

N° d'ordre : 69/2024-D/PH

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE

FACULTE DE PHYSIQUE



THESE de Doctorat en Sciences

Présentée pour l'obtention du grade de Doctorat

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : M. ZAHAGUE Ahmed

Thème

Etude ab initio des propriétés thermochimiques et physiques des alliages intermétalliques à base de Mg-RE (RE= terres rares)

Soutenu publiquement le : 06/03/2024, devant le jury composé de :

Mme. ALILI Baya	Professeur à l'USTHB	Présidente
M. BRADAI Djamel	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M. BENREKAA Nasser	Professeur à l'USTHB	Examineur
M. HELIFA Bachir	Professeur à l'U. Laghouat	Examineur
M. DEBIECHE Mahdi	Professeur à l'ENS Kouba	Examineur
M. SAHRAOUI Toufik	Maitre de Conférence /A à l'ENSB	Examineur

A mon frère

MOHAMMAD

Remerciements

Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein de l'équipe « Transformation de phases, Texture et Microstructure » du Laboratoire Physique des Matériaux de la Faculté de Physique à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB.

A ce titre, je remercie en premier lieu le Professeur BRADAI Djamel de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir accordé sa confiance pour ce travail. Je le remercie pour son aide immense, ses conseils, ses encouragements, et pour m'avoir consacré autant de temps et d'efforts. Mes sincères remerciements vont au Professeur Baya ALILI, pour l'honneur qu'elle me fait de présider le jury. Je tiens également à remercier le Professeur Nasser BENREKAA, de l'USTHB de faire partie de jury ce travail. Mes sincères remerciements vont aussi au Professeur Bachir HELIFA, de l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes sincères remerciements vont également au Professeur Mahdi DEBIECHE de l'ENS Kouba, qui a accepté d'examiner mon travail.

Je remercié également le Professeur Toufik SAHRAOUI de l'ENS Boussaâda d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Aussi, mes remerciements s'adressent à tous mes collègues du Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM), ainsi qu'à tous les amis que j'ai connu durant ces années d'études. Enfin, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, j'adresse mes remerciements.

TABLE DE MATIERES

Introduction générale	12
Chapitre I : Recherche Bibliographique	
Partie A : Composés intermétalliques	16
I.A.1 Introduction.....	17
I.A.2 Structure A_3B	17
I.A.3 Structure AB_5 (phases de Haucke).....	18
I.A.4 Structure type AB_2 (phases de Laves).....	19
I.A.4.1 Structure $MgCu_2$ ou $C15$	20
I.A.4.2 Structure $MgZn_2$ ou $C14$	22
I.A.4.3 Structure $MgNi_2$ ou $C36$	23
Partie B : Le Magnésium et ces alliages	25
I.B.1 Introduction.....	26
I.B.2 Caractéristiques du magnésium	26
I.B.3 Les éléments d'addition au magnésium	29
I.B.4 Les éléments Terres Rares (RE)	29
I.B.5 L'influence des éléments terres rares sur le magnésium et ses alliages	35
I.B.6 Lanthanide-Magnésium Phases	36
I.B.7 Diagrammes de Phases Lanthanide-Magnésium	37
I.B.8 Propriétés des alliages Lanthanide-Magnésium.....	41
Chapitre II : Méthodes de calcul	
Partie A : la théorie fonctionnelle de la densité DFT	43
II.A.1 Introduction	44
II.A.2 Equation de Schrödinger	45
II.A.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	46
II.A.4 Approximation Hartree-Fock.....	47
II.A.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	48
II.A.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	48
II.A.5.2 Les équations de Kohn et Sham.....	49
II.A.5.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	50
II.A.5.4 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT.....	50
II.A.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	51
II.A.5.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	51
II.A.6 L'approche d'ondes planes	52

II.A.7 L'approche des pseudopotentiels (PP).....	52
Partie B : Code de calcul CASTEP.....	54
II.B.1 Présentation du code CASTEP.....	55
II.B.2 L'optimisation de la géométrie.....	55
II.B.2.1 calcul des forces.....	55
II.B.2.2 relaxations des ions	55
II.B.3 Propriétés électroniques.....	56
II.B.3.1 Structure de bande	56
II.B.3.2 Densité d'états électroniques	56
II.B.3.2 Densité de charge électronique	56
II.B.4 Propriétés élastiques.....	57
II.B.5 Propriétés thermodynamiques.....	58

Chapitre III : Résultats et discussion

Etude de convergence.....	61
Partie A : Propriétés structurales et électroniques des alliages Mg₂RE.....	64
III.A.1 Propriétés structurales.....	65
III.A.2 Propriétés électroniques.....	69
Partie B : Propriétés mécaniques et thermodynamiques des alliages Mg₂RE.....	74
III.B.1 Propriétés mécaniques.....	75
III.B.2 Propriétés thermodynamiques.....	79
Conclusion générale.....	83
Références.....	84

Abréviations les plus couramment utilisées

<i>A</i>	Facteur d'anisotropie (anisotropy factor)
<i>APW</i>	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
<i>B</i>	Module de compressibilité (Bulk modulus)
<i>B'</i>	Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
<i>cc</i>	Cubique centré
<i>cfc</i>	Cubique à faces centrées
<i>hcp</i>	Structure Hexagonal Compact
<i>C_{ijkl}</i>	Tenseur des constantes élastiques
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
<i>DOS</i>	Densité d'états (Density of States)
<i>E</i>	Module de Young (Young Modulus)
<i>E_{cut-off}</i>	Energie de coupure (Cutoff energy)
<i>E_f</i>	Energie de Fermi (Fermi energy)
<i>E_g</i>	Bande interdite (Energy band gap)
<i>EOS</i>	Equation d'état (Equation of state)
<i>E_{XC}</i>	Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)
<i>G</i>	Module de cisaillement (Shear modulus)
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)
<i>LDA</i>	Approximation de la densité locale (Local density approximation)
<i>LDA-PZ</i>	Local Density Approximation of Perdew-Zunger
<i>PDOS</i>	Densité d'états partielle (Partial density of states)
<i>PP</i>	Pseudo-potentiel (Pseudo-potential)
<i>PW</i>	Onde plane (Plane Wave)
<i>PW91</i>	Perdew-Wang 91
<i>SG</i>	Groupe d'espace (Space Group)
<i>S_{ijkl}</i>	Tenseur des constantes de déformabilités
<i>TDOS</i>	Densité d'états totale (Total density of states)
<i>US-PP</i>	Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)
<i>v</i>	Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)

Liste des figures

Figure I.1: Structure de type Cr_3Si (A15).	17
Figure I.2 : Structure-type CaCu_5 .	18
Figure I.3: Structure type MgCu_2 ou C15.	20
Figure I.4 : Structure-type MgCu_2 et ses dérivés.	20
Figure I.5 : Région de stabilité des phases de Laves cubiques AB_2 en fonction du rapport des rayons et de la différence d'électronégativité entre les atomes A et B.	22
Figure I.6: Structure type MgZn_2 ou C14.	22
Figure I.7 : Structure type MgNi_2 ou C36	25
Figure I.8 : Représentation de deux structures hexagonale compacte (hcp) et cubique à faces centrées (cfc).	27
Figure I.9 : Les terres rares dans le tableau périodique des éléments.	30
Figure I.10 : Rayon Atomique des métaux Lanthