106378. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106378>.
- [4] Tang X, Sepehri-Amin H, Terada N, Martin-Cid A, Kurniawan I, Kobayashi S, et al. Magnetic refrigeration material operating at a full temperature range required for hydrogen liquefaction. *Nat Commun* 2022;13:1817. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29340-2>.
- [5] Lopatina A, Watanabe S, Futatsuka K, Kumazawa N, Hirano Y, Matsunaga K, et al. Thermal and electrical conductivity of magnetic refrigerant RT₂ Laves compounds (R: Rare earth; T: Al, Ni) for magnetic refrigerator application. *Cryogenics* 2022;126:103519. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2022.103519>.
- [6] Tuo J, Zhang R, Cai Z, Du P, Yu Y. Effect of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of laves phase reinforced FeCrAl alloy thin-walled tubes. *Journal of Nuclear Materials* 2022;561:153561. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153561>.
- [7] Deng L, Lu S, Xiao X, JiangFeng J. High temperature flow behavior and deformation mechanism of Nb-22.5Cr-2.5Mo alloy. *Journal of Materials Research and Technology* 2022;21:2653–62. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.078>.
- [8] Sekkal A, Benzair A, Ouahrani T, Faraoun HI, Merad G, Aourag H, et al. Mechanical properties and bonding feature of the YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, and LaMg rare-earth intermetallic compounds: An ab initio study. *Intermetallics* 2014;45:65–70. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.007>.
- [9] Benaissa M, Khebichat G, Sekkal A. Site-dependent mechanical properties of 3d transition metal-doped MnV intrinsic ductile intermetallic: First-principles and data mining study. *Computational Materials Science* 2022;215:111801. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111801>.
- [10] Ponsoni JB, Aranda V, Nascimento TDS, Strozi RB, Botta WJ, Zepón G. Design of multicomponent alloys with C14 laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic. *Acta Materialia* 2022;240:118317. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118317>.
- [11] Ouadah O, Saidi F, Miloudi MEA, Ziani O, Mahmoudi A, Nasr S. DFT investigation analyzed with data mining technique of rare-earth dihydrides REH₂ for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021;46:32962–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.137>.
- [12] Yartys VA, Lototsky MV. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 2022;916:165219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165219>.
- [13] Stein F, Leineweber A. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *J Mater Sci* 2021;56:5321–427. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>.
- [14] Yartys VA, Lototsky MV. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 2022;916:165219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165219>.
- [15] Cuevas F, Joubert J-M, Latroche M, Percheron-Guégan A. Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries: *Appl Phys A* 2001;72:225–38. <https://doi.org/10.1007/s003390100775>.
- [16] Cuevas F, Joubert J-M, Latroche M, Percheron-Guégan A. Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries: *Appl Phys A* 2001;72:225–38. <https://doi.org/10.1007/s003390100775>.

- [17] Si Abdelkader H. Effects of oxygen migration on Al/La_{0.33}Sr_{0.67}FeO₃ interface for resistance random access memory applications: a theoretical study. *Bull Mater Sci* 2023;46:172. <https://doi.org/10.1007/s12034-023-03015-0>.
- [18] Benaissa M. Theoretical investigation of structural, energetic and magnetic properties of B2 type MnM alloys, DFT and data mining approach. *Computational Condensed Matter* 2022;31:e00656. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00656>.
- [19] Abdelkader HS, Berrahil B, Merad G. Effect of Ca doping on structural, magnetic and electronic properties of TbMnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2019;477:77–82. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.022>.
- [20] Abdelkader HS, Azzouz A, Benaissa M. Insight into the electronic, magnetic and optical properties of orthorhombic perovskite PrMn_{1-x}FexO₃ from first-principles calculations. *Eur Phys J B* 2023;96:69. <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-023-00531-0>.
- [21] Azmat Ali M, Khan A, Haider Khan S, Ouahrani T, Murtaza G, Khenata R, et al. First principles study of Cu based Delafossite Transparent Conducting Oxides CuXO₂ (X=Al, Ga, In, B, La, Sc, Y). *Materials Science in Semiconductor Processing* 2015;38:57–66. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.038>.
- [22] Ouadah O, Benaissa M, El Amine Miloudi M, Hidouri T, Yahia IS, Zahran HY. Tailoring the electronic, optical and mechanical properties of KMgH₃ and RbCaH₃ perovskite hydrides without and with Samarium. *Journal of Solid State Chemistry* 2022;309:122952. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122952>.
- [23] Sekkal A, Benzair A, Ouahrani T, Faraoun HI, Merad G, Aourag H, et al. Mechanical properties and bonding feature of the YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, and LaMg rare-earth intermetallic compounds: An ab initio study. *Intermetallics* 2014;45:65–70. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.007>.
- [24] Saidi F, Benabadji MK, Faraoun HI, Aourag H. Structural and mechanical properties of Laves phases YCu₂ and YZn₂: First principles calculation analyzed with data mining approach. *Computational Materials Science* 2014;89:176–81. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.03.053>.
- [25] Sekkal A, Saidi F, Benzair A, Sahlaoui M, Esling C, Raulot JM. Structural and Physical Properties of DyCu, NdAg, LaCd, YIn, ErCu, ErAg, and ErAu Rare-Earth Intermetallic Compounds: Ab initio Investigations Analyzed by Data Mining Technique. *Phys Solid State* 2020;62:2305–17. <https://doi.org/10.1134/S1063783420120240>.
- [26] Benabadji MK, Faraoun HI, Si Abdelkader H, Dergal M, Hlil EK, Merad G. Structural stability and electronic structure study of YCu₂–YZn₂ Laves phases by first-principles calculations. *Computational Materials Science* 2013;77:366–71. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.04.067>.
- [27] Sakai T, Matsuoka M, Iwakura C. Chapter 142 Rare earth intermetallics for metal-hydrogen batteries. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 21, Elsevier; 1995, p. 133–78. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80111-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80111-4).
- [28] Williams M, Lototsky MV, Linkov VM, Nechaev AN, Solberg JK, Yartys VA. Nanostructured surface coatings for the improvement of AB₅-type hydrogen storage intermetallics. *Int J Energy Res* 2009;33:1171–9. <https://doi.org/10.1002/er.1609>.
- [29] Brooks MSS, Nordström L, Johansson B. Rare-earth transition-metal intermetallics. *Physica B: Condensed Matter* 1991;172:95–100. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90421-A](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90421-A).
- [30] Joubert J-M, Černý R, Latroche M, Percheron-Guégan A, Yvon K. Compressibility and thermal expansion of LaNi₅ and its substitutional derivatives (LaNi_{5-x}M_x; M=Mn, Al, Co). *Intermetallics* 2005;13:227–31. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.08.004>.
- [31] Sari A, Merad G, Si Abdelkader H. Ab initio calculations of structural, elastic and thermal properties of TiCr₂ and (Ti,Mg)(Mg,Cr)₂ Laves phases. *Computational Materials Science* 2015;96:348–53. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.09.040>.
- [32] Joubert J-M, Paul-Boncour V, Cuevas F, Zhang J, Latroche M. LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds* 2021;862:158163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163>.
- [33] Schreiber E, Anderson OL, Soga N, Bell JF. Elastic Constants and Their Measurement. *Journal of Applied Mechanics* 1975;42:747–8. <https://doi.org/10.1115/1.3423687>.
- [34] Jia G, Yang L. Ab initio calculations for properties of Ti₂AlN and Cr₂AlC. *Physica B: Condensed Matter* 2010;405:4561–4. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.08.038>.

- [35] Tang B-Y, Xiao X-B, Zeng X-Q, Ding W-J, Li W. Ab initio study of electronic and thermodynamic properties of NdNi₄Mg and NdNi₄MgH₄. *Scripta Materialia* 2008;59:147–50. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.02.051>.
- [36] Libowitz GG. Nonstoichiometry in chemical compounds. *Progress in Solid State Chemistry* 1965;2:216–64. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(65\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0079-6786(65)90008-7).
- [37] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* 1996;6:15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [38] Laves F. Zweidimensionale Überstrukturen. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* 1935;90:279–82. <https://doi.org/10.1524/zkri.1935.90.1.279>.
- [39] Yu W-Y, Wang N, Xiao X-B, Tang B-Y, Peng L-M, Ding W-J. First-principles investigation of the binary AB₂ type Laves phase in Mg–Al–Ca alloy: Electronic structure and elastic properties. *Solid State Sciences* 2009;11:1400–7. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.017>.
- [40] Kitano Y, Takata M, Komura Y. High resolution electron microscopy of partial dislocations in the Laves phase structure. *Journal of Microscopy* 1986;142:181–90. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1986.tb02755.x>.
- [41] Stein F, Palm M, Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics* 2004;12:713–20. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.010>.
- [42] Friauf JB. THE APPLICATION OF X-RAYS TO THE STUDY OF METALS. *Review of Scientific Instruments* 1930;1:361–96. <https://doi.org/10.1063/1.1748707>.
- [43] Si Abdelkader H. Effects of oxygen migration on Al/La_{0.33}Sr_{0.67}FeO₃ interface for resistance random access memory applications: a theoretical study. *Bull Mater Sci* 2023;46:172. <https://doi.org/10.1007/s12034-023-03015-0>.
- [44] Milenkovic S, Palm M. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Fe–Al–Nb eutectic. *Intermetallics* 2008;16:1212–8. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.07.007>.
- [45] Akrami E, Nemati A, Nami H, Ranjbar F. Exergy and exergoeconomic assessment of hydrogen and cooling production from concentrated PVT equipped with PEM electrolyzer and LiBr-H₂O absorption chiller. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43:622–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.007>.
- [46] Oesterreicher H. Hydrides of intermetallic compounds. *Appl Phys* 1981;24:169–86. <https://doi.org/10.1007/BF00899753>.
- [47] Akamatsu N, Nakajima H, Ono M, Miura Y. Increase in acetyl CoA synthetase activity after phenobarbital treatment. *Biochem Pharmacol* 1975;24:1725–7. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(75\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0006-2952(75)90013-1).
- [48] Rose IA, Warms JV. PH dependence of the alpha-glucose 1,6-diphosphate inhibition of hexokinase II. *Arch Biochem Biophys* 1975;171:678–81. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(75\)90080-6](https://doi.org/10.1016/0003-9861(75)90080-6).
- [49] Li H-W, Ishikawa K, Aoki K. Pressure dependence of hydrogen-induced transformations in C15 Laves phase DyFe₂ studied by pressure differential scanning calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds* 2005;388:49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.072>.
- [50] Thoma DJ, Perepezko JH. A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases. *Journal of Alloys and Compounds* 1995;224:330–41. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01557-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01557-4).
- [51] Hasegawa M, Atou T, Badding JV. High-Pressure Synthesis of an Alkali Metal–Transition Metal Laves Phase: KAg₂. *Journal of Solid State Chemistry* 1997;130:311–5. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7391>.
- [52] Zhu JH, Pike LM, Liu CT, Liaw PK. Point defects in binary Laves phase alloys. *Acta Materialia* 1999;47:2003–18. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00090-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00090-7).
- [53] Stein F, Palm M, Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics* 2004;12:713–20. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.010>.
- [54] Zhu JH, Pike LM, Liu CT, Liaw PK. Point defects in binary Laves phase alloys. *Acta Materialia* 1999;47:2003–18. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00090-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00090-7).

