



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

LITIM Saliha

Sur le thème

Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétique du $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$ cristallisant dans la structure cubique C15

Soutenu publiquement le 04 juillet 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. Benali RERBAL

MCA

UABT Tlemcen

Président

Mr. Mostafa Kerim BENABADJI

MCA

ESGEE Oran

Encadrant

Mr. Abdessamad SEKKAL

MCB

ESSA Alger

Examineur



Année Universitaire : 2021 ~ 2022



Remerciements

*On remercie **DIEU** le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté de terminer ce mémoire.*

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

*En premier abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide de Monsieur **BENABADJI Mostafa Kerim MCA** à ESGEE Oran, que je remercie pour son encadrement, pour sa patience durant notre préparation de ce mémoire.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **RERBEL Benali MCA** à UABT Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette soutenance. Je tiens à saluer courtoisement Monsieur **SEKKAL Abdessamad MCB** à ESSA Alger d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer au jury de cette soutenance. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

*Un très grand Merci à **mes parents**, qui m'ont apporté leur soutien moral pendant ces années d'études. Je leurs adresse toutes ma gratitude du fond du cœur.*

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues et amis pour leur aide précieuse.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à la mémoire de la personne
la plus idéale dans le monde, ma grand-mère, c'est vrai
qu'elle n'est pas avec nous mais elle reste toujours la
plus présente. Que DIEU garde son âme dans son vaste
paradis.*

*A mes très chers parents que dieu les protègent pour
moi.*

A ma belle copine Yasmina CHERRAK.

*A tous mes proches et à tous mes collègues de la
promotion.*

Table des matières

TABLE DES MATIERES.....	i
LISTE DES TABLEAUX.....	iii
LISTE DES FIGURES.....	iv
INTRODUCTION GENERALE	01

Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves

I. Présentation des phases de Laves.....	04
II. Caractéristiques cristallographiques	05
II.1. Structure hexagonale de type MgZn ₂ (C14).....	05
II.2. La structure hexagonale type MgNi ₂ (C36).....	06
II.3. La structure cubique type MgCu ₂ (C15).....	07
III. Stabilité des phases de Laves.....	09
IV. Composés intermétalliques à base de terres rares.....	10
V. Applications	10
V.1 Turbine à gaz	11
V.2 Composition d'une turbine	12
V.3 Stockage de l'Hydrogène.....	13
V.4 Aimants permanents.....	14
Référence.....	15

Chapitre II : Méthode de Calculs

Introduction.....	17
I. Rappels théoriques.....	17
I.1 Introduction à la mécanique quantique.....	17
I.2 Méthode de Hartree- Fock.....	18
I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	20
I.3.1 Principe.....	20
I.3.2 Méthode de Kohn-Sham.....	21
I.3.3 Approximation de la densité locale.....	22
I.3.4 Approximation du gradient généralisé.....	23
II. Code de calcul utilisés « VASP ».....	24
II.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	25
II.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k.....	26

II.3 Densité d'états.....	26
II.4 Approximation des pseudopotentiels.....	27
Référence.....	29
Chapitre III : Résultats et discussions	
Partie 1 : Le GdCo ₂ et EuCo ₂ à l'état pur	31
I. Structure cristalline des composés (GdCo ₂ , EuCo ₂)	32
II. Test de convergence	32
1. Choix du nombre de K-points.....	32
2. Choix de l'énergie de coupure.....	33
III. Propriétés structurales.....	33
IV. Enthalpies de formations	36
V. Propriétés électroniques	36
VI. Propriétés magnétiques.....	38
VII. Propriétés mécaniques	39
PARTIE 2 : L'Alliage Gd _{1-x} Eu _x Co ₂	41
VII. Propriétés électroniques.....	41
IX. Propriétés magnétiques	43
X. Propriétés mécaniques	44
Référence.....	46
CONCLUSION GENERALE.....	47

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves	
1- Tableau 1 : Récapitulatif des différents paramètres de structure de la phase C14.....	06
2- Tableau 2 : Récapitulatif cristallographique de la phase hexagonale C36.....	07
3- Tableau 3 : Récapitulatif cristallographique de la phase cubique C15.....	08
4- Tableau 4 : Récapitulatif d'exemple de composés cristallisant dans les différentes phases de Laves.....	09
Chapitre III : Résultats et discussions	
5- Tableau 1.1 : Configuration électronique des éléments constitutifs (Gd, Eu, Co).....	31
6- Tableau 1.2 : Rayons atomiques des éléments constituant les composés GdCo ₂ et EuCo ₂ ainsi que les rapports des rayons atomiques r_{RE} / r_{Co}	31
7- Tableau III.1 : Les paramètres de maille et les modules de compression optimisés des composés (GdCo ₂ et EuCo ₂) « Cas non magnétique ».....	34
8- Tableau III.2 : Les paramètres de maille et les modules de compression optimisés des composés (GdCo ₂ et EuCo ₂) « Cas magnétique ».....	35
9- Tableau IV : Les énergies de formation des composés GdCo ₂ et EuCo ₂	36
10- Tableau VI : Moment magnétique des composés purs GdCo ₂ et EuCo ₂	38
11- Tableau VII.1 : Constantes élastiques des composés GdCo ₂ et EuCo ₂	39
12- Tableau VII.2 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G des deux composés dans la phase de Laves C15.....	40
13- Tableau II : Les moments magnétiques totaux et partiels calculés (μ_B) des alliages..	43
14- Tableau III.1 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa des alliages étudiés Gd _{1-x} Eu _x Co ₂ ... 44	
15- Tableau III.2 : Récapitulatif des paramètres : module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), facteur d'anisotropie, coefficient de Poisson ν et rapport B/G des alliages étudiés Gd _{1-x} Eu _x Co ₂	45

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les phases de Laves	
1- Figure I : Environnement de l'atome A dans les phases de Laves.....	05
2- Figure II.1 : Structure type MgZn ₂	06
3- Figure II.2 : Structure type MgNi ₂ (C36).....	07
4- Figure II.3 : Structure cubique de type MgCu ₂	08
5- Figure III : Domaine d'existence des phases de Laves C15 (MgCu ₂), C14 (MgZn ₂) et C36 (MgNi ₂) en fonction du nombre d'électrons de valence par atome.....	10
6- Figure IV.2 : Un étage de la turbine à gaz.....	12
Chapitre II : Méthode de Calculs	
7- Figure II.1 : Principe du cycle auto-cohérent.....	24
8- Figure II.4 : Exemple de pseudotisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).....	27
Chapitre III : Résultats et discussions	
9- Figure I : Structure cristalline des deux composés intermétalliques (a) : GdCo ₂ et (b) : EuCo ₂	32
10- Figure II.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre du K-points	32
11- Figure II.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les composés GdCo ₂ et EuCo ₂	33
12- Figure III.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés GdCo ₂ et EuCo ₂ (dans le cas non magnétique).....	34
13- Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés GdCo ₂ et EuCo ₂ (dans le cas magnétique).....	35
14- Figure V.1 : Densité d'états totale GdCo ₂ et leurs éléments constitutants à l'état pure	37
15- Figure V.2 : Densité d'états totale EuCo ₂ et leurs éléments constitutants à l'état pure	38
16- Figure I.1 : Densité d'états totale des alliages étudiés Gd _{1-x} Eu _x Co ₂	42

Introduction

Générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. Il y a un grand nombre de matériaux avec des propriétés et des comportements différents selon la nature et les conditions. Parmi les matériaux qui ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie, nous citons les composés intermétalliques polaires connus sous le nom des phases de Laves de formule chimique AB_2 , où A et B présentent principalement des métaux de transitions ou des terres rares. Les composés intermétalliques combinent deux types d'atomes différents, les lanthanides d'une part et les éléments de transition, dont le cobalt, d'autre part. Cette classe a attiré l'attention en raison de leurs propriétés intéressantes et leurs applications pratiques. À ce jour, diverses études expérimentales et théoriques ont été menées pour étudier les différentes propriétés des composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$, y compris des calculs DFT des structures électroniques des composés binaires intermétalliques [1]. Ce travail est stimulé par les développements récents dans la recherche de nouveaux matériaux magnétiques tels que les composés en phase Lave des terres rares de type AB_2 (4f) et les métaux de transition (3d). L'application des composés intermétalliques a une variété dans le monde moderne, de la magnétostriction dans les actionneurs et les détecteurs à l'utilisation de la coercivité dans les matériaux magnétiques durs. Aussi, d'autres applications sont également envisagées. Par exemple l'utilisation de couches minces des phases de lave dans les turbines des métaux des moteurs d'avions, turbines à gaz ou turbines dans l'industrie maritime, et aussi l'application de ces phases dans le stockage de l'hydrogène. La modélisation et les simulations numériques actuelles, qui permettent de décrire les matériaux par des modèles théoriques capables d'expliquer les observations expérimentales, grâce à des outils informatiques permettant de conduire des simulations ou "expériences virtuelles" et de prédire le comportement des matériaux en expérience réelle font défaut, ou sont très coûteuses et difficile à atteindre. Dès lors, l'intérêt de la modélisation et de la simulation est d'étudier les possibilités qui s'offrent et d'amener l'industrie ou l'ingénierie des matériaux vers la meilleure option au moindre coût. Nous utilisons une méthode ab-initio basée sur l'approximation du pseudo potentiel[1].

Dans ce mémoire nous présentons une étude par les méthodes ab initio, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Nous faisons cette étude dans le but d'étudier la phase magnétique et les propriétés structurales, électroniques et élastiques des deux composés et de leur alliage.

L'organisation de ce mémoire se présente comme suit :

- Le premier chapitre est dédié à une brève recherche bibliographique sur les intermétalliques en général et les intermétalliques polaires de types phases de Laves en particulier, leurs différents types, leurs structures cristallines ainsi que leurs applications.
- Dans le deuxième chapitre on présentera la méthode de calculs utilisée, où nous présentons les méthodes ab initio, les différentes approximations et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ainsi que code de calcul Vienna Ab initio Simulation Package -VASP utilisé.
- Dans le troisième chapitre on présentera les détails de calculs effectués ainsi que les résultats obtenus telles que les propriétés structurales, les propriétés électroniques et magnétiques. Et enfin, on achèvera cette thèse par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références :

[1] Y. Ahmadizadeh, Adv. Stud. Theor. Phys. 3 (2009) 265

Chapitre I :

Généralités sur les

phases de Laves

I. Présentation des phases de Laves

II. Caractéristiques cristallographiques

II.1. Structure type $MgZn_2$ (C14)

II.2. Structure type $MgNi_2$ (C36)

II.3. Structure type $MgCu_2$ (C15)

III. Stabilité des phases de Laves

IV. Composés intermétalliques à base de terres rares

V. Applications

IV.1 Turbine à gaz.

IV.2 Composition d'une turbine.

IV.3 Stockage de l'Hydrogène.

IV.4 Aimants permanents.

Référence

Historiquement, les métaux et alliages ont été utilisés pour leur facilité à être façonnés pour le moulage, martelage et d'entre eux ceux qui sont reconnus pour leurs duretés très intéressantes. Leurs utilisations ont lentement été développées jusqu'à la révolution industrielle.

Les métaux gardent un rôle très important bien qu'il existe d'autres familles de matériaux avec des propriétés physique très variés tels que les intermétalliques [1].

Lorsque deux substances A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, appelée composé intermétallique. Les familles A_3B , AB , AB_3 sont des exemples de nouvelles phases d'intermétalliques. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales.

On parle de composés intermétalliques possédant une structure cristalline ordonnée lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné.

Ces composés sont formés lorsque la force de liaison entre les atomes de type différents (A-B par exemple) est plus grande que celle entre des atomes de même type (A-A ou B-B). Ils ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents paramètres notamment :

- Facteur de valence (ou de concentration électronique),
- Facteur de taille,
- Facteur électrochimique (différence d'électronégativité).

La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires ou les intermétalliques de la manière suivante :

1. Phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants),
2. Phases de Laves (Chimiste Cristallographe Fritz Laves),
3. Composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal).

Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation : précipitation des carbures (aciers spéciaux), des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres). Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée [2]. Les intermétalliques polaires de type phases de Laves quant à eux présente une bonne dureté, la différence d'électronégativité entre les éléments leurs confèrent une bonne rigidité intrinsèque, et l'arrangement atomique compacte est à l'origine une ductilité appréciable [3].

I. Présentation des phases de Laves :

L'appellation phases de Laves des composés intermétalliques AB_2 est issue du nom de Monsieur James Friauf qui les a découverts en 1927 [4]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [5].

Leur appellation dérive donc des noms de ces deux chercheurs : « les phases de Friauf Laves » ou généralement appelés « les phases de Laves ».

Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques conventionnels. Les phases de Laves forment une très grande famille (et de nombreux alliages qui modifient le volume de la maille et donc ces propriétés) [6].

Les différentes phases de Laves présentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique AB_2 pour les composés stœchiométriques et un rapport idéal des rayons $r_A/r_B = (3/2)^{1/2}$ [7]. Ces phases cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons 5d [7]. Ils existent trois structures type à savoir, une structure cubique $MgCu_2$ (C15) et deux structures hexagonales $MgZn_2$ (C14) et $MgNi_2$ (C36) [8]. Ces structures sont

caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de FRIAUF [3].

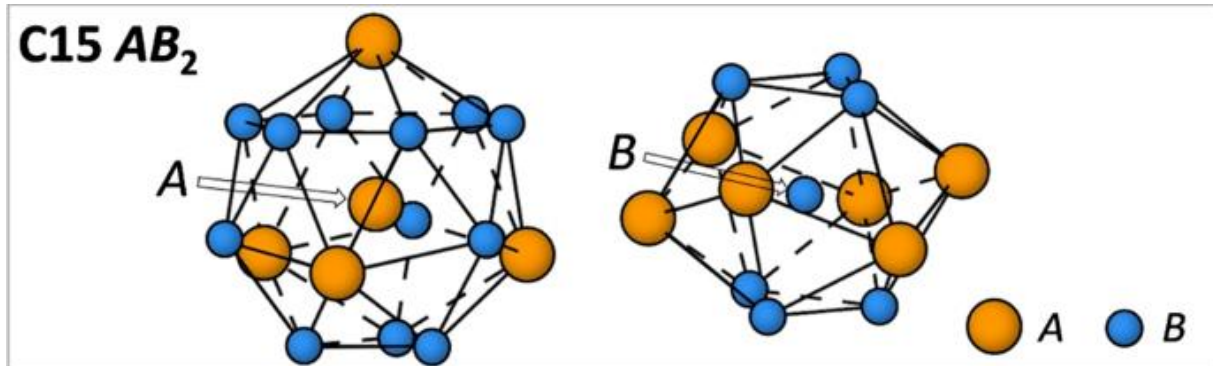


Figure I: Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [23].

Pour la structure cubique, Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres, formant entre eux un réseau de type diamant.

De nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles formant ainsi une très grande famille structurale des phases de Laves [9].

II. Caractéristiques cristallographiques :

II.1. Structure hexagonale de type $MgZn_2$ (C14) :

La structure hexagonale identique à l'archétype $MgZn_2$, possède 4 motifs par maille conventionnelle. Les atomes B s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets.

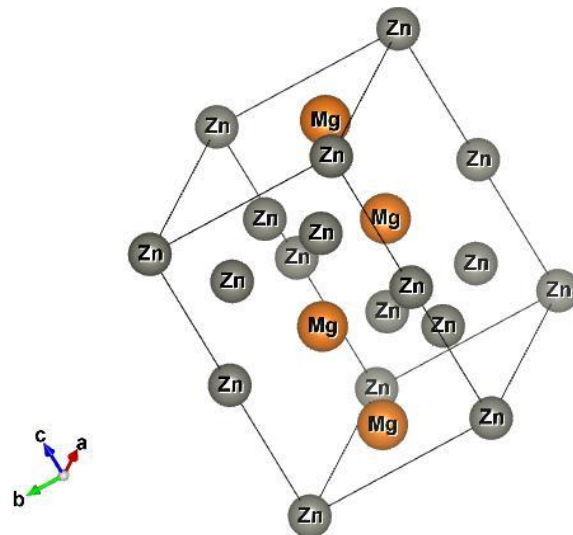


Figure II.1 : Structure type MgZn2

Les caractéristiques cristallographiques de la phase C14 sont regroupées dans le tableau suivant :

Structure type : MgZn ₂ (C14)				
Paramètre de la maille : a=b= 5,2 Å, c= 8,6 Å				
Groupe d'espace : P63/mmc				
Atome	Site	x	y	z
B1	2a	0	0	0
B2	6h	-1/6	2/3	1/4

Tableau 1 : Récapitulatif des différents paramètres de structure de la phase C14

II.2 La structure hexagonale type MgNi₂ (C36) :

La structure dite hexagonale identique à l'archétype MgNi₂ est une combinaison des deux structures (C14 et C15). Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon l'axe c par rapport à la structure C14. Il y a les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 décalées les unes par rapport aux autres comme suit :

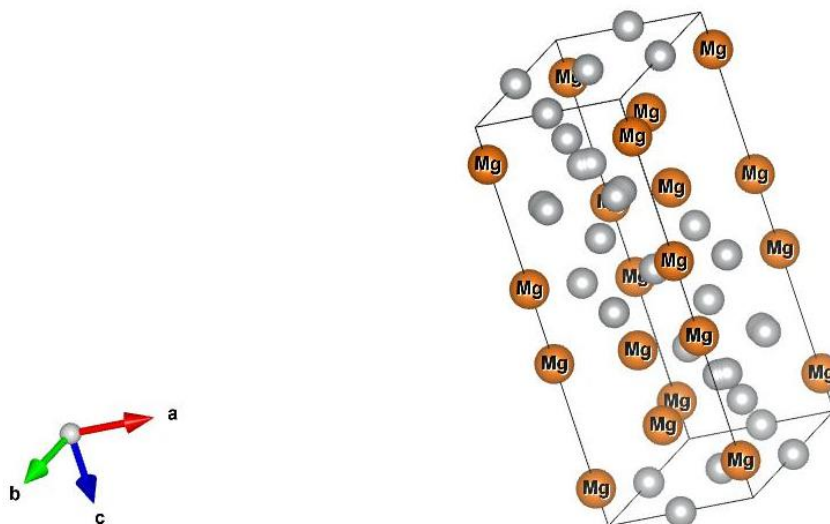


Figure II.2 : Structure type MgNi₂ (C36)

Le tableau ci-dessous représente une fiche identitaire de la phase hexagonale MgNi₂.

Structure type : MgNi ₂ (C36)				
Paramètre de la maille : a=b= 4,8 Å, c= 15,8 Å				
Groupe d'espace : P63/mmc				
Atome	Site	x	y	Z
A1	4e	0	0	1/6
A2	4f	1/3	2/3	-1/6
B1	4f	1/3	2/3	1/8
B2	6g	1/2	0	0
B3	6h	1/6	1/3	1/4

Tableau 2 : Récapitulatif cristallographique de la phase hexagonale C36

II.3 La structure cubique type MgCu₂ (C15) :

La structure cubique à faces centrées CFC identique à l'archétype MgCu₂ compte 8 motifs AB₂ par maille conventionnelle.

Les atomes A occupent alors les sommets et les centres des faces de la maille, formant entre eux un réseau de type diamant. Quant aux atomes B, ils s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets (voir figure II.3.).

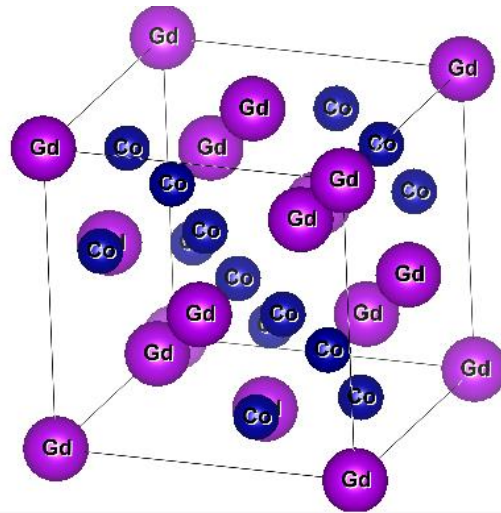


Figure II.3 : Structure cubique de type MgCu₂

Le groupe spatial, les paramètres de structure ainsi que les positions atomiques sont regroupés donnés dans le tableau suivant :

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

Tableau 3 : Récapitulatif cristallographique de la phase cubique C15

C'est une description centro-symétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de 1/8, 1/8, 1/8 par rapport à la figure qui représente l'Environnement de l'atome A dans les phases de Laves (d'où la notation de Wickoff).

Des exemples sur des composés intermétalliques selon ces trois types de structures sont regroupés donnés dans le tableau suivant :

C15 de type MgCu ₂	C14 de type MgZn ₂	C36 de type MgNi ₂
MA ₂ (M = Ca, Ln, Ac)	CsK ₂ , CsNa ₂	CdCu ₂
MBi ₂ (M = K, Rb, Cs)	CaLi ₂ , HfAl ₂	
CaM ₂ (M = Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	MCr ₂ (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	TaCo ₂
BaM ₂ (M = Rh, Pd, Pt)	MFe ₂ (M = Sc, Ti, Nb, Ta, Mo, W)	MCr ₂ (M = Ti, Zr, Hf)
MCr ₂ (M = Hf, Nb)	TaCo ₂	MFe ₂ (M = Sc, Zr, Hf)
MFe ₂ (M = Ln, Y, Zr, U)	MMn ₂ (M = Ln, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	HfM ₂ (M = Mo, Mn, Zn)
MCo ₂ (M = Ln, Ac, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	MOs ₂ (M = Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	MZn ₂ (M = Nb, Ta)
YMn ₂ , ScRe ₂ , ScNi ₂	MRe ₂ (M = Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
YNi ₂ , ZrV ₂ , ZrMo ₂	MRu ₂ (M = Sc, Y, Zr)	
ZrV ₂ , ZrMo ₂	TiZn ₂ , TaZn ₂	
ErSi ₂		

Tableau 4 : récapitulatif d'exemple de composés cristallisant dans les différentes phases de Laves

III. Stabilité des phases de Laves :

L'apparition et la stabilité des phases de Laves sont affectées par quelques facteurs géométriques et électroniques tels que : la taille des atomes A et B, leur différence d'électronégativité et la concentration des électrons de valence [10].

Les propriétés électroniques jouent un rôle important sur le choix entre les trois structures possibles (C14, C15 et C36) [11]. En effet, l'étude de composés pseudo-ternaires, faite par Laves et Witte, a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence, une alternance entre la C15, C14 et C36 [3] (voir figure III).

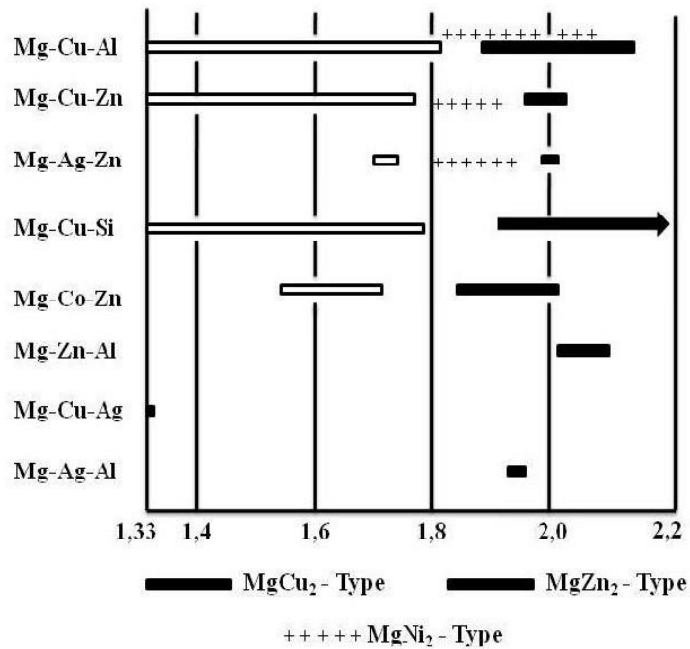


Figure III : Domaine d'existence des phases de Laves C15 (MgCu₂), C14 (MgZn₂) et C36 (MgNi₂) en fonction du nombre d'électrons de valence par atome [11].

IV. Composés intermétalliques à base de terres rares :

Les composés intermétalliques à base de terres-rares et de métaux de transition présentent les propriétés magnétiques extraordinaires. Ces composés mettent en jeu les propriétés issues du magnétisme localisé de la couche 4f des terres-rares à celles dû au magnétisme itinérant des métaux de transition 3d. Les terres-rares apportent leur forte anisotropie grâce aux interactions entre leur moment orbital et le champ cristallin. Les métaux de transition apportent, quant à eux, leur forte aimantation et une température de Curie élevée grâce aux interactions d'échange importantes entre orbitales 3d. Cela est possible grâce au couplage (RE-T) via les électrons de conduction d des deux éléments. Les interactions électron-électron sont fortes et donnent lieu à un renforcement du moment atomique.

V. Applications :

Les phases de Laves sont un type de matériaux importants et attrayants à la fois scientifiquement et technologiquement. Ils sont pris au sérieux par de nombreuses applications pratiques [14].

Parmi les domaines de recherche qui est très en vogue en ces dernières années est l'application de ces phases dans le stockage de l'hydrogène où ces composés intermétalliques présentent des cinétiques d'adsorption et de désorption relativement favorables [3].

De plus du stockage d'hydrogène, les phases de Laves présentent de très bonnes propriétés mécaniques et magnétiques qui font d'eux de très bons candidats pour une éventuelle utilisation en couches minces dans les turbines des moteurs d'avions, turbines à gaz ou turbines dans l'industrie maritime (couches de revêtement) pour améliorer sa résistance mécanique [12-13]. Le revêtement est réalisé sur des superalliages, qui sont des matériaux métalliques destinés pour les applications à haute température telles que les zones chaudes des turbines à gaz ou turboréacteurs. Ils permettent notamment des gains de performance en offrant la possibilité pour que ces systèmes fonctionnent à des températures plus élevées, ainsi en leur conférant une ductilité appréciable et une rigidité intrinsèque due principalement à la polarité des liaisons chimiques existantes [3].

V.1 Turbine à gaz :

La turbine à gaz également connue sous les appellations « turbine à combustion » ou « TAC » désigne un moteur à combustion interne.

Bien que le développement des turbines à gaz ait depuis longtemps ralenti en raison de la concurrence avec les turbines à vapeur, les chercheurs trouvent les premières traces de cette invention dans les travaux de l'Anglais John Barber en 1731, qui fut le premier à breveter le concept [15].

L'intérêt pour la turbine à gaz conduisit à une activité fiévreuse de dépôts de brevets entre 1880 et 1900 et à de nombreuses expériences entre 1900 et 1910 [16].

Dans les turbines à gaz, l'air entre par le système d'admission d'air, et il est par la suite comprimé avant d'entrer dans la chambre de combustion. L'air comprimé est mélangé au gaz, puis la combustion se produit, ce qui génère du gaz chaud. Finalement, il en résulte le mouvement nécessaire pour générer de l'énergie mécanique.

Dans un turboréacteur, la turbine récupère une partie de l'énergie de la combustion gaz pour le fonctionnement de la soufflante, du compresseur et des accessoires. Dans un turbopropulseur, la turbine récupère la quasi-totalité de l'énergie de la combustion de gaz pour entraîner l'arbre d'entraînement de l'hélice, le compresseur et accessoires.

Comme pour les compresseurs il existe deux sortes de turbines :

- Les turbines "centripètes" sont rarement utilisées, uniquement dans les réacteurs de faibles puissances.
- les turbines axiales qui sont utilisée sur la plupart des turboréacteurs et turbopropulseurs.
- Dans un turboréacteur double flux la turbine à haute pression entraîne le compresseur à haute pression et la turbine à base pression entraîne le compresseur à base pression et la fan [3].

V.2 Composition d'une turbine :

Une turbine à gaz est une machine à flux continu, à combustion interne et qui permet de transformer l'énergie contenue dans le combustible en énergie mécanique utilisable sur l'arbre de la turbine. Dans son architecture la plus simple, la turbine à gaz, comporte un compresseur et une turbine couplés mécaniquement sur un arbre, et une chambre de combustion intercalée entre ces deux organes [17].

Les turbines axiales sont réservées pour les machines de forte puissance. Chaque étage de turbine axiale comporte une rangée d'aubages fixes ou distributeur [18].

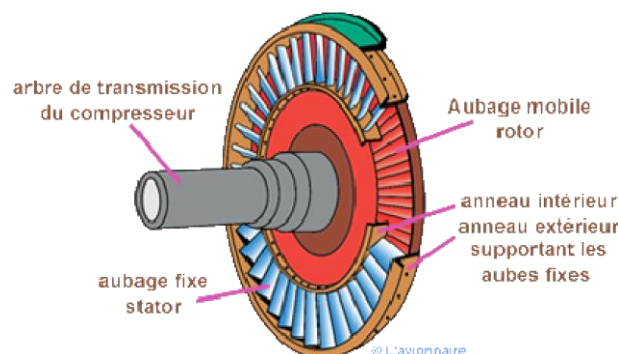


Figure IV.2 : Un étage de la turbine à gaz [24]

Les turbines à gaz sont soumises à certaines limitations. Des températures et des pressions élevées, et pour y faire face, nous devons réaliser des revêtements avec des matériaux qui ont une bonne résistance à la fatigue thermique et qui ont une dureté élevée et une ductilité remarquable [3].

De plus de leurs applications en turbine à gaz pour leurs propriétés mécaniques extraordinaires (effets de frottements « air et milieu »).

V.3 Stockage de l'Hydrogène :

L'hydrogène est l'élément le plus répandu dans l'Univers et l'un des éléments les plus abondants sur terre. Le physicien britannique Henry Cavendish (1731-1810) est le premier à l'isoler grâce à une cloche à mercure et à l'étudier. Il le nomme « air inflammable » et, en 1766, dans un mémoire sur « les airs factices », il montre qu'il est dix fois plus léger que l'« air commun ». Antoine de Lavoisier (1743-1794) lui donne son nom (issu du grec, « formeur d'eau ») en 1783, en établissant que l'eau est une combinaison de cet élément avec l'oxygène [19].

Les systèmes qui utilisent l'hydrogène comme vecteur énergétique font de plus en plus parler d'eux afin de contrer adéquatement les problèmes de futures pénuries de combustibles fossiles et d'émissions de gaz à effet de serre.

En plus des problèmes liés à la production d'hydrogène, qui ne se produit pas librement dans la nature, vous devez savoir comment stocker l'hydrogène en toute sécurité [20].

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké et transporté jusqu'à son lieu d'utilisation. L'hydrogène étant un gaz dans les conditions ambiantes de température et de pression, il possède une densité volumique d'énergie très faible comparée à celle des carburants liquides par exemple. Il convient donc de le rendre plus dense pour pouvoir le stocker et le transporter dans des volumes raisonnables. La méthode la plus courante consiste à stocker l'hydrogène sous forme de gaz comprimé, généralement à 200 bar, mais plus récemment, des réservoirs pouvant supporter des pressions de l'ordre de 700 bar, notamment avec l'utilisation de composites en fibres de carbone.

En maintenant l'hydrogène à la pression atmosphérique, il peut être formé en le refroidissant en un liquide à 20K. Peut être stocké dans un liquide c'est courant aujourd'hui.

Cependant, il présente deux inconvénients. Premièrement, la liquéfaction nécessite une quantité d'énergie importante, qui représente environ 30 % de l'énergie de l'hydrogène ainsi traité. Deuxièmement, il est impossible de réaliser une isolation complète du réservoir. Une petite quantité d'hydrogène s'évapore donc en permanence, entraînant une augmentation de la pression dans le réservoir. Pour éviter tout risque d'explosion, une soupape laisse s'échapper l'hydrogène s'évaporant. Lorsque l'hydrogène n'est pas consommé, les réservoirs d'hydrogène liquide ne peuvent donc pas rester parfaitement étanches plus de quelques heures [21]. L'utilisation de ces intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène est nécessaire, et cela repose sur sa capacité à contribuer à l'empêcher de fuir des réservoirs qui le contiennent lors du processus de transport vers les lieux désignés pour son utilisation, ainsi qu'à maintenir son état sans être affecté par les conditions extérieures qui l'entourent telles que la pression et la température.

V.4. Aimants permanents :

Parmi toutes les applications des phases de Laves, on cite une application dont fait objet notre travail, celle de l'utilisation des intermétalliques à bases de terres rares et de métaux de transition comme aimant permanents. Ces derniers se comportent comme des aimants idéaux : la forme rectangulaire de leur cycle d'hystérésis leur assure des énergies spécifiques avoisinant la valeur maximale théorique et une grande résistance à la désaimantation, égale au champ coercitif intrinsèque. Ils étendent considérablement le domaine des applications des aimants permanents, notamment lorsque la masse, la miniaturisation poussée des systèmes, un haut rendement électrique sont essentiels (moteurs pour horlogerie, micromoteurs, capteurs, moteurs d'asservissement, moteurs travaillant avec des puissances de crête très élevées, accouplement magnétique, dispositifs focalisateurs de tubes à ondes progressives, transducteurs électroacoustiques, etc.) [22].

Références :

- [1] https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les_m%C3%A9taux
- [2] COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES - Encyclopédie Universalis
- [3] Mr. Mostafa Kerim BENABADJI, FARAOUN Houda Imane, Etude de la Stabilité Structurale des Intermétalliques Polaire de type phases de Laves YM₂ (M : Ni, Cu, Zn), UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM (2013)
- [4] J. B. Friauf, J. Am. Chem. Soc
- [5] F. Laves et H. Witte, Metallwirt
- [6] F. Laves et H. Witte, Metallwirt.14 (1935) 645
- [7] R.P. Elliot, W. Rostocker, Transactions of American Society for Metal 50 (1958) 617
- [8] F. Laves, K. Lohberg, Nachr.Gottinger Akad. Wiss., Math. Phys. Kl. IV Neue Folge 16 (1932) 59 ; J.B. Friauf, Physical. Review 29 (1927) 34
- [9] BENMEDJAHED Toufik, BENTOUAF Ali, Etude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques, UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES (2021), page 52 URL : DS_Sphy_BENMEDJAHED_Toufik.pdf
- [10] SEBAA Zoubida Nesrine, SAIDI Fatiha, Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des phases de laves de type YMn₂, YFe₂ et YCo₂ : Analyse Datamining, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM (2017), page 8
- [11] F. Laves, H. Witte, Metallwrit 15 (1936) 840 [3]
- [12] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P. Rogl et M. Marsman, Phys. Rev. B72 (2005) 054440
- [13] S. Milenkovic et M. Palm, Intermetallics 16 (2008) 1212
- [14] <https://doi.org/10.1063/1.4914285>
- [15] <https://www.futura-sciences.com/maison/definitions/maison-turbine-gaz-11097/>
- [16] EncyclopédieUniversalis , TURBINES A GAZ
- [17] EncyclopédieUniversalis , TURBINES A GAZ , éléments de turbine à gaz
- [18] EncyclopédieUniversalis , TURBINES A GAZ , turbine
- [19] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/hydrogene-physique/>

[20] Pierre Hollmuller, Bernard Lachal, Franco Romerio, Willi Weber, Jean-Marc Zraggen, L'HYDROGÈNE, FUTUR VECTEUR ENERGÉTIQUE ? Université de Genève : Centre universitaire d'étude des problèmes de l'énergie (CUEPE), page 27

[21] Blaise MASSICOT, Étude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène, Université Paris XII – Val de Marne, 2009, page 5-6

[22] M. BOUHARKAT, thèse de doctorat « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés intermétalliques par la méthode FP-LAPW », Juin 2021.

[23] https://media.springernature.com/lw685/springerstatic/image/art%3A10.1007%2Fs10853-020-05509-2/MediaObjects/10853_2020_5509_Fig1_HTML.png

[24] <https://www.lavionnaire.fr/SiteImgMotorTurbo/TurbineHP.png>

Chapitre II :

Méthode de Calculs

Introduction

I. Rappels théoriques

I.1 Introduction à la mécanique quantique

I.2 Méthode de Hartree- Fock

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1 Principe

I.3.2 Méthode de Kohn-Sham

I.3.3 Approximation de la densité locale

I.3.4 Approximation du gradient généralisé

II. Code de calculs utilisé « VASP »

II. 1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

II. 2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

II. 3. Densité d'états

II. 4. Approximation des pseudopotentiels

Introduction

Les méthodes ab initio sont des méthodes de simulation quantique de premier principe qui sont non seulement précises mais aussi plus rapides que les autres méthodes de calcul de premier principe [1]. Ils sont basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger et peuvent déterminer les grandeurs physiques et chimiques du système, telles que la structure électronique, l'ionisation ou l'énergie de solvation [2]. Ces méthodes de calcul ab initio sont des outils très puissants pour prédire et étudier de nouveaux matériaux, dans des conditions différentes, les expériences sont quasi impossibles, voire dangereuses, destructrices ou polluantes [3]. La résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons est très complexe, et la réduire à un système d'équations à un électron est plus facile à résoudre numériquement, notamment en raison de certaines approximations. Dans le chapitre 1, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement présentées. Les principes des modèles empiriques d'estimation des constantes d'équilibre acido-basique des substrats sont décrits ci-dessous. Les différentes méthodes utilisées seront ensuite développées avec des informations complémentaires pour chaque méthode. Enfin, ces méthodes seront comparées et leurs domaines d'application et leur efficacité seront discutés [2].

I. Rappels théoriques

I.1 Introduction à la mécanique quantique

Les solides sont constitués de combinaisons de particules : ions et électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation serrée de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'est avérée insuffisante et il a fallu se tourner vers la mécanique quantique, qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger (équation à plusieurs corps), qui sera simplifiée plus tard par diverses approximations afin de pouvoir être résolu [4]. Cette équation est donnée par la formule suivante :

$$H\Psi = E\Psi$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien, ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système. L'hamiltonien H d'un système représente la somme des différentes

contributions énergétiques à l'énergie totale : énergies cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons) [4].

Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad \mathbf{I.1(1)}$$

Avec :

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{nn} : l'énergie potentielle entre les noyaux.

V_{ne} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{ee} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

L'équation (I.1(1)) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born Oppenheimer (BO) [5] dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, ou le noyau est plus lourd que l'électron, donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui du noyau pour cela on peut considérer le noyau comme fixe, ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique T_n et le potentiel V_{nn} devient constant.

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième terme qui représente l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [6,7].

$$H_{\text{total}} = H_e = V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad \mathbf{I.1(2)}$$

I.2 Méthode de Hartree- Fock :

La méthode Hartree-Fock a été développée vers 1930. Parce qu'elle est généralement résolue en utilisant un algorithme auto-cohérent, il était anciennement appelé méthode de champ auto-cohérente (SCF). En supposant que les électrons sont essentiellement indépendants, la forme d'un déterminant est imposée aux fonctions d'onde

électronique globale. Les solutions résultantes se comportent comme si chaque électron était soumis au champ moyen créé par le potentiel extérieur et toutes les autres particules [8].

- **La théorie de Hartree :**

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible si on a un grand nombre de particules mis en jeu. Et pour résoudre ce problème de Ne corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi(\vec{r}_i)$

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad [6] \quad \mathbf{I.2(1)}$$

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [9], s'écrit sous la forme :

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad \mathbf{I.2(2)}$$

En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [10] (principe d'exclusion de Pauli). Hartree et Fock montrent que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde Ψ_{HF} sous la forme d'un « déterminant de Slater » composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad \mathbf{I.2(3)}$$

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

$$\hat{F} \phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i) \quad \mathbf{I.2(4)}$$

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

$$\hat{F}(1) = \hat{T}(1) + \hat{V}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad \mathbf{I.2(5)}$$

I.2(5) dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative.

Il est mis à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte.

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

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

Son inconvénient majeur est que dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée [2].

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1. Principe :

L'équation de Schrödinger traitée précédemment est écrite en fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause du nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème, on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [11] ou toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont des fonctions de la seule densité électronique. Hohenberg et Kohn ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électron N donc le potentiel externe V_{ext} ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamental du système comme l'énergie cinétique T, l'énergie potentielle V et l'énergie totale E, sont une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E[\rho] = \hat{T}(\rho) + \hat{V}_{ee}(\rho) + \hat{V}_{Ne}(\rho) \quad \text{I.3.1 (1)}$$

$E[\rho] = \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr + F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ Avec :

$$\hat{T}(\rho) + \hat{V}_{ee}(\rho) = \hat{F}_{\text{HK}}(\rho)$$

$\int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} = \hat{V}_{Ne}(\rho)$ Le terme $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ est indépendant du potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$ [12].

T_{el} : l'énergie cinétique de l'état fondamentale

V_{ee} : l'énergie de répulsion entre électrons.

V_{ext} : l'énergie potentielle d'attraction électron-noyaux.

Le potentiel $\hat{V}_{ee}(\rho)$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}(\rho)$ et un terme non-classique d'échange – corrélation très important mais également très difficile à évaluer [2].

I.3.2. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [13] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif \hat{v}_{eff} . Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{I.3.2(1)}$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad \text{I.3.2(2)}$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation (2), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde polyélectronique de l'état fondamentale de ce système :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad \text{I.3.2(3)}$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \Psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \Psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad \text{I.3.2(4)}$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n | \phi_i(\vec{r}, s) |^2 \quad \text{I.3.2(5)}$$

A partir de l'équation I.3.1 (1) on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad \text{I.3.2(6)}$$

Où $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation. Soit, toujours d'après l'équation **I.3.1 (1)** :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \mathbf{I.3.2(7)}$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres [2].

I.3.3. Approximation de la densité locale

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham nous devons préciser la fonctionnelle d'échange et de corrélation. L'approximation LDA est la base de toutes les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation définie par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad \mathbf{I.3.3(1)}$$

Où $\varepsilon_x(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$ [4]. Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad \mathbf{I.3.3(2)}$$

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

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement [2].

I.3.4. Approximation du gradient généralisé

Dans certains cas, l'approximation de la densité locale a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas, elle a contredit les résultats expérimentaux. La plupart des corrections introduites par l'approximation de la densité locale reposent sur l'idée de prendre en compte les changements de densité locale. Pour cette raison, un gradient de densité électronique est introduit, conduisant à des approximations de gradient généralisées (GGA), où l'échange et les énergies associées sont fonction de la densité électronique et de son gradient [3].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad \text{I.3.4(1)}$$

Comme précédemment, nous pouvons séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad \text{I.3.4(2)}$$

Plusieurs expressions de l'énergie d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, toutes les combinaisons sont possibles, mais en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. L'approximation de gradient généralisée a fait ses preuves dans de nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que l'approximation de densité locale, en particulier pour les systèmes magnétiques. Les systèmes à fortes variations de densité électronique sont ainsi mieux décrits [2]. L'approximation généralisée du gradient montre généralement les meilleurs résultats en termes d'énergie de condensation et de paramètres de réseau, de volume d'équilibre et de module incompressible. Parmi les paramètres modifiés de f , Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) est le plus couramment utilisé en physique [14], [15].

II. Code de calculs utilisé « VASP »

Dans ce travail, nous avons utilisé le code de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). VASP utilise des formulations de la théorie de la fonctionnelle de la densité, où les fonctionnelles d'échange-corrélation sont évaluées à partir de calculs quantiques [16]. La fonction d'onde est développée sur la base d'ondes planes et convient aux calculs périodiques [17]. Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie de l'étape n-1 sont utilisées comme données d'entrée de l'étape n. Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et l'analyse de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouvel ensemble de fonctions d'onde dont l'occupation donne une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et le ρ_2 résultant est testé pour la convergence [2].

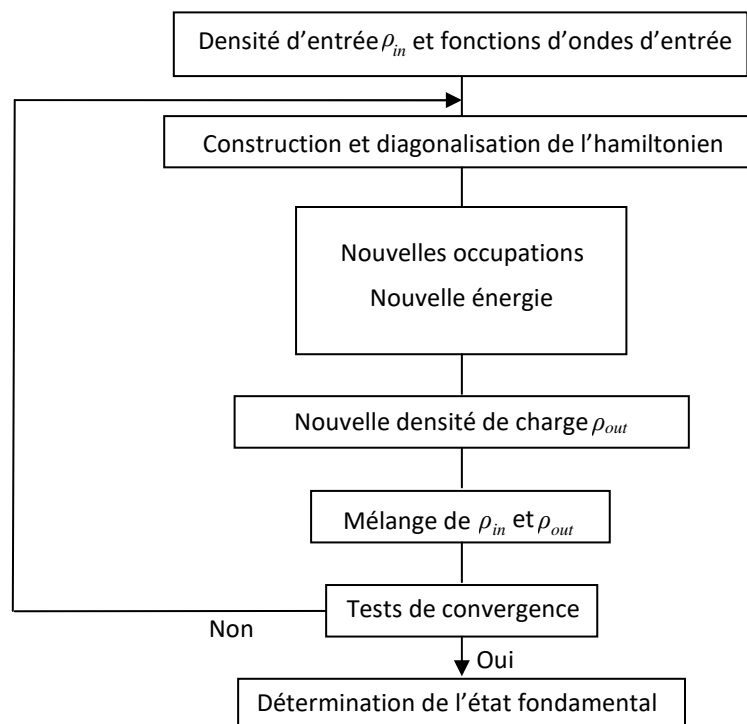


Figure II.1 : Principe du cycle auto-cohérent [2]

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'a pas été atteint. Par conséquent, si le test est négatif, ρ_2 est réinjecté dans la boucle auto-cohérente en tant que densité d'entrée. Ce processus est répété jusqu'à ce que le mélange de densités satisfasse le test de convergence. Ce mélange de densités permet une convergence plus rapide car il amortit les fluctuations d'un cycle à l'autre, évitant ainsi a priori de fortes variations de l'énergie totale du système [2].

II.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

En physique de la matière condensée, le théorème de Bloch énonce que les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel périodique prennent la forme d'une onde plane modulée par une fonction périodique. Mathématiquement, ils s'écrivent [18] :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{II.1.1(1)}$$

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

$$\text{Equation } f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}) \quad \text{II.1.1(2)}$$

En remplaçant II.1.1(2) dans II.1.1(1) on obtient :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i (\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}) \quad \text{II.1.1(3)}$$

La description d'une fonction d'onde à un électron nécessite un nombre logiquement infini d'ondes planes. En pratique, cependant, ce nombre est limité par l'énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure peut confiner la base à une onde plane dont le vecteur d'onde $\vec{G} + \vec{k}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 < E_{\text{cut}}$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important [2].

II.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch permet de réduire un système infini d'équations à un système fini, mais pour un nombre infini de points k . Afin de calculer l'énergie du système, la zone de Brillouin doit être intégrée. Pour une intégration précise, la zone de Brillouin doit être échantillonnée le plus finement possible. Cela nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui augmente considérablement le temps de calcul. Pour réduire le nombre de points d'intégration, la symétrie du système peut être utilisée. La méthode d'échantillonnage la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack, qui obtient une grille uniforme de points k de dimensions choisies. En pratique, le choix de la grille au point k est un point clé pour chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, plus ce dernier est grand, plus le réseau réciproque est petit, et donc plus le nombre de points k requis pour un bon échantillonnage est faible. D'autre part, là où la dimension du réseau direct est petite, le réseau réciproque sera grand, donc le nombre de points k doit être plus grand pour intégrer correctement ZB. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel au nombre de points dans l'autre direction. Par exemple, s'il y a deux fois plus de mailles dans un sens que dans l'autre, il faudra deux fois moins de points k . Tout cela est fait pour garder la distribution spatiale des points k aussi uniforme que possible [2].

II.3 Densité d'états

La densité d'états (DOS) compte le nombre d'états électroniques avec une énergie donnée. Cette densité est obtenue en intégrant ZB avec la méthode tétraédrique [19]. Par exemple, la densité totale d'états permet d'accéder aux propriétés conductrices électroniques du matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné, et on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . Ainsi, on obtient la densité partielle d'états, qui permet de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. La projection de la densité totale d'états dépend du rayon de la sphère sur laquelle est projetée la densité partielle d'états, seules des informations qualitatives sont donc

accessibles. Pour tous les calculs DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour l'atome sera le rayon de Wigner-Seitz défini dans le pseudo potentiel.

II.4 Approximation des pseudopotentiels

L'idée de base des méthodes pseudo potentielles est d'obtenir les états de valence d'un système (atomes, molécules, cristaux) sans recourir aux états du noyau de calcul, qui ne sont pas nécessaires pour décrire les propriétés. À savoir, le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé, qui suppose que l'état électronique de l'électron central est insensible à la configuration électronique à proximité [20]. L'approximation pseudo potentielle consiste à considérer l'interaction des électrons de valence avec le potentiel créé par les électrons du noyau et du cœur. La région centrale contenant plus ou moins d'électrons est définie par le rayon de coupure lors de la construction du pseudopotentiel. En dehors de cette région centrale, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence [2].

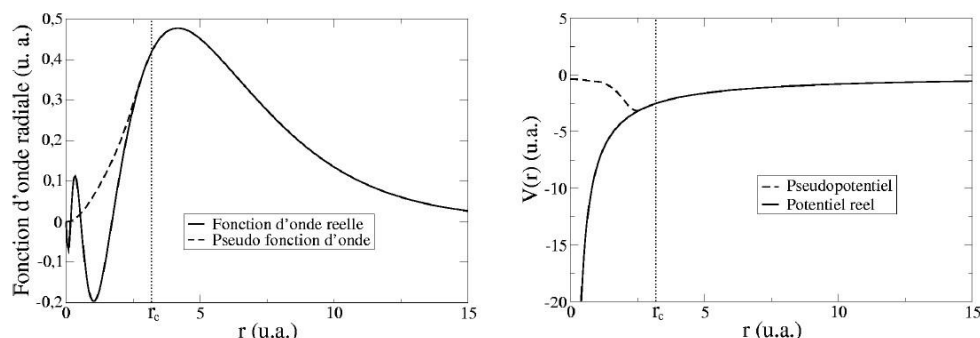


Figure II.4 : Exemple de pseudotisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).

Il existe plusieurs formes de pseudo potentiels, qui diffèrent selon que la charge est conservée ou non dans la région centrale. Les pseudos potentiels qui ne respectent pas ce critère sont appelés ultra soft. La première génération de pseudo potentiels ultra soft a été proposée par Vanderbilt [21], et ces pseudos potentiels sont appelés USPP. Leur principal avantage est une convergence plus rapide, moins d'ondes planes et donc des

énergies de coupure plus faibles que celles qui conservent les critères. En revanche, leur construction est plus complexe, et leur utilisation en code informatique nécessite des routines supplémentaires, augmentant ainsi le temps et la complexité de programmation.

Par la suite, Blöchl [22] a introduit la méthode PAW (Projected Augmented Wave), qui génère également des pseudo potentiels ultradoux, mais la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Alors que le pseudo potentiel USPP peut atteindre une très bonne précision, le pseudo potentiel PAW est plus efficace, en particulier pour les systèmes magnétiques [23]. Cette efficacité améliorée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par le pseudo potentiel PAW est précise, avec tous les nœuds dans la région centrale, qui est utilisée pour les rayons de coupure inférieurs. Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle d'accord entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand, mais plus il faut de nombres d'onde plans. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel, c'est-à-dire sa capacité à rester aussi efficace que possible dans une large gamme d'applications. Comme mentionné précédemment, les électrons du cœur sont décrits par des fonctions d'onde dont l'amplitude varie considérablement, ce qui nécessite un grand nombre d'ondes planes pour être correctement décrites. Avec un grand rayon de troncature, la fonction de pseudo-onde sera décrite par un petit nombre d'ondes planes, ce qui permettra une convergence et un lissage plus rapides dans la région centrale, puis nous discuterons des pseudopotentiels "doux". Cependant, toutes les fonctions radiales sont gelées au rayon de coupure, y compris les électrons de valence qui sont traités explicitement, qui ne peuvent pas toujours être ajustés à l'environnement de l'atome. Par conséquent, la transférabilité du pseudopotentiel diminuera. Par conséquent, dans certains cas, il peut être nécessaire d'utiliser des pseudopotentiels "plus durs", c'est-à-dire avec des rayons de coupure plus petits, afin de décrire correctement le système. Tous les pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été extraits des bibliothèques fournies avec le code. Pour plusieurs espèces, le pseudopotentiel utilisé tout au long du travail était l'Ultra-Soft de Vanderbilt pour GGA (PW91) [2].

Référence :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969)
- [2] Mr. Mostafa Kerim BENABADJI, FARAOUN Houda Imane, Etude de la Stabilité Structurale des Intermétalliques Polaire de type phases de Laves YM₂ (M : Ni, Cu, Zn) , UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN (2013) page 16
- [3] MENTEFA Sayyid Ahmed, Propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques YbX₂ (X= Co et Fe) : étude ab initio, UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA FACULTE DES SCIENCES, 2017, page8
- [4] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927) 457-484.
- [6] Richard M. Martin. Electronic Structure : Basic theory and practical methods. Cambridge University Press, (2004).
- [7] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by step introduction, (2004)
- [8] Hartree-fock : fau ameli URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00985912>
- [9] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928)
- [10] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148
- [11] D.S. SHOLI, J.A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley (2009)
- [12] R.G. Parr and W. Yang. Density-Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press, (1989).
- Kohn sham
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138
- [14] S. Lardjane, « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au Cobalt », p. 207.
- [15] « These_Doctorat_LMD_(H. BERKOK).pdf ».
- [16] D. M. Ceperleyet B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” Phys. Rev. Lett., 45, 1980, 566–569.
- [17] D.Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” Phys. Rev. B, 41, 1990, 7892–7895
- [18] https://stringfixer.com/fr/Bloch_electron

- [19] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192
- [20] Djaidja Fawzia, SAIB Salima, Calcul de premier principe des propriétés électroniques de CdSe et CdTe sous pression, Université de M'sila Faculté des Sciences Département de Physique, (2014),p22
- [21] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K .Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233.
- [22] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895
- [23] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979

Chapitre III :

Résultats et discussions

Partie 1 : Le $GdCo_2$ et $EuCo_2$ à l'état pur

- I. Structure cristalline des composés ($GdCo_2$, $EuCo_2$)
- II. Test de convergence
 1. Choix du nombre de K-points
 2. Choix de l'énergie de coupure
- III. Propriétés structurales
- IV. Enthalpies de formations
- V. Propriétés électroniques
- VI. Propriétés magnétiques
- VII. Propriétés mécaniques

PARTIE 2 : L'Alliage $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$

- VIII. Propriétés électroniques
- IX. Propriétés magnétiques
- X. Propriétés mécaniques

Partie 1 : GdCo₂ et EuCo₂ à l'état pur

Le but de notre étude est d'examiner l'évolution des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés de type phase Lave de formule AB₂.

Il s'agit précisément des deux composés GdCo₂ et EuCo₂. Les calculs ont été effectués à l'aide du code VASP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation généralisée du gradient (GGA PW91) de Perdew et Wang [1] a été utilisée pour évaluer les énergies d'échange et de corrélation pour toutes les structures examinées. Les composés étudiés GdCo₂ et EuCo₂ cristallisent dans la structure C15 appelé phase de Lave, sachant que la configuration électronique des éléments constitutifs de ces composés est donnée dans le tableau suivant :

Atome	Configuration électronique
Gd	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² → Xe 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Eu	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ² → Xe 4f ⁷ 6s ²
Co	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷ 4s ² → [Ar] 3d ⁷ 4s ²

Tableau 1.1 : configuration électronique des éléments constitutifs (Gd, Eu, Co)

Les phases de Laves appartiennent à la classe de Frank-Kasper et présentent une topologie très compacte. La composition chimique générale est AB₂, les plus grands atomes de type A situés au centre des polyèdres et les plus petits atomes de type B situés au centre de l'icosaèdre.

L'empilement compacte des atomes de type A et B est obtenu par un rapport des rayons atomiques $r_A/r_B = (3/2)^{1/2} \approx 1.225$ [2]. Il reste bien connu que les effets de chimie quantique peuvent conduire à une « compression chimique » de l'atome A qui est habituellement plus électropositif de sorte que les composés ayant un rayon nominal aussi grand que $r_A / r_B \approx 1.3$ peuvent être stable [3].

Composés	Rayons atomiques des éléments (pm)		Rapports r_{RE}/r_{Co}
GdCo₂	r _{Gd}	180	1.33
	r _{Co}	135	
EuCo₂	r _{Eu}	185	1.37
	r _{Co}	135	

Tableau 1.2 : Rayons atomiques des éléments constituant les composés GdCo₂ et EuCo₂ ainsi que les rapports des rayons atomiques r_{RE} / r_{Co}

I. Structure cristalline des composés (GdCo₂, EuCo₂)

Les composés GdCo₂ et EuCo₂ cristallisent dans une structure cubique connue la structure C15 de type phases de Laves. Elle est présentée sur la Figure 1.