- [55] Steiner W. Magnetization processes caused by iron substitution in cubic laves phases. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1979;14:47–79. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(79\)90202-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(79)90202-6).
- [56] Kohn W, Sham LJ. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1965;137:A1697–705. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1697>.
- [57] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1964;136:B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [58] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996;54:11169–86. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [59] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* 1996;6:15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [60] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [61] Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 1994;50:17953–79. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [62] Pack JD, Monkhorst HJ. “Special points for Brillouin-zone integrations”—a reply. *Phys Rev B* 1977;16:1748–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>.
- [63] Schrödinger E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen Der Physik* 1926;384:361–76. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>.
- [64] Hartree DR. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math Proc Camb Phil Soc* 1928;24:89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [65] Fock V. Nherungsmethode zur Lsung des quantenmechanischen Mehrkrperproblems. *Z Physik* 1930;61:126–48. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [66] Thomas LH. The calculation of atomic fields. *Math Proc Camb Phil Soc* 1927;23:542–8. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.
- [67] Fermi E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z Physik* 1928;48:73–9. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>.
- [68] Dirac PAM. A new notation for quantum mechanics. *Math Proc Camb Phil Soc* 1939;35:416–8. <https://doi.org/10.1017/S0305004100021162>.
- [69] Slater JC. Magnetic Effects and the Hartree-Fock Equation. *Phys Rev* 1951;82:538–41. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.538>.
- [70] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1964;136:B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [71] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* 1965;140:A1133–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [72] Vosko SH, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys* 1980;58:1200–11. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [73] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* 1981;23:5048–79. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [74] Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 1992;45:13244–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [75] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B* 1992;46:6671–87. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [76] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 1988;38:3098–100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [77] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [78] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

- [79] Anisimov VI, Zaanen J, Andersen OK. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys Rev B* 1991;44:943–54. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>.
- [80] Liechtenstein AI, Anisimov VI, Zaanen J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys Rev B* 1995;52:R5467–70. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>.
- [81] Dudarev SL, Liechtenstein AI, Castell MR, Briggs GAD, Sutton AP. Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images. *Phys Rev B* 1997;56:4900–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.4900>.
- [82] Dudarev SL, Botton GA, Savrasov SY, Humphreys CJ, Sutton AP. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Phys Rev B* 1998;57:1505–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [83] Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B* 1993;47:558–61. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [84] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* 1996;6:15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [85] Hiemstra T, Venema P, Riemsdijk WHV. Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle. *Journal of Colloid and Interface Science* 1996;184:680–92. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0666>.
- [86] Hafner J. *Ab-initio* simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J Comput Chem* 2008;29:2044–78. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>.
- [87] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 1990;41:7892–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [88] Feynman RP. Forces in Molecules. *Phys Rev* 1939;56:340–3. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>.
- [89] Dudarev SL, Peng L-M, Savrasov SY, Zuo J-M. Correlation effects in the ground-state charge density of Mott insulating NiO: A comparison of *ab initio* calculations and high-energy electron diffraction measurements. *Phys Rev B* 2000;61:2506–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2506>.
- [90] Morgan BJ, Watson GW. A DFT+ U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface. *Surface Science* 2007;601:5034–41. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.08.025>.
- [91] Lutfalla S, Shapovalov V, Bell AT. Calibration of the DFT/GGA+ U Method for Determination of Reduction Energies for Transition and Rare Earth Metal Oxides of Ti, V, Mo, and Ce. *J Chem Theory Comput* 2011;7:2218–23. <https://doi.org/10.1021/ct200202g>.
- [92] Wang L, Maxisch T, Ceder G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework. *Phys Rev B* 2006;73:195107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>.
- [93] Laubach S, Schmidt PC, Thißen A, Fernandez-Madrigal FJ, Wu Q-H, Jaegermann W, et al. Theoretical and experimental determination of the electronic structure of V₂O₅, reduced V₂O_{5-x} and sodium intercalated NaV₂O₅. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9:2564–76. <https://doi.org/10.1039/B612489E>.
- [94] Yu M, Yang S, Wu C, Marom N. Machine learning the Hubbard U parameter in DFT+ U using Bayesian optimization. *Npj Comput Mater* 2020;6:180. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00446-9>.
- [95] Tao J, Perdew JP, Staroverov VN, Scuseria GE. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys Rev Lett* 2003;91:146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.
- [96] Wu Z, Cohen RE. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys Rev B* 2006;73:235116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [97] Staroverov VN, Scuseria GE, Tao J, Perdew JP. Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. *Phys Rev B* 2004;69:075102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.075102>.
- [98] Lee Y-L, Gadre MJ, Shao-Horn Y, Morgan D. *Ab initio* GGA+ U study of oxygen evolution and oxygen reduction electrocatalysis on the (001) surfaces of lanthanum transition metal perovskites LaBO₃ (B = Cr, Mn, Fe, Co and Ni). *Phys Chem Chem Phys* 2015;17:21643–63. <https://doi.org/10.1039/C5CP02834E>.
- [99] Cai T, Han H, Yu Y, Gao T, Du J, Hao L. Study on the ground state of NiO: The LSDA (GGA)+ U method. *Physica B: Condensed Matter* 2009;404:89–94. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.10.009>.

- [100] Xu H, Cheng D, Cao D, Zeng XC. A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts. *Nat Catal* 2018;1:339–48. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0063-z>.
- [101] Momma K, Izumi F. *VESTA*: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J Appl Crystallogr* 2008;41:653–8. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [102] Yartys VA, Lototsky MV. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 2022;916:165219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165219>.
- [103] Matsunaga K, Tanaka T, Yamamoto T, Ikuhara Y. First-principles calculations of intrinsic defects in Al₂O₃. *Phys Rev B* 2003;68:085110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085110>.
- [104] Fang CM, Van Huis MA, Zandbergen HW. Stability and structures of the CFCC-TmC phases: A first-principles study. *Computational Materials Science* 2012;51:146–50. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.017>.
- [105] Malyi OI, Dalpian GM, Zhao X-G, Wang Z, Zunger A. Realization of predicted exotic materials: The burden of proof. *Materials Today* 2020;32:35–45. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.08.003>.
- [106] Malyi OI, Dalpian GM, Zhao X-G, Wang Z, Zunger A. Realization of predicted exotic materials: The burden of proof. *Materials Today* 2020;32:35–45. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.08.003>.
- [107] Shin H, Kang S, Koo J, Lee H, Kim J, Kwon Y. Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics* 2014;140:114702. <https://doi.org/10.1063/1.4867544>.
- [108] Murnaghan FD. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc Natl Acad Sci USA* 1944;30:244–7. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [109] Benaissa M, Abdelkader HS, Madouri A, Benabadji MK. Ab initio comparative study of B2–MnX intermetallics with X = V, Nb, Ta. *Eur Phys J B* 2022;95:23. <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-021-00268-8>.
- [110] Born M. On the stability of crystal lattices. I. *Math Proc Camb Phil Soc* 1940;36:160–72. <https://doi.org/10.1017/S0305004100017138>.
- [111] Boucetta S. Structural and elastic properties of Mg₃CuH_{0.6} ternary hydride by ab initio study. *Journal of Magnesium and Alloys* 2018;6:90–4. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.02.002>.
- [112] Fang CM, Van Huis MA, Zandbergen HW. Stability and structures of the CFCC-TmC phases: A first-principles study. *Computational Materials Science* 2012;51:146–50. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.017>.
- [113] Shin H, Kang S, Koo J, Lee H, Kim J, Kwon Y. Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics* 2014;140:114702. <https://doi.org/10.1063/1.4867544>.
- [114] Malyi OI, Dalpian GM, Zhao X-G, Wang Z, Zunger A. Realization of predicted exotic materials: The burden of proof. *Materials Today* 2020;32:35–45. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.08.003>.
- [115] Murnaghan FD. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc Natl Acad Sci USA* 1944;30:244–7. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [116] Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc Phys Soc A* 1952;65:349–54. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>.
- [117] Reuss A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Z Angew Math Mech* 1929;9:49–58. <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>.
- [118] Bao W, Liu D, Duan Y. A first-principles prediction of anisotropic elasticity and thermal properties of potential superhard WB₃. *Ceramics International* 2018;44:14053–62. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.002>.
- [119] Debbarma M, Das S, Debnath B, Ghosh D, Chanda S, Bhattacharjee R, et al. Density functional calculations of elastic and thermal properties of zinc-blende Hg_{Sx}Se_{1-x}, Hg_{Sx}Te_{1-x} and Hg_{Sx}Te_{1-x} ternary alloys. *Computational Condensed Matter* 2020;24:e00482. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00482>.
- [120] Pugh SF. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1954;45:823–43. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.

- [121] Nguyenmanh D, Vitek V, Horsfield A. Environmental dependence of bonding: A challenge for modelling of intermetallics and fusion materials. *Progress in Materials Science* 2007;52:255–98. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.010>.
- [122] Pettifor DG. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials Science and Technology* 1992;8:345–9. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>.
- [123] Zener CM, Siegel S. Elasticity and Anelasticity of Metals. *J Phys Chem* 1949;53:1468–1468. <https://doi.org/10.1021/j150474a017>.
- [124] Schreiber E, Anderson OL, Soga N, Bell JF. Elastic Constants and Their Measurement. *Journal of Applied Mechanics* 1975;42:747–8. <https://doi.org/10.1115/1.3423687>.
- [125] Wachter P, Filzmoser M, Rebizant J. Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides. *Physica B: Condensed Matter* 2001;293:199–223. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00575-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00575-5).
- [126] Yvon K, Bertheville B. Magnesium based ternary metal hydrides containing alkali and alkaline-earth elements. *Journal of Alloys and Compounds* 2006;425:101–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.049>.
- [127] Roquefere J-G, Matar SF, Huot J, Bobet J-L. X-ray/neutron diffraction studies and ab initio electronic structure of CeMgNi₄ and its hydride. *Solid State Sciences* 2009;11:1971–8. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.07.003>.
- [128] Baysal MB, Surucu G, Deligoz E, Ozisik H. The effect of hydrogen on the electronic, mechanical and phonon properties of LaMgNi₄ and its hydrides for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43:23397–408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.183>.
- [129] Jain IP, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:5133–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>.
- [130] Wu S, Naghavi SS, Fecher GH, Felser C. A Critical Study of the Elastic Properties and Stability of Heusler Compounds: Phase Change and Tetragonal $X_{2}YZ$ Compounds. *JMP* 2018;09:775–805. <https://doi.org/10.4236/jmp.2018.94050>.

الملخص:

في هذا العمل البحثي أجرينا دراسة معمقة لتحليل الخواص الهيكلية والإلكترونية والميكانيكية للمركبات من نوع سبائك لافز $RENi_4Mg$ و $RENi_5$ (RE : Y, La et Gd) وهيدريداتها، والتي احتلت مكانة مهمة في علم المعادن لعقود من الزمن وكانت موضوع العديد من الأعمال نظرا لصلابتها العالية ومقاومتها الجيدة للتآكل. لهذه الأسباب و غيرها، يمكن العثور على هذه المركبات في العديد من التطبيقات مثل أبحاث الفضاء، السيارات، التوربينات وكمواد لتخزين الهيدروجين في درجة حرارة محيطية. وقد أجرينا حسابات أولية مبنية على نظرية DFT، حيث إهتمنا بتقييم الخصائص السابقة الذكر وتقديم أبحاث مسبقه بالخصائص الإلكترونية والميكانيكية والحرارية لمركب $RENi_5$. كما تمت دراسة هيدريدات $RENi_4Mg$ من حيث خواصها الميكانيكية.

الكلمات المفتاحية: حسابات DFT، المعادن البينية، سبائك لافز، التركيب الإلكتروني، الخصائص الميكانيكية، الحرارية، تخزين الهيدروجين.

Abstract:

In this work we have carried out an in-depth study analyzing the structural, electronic and mechanical properties of the intermetallic compounds $RENi_5$ and $RENi_4Mg$ (RE: Y, La and Gd) of the Laves phase type and their hydrides, which have occupied an important place in metallurgy for decades, the subject of numerous works relating to their high hardness, good resistance to wear and corrosion. For this reason, these compounds can be found in a wide range of applications, including aerospace, automotive and turbines, and as hydrogen storage materials at room temperature. Ab initio calculations based on DFT theory have been carried out, and the focus will be on evaluating the previous properties and predicting the electronic, mechanical and thermal properties of $RENi_5$. $RENi_4Mg$ hydrides are also addressed by studying their mechanical properties.

Keywords: DFT calculations, intermetallics, Laves phases, electronic structure, mechanical and thermodynamic properties, hydrogen storage

Résumé:

Dans ce travail nous avons mené une étude approfondie en analysant les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés intermétalliques $RENi_5$ et $RENi_4Mg$ (RE : Y, La et Gd) type phase de Laves et leurs hydrures, qui occupent depuis des dizaines d'années une importance dans la métallurgie faisant l'objet de nombreux travaux relatifs à leurs haute dureté, la bonne résistance à l'usure et à la corrosion. Pour cette raison on trouve ces composés dans divers applications comme l'aérospatial, l'automobile, les turbines, et comme matériaux de stockage d'hydrogène à température ambiante. Des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la DFT ont été effectués, on s'intéressera à l'évaluation des propriétés précédentes et de prédire les propriétés électroniques, mécaniques et thermiques du $RENi_5$. Les hydrures du $RENi_4Mg$ sont aussi abordés par l'étude de leurs propriétés mécaniques.

Mots-clés : Calculs DFT, intermétalliques, phases de Laves, structure électronique, propriétés mécaniques et thermodynamiques, stockage de l'hydrogène



Mechanical and thermodynamic properties of rare-earth-based Ni intermetallic compounds crystallized in the C15b structure: an Ab-initio study

Amine Madouri¹, Mostafa Kerim Benabadji^{1,2}, Mohammed Benaissa^{1,3,a} , Benali Rerbal¹, and Hayet Si Abdelkader¹

¹ Division Etude et Prédiction des Matériaux, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (DEPM-URMER), Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algeria

² Laboratoire de Génie Electrique et Matériaux, Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique, d'Oran, Algeria

³ IPR (Institut de Physique de Rennes) - UMR 6251, Université de Rennes, CNRS, 35000 Rennes, France

Received 23 April 2023 / Accepted 13 March 2024

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

Abstract. This study investigates the mechanical properties and structural and thermodynamic stabilities of $RENi_5$ compounds (RE: rare earth metals, with RE = Y, La, and Gd) in the $AuBe_5$ (C15b) structure. Intermetallics of this type have potential applications in hydrogen battery technology, but their properties are not well understood. Using first-principles calculations, we calculated the mechanical properties, including the shear modulus, Young's modulus, bulk modulus, Poisson's ratio, Vickers hardness, and ductility of these compounds. Our calculations revealed that these compounds are both mechanically and thermodynamically stable. Additionally, our results suggest that all compounds are ductile. The YNi_5 compound has the highest Debye temperature, indicating greater covalent Y-Ni bonds and greater hardness. We analyzed these findings with respect to the electronic structure of the compounds by calculating the density of states (DOS) and charge density distribution. These insights into the mechanical, thermodynamic, and electronic properties of $RENi_5$ intermetallics can inform the design and development of novel materials with improved properties in hydrogen batteries, mechanical applications or other related fields.

1 Introduction

Intermetallic compounds are a class of materials with a wide range of technological applications, including hydrogen storage [1–3], corrosion resistance [4, 5], electrocatalysis [6], magnetic refrigeration [7, 8], and structural materials [9–12]. A subclass of these compounds called Laves phase intermetallics has gained enormous attention in the academic literature [1, 13]. This class can be divided into two groups based on their chemical formula, with one group consisting of compounds with the AB_2 formula and the other consisting of compounds with the AB_5 formula. The AB_2 compounds consist of three distinct phases, including two hexagonal C14 and C36 structures and a cubic type C15 structure. These compounds have been widely studied for energy storage applications, such as in the form of hydrogen batteries. However, recent research has

shown that AB_2 compounds have technological limitations regarding the quantity of hydrogen stored, particularly related to temperature. To address these limitations, the scientific community has turned to the second group of intermetallic compounds with the chemical formula AB_5 [3]. To date, among intermetallic compounds, only those based on AB_5 have undergone significant development and are currently widely available on the market [14]. These compounds have shown superior battery performance in comparison to environmentally hazardous Ni/Cd batteries [15]. The AB_5 compounds exhibit unique properties due to the presence of interstitial sites in their crystal structure; these sites can be utilized for the storage of hydrogen and other gases. Therefore, understanding the crystal structure of AB_5 compounds is essential for predicting their properties and potential applications.

Rare-earth metals are utilized across diverse technological domains [16, 17], encompassing optical [18–20], magnetic [16, 19, 21], and mechanical applications [12, 22–24]. The family of $RE-M_5$ intermetallic compounds, where RE represents rare-earth elements and M represents transition metals, has been found to possess the unique property of absorbing and desorbing hydrogen

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-024-00673-9>.

^ae-mail: mohammed.benaissa@univ-tlemcen.dz (corresponding author)

at ambient pressure and near-room temperature conditions [25–27]. This remarkable characteristic makes these compounds highly attractive for use as negative electrodes in rechargeable batteries, which are widely used in various applications due to their high-energy storage capacity and long battery life. In fact, the use of a hydride-forming electrode has been instrumental in the development of rechargeable batteries that exhibit superior performance in terms of energy storage capacity. Moreover, the incorporation of these compounds has been shown to significantly enhance electrochemical properties, such as improving cycle life, increasing discharge capacity, and increasing stability [28]. The LaNi_5 intermetallic compound, which has a CaCu_5 structure and $P6/mmm$ symmetry, is commonly employed for hydrogen gas storage and electrochemical storage, leading to its application in nickel-metal hydride batteries. These compounds are known for their exceptional ability to undergo reversible reactions with hydrogen. In LaNi_5 and its substituted derivatives, hydrogen absorption occurs through a distinct phase transition between a solid solution with a low hydrogen content (0.1 H per metal atom) and a hydride with a high hydrogen content (0.6–1 H per metal atom) [1].