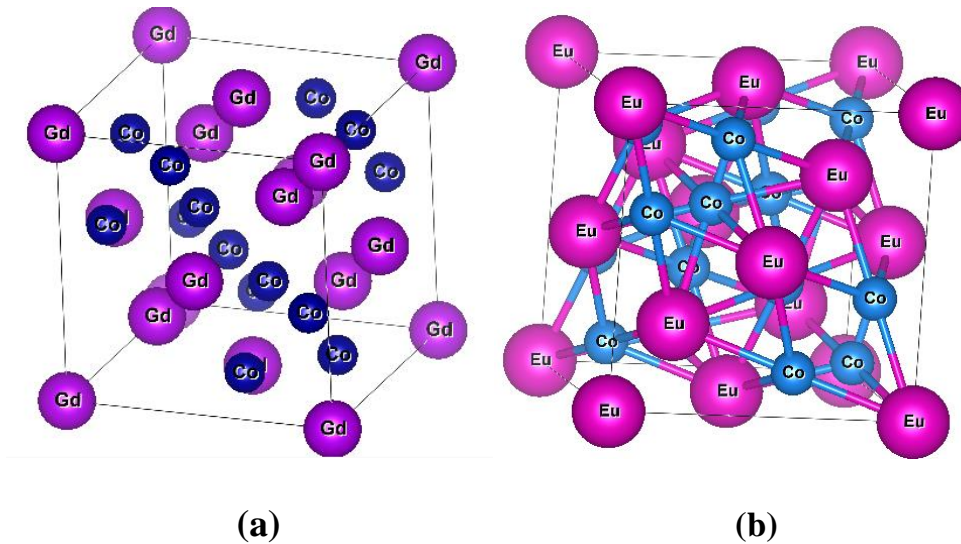


Figure I : Structure cristalline des deux composés intermétalliques (a) : GdCo₂ et (b) : EuCo₂

II. Test de convergence

1. Choix du nombre de K-points

Dans ce travail nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux « k » sachant que la convergence a été obtenue pour les structures de types phases de Laves C15 à partir d'une mèche de 9×9×9 pour les deux composées (GdCo₂ et EuCo₂), comme le montre la figure suivante :

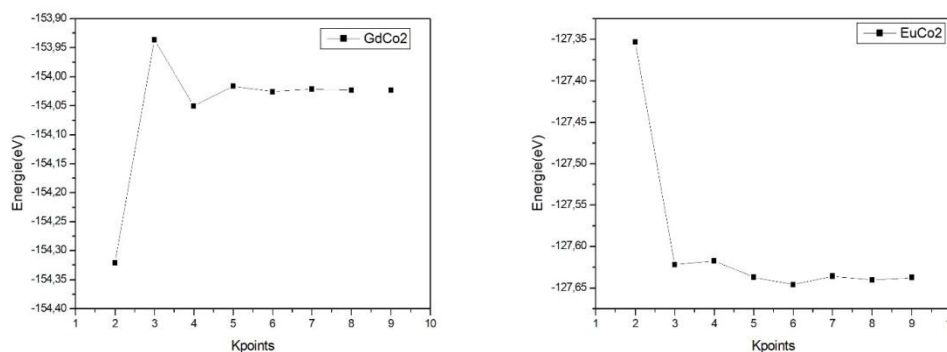


Figure II.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre du K-points

2. Choix de l'énergie de coupure

L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant notre système pour le composé étudié a atteint après optimisation : 300 eV, pour les deux composées parentes, comme il est indiqué dans le figure suivante :

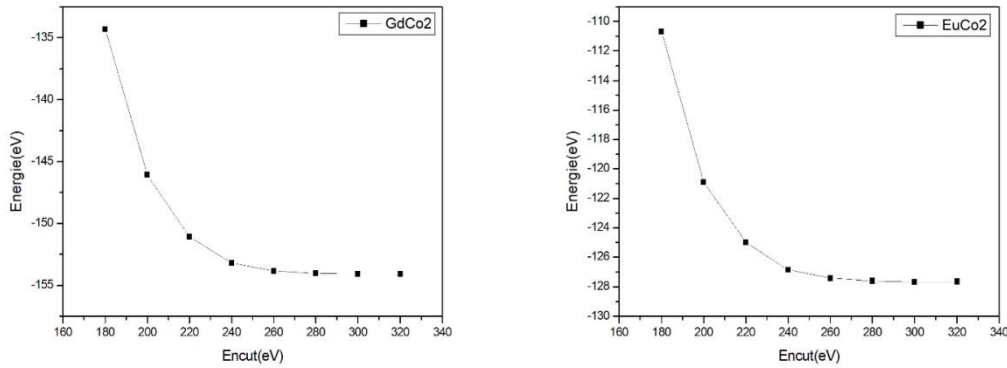


Figure II.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les composés GdCo₂ et EuCo₂

III. Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales est une première étape très importante afin d'obtenir plus d'informations sur les propriétés du composé à étudier d'un point de vue microscopique, avant d'accéder à d'autres propriétés physiques. L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille a et du volume V et en minimisant cette énergie on tirera le paramètre de maille optimal. En utilisant l'équation d'état de Murnaghan, on obtient les valeurs de l'énergie en fonction du volume [4], cette équation donnée par :

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

Où : E₀ est l'énergie totale à l'équilibre, V₀ est le volume d'équilibre. B₀ et B'₀ sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

L'interpolation à l'aide de l'équation d'origine empirique de Murnaghan permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

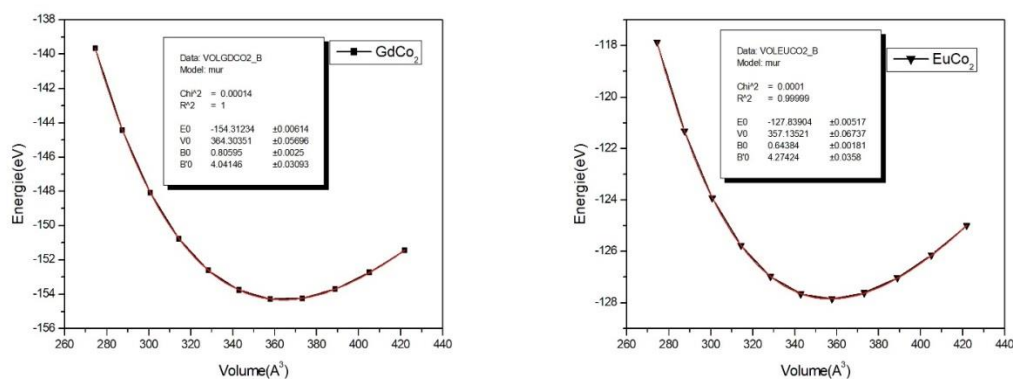


Figure III.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés GdCo₂ et EuCo₂ (dans le cas non magnétique)

Les valeurs des paramètres de maille a, des volumes V et des modules de compression B sont reportées dans le tableau III.1 :

Non Magnétique		
	GdCo ₂	EuCo ₂
a₀ (Å)	7.19	7.17
E₀ (eV)	-154.3123	-127.8390
V₀ (Å³)	364.3035	357.1352
B₀ (GPa)	128.95	103.014
B'₀	4.0415	4.2742

Tableau III.1 : Les paramètres de maille et les modules de compression optimisés des composés (GdCo₂ et EuCo₂) « Cas non magnétique »

Comme le cobalt est un élément magnétique, nous nous sommes proposés d'évaluer la variation de l'énergie en fonction du volume pour le cas d'un système spin-polarisé. La figure III.2, présente la variation des énergies en fonction du volume du GdCo₂ et du EuCo₂ et les différents paramètres tirés en utilisant un fitage de type Murnaghan, sont regroupés dans le tableau III.2.

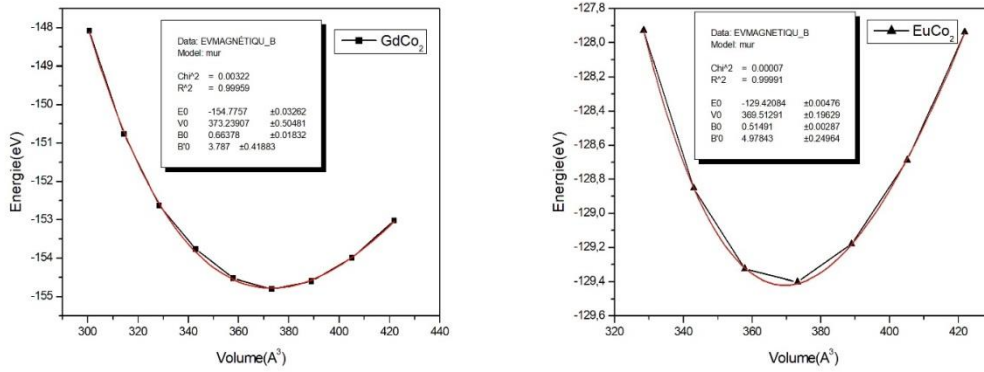


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés GdCo₂ et EuCo₂ (dans le cas magnétique)

Les valeurs des paramètres de maille a, des volumes V et des modules de compression B sont reportées dans le tableau III.2 :

Magnétique		
	GdCo ₂	EuCo ₂
a₀ (Å)	7.19	7.17
E₀ (eV)	-154.7757	-129.42084
V₀(Å³)	373.23907	369.51291
B₀ (GPa)	106.2	82.38
B'₀	3.787	4.97843

Tableau III.2 : Les paramètres de maille et les modules de compression optimisés des composés (GdCo₂ et EuCo₂) « Cas magnétique »

En comparant les deux tableaux précédents et les courbes, on peut dire que les systèmes sont plus stables en étant magnétiques qu'en tant non magnétiques, et ce en comparant les énergies d'équilibre pour les deux systèmes qui sont plus basses dans le cadre magnétique que celui non magnétique, ceci est principalement justifié par la présence du cobalt (élément magnétique) dans les deux composés.

A partir de la figure III.2, nous constatons que la structure cubique des phases de Laves a des valeurs de volume d'équilibre très proches et ce pour les deux systèmes données **GdCo₂** et **EuCo₂**. De plus, on remarque aussi que dans la structure cubique C15 le système GdCo₂ est dans un état plus stable que le système EuCo₂.

IV. Enthalpies de formations

Afin de discuter la stabilité énergétique des deux composés, nous avons calculé les enthalpies de formation. L'énergie de formation d'un cristal (ΔE_f) est la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments dans leurs états standards. L'équation d'énergie de formation est donnée par la formule suivante :

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

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

A température 0 K et une pression égale à 0 Pa, l'enthalpie est égale à l'énergie [5] :

$$\Delta E_f(AB_2) = \Delta H_f(AB_2) \quad (IV.2)$$

Une ΔE_f négative indique que la phase formée est énergétiquement stable. Les énergies de formation calculées des deux composés à partir de l'équation (IV.1) sont regroupées dans le tableau VI :

Composés	ΔE_f (eV)
GdCo₂	-0.491
EuCo₂	-0.402

Tableau IV: Les énergies de formation des composés

D'après le tableau IV, les énergies de formation des deux composés prennent des valeurs négatives, ceci signifie que les deux composés étudiés sont énergétiquement stables.

V. Propriétés électroniques

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure électronique d'un composé (nature des liaisons chimiques, caractère du composé, etc.). La majorité des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états [6]. On indique que le l'énergie 0 eV correspond à $E-E_F$ (shift du niveau de Fermi vers 0 eV).

Les figures V.1 et V.2 représentent les Densités d'états électroniques totales et partielles pour les deux composés étudiés à leur état pur. Les graphiques DOS montrent qu'il y a une antisymétrie entre le spin up et spin down, ceci exprime l'existence d'un caractère magnétique confortant le fait que les composés en étude structurale magnétique est plus stable que celle non magnétique.

Si nous faisons une comparaison entre l'allure des DOS totales et partielles des deux composés au niveau de fermi, on remarque que les densités d'états des atomes de cobalt (Co) contribuent dans l'intervalle d'énergie compris entre -4 eV et 1.5 eV hors que les DOS du Gd ou Eu voient leurs contribution dans l'intervalle compris entre 1.5 eV et 4 eV, ceci indique clairement que le caractère métalliques des deux composés est principalement originaire des atomes de cobalt.