First-principles density functional theory calculations have been widely used to determine the electronic structural and mechanical properties of $\text{RE}M_5$ intermetallic compounds. The linear muffin-tin orbital method and atomic-sphere approximation (LMTO-ASA) were used by three groups to study these compounds. Yu. Knyazev [29] studied the $\text{GdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ Intermetallic Compounds; Uebayashi [30] studied the YCo_5 and YNi_5 compounds; and Miletić [31] studied the YNi_5 , YNi_4Al and YNi_3Al_2 intermetallic compounds. Two other groups have used the Vanderbilt-type ultrasoft pseudo potential (USPP) incorporated in the Vienna ab initio simulation package (VASP). Zhou [32] studied the phase stability of a Cu-Zr system ($\text{Cu}_5\text{Zr-C15b}$), and Ohad Levy [33] studied Hafnium binary alloys ($\text{HfFe}_5\text{-C15b}$). Their results showed that density functional theory (DFT) calculations can yield satisfactory results that are often not easy to obtain directly from experiments [34].

In this manuscript, we present a comprehensive study on the mechanical and thermodynamic properties of rare-earth-based Ni intermetallic compounds crystallized in the C15b structure. Specifically, we focused on RENi_5 compounds, where RE represents rare earth metals (Y, La, and Gd). These compounds have potential applications in hydrogen battery technology, but their properties are not well understood. Therefore, it is crucial to investigate the structural stability, mechanical behavior, and thermodynamic properties of these materials to gain insights into their potential applications. The findings of this study contribute to the knowledge of the mechanical, thermodynamic, and electronic properties of RENi_5 intermetallics. The obtained insights can inform the design and development of novel materials with improved properties for applications in hydrogen batteries, mechanical systems, and other related fields. By elucidating the behavior of RENi_5

compounds, this research paves the way for further advancements in the utilization of intermetallic materials in various technological applications.

2 Computational details

First-principles simulations based on the Kohn–Sham formalism of density functional theory (DFT) [35, 36] as implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [37, 38] were performed here. The Perdew–Burke–Ernzerhof functional [39] of the generalized gradient approximation (GGA) [37] and the projector augmented wave method (PAW) [40] were adopted for the exchange–correlation functional and the electron–ion interactions, respectively. In which the orbitals of Y ($4d^15s^2$), La ($5d^16s^2$), Ni ($3d^84s^2$), and Gd ($4f^75d^16s^2$) are treated as valence electrons.

The structural, electronic, and mechanical properties were calculated by adopting the conventional structure of RENi_5 (RE = Y, La and Gd), which consists of 4-RE atoms and 20-Ni atoms (Fig. 1). The convergence of elastic constants was achieved with a cutoff energy for the plane wave basis of 460 eV and a $13 \times 13 \times 13$ Monkhorst–Pack [41] special k-point mesh for integrating the Brillouin zone. All the super cells were relaxed to zero external pressure using the conjugate gradient algorithm, with the convergence criteria for the electronic energy and the Hellman–Feynman forces fixed to 10^{-7} eV and 10^{-6} eV/(Å), respectively.

The electronic structure calculations encompassed both spin-polarized and non-magnetic cases for all the systems with the GGA functional. In addition, the non-magnetic simplified (spin-invariant) variant of the GGA + U approach, as introduced by Dudarev et al. [42], was applied. In this approach, the on-site Coulomb parameter (U) and the exchange parameter (J) are merged into a single spherically averaged effective interaction parameter, denoted U-J, referred to as U. The U parameters assigned for individual atoms are 8.3, 3.4, 6.5 and 6.0 for Gd, Ni, Y and La, respectively. Empirical tuning is frequently employed in literature to fit U values with experimental data, such as formation enthalpies, reduction and oxidation energies, band gaps and crystal lattice parameters [43–49], or other simulated results [50]. In our situation, the materials studied here are predicted and there is no experimental data on them for fitting. Therefore, the determination of the U parameters was conducted by adjusting the lattice parameter of the GGA + U method to the one calculated using the GGA functional. GGA-PBE functional have been shown to give accurate lattice parameters for solids compared to experiment [51–53]. Therefore, the lattice parameters were fitted with relative differences of 1.68%, 1.65% and -0.20% for YNi_5 and LaNi_5 of GdNi_5 , respectively. Some of our values agree well with other values present in the literature [54–56].

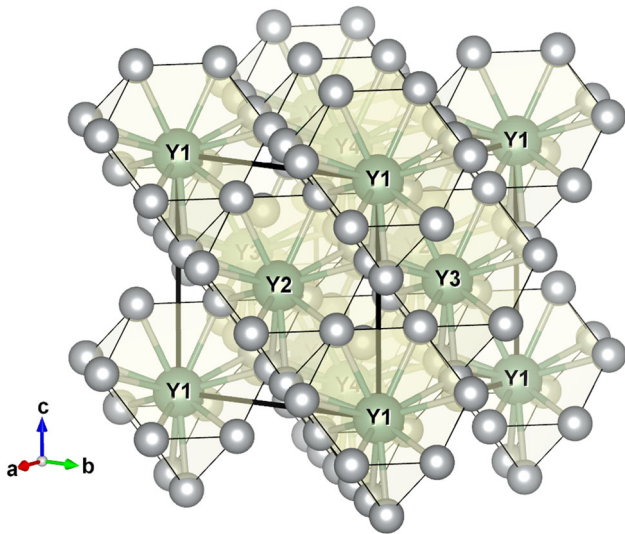


Fig. 1 Conventional cell of $RENi_5$ visualized by VESTA software. Violet and red spheres represent RE and Ni atoms [57]

3 Results and discussion

3.1 Structural properties and energetic stability

The $RENi_5$ crystal has a high-symmetry cubic structure, type $AuBe_5$ (C15b) ($F43m$ space group). The atomic positions in the conventional cell are RE: $4a$ ($0, 0, 0$), and Ni has two Wyckoff positions, $4c$ ($0.25, 0.25, 0.25$) and $16c$ ($0.6239, 0.6239, 0.6239$), as depicted in Fig. 1.

We minimized the total energy as a function of volume using the Birch–Murnaghan equation of state. The equilibrium lattice constants, bulk modulus B_0 , and derivative B'_0 for the systems studied are grouped in Table 1. None of the three compounds crystallizing in the cubic C15b structure have been treated either theoretically or experimentally; for this reason, we believe that these results are purely predictive. The properties computed employing both non-magnetic and spin-polarized GGA exhibit mean relative differences of 0.15%, 5.12%, and 1.30% for YNi_5 , $LaNi_5$ and $GdNi_5$, respectively. This analysis suggested that the magnetic configuration in each system has a moderate impact on the underlying structural properties. Moreover, the largest influence of the introduced U parameter for the non-magnetic GGA + U is in the bulk modulus B_0 , which results in decreases of 17.08%, 16.42%, and 10.07% for YNi_5 , $LaNi_5$ and $GdNi_5$, respectively. Notably, all the studied compounds presented a higher bulk modulus, which indicates good hardness.

The values of the lattice parameters presented in Table 1 were compared to those of experimental alloys ($YMgNi_4$ and $LaMgNi_4$), which are slightly greater than those of YNi_5 and $LaNi_5$, respectively. We attribute this to the fact that the metallic radius of

$Mg^{1.50}$ is greater than that of $Ni^{1.35}$. The $LaNi_5$ compound has the highest lattice parameter a , followed by $GdNi_5$ and YNi_5 . Notably, all the studied compounds presented a higher bulk modulus, which indicates good hardness. We also notice that our calculated B for $LaNi_5$ is similar to the experimental value [1], although they have dissimilar structures.

To verify the energy stability of $RENi_5$ (R: Y, La and Gd), the formation enthalpies ΔH_f of the three compounds were evaluated via the following equation [58]:

$$\Delta H_f(RENi_5) = E_{tot}^{RENi_5} - (E_{solid}^{RE} + 5E_{solid}^{Ni}), \quad (1)$$

where $E_{tot}^{RENi_5}$ represents the total energy of $RENi_5$ per formula unit and E_{solid}^{RE} and E_{solid}^{Ni} represent the energies per atom of RE and Ni in the solid state, respectively. At zero Kelvin and under pressure zero Pa, the enthalpy is equal to the energy, that is, $\Delta E_f(RENi_5) = \Delta H_f(RENi_5)$ [59].

The enthalpies of formation of the $RENi_5$ intermetallic compounds are presented in Table 1. All the calculated ΔE_f values are negative, indicating energetic stability. However, for stability, comparisons with respect to individual elements are not sufficient because one should compare known reservoirs and other crystal structures against the convex hull. To further confirm the stability of the material, one must compare it with the most stable hexagonal phase of $RENi_5$ intermetallic compounds. This phase, also known as the $CaCu_5$ family, is described in the $P6/mmm$ (191) space group [60]. The results for both the cubic and hexagonal phases of the compounds studied here are presented in Table 1.

The cubic structure is far less energetically favorable than the hexagonal counterpart. This doesn't mean that it cannot be fabricated [61]. Compounds with energies between 50 and 100 meV/atom above the convex hull can sometimes be synthesized in a metastable form [61]. This is similar to how diamond and graphite have different structures, but diamond is only 28 meV/atom more energetically unfavorable than graphite [62].