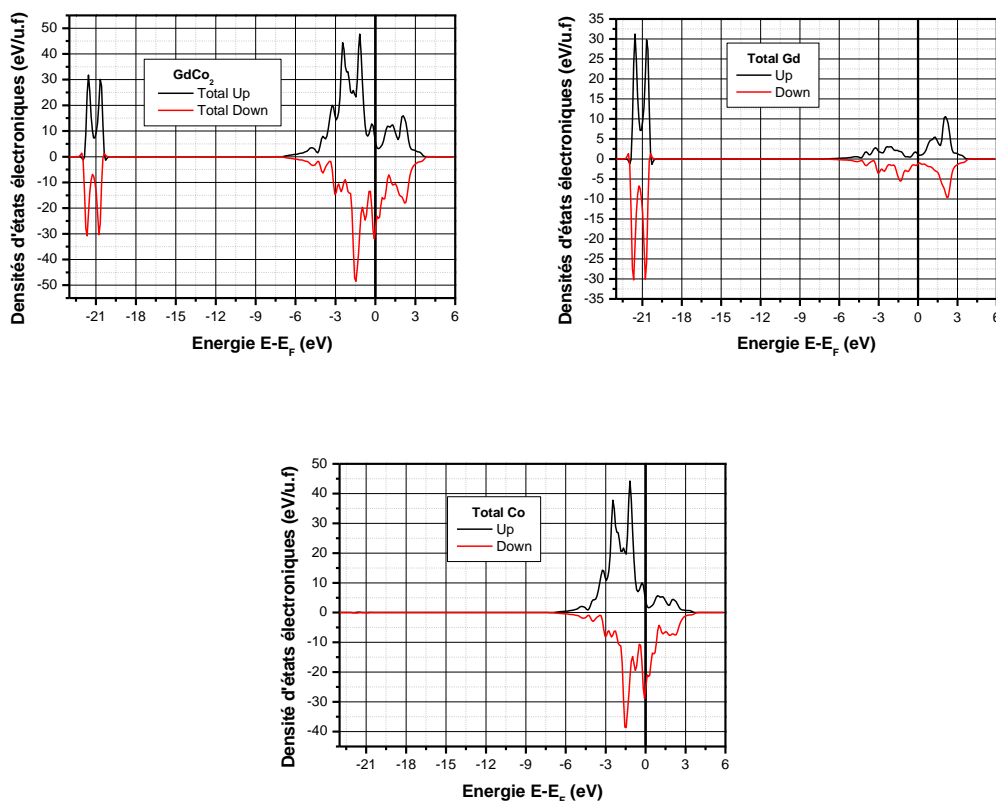


Figure V.1 : Densité d'états totale GdCo₂ et leurs éléments constituants à l'état pure

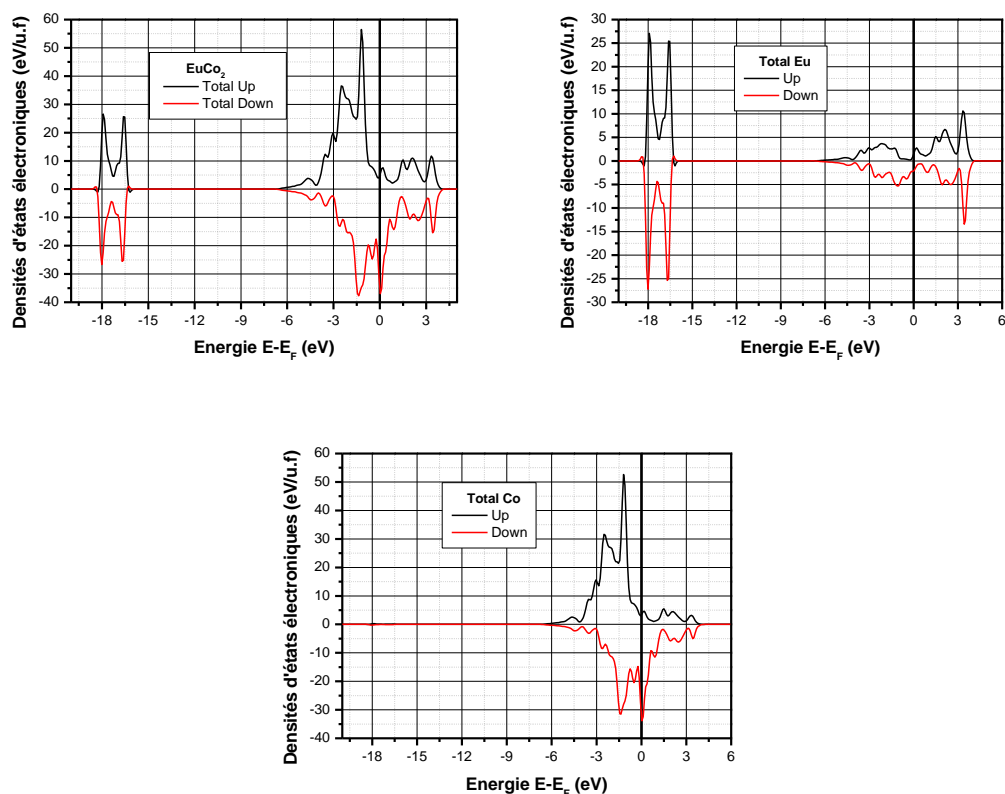


Figure V.2 : Densité d'états totale EuCo_2 et leurs éléments constitutants à l'état pur

VI. Propriétés magnétiques

Afin d'évaluer et d'apprécier les propriétés magnétiques des deux composés étudiés, nous avons calculé les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels des composés GdCo_2 et EuCo_2 et de leurs éléments constitutants qui sont regroupés dans le tableau VI.

Composés		Moments magnétiques	
GdCo_2	$M_{\text{TOT}} (\mu_B/\text{u.f})$	$M_{\text{Gd}} (\mu_B/\text{u.a})$	$M_{\text{Co}} (\mu_B/\text{u.a})$
	15.401	-0.309	1.116
EuCo_2	$M_{\text{TOT}} (\mu_B/\text{u.f})$	$M_{\text{Eu}} (\mu_B/\text{u.a})$	$M_{\text{Co}} (\mu_B/\text{u.a})$
	16.533	-0.409	1.237

Tableau VI : Moment magnétique des composés purs

Pour les 2 composés GdCo_2 et EuCo_2 , nous pouvons observer que la contribution des atomes Gd et Eu aux moments magnétiques totaux est faible et est de sens négatif

indiquant un caractère antiferromagnétique, par contre la principale contribution au moment magnétique total de chaque composé provient des atomes de cobalt (Co).

Aussi nous pouvons remarquer que les résultats obtenus sont en très bon accord avec ceux présents dans la littérature ce qui valide les pseudopotentiels quantiques PAW-PBE utilisés dans ce travail.

VII. Propriétés mécaniques

Afin de s'assurer de la stabilité mécanique des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des deux composés cristallisants dans la phase cubique C15 de structure type $MgCu_2$ présentant une symétrie maximale. La structure cubique C15 est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}).

Le tableau VII.1 résume les constantes élastiques des deux composés purs $GdCo_2$ et $EuCo_2$ de la structure cubique C15 à l'état pur :

Structure C15	C_{11}	C_{12}	C_{44}
GdCo₂	159.097	106.169	34.806
EuCo₂	170.450	96.586	52.293

Tableau VII.1 : Constantes élastiques des composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$

D'après le tableau, les constantes élastiques calculées C_{ij} obéissent aux critères de stabilité de Born-Huang [7] : $C_{11} - C_{12} > 0$; $C_{11} + 2C_{12} > 0$; $C_{44} > 0$, et les deux composés sont mécaniquement stable, ce qui nous permettra par la suite d'évaluer leurs propriétés mécaniques.

Le module de compression, de cisaillement et de Young, décrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [8] et de Reuss (r) [9].

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

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{VII. 1}$$

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{VII. 2}$$

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

$$G = \frac{1}{2}(G_v + G_R) \quad \text{VII. 4}$$

Le module de Young E se présente comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{VII. 5}$$

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

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{VII. 6}$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{VII. 7}$$

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des composés purs étudiés, nous avons calculé le module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), facteurs d'anisotropie A, coefficient de Poisson ν et rapport B/G. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau suivant :

	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	A	ν	B/G
GdCo₂	123.812	31.469	87.034	1.410	0.383	3.934
EuCo₂	121.208	45.491	121.290	1.310	0.333	2.664

Tableau VII.2 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G des deux composés dans la phase de Laves C15.

D'après les résultats obtenus dans le tableau précédant les modules de compression calculés pour les deux composés sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir de l'ajustement par l'équation d'état de Murnaghan, aussi on remarque que Le rapport

B/G nous informe sur la ductilité du matériau, puisque $B/G \geq 1.75$ pour le $GdCo_2$ et $EuCo_2$ à l'états pure, donc les deux composés présentent une bonne ductilité.

Par ailleurs, le module de Young E qui nous renseigne sur la rigidité du matériau, il prend des valeurs élevées pour les deux composés ce qui nous informe que le $GdCo_2$ et le $EuCo_2$ ont une rigidité intrinsèque remarquable. Le facteur d'anisotropie A a une valeur critique $A=1$, les composés ayant une valeur $A>1$ sont anisotropes, si non ils sont isotropes. On peut remarquer d'après le tableau VII.2 que les deux composés sont anisotropes (les propriétés sont non directionnelles).

Le coefficient de poisson quand il est compris entre -1 et +0.5 le matériau est dit covalent à caractère ionique [10]. De plus si $\nu > 0.26$ cela signifie que le composé présente une ductilité appréciable sinon ($\nu < 0.26$) le composé est dit fragile. Nous notons que les deux composés ont un coefficient de poisson supérieur à 0.26. Ce qui indique que les composés parents étudiés sont ductiles justifiés par le rapport B/G qu'est supérieure à 1.75.

PARTIE 2 : L'Alliage $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$

VIII. Propriétés électroniques

Les figures suivantes montrent les densités d'états totales et partielles des alliages $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$ pour chaque concentration x.

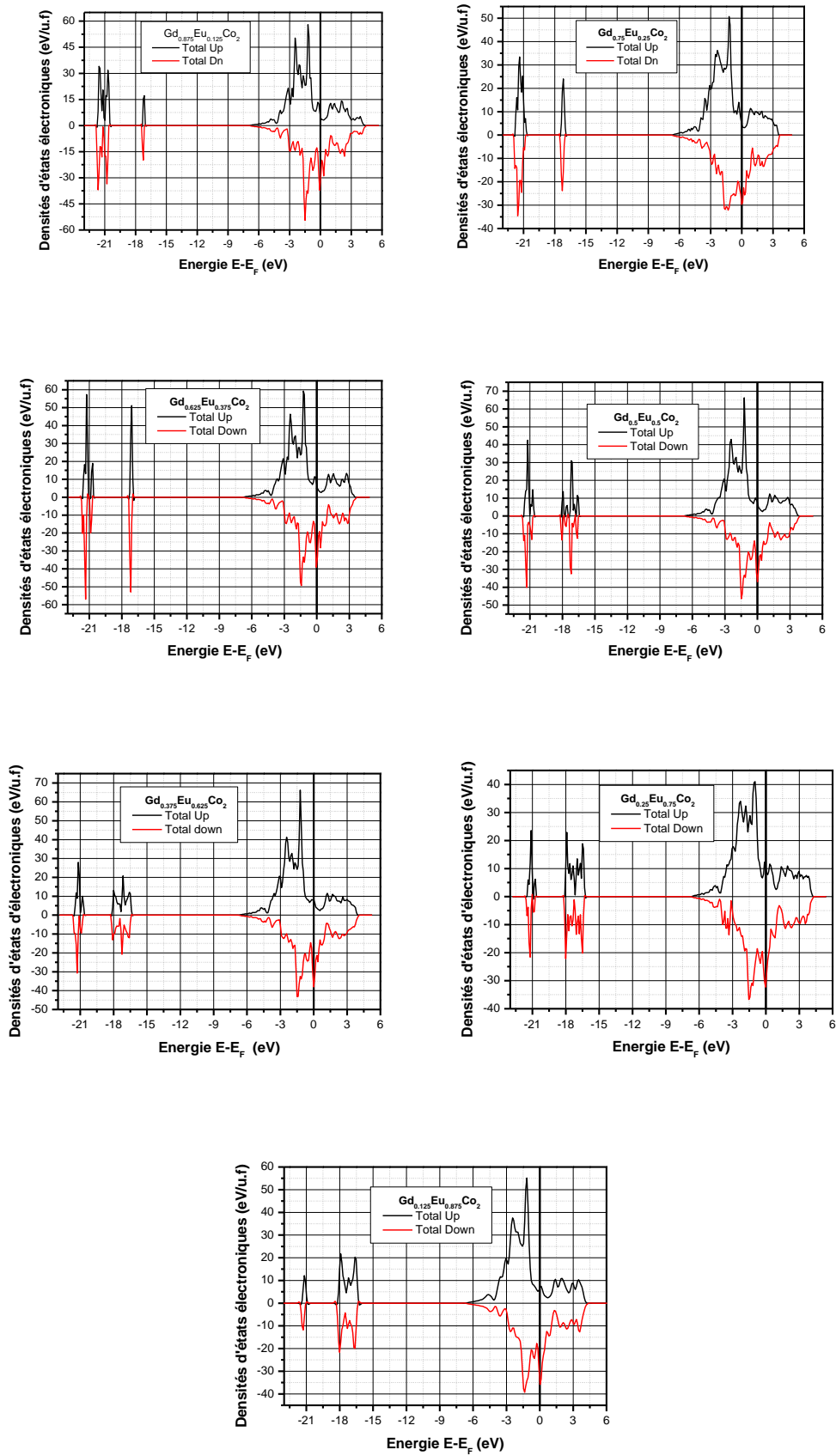


Figure VIII.1 : Densité d'états totale des alliages étudiés $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$