The values of the derivative of the compression modulus are obtained from fitting by the empirical equation of Murnaghan [63]. To ensure the quality of the convergence tests were carried out previously (optimization of the first Brillouin zone and the cutoff energy). The values of the derivative of the compression modulus should be between 4 and 5; thus, by decreasing and increasing the volume of the conventional cell on either side of the equilibrium volume, the energy increases significantly, giving rise to a bell-shaped appearance [64]. Table 1 shows that for the three compounds, the derivative of the bulk modulus B'_0 is between 4 and 5, indicating that the repulsive part (reduced volume) and the attractive part (expanded volume) have been successfully evaluated. After optimizing the structural parameters of the three compounds, V_{YNi_5} , V_{LaNi_5} and V_{GdNi_5} were found to be equal to 320.575 \AA^3 , 341.092 \AA^3 and

Table 1 Lattice parameters (a_0), bulk modulus (B_0) and its derivative (B'_0) and formation energy (ΔE_f) of RENi₅ systems

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0 (GPa)	ΔE_f (eV/atom) (cubic)	ΔE_f (eV/atom) (hexagonal)
YNi ₅ (non-magnetic)	6.844	143.680	4.570	− 0.169	− 0.312 [30]
YNi ₅ (spin-polarized)	6.854	137.280	4.540	− 0.172	
YNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	6.961	122.720	4.020	− 0.067	
YMgNi ₄ [29]	7.185				
LaNi ₅ (non-magnetic)	6.987	124.803	4.409	− 0.152	− 0.282 [29]
LaNi ₅ (spin-polarized)	6.998	117.920	4.550	− 0.155	
LaNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	7.104	81.254	3.460	− 0.203	
LaMgNi ₄ [31]	7.179				
LaNi ₅ (CaCu ₅) Exp. [1]		123.6	5.0		
GdNi ₅ (non-magnetic)	6.875	141.091	4.556	− 0.246	− 0.310 [29]
GdNi ₅ (spin-polarized)	6.886	134.560	4.550	− 0.251	
GdNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	6.861	126.880	4.430	− 0.273	

324.951 Å³, respectively. We see that the three compounds have approximately similar volumes, thus facilitating the study of super cells of intermetallic alloys with chemical formulas Y_{1-x}RE_xNi₅ (RE: La and Gd) without major lattice distortions.

3.2 Magnetic and electronic properties

The most stable magnetic order for each system along the total magnetic moment and the partial magnetic moment present on each atom as calculated by the GGA functional are indicated in Table 2.

Both the spin-polarized total and partial densities of states (DOS) of RENi₅ (RE = Y, La and Gd) are plotted in Fig. 2. In all these systems, Ni has a dominant and very important role in the total DOS of RENi₅. The bands forming the bond states are essentially delocalized Ni (d) and RE (d) states. The metallic behavior of RENi₅ systems can be confirmed by the finite value of the total DOS at the Fermi level [65] for both spin-up and spin-down states. The d states of the Ni atoms occupy the energy range from − 4 eV to 0.3, predominantly contributing to the metallic nature of the three compounds. In contrast, the d and f states of rare earth elements are situated in the energy interval between 1 and 5 eV.

To investigate the chemical bonding behavior in RENi₅ systems, we have illustrated the electronic charge density distribution along the (1 − 1 0) plane in the spin-polarized case, as shown in Fig. 3. We see that charge transfer occurs between the RE atom and Ni atom. This finding is in good agreement with the difference in electronegativity calculated according to the Pauling scale between the RE (Y^{1.22}, La^{1.10}, Gd^{1.20}) and Ni^{1.91} atoms, indicating high covalent bonding with ionic character.

Figure 3 shows that the shapes of the contours of the rare earth (RE: Y, La and Gd) atoms are spherical, while the contours of the Ni atoms are slightly distorted. The almost uniform electron distribution around the RE atoms points to metallic bonding between RE-REs. However, covalent bonding is concluded since overlap of electron densities between Ni–Ni is observed. According to the Pauling scale [66], the difference in electronegativity calculated between two different atoms ranges from 0.4 to 1.7 eV. The bond is said to be covalent and ionic in nature. By approaching the value of 0.4 eV, the bond is said to be covalent with low ionic character, and by going toward 1.7 eV, the ionic character increases to the disadvantage of the covalent one. However, for our study, the electronegativity difference between RE-Ni and the other materials is close to 0.7 eV and 0.8 eV, which means that the bond is covalent and has a low ionic character.

3.3 Mechanical properties

According to Hooke's law, the elastic behavior of a cubic structure can be described by three independent elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} . The mechanical stability of cubic lattices can be predicted in terms of the Bohr criteria [66]:

$$C_{11} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

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

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

Table 2 Magnetic order, total magnetic moment and the partial magnetic moment of each system

	Magnetic order	Total magnetic moment	RE	Ni
YNi ₅	Ferrimagnetic	1.697	− 0.053	0.350
LaNi ₅	Ferrimagnetic	1.127	− 0.028	0.231
GdNi ₅	Ferrimagnetic	1.884	− 0.061	0.389

Table 3 Calculated elastic constants C_{ij}

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
YNi ₅ (non-magnetic)	228.394	103.901	75.501
YNi ₅ (spin-polarized)	238.760	104.340	74.201
YNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	208.548	93.451	64.871
LaNi ₅ (non-magnetic)	163.625	107.324	16.331
LaNi ₅ (spin-polarized)	167.962	103.999	8.467
LaNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	99.565	79.290	27.039
GdNi ₅ (non-magnetic)	207.431	110.839	52.411
GdNi ₅ (spin-polarized)	202.471	108.874	49.724
GdNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	209.734	109.886	56.012

The calculated elastic constants (C_{ij}) of RENi₅ are listed in Table 3. Table 2 shows that all the elastic constants calculated using spin-polarized and nonmagnetic GGA and GGA + U fulfill the stability condition requirements in Eq. 2, indicating the mechanical stability of YNi₅, LaNi₅ and GdNi₅ in the AuBe₅ cubic structure. On the other hand, the mechanical stability of these intermetallics was also verified, as shown in Table 3, since all the elastic constants satisfy the following stability conditions: $C_{12} < B_0 < C_{11}$ [67]. Another limitation is that the influence of the magnetitic structure is relatively small for all the calculated elastic constants, with a mean difference of 2.71%. One exception is C_{44} of LaNi₅, where the difference is very pronounced. However, the influence of the shear modulus (G), Young’s modulus (E), bulk modulus (B), Vickers hardness (H_V), and Poisson’s ratio (ν) on the mechanical properties is very low. Moreover, the influence of the introduced U parameter is relatively moderate for YNi₅ and GdNi₅ for all the calculated elastic constants, with a mean difference of 10.16%. Moreover, the results for LaNi₅ exhibit considerable deviation from those of the GGA method. However, as we will see in the section below, its mechanical properties are still interesting.

The elastic constants represent the response of a material to external mechanical forces and provide important information about its mechanical properties and stability [59, 66]. The cubic structure is characterized by three elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}). C_{11} indicates the linear compressive strength under uniaxial stress, while C_{44} expresses the directional strength under shear stress. High values of these constants indicate a high resistance to stress. Table 3 shows that the values of C_{11} and C_{44} for the YNi₅ system are much greater than those for the GdNi₅ and LaNi₅ systems,

which means that the Y-Ni bond has higher axial compressive and shear strengths than the Gd-Ni and La-Ni bonds, emphasizing the high covalency of the Y-Ni bond.

According to the calculation of the elastic constants, the shear modulus (G), Young’s modulus (E), bulk modulus (B), Vickers hardness (H_V), and Poisson’s ratio (ν) can be obtained using the Voigt–Reuss–Hill (VRH) model [68–70]. This VRH approximation is the average value of the two Voigt and Reuss approximations. The average VRH values of the apparent modulus and the shear modulus are calculated as follows:

$$B = B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \tag{3}$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \tag{4}$$

With:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{5}$$

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

The Young’s modulus E and the Poisson’s ratio ν are determined using the following formulas:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{7}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \tag{8}$$

In addition, an empirical model correlating the elastic moduli and Vickers hardness was used to calculate the

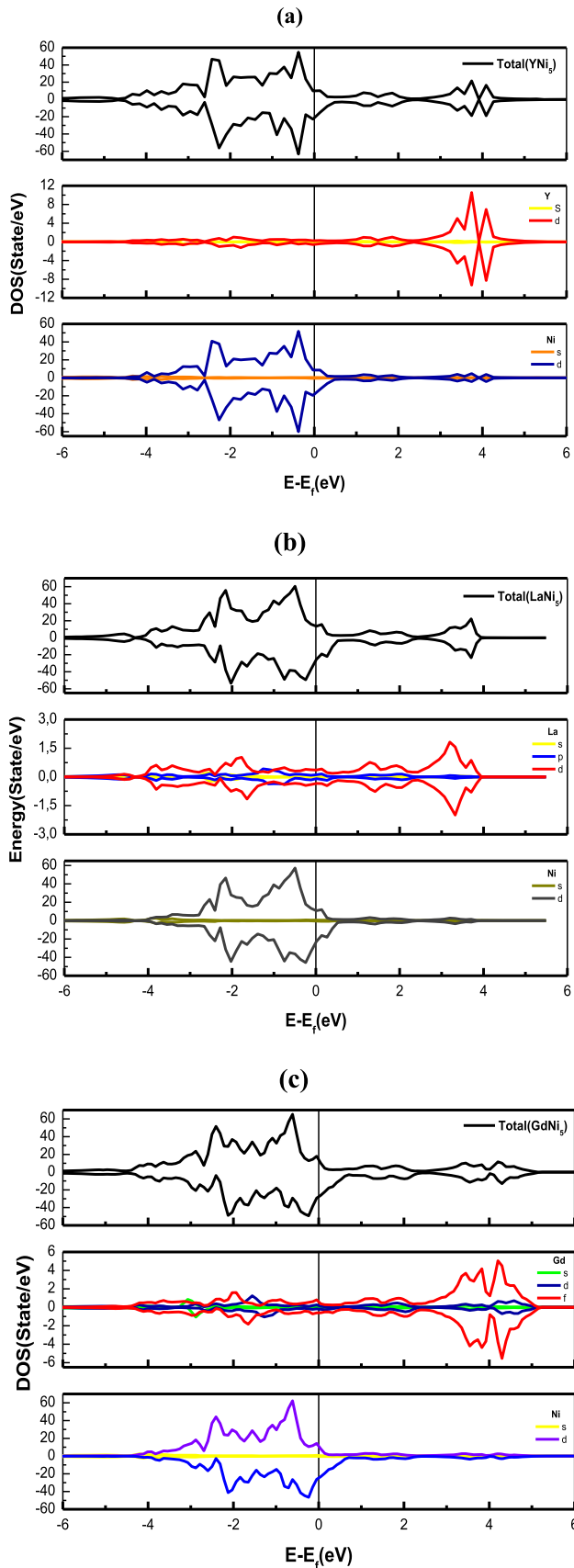


Fig. 2 Total and partial density of states (DOS) for: **a** YNi₅, **b** LaNi₅, **c** GdNi₅

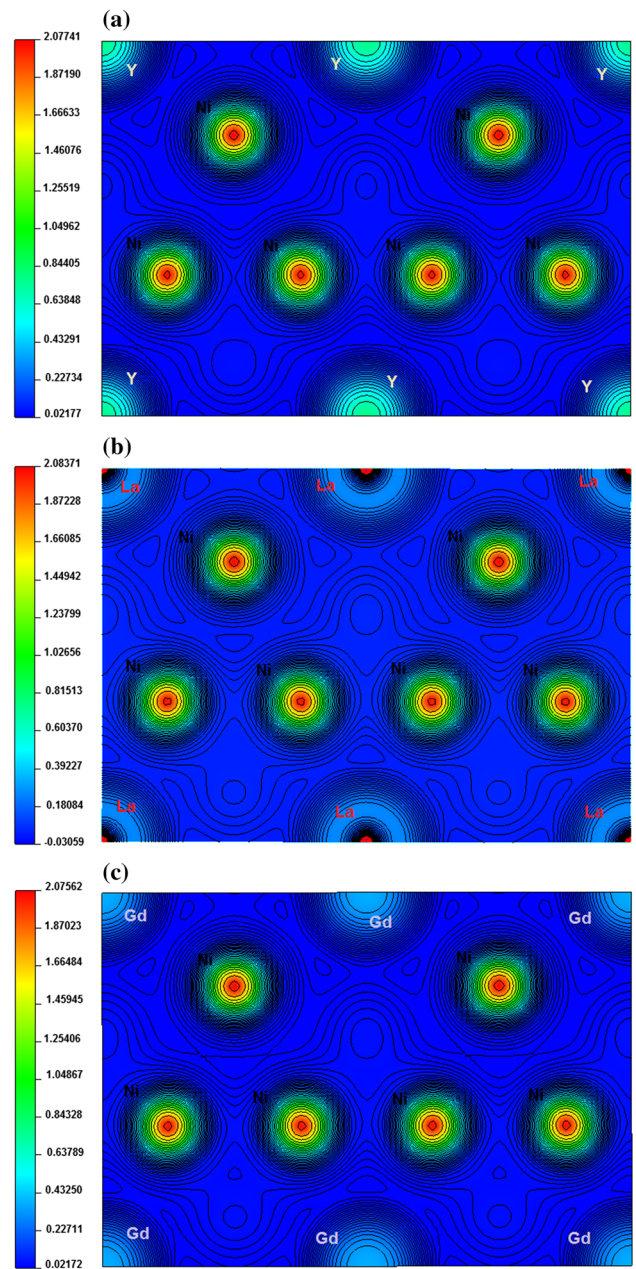


Fig. 3 Charge density contours for: **a** YNi₅, **b** LaNi₅, **c** GdNi₅ taken along the (1 - 1 0) plane

Vickers hardness H_V [71]:

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (9)$$

Table 4 presents the shear modulus G , Young's modulus E , bulk modulus B , Poisson's ratio ν , and Vickers hardness H_V for the RENi₅ compounds.

Table 4 shows the results for all the mechanical parameters calculated from the elastic constants. The magnetic structure exerts a relatively minor influence

Table 4 Calculated anisotropy factor A , bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Vickers hardness H_V , Poisson's ratio ν , B/G ratio, and the Cauchy pressure

System	A	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	H_V (GPa)	B/G	$C_{12} - C_{44}$ (GPa)
YNi ₅ (non-magnetic)	1.213	145.400	70.210	181.420	0.293	8.157	2.08	28.40
YNi ₅ (spin-polarized)	1.104	149.149	71.331	184.570	0.294	8.159	2.09	30.14
Δ (%)	8.99	2.58	1.60	1.74	0.34	0.02	0.48	6.13
YNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	1.127	131.82	61.940	160.66	0.297	7.237	2.13	28.58
Δ (%)	7.09	9.34	11.78	11.44	1.37	11.28	2.40	0.63
LaNi ₅ (non-magnetic)	0.580	126.091	20.343	57.914	0.423	0.976	6.19	90.99
LaNi ₅ (spin-polarized)	0.458	125.32	17.873	51.185	0.443	0.774	7.01	95.53
Δ (%)	21.03	0.61	12.14	11.62	4.73	20.70	13.25	4.99
LaNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	2.667	86.048	18.250	51.135	0.401	1.227	4.715	52.251
Δ (%)	359.828	31.757	10.289	11.705	5.201	25.717	23.829	42.575
GdNi ₅ (non-magnetic)	1.085	143.036	50.724	136.086	0.341	4.562	2.82	58.43
GdNi ₅ (spin-polarized)	1.063	140.073	48.532	130.574	0.345	4.306	2.88	59.15
Δ (%)	2.03	2.07	4.32	4.05	1.17	5.61	2.13	1.23
GdNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	1.087	129.201	44.532	119.828	0.346	4.028	2.90	54.98
Δ (%)	0.18	9.67	12.21	11.95	1.47	11.71	2.84	5.90

on all the calculated mechanical properties, demonstrating mean differences of 2.73% and 2.83% for YNi₅ and GdNi₅, respectively. Conversely, LaNi₅ exhibits a notable deviation of 11.13% compared to that of non-magnetic calculations. The introduced U parameter moderately impacts YNi₅ and GdNi₅ across all the calculated properties, with mean differences of 6.92% and 6.99%, respectively. However, LaNi₅ displays significant deviation from the GGA method. Nonetheless, as elucidated in the subsequent section, its mechanical properties remain noteworthy.

All the calculated mechanical properties obtained using non-magnetic, spin-polarized GGA and non-magnetic GGA + U exhibit the same trend except for the Zener coefficient A . The values of the bulk modulus are similar to those found by fitting the equation of state (Table 1). The shear modulus G reflects the resistance to deformation under shear stress, and a large value of G represents the hardness of the compound [72]. The order of hardness indicated by the G values for these compounds is as follows: YNi₅ > GdNi₅ > LaNi₅. The Vickers hardness parameter H_V is another famous empirical parameter reflecting the intrinsic hardness of materials. The obtained results confirm that this hardness increases in the order YNi₅ > GdNi₅ > LaNi₅. Moreover, Young's modulus E is an essential factor for evaluating the mechanical strength of a material under longitudinal stress. As shown in Table 4, the YNi₅ component displays the highest Young's modulus, indicating greater stiffness than the other compounds. This

stiffness increases in the following order: YNi₅ > GdNi₅ > LaNi₅.

At zero pressure and at zero temperature, solids are classified as ductile or brittle according to the B/G ratio proposed by Pugh [73]. The ductile compounds are characterized by a $B/G \geq 1.75$, while the brittle compounds have a low $B/G < 1.75$. The B/G ratios of the compounds studied here indicate that all compounds considered as ductile intermetallics in the following order: LaNi₅ > GdNi₅ > YNi₅.

For the cubic structures, the Cauchy pressure is defined as $C_{12} - C_{44}$ [74], and according to D. G. Pettifor [75], a negative value indicates that the structure has an ionic character in the bonding, whereas a positive value indicates a metallic bond. The results for the compounds studied here indicate that all the compounds have positive values and therefore exhibit metallic characteristics, which confirm what was obtained by the B/G ratio.

The Zener anisotropy coefficient A [76] represents one of the most crucial mechanical parameters since it reflects the degree of elastic anisotropy of solids. The value one represents an elastically isotropic material, with deviation from unity implying different degrees of elastic anisotropy. An $A > 1$ indicates maximum stiffness along the diagonal of the cube $\langle 111 \rangle$, while an $A < 1$ corresponds to maximum rigidity along the direction of the cube axes $\langle 100 \rangle$. It can be calculated

by the following equation:

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

As shown in Table 4 and considering the GGA spin-polarized and nonmagnetic calculations, for GdNi₅, $A \approx 1$, which means that this compound is highly elastically isotropic. However, LaNi₅ and YNi₅ exhibit considerable anisotropy, with LaNi₅ being more anisotropic than YNi₅. $A < 1$ indicates that both compounds have a high rigidity along the $\langle 100 \rangle$ cubic axes. Considering GGA + U, the results for YNi₅ and GdNi₅ are qualitatively the same as those for the previous non-magnetic and spin-polarized GGA. The major difference is in the LaNi₅, where it has a large anisotropy with $A > 1$, implying a maximum stiffness along the diagonal of the cube $\langle 111 \rangle$.

3.4 Thermodynamic properties

The Debye temperature (Θ_D) is computed, which, among other things, characterizes the thermal vibration of the atoms and corresponds to the maximum frequency of phonons [77]. In addition, Θ_D is directly associated with multiple physical properties, such as the specific heat, coefficient of thermal expansion, and melting temperature, and can be used to estimate structural stability and bond strength. At low temperature limits, vibrational excitations arise solely from acoustic modes. As a result, the calculation of Θ_D from the elastic constants is identical to that conducted from the specific heat measurements. The Debye temperature Θ_D can be determined on the basis of the average sound speed ν_m according to the following formula [78]:

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \nu_m \quad (11)$$

where h is Planck's constant, K_B is Boltzmann's constant, N_A is Avogadro's constant, n is the number of atoms in the unit cell, ρ is the density, and M is the molecular weight. The average sound velocity ν_m in a polycrystalline solid can be computed as follows [79]:

$$\nu_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\nu_t^3} + \frac{2}{\nu_l^3} \right) \right]^{(-\frac{1}{3})} \quad (12)$$

The longitudinal sound velocity ν_l and transverse sound velocity ν_t are calculated as follows:

$$\nu_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \text{ and } \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (13)$$

The Debye temperature and sound velocity of RENi₅ are listed in Table 5.