Le figure si dessous montre les densités d'états totales des alliages étudiés pour chacune des concentrations. D'après les résultats obtenus on peut dire qu'il y a une différence dans la polarisation des spins up et down au niveau de fermi par rapport à l'état pur. Dans le cas de l'alliage on remarque que pour la polarisation des spins up, il y a une diminution pour les concentrations $x=0.125$; $x=0.25$; $x=0.375$. Pour les spins down, on constate qu'il y a une augmentation dans la polarisation avec l'augmentation de la concentration. Donc, on conclue que le Eu a eu un effet sur le Gd. On remarque aussi que la bande de valence au-dessous de niveau de Fermi dans l'allure du DOS des alliages similaires à l'allure de DOS partiel du cobalt Co, et la partie après le niveau de Fermi dans l'allure du DOS des alliages similaires à l'allure de DOS partiel du gadolinium (Gd).

IX. Propriétés magnétiques

Les valeurs calculées des moments magnétiques total des alliages $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$ pour chaque concentration x sont dans le tableau 2.II :

Alliages(x)	M_{Gd} ($\mu_B/u.a$)	M_{Eu} ($\mu_B/u.a$)	M_{Co} ($\mu_B/u.a$)	M_{TOT} ($\mu_B/u.f$)
0.125	-0.315	-0.334	1.151	15.867
0.25	-0.308	-0.347	1.205	16.725
0.375	-0.33	-0.341	1.21	16.692
0.5	-0.334	-0.349	1.231	16.98
0.625	-0.342	-0.361	1.237	16.963
0.75	-0.285	-0.246	0.703	9.2
0.875	-0.373	-0.389	1.24	16.864

Tableau IX: Les moments magnétiques totaux et partiels calculés (μ_B) des alliages

Pour les alliages $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$, nous pouvons observer que la contribution des atomes Gd et Eu aux moments magnétiques totaux est faible ; la principale contribution au moment magnétique total de chaque alliage provient des atomes de Cobalt Co. Aussi, malgré la faible contribution des éléments de terres rares dans le moment magnétique total, on remarque qu'il y a apparition de dipôle magnétique induit entre RE-Co qui a

fait que le moment magnétique a augmenté et est passé de 15.401 $\mu_B/u.f$ pour le $GdCo_2$ à un 16.98 $\mu_B/u.f$ pour le $Gd_{0.5}Eu_{0.5}Co_2$.

Par ailleurs, nous constatons que pour la concentration $x=0.75$, le moment magnétique du composé a chuté à 9.2 $\mu_B/u.f$ dû principalement au désordre structural causé par la substitution de plusieurs atomes de Gd par du Eu.

Nous pouvons conclure que le $GdCo_2$ et $EuCo_2$ sont des composés intermétalliques magnétiques.

X. Propriétés mécaniques

Les résultats de calculs des différentes constantes élastiques $C_{ij}(GPa)$ sont regroupés dans le tableau X :

Alliages(x)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
0.125	141.669	111.814						25.764		
0.25	126.261	78.479	75.698		124.837	77.006	129.722	35.611	35.612	34.245
0.375	111.740	98.972						19.906		
0.5	95.680	87.087	87.087	0.042			94.808	17.951		4.297
0.625	92.868	88.41	85.556		92.497	86.005	93.892	19.313	19.313	17.293
0.75	92.412	86.361	86.361	- 3.399			89.665	19.640		3.026
0.875	73.795	74.812						13.894		

Tableau X.1: Constantes élastiques C_{ij} en GPa des alliages étudiés $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$

A partir du tableau III.1, on remarque qu’après relations des systèmes étudiés (les différentes concentrations), que seules les concentrations 0.125, 0.375 et 0.875 ont gardé l’ordre de la structure cubique C15 de type phase de Laves contrairement aux autres concentrations où l’ordre a été rompu (brisure de symétrie) causé par le nombre d’atomes de Eu substitué dans la matrice mère $GdCo_2$. Donc, pour les concentrations restantes, il y a eu distorsion du réseau, et apparition de deux principales phases à savoir la phase tétragonale et la phase orthorhombique.

Aussi, sur les concentrations qui présentent un ordre cubique, et après vérification des critères de stabilité de Born-Huang [7], nous avons pu remarquer que le $Gd_{0.125}Eu_{0.875}Co_2$ est mécaniquement instable.

Le tableau suivant regroupe les différentes valeurs des propriétés mécaniques calculées pour les deux concentrations restantes ($x=0.125$ et $x=0.375$).

Alliages(x)	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	A	ν	B/G
0.125	121.765	21.430	60.726	1.725	0.417	5.682
0.375	103.228	14.497	41.547	3.118	0.433	7.120

Tableau X.2 : Récapitulatif des paramètres : module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), facteur d’anisotropie, coefficient de Poisson ν et rapport B/G des alliages étudiés $Gd_{1-x}Eu_xCo_2$

Les modules de compression calculés pour chaque concentration sont en bon accord avec les résultats obtenus pour les deux composés à l’état pur (ordre de grandeur). On remarque aussi que le rapport B/G obtenue pour chaque alliage est strictement supérieur à la valeur critique 1.75, et l’alliage où $x=0.375$ est beaucoup plus ductile à celui où $x=0.125$. Le module de Young E calculé pour les deux concentrations présente des valeurs non négligeables et on constate que l’alliage $Gd_{0.875}Eu_{0.125}Co_2$ est plus rigide que celui du $Gd_{0.625}Eu_{0.375}Co_2$ ce qui confirme ce qui a été rapporté pour la ductilité.

Par ailleurs, Les alliages ont un facteur d’anisotropie A supérieur à la valeur critique ($A=1$), ce qui indique qu’ils sont anisotropes dû principalement aux terres rares qui présentent une anisotropie remarquable (propriétés directionnelles) qui fait deux de très bons composés pour la technologie des aimants permanents.

Le coefficient de poisson ν quand à lui, prends des valeurs supérieures à 0.26 ce qui indique une bonne ductilité, et le caractère ionique de la liaison covalente est plus présent dans le premier alliage que dans le second.

Références

- [1] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.A. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [2]- Y. Kitano, M. Takata, Y. Komura, J. Microsc. 142 (1986) 181.
- [3]- J. Hafner, in: F.R. de Boer, D.G. Pettifor (Eds.), The Structures of Binary Compounds, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 147
- [4]- F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809
- [5]- C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, Comput. Mater. Sci. 51 (2012) 146.
- [6] MENTEFA Sayyid Ahmed, Propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques YbX_2 ($X= Co$ et Fe) : étude ab initio, UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA FACULTE DES SCIENCES, 2017
- [7] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford (1956)
- [8] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [9]- Reuss.
- [10]- Y. Cao, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Z. Nong, Physica B 412 (2013) 45–49.

Conclusion

Générale

Le but de notre travail est d'évaluer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés intermétalliques de type phase de Laves à l'état pur et après l'alliage, en tenant compte des aspects : stabilité de ces matériaux à l'état fondamentale et leurs propriétés mécaniques.

Nous avons étudié en premier lieu la stabilité structurale de ces composés dans la phase de Laves de structure cubique C15.

L'étude a montré que les deux composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$ cristallisant dans la phase C15 sont énergétiquement stable est présentent une stabilité poussée quand le systèmes est étudié en présence de l'effet du magnétisme.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques ; les densités d'états électroniques des composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$ à leurs états purs et après alliage montrent un que les composés sont à caractère métallique. Et l'antisymétrie entre le spin up et spin down exprime l'existence d'un moment magnétique.

L'étude des DOS des alliages en spin polarisés, a montré qu'il y a une différence dans la polarisation des spins up et down au niveau de fermi par rapport à l'état pur ceci nous informe que la polarisation des spins minoritaires a augmenté et donc le transport de l'information s'intensifie dans cette direction.

Aussi, en examinant les propriétés électroniques et magnétiques de l'ensemble des composés étudiés (pur ou alliages), on a pu constater que les atomes de Cobalt sont le premier responsable de la métallicité et un grand apport de magnétisation de ces composés.

En étudiant en dernier lieu les propriétés mécaniques de l'ensemble des composés, on a pu constater que :

- L'incorporation des atomes de Eu à la place de celle du Gd a provoqué des distorsions du réseau cubique, mise à part les faibles concentrations ($x=0.125$, $x=0.375$) et aussi pour la concentration de 0.875 où la symétrie a été sauvegardée.

- En vérifiant les critères de stabilité des phases mécaniques, nous avons remarqué qu'à la concentration $x=0.875$, le composé n'est pas stable mécaniquement.
- L'origine de la dureté peut être principalement attribuée à la liaison entre atomes du même type des terres rares (Gd-Gd, Eu-Eu). La différence d'électronégativité qui existe entre les atomes de types différents (Gd et Co ; Eu et Co) est responsable de la polarité de la liaison donnant lieu à la rigidité intrinsèque. Ce fait a été confirmé après l'analyse des propriétés mécaniques. Cette analyse a montré que les phases de Laves ont une bonne ductilité, une haute dureté et une rigidité intrinsèque très intéressante.
- Cette étude nous a mené à dire que l'alliage qui répond aux objectifs fixés préalablement (augmentation de la polarisation : favoriser le transport de l'information, améliorer le moment magnétique pour favoriser le stockage de l'information, améliorer les propriétés mécaniques notamment la ductilité tout en gardant une rigidité intrinsèque intéressante) est celui quand $x=0.375$, vu qu'il répond à notre cahier de charge :
 - Un moment magnétique de $16.69 \mu_B/u.f$ comparativement aux composés parents qui était de $15.40 \mu_B/u.f$ et de $16.53 \mu_B/u.f$ pour le $GdCo_2$ et $EuCo_2$ respectivement.
 - Une polarisation de spin qui a augmenté pour les spins minoritaires favorisant ainsi le transport de l'information.
 - Une ductilité très prononcée ($B/G = 7.12$) qui est très supérieure aux composés parents ($B/G_{GdCo_2} = 3.934$ et $B/G_{EuCo_2} = 2.664$) couplée à une rigidité intrinsèque non négligeable.

Comme perspectives, nous projetons d'évaluer les propriétés thermodynamique afin d'évaluer les températures de Curie des composés parents et des alliages retenus.