The results calculated using spin-polarized GGA show minor differences with respect to those of non-magnetic GGA, with 1.25% and 1.70% relative differences for YNi₅ and GdNi₅, respectively, and a more pronounced relative difference of 10.23% for LaNi₅. YNi₅ has the highest Debye temperature, implying that YNi₅ has more covalent Y-Ni bonds and a greater hardness, in agreement with the Vickers hardness and charge density partition calculated previously. Consequently, the melting temperature is high, which allows for favorable high-temperature strength, suggesting that YNi₅ has potential application in high-temperature structural areas. On the other hand, the Θ_D values for RENi₅ show a decrease in interatomic forces in the order YNi₅ > GdNi₅ > LaNi₅, in accordance with the previous calculations of the H_V parameter (Table 4).

4 Conclusion

In summary, our comprehensive investigation of the properties of RENi₅ compounds (RE = Y, La, and Gd) in the AuBe₅ Laves phase structure using first-principles density functional theory calculations yielded valuable insights. The findings of this study unequivocally establish the thermodynamic and mechanical stability of all three RENi₅ compounds in the aforementioned phase structure. The metallic character of these materials is underscored by the contributions of the 3d-Ni, 4f-La and 4f-Gd states to metallic bonding, while the analysis of charge density points out strong covalent bonding between Ni-Ni atoms and ionic character between the RE and 3d-Ni states, consistent with electronegativity differences.

Furthermore, we have discerned marked variations in the mechanical properties of these compounds, with LaNi₅ displaying ideal superelasticity for shape memory alloys while YNi₅ and GdNi₅ exhibit ductility with metallic bonds. These distinctions are supported by parameters such as B/G ratio, Poisson's ratio and Cauchy pressure values. Notably, YNi₅ has the highest Debye temperature, which is indicative of stronger Y-Ni covalent bonds and enhanced hardness, in agreement with our Vickers hardness measurements and charge density distribution analysis. As a result, YNi₅ has emerged as a promising candidate for applications requiring high-temperature structural integrity due to its elevated melting temperature and commendable high-temperature resistance.

Our comprehensive analysis indicated that RENi₅ compounds hold significant promise for a wide range of applications across various fields, especially in hydrogen storage, because of their distinct properties. Nevertheless, further in-depth research is warranted to explore and exploit the potential applications of these compounds in more detail.

Table 5 Calculated longitudinal (ν_l), transverse (ν_t), and average (ν_m) sound velocities and Debye temperatures (Θ_D)

System	ν_l (m/s)	ν_t (m/s)	ν_m (m/s)	Θ_D (K)
YNi ₅ (non-magnetic)	5489.266	2971.041	3315.594	416.000
YNi ₅ (spin-polarized)	5563.414	3006.473	3355.518	420.500
YNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	5262.711	2827.188	3156.775	393.000
LaNi ₅ (non-magnetic)	4265.870	1554.390	1765.220	216.960
LaNi ₅ (spin-polarized)	4158.864	1333.605	1518.298	186.450
LaNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	3653.280	1485.473	1681.806	205.500
GdNi ₅ (non-magnetic)	4782.790	2346.870	2635.580	329.180
GdNi ₅ (spin-polarized)	4726.123	2300.772	2584.947	322.370
GdNi ₅ (GGA + U, non-magnetic)	4536.947	2204.095	2476.609	308.760

Acknowledgements This work is supported by “La Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique (DGRSDT)” and “Le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)”.

Author contributions

Amine MADOURI: conceptualization, methodology, software, validation, formal analysis, investigation, resources, writing and original draft preparation and visualization. Mostafa Kerim BENABADJI: supervisor, validation & review. Mohammed BENAÏSSA: software, validation, writing and original draft preparation. Benali RERBAL: co-supervisor, validation. Hayet SI ABDELKADER: methodology, visualization, validation, writing, review & editing.

Data Availability Statement This manuscript has no associated data or the data will not be deposited. [Authors’ comment: The data that support the findings of this study are available from the corresponding author, Mohammed Benaïssa, upon reasonable request].

References

- V.A. Yartys, M.V. Lototsky, Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: a review. *J. Alloy. Compd.* **916**, 165219 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165219>
- O. Ouadah, F. Saidi, M.E.A. Miloudi, O. Ziani, A. Mahmoudi, S. Nasr, DFT investigation analyzed with data mining technique of rare-earth dihydrides REH₂ for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 32962–32973 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.137>
- J.B. Ponsoni, V. Aranda, T.S. Nascimento, R.B. Strozi, W.J. Botta, G. Zepón, Design of multicomponent alloys with C14 laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic. *Acta Mater. Mater.* **240**, 118317 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118317>
- L.-S. Hsu, Y.-K. Wang, Y.-L. Tai, J.-F. Lee, Photoabsorption study of the electronic structures of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃In, and Ni₁₃In₉. *J. Alloy. Compd.* **413**, 11–16 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.06.065>
- A.A. Mousa, S. Al-Qaisi, M. Abu-Jafar, S. Al Azar, R. Jaradat, J.M. Khalifeh, T. Ouahrani, R. Khenata, Ab initio studies of the structural, elastic, electronic and optical properties of the Ni₃In intermetallic compound. *Mater. Chem. Phys.* **249**, 123104 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123104>
- J.-F. Jia, S.-J. Ji, N.-T. Suen, Boundary in electrocatalytic hydrogen evolution reaction: from single metal to binary intermetallic compounds. *Catal. Commun. Commun.* **162**, 106378 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106378>
- X. Tang, H. Sepehri-Amin, N. Terada, A. Martin-Cid, I. Kurniawan, S. Kobayashi, Y. Kotani, H. Takeya, J. Lai, Y. Matsushita, T. Ohkubo, Y. Miura, T. Nakamura, K. Hono, Magnetic refrigeration material operating at a full temperature range required for hydrogen liquefaction. *Nat. Commun. Commun.* **13**, 1817 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29340-2>
- A. Lopatina, S. Watanabe, K. Futatsuka, N. Kumazawa, Y. Hirano, K. Matsunaga, S. Abe, K. Matsumoto, A.T. Saito, H. Takeya, T. Numazawa, Thermal and electrical conductivity of magnetic refrigerant RT2 Laves compounds (R: Rare earth; T: Al, Ni) for magnetic refrigerator application. *Cryogenics* **126**, 103519 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2022.103519>
- L. Deng, S. Lu, X. Xiao, J. JiangFeng, High temperature flow behavior and deformation mechanism of Nb-22.5Cr-2.5Mo alloy. *J. Mater. Res. Technol.* **21**, 2653–2662 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.078>
- M. Benaïssa, G. Khebichat, A. Sekkal, Site-dependent mechanical properties of 3d transition metal-doped MnV intrinsic ductile intermetallic: first-principles and data mining study. *Comput. Mater. Sci. Mater. Sci.* **215**, 111801 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111801>
- J. Tuo, R. Zhang, Z. Cai, P. Du, Y. Yu, Effect of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of laves phase reinforced FeCrAl alloy thin-walled tubes. *J. Nucl. Mater. Nucl. Mater.* **561**, 153561 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153561>
- A. Sekkal, A. Benzair, T. Ouahrani, H.I. Faraoun, G. Merad, H. Aourag, C. Esling, Mechanical properties and bonding feature of the YAg, CeAg, HoCu, LaAg,

- LaZn, and LaMg rare-earth intermetallic compounds: an ab initio study. *Intermetallics* **45**, 65–70 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.007>
13. F. Stein, A. Leineweber, Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *J. Mater. Sci.* **56**, 5321–5427 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>
 14. M. Okada, T. Kuriwa, A. Kamegawa, H. Takamura, Role of intermetallics in hydrogen storage materials. *Mater. Sci. Eng. A* **329–331**, 305–312 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01580-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01580-5)
 15. F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries. *Appl. Phys. A* **72**, 225–238 (2001). <https://doi.org/10.1007/s003390100775>
 16. H. Si Abdelkader, Effects of oxygen migration on Al/La_{0.33}Sr_{0.67}FeO₃ interface for resistance random access memory applications: a theoretical study. *Bull. Mater. Sci.* **46**, 172 (2023). <https://doi.org/10.1007/s12034-023-03015-0>
 17. M. Benaissa, Theoretical investigation of structural, energetic and magnetic properties of B2 type MnM alloys. *DFT Data Min. Approach Comput. Condens. Matter* **31**, e00656 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.com.2022.e00656>
 18. O. Ouadah, M. Benaissa, M. El Amine Miloudi, T. Hidouri, I.S. Yahia, H.Y. Zahran, Tailoring the electronic, optical and mechanical properties of KMgH₃ and RbCaH₃ perovskite hydrides without and with Samarium. *J. Solid State Chem.* **309**, 122952 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122952>
 19. H.S. Abdelkader, B. Berrahil, G. Merad, Effect of Ca doping on structural, magnetic and electronic properties of TbMnO₃. *J. Magn. Magn. Mater. Magn. Mater.* **477**, 77–82 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.022>
 20. M. Azmat Ali, A. Khan, S. Haider Khan, T. Ouahrani, G. Murtaza, R. Khenata, S. Bin Omran, First principles study of Cu based Delafossite Transparent Conducting Oxides CuXO₂ (X=Al, Ga, In, B, La, Sc, Y). *Mater. Sci. Semicond. Process. Semicond. Process.* **38**, 57–66 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.038>
 21. H.S. Abdelkader, A. Azzouz, M. Benaissa, Insight into the electronic, magnetic and optical properties of orthorhombic perovskite PrMn_{1-x}Fe_xO₃ from first-principles calculations. *Eur. Phys. J. B.* **96**, 69 (2023). <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-023-00531-0>
 22. A. Sekkal, F. Saidi, A. Benzair, M. Sahlaoui, C. Esling, J.M. Raulot, Structural and physical properties of DyCu, NdAg, LaCd, YIn, ErCu, ErAg, and ErAu rare-earth intermetallic compounds: ab initio investigations analyzed by data mining technique. *Phys. Solid State* **62**, 2305–2317 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063783420120240>
 23. M.K. Benabadi, H.I. Faraoun, H. Si Abdelkader, M. Dergal, E.K. Hilal, G. Merad, Structural stability and electronic structure study of YCu₂–YZn₂ Laves phases by first-principles calculations. *Comput. Mater. Sci. Mater. Sci.* **77**, 366–371 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.04.067>
 24. F. Saidi, M.K. Benabadi, H.I. Faraoun, H. Aourag, Structural and mechanical properties of Laves phases YCu₂ and YZn₂: first principles calculation analyzed with data mining approach. *Comput. Mater. Sci. Mater. Sci.* **89**, 176–181 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.03.053>
 25. M. Williams, M.V. Lototsky, V.M. Linkov, A.N. Nechaev, J.K. Solberg, V.A. Yartys, Nanostructured surface coatings for the improvement of AB₅-type hydrogen storage intermetallics. *Int. J. Energy Res.* **33**, 1171–1179 (2009). <https://doi.org/10.1002/er.1609>
 26. T. Sakai, M. Matsuoka, C. Iwakura, Chapter 142 Rare earth intermetallics for metal-hydrogen batteries, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 1995: pp. 133–178. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80111-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80111-4)
 27. M.S.S. Brooks, L. Nordström, B. Johansson, Rare-earth transition-metal intermetallics. *Physica B B* **172**, 95–100 (1991). [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90421-A](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90421-A)
 28. J.-M. Joubert, R. Černý, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, Compressibility and thermal expansion of LaNi₅ and its substitutional derivatives (LaNi₅–xM_x; M=Mn, Al, Co). *Intermetallics* **13**, 227–231 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.08.004>
 29. Y.V. Knyazev, Y.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, A.V. Lukoyanov, I.A. Nekrasov, Optical absorption and structure of energy bands of GdNi₅–xCu_x intermetallic compounds. *Phys. Metals Metallogr.* **107**, 173–178 (2009). <https://doi.org/10.1134/S0031918X09020094>
 30. K. Uebayashi, K. Terao, H. Yamada, First principle calculation for preferential site occupation of 3d transition-metal atoms in YCo₅ and YNi₅. *J. Alloy. Compd.* **346**, 47–49 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00516-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00516-9)
 31. G.I. Miletić, Ž. Blažina, The electronic structure of the YNi₅, YNi₄Al and YNi₃Al₂ intermetallic compounds and their model monohydrides. *J. Alloy. Compd.* **335**, 81–90 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01847-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01847-3)
 32. S.H. Zhou, R.E. Napolitano, Phase stability for the Cu–Zr system: first-principles, experiments and solution-based modeling. *Acta Mater. Mater.* **58**, 2186–2196 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.004>
 33. O. Levy, G.L.W. Hart, S. Curtarolo, Hafnium binary alloys from experiments and first principles. *Acta Mater. Mater.* **58**, 2887–2897 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.017>
 34. L.T. Tai, B.T. Hang, N.P. Thuy, T.D. Hien, Magnetic properties of LaNi₅-based compounds. *J. Magn. Magn. Mater. Magn. Mater.* **262**, 485–489 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00082-9)
 35. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
 36. W. Kohn, L.J. Sham, Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **137**, A1697–A1705 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1697>
 37. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

38. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996). [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
39. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
40. P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
41. J.D. Pack, H.J. Monkhorst, “special points for Brillouin-zone integrations”—a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748–1749 (1977). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>
42. S.L. Dudarev, L.-M. Peng, S.Y. Savrasov, J.-M. Zuo, Correlation effects in the ground-state charge density of Mott insulating NiO: a comparison of *ab initio* calculations and high-energy electron diffraction measurements. *Phys. Rev. B* **61**, 2506–2512 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2506>
43. S. Laubach, P.C. Schmidt, A. Thißen, F.J. Fernandez-Madriral, Q.-H. Wu, W. Jaegermann, M. Klemm, S. Horn, Theoretical and experimental determination of the electronic structure of V₂O₅, reduced V₂O_{5-x} and sodium intercalated NaV₂O₅. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2564–2576 (2007). <https://doi.org/10.1039/B612489E>
44. B.J. Morgan, G.W. Watson, A DFT+U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface. *Surf. Sci.* **601**, 5034–5041 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.08.025>
45. D.O. Scanlon, A. Walsh, B.J. Morgan, G.W. Watson, An ab initio study of reduction of V₂O₅ through the formation of oxygen vacancies and Li intercalation. *J. Phys. Chem. C* **112**, 9903–9911 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp711334f>
46. S. Lutfalla, V. Shapovalov, A.T. Bell, Calibration of the DFT/GGA+U method for determination of reduction energies for transition and rare earth metal oxides of Ti, V, Mo, and Ce. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2218–2223 (2011). <https://doi.org/10.1021/ct200202g>
47. L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework. *Phys. Rev. B* **73**, 195107 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>
48. V.N. Jafarova, G.S. Orudzhev, Structural and electronic properties of ZnO: a first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U methods. *Solid State Commun.* **325**, 114166 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114166>
49. C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, First-principles LDA + U and GGA + U study of cerium oxides: dependence on the effective U parameter. *Phys. Rev. B* **75**, 035115 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035115>
50. M. Yu, S. Yang, C. Wu, N. Marom, Machine learning the Hubbard U parameter in DFT+U using Bayesian optimization. *Npj Comput Mater* **6**, 180 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00446-9>
51. V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. *Phys. Rev. B* **69**, 075102 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.075102>
52. J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
53. Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>
54. Y.-L. Lee, M.J. Gadre, Y. Shao-Horn, D. Morgan, Ab initio GGA+U study of oxygen evolution and oxygen reduction electrocatalysis on the (001) surfaces of lanthanum transition metal perovskites LaBO₃ (B = Cr, Mn, Fe, Co and Ni). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 21643–21663 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5CP02834E>
55. T. Cai, H. Han, Y. Yu, T. Gao, J. Du, L. Hao, Study on the ground state of NiO: The LSDA (GGA)+U method. *Physica B* **404**, 89–94 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.10.009>
56. H. Xu, D. Cheng, D. Cao, X.C. Zeng, A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts. *Nat. Catal.* **1**, 339–348 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0063-z>
57. K. Momma, F. Izumi, *VESTA*: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008). <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>
58. K. Matsunaga, T. Tanaka, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, First-principles calculations of intrinsic defects in Al₂O₃. *Phys. Rev. B* **68**, 085110 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085110>
59. C.M. Fang, M.A. van Huis, H.W. Zandbergen, Stability and structures of the CFCC-TmC phases: a first-principles study. *Comput. Mater. Sci. Mater. Sci.* **51**, 146–150 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.017>
60. H. Putz, K. Brandenburg, Pearson’s crystal data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, CD-ROM Software Version 1 (2007).
61. O.I. Malyi, G.M. Dalpian, X.-G. Zhao, Z. Wang, A. Zunger, Realization of predicted exotic materials: the burden of proof. *Mater. Today* **32**, 35–45 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.08.003>
62. H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, Y. Kwon, Cohesion energetics of carbon allotropes: quantum Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.* **140**, 114702 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4867544>
63. F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244–247 (1944). <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
64. M.K. Benabadi, A. Mahmoudi, D. Bouabdallah, F. Saidi, H.I. Faraoun, G. Merad, Investigation of electronic and elastic properties of YNi₂-xM_x (M: Fe, Co, Cu and Zn): Ab initio calculations analyzed with data mining approach. *Adv. Modell. Anal. A.* (2018). https://doi.org/10.18280/ama_a.550104
65. M. Benaissa, H.S. Abdelkader, A. Madouri, M.K. Benabadi, Ab initio comparative study of B2–MnX intermetallics with X = V, Nb, Ta. *Eur. Phys. J. B.* **95**,

- 23 (2022). <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-021-00268-8>
66. M. Born, On the stability of crystal lattices. I. Math. Proc. Camb. Philos. Soc. Camb. Philos. Soc. **36**, 160–172 (1940). <https://doi.org/10.1017/S0305004100017138>
67. S. Boucetta, Structural and elastic properties of $\text{Mg}_3\text{CuH}_{0.6}$ ternary hydride by ab initio study. J. Magn. Alloys **6**, 90–94 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.02.002>
68. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Taubner, Leipzig (1928).
69. A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. ZAMM - Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik **9**, 49–58 (1929). <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
70. R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proc. Phys. Soc. Sect. A **65**, 349–354 (1952). <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
71. W. Bao, D. Liu, Y. Duan, A first-principles prediction of anisotropic elasticity and thermal properties of potential superhard WB3. Ceram. Int. **44**, 14053–14062 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.002>
72. M. Debbarma, S. Das, B. Debnath, D. Ghosh, S. Chanda, R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Density functional calculations of elastic and thermal properties of zinc-blende $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{HgS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{HgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys. Comput. Condens. Matter **24**, e00482 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00482>
73. S.F. Pugh, XCII, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. Lond. Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci. **45**, 823–843 (1954). <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
74. D. Nguyenmanh, V. Vitek, A. Horsfield, Environmental dependence of bonding: a challenge for modelling of intermetallics and fusion materials. Prog. Mater. Sci.. Mater. Sci. **52**, 255–298 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.010>
75. D.G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. Mater. Sci. Technol. **8**, 345–349 (1992). <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
76. C.M. Zener, S. Siegel, Elasticity and anelasticity of metals. J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1468–1468 (1949). <https://doi.org/10.1021/j150474a017>
77. E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, others, *Elastic Constants and Their Measurement* (McGraw-Hill, New York, 1973)
78. P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides. Physica B B **293**, 199–223 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00575-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00575-5)
79. O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. J. Phys. Chem. Solids **24**, 909–917 (1963). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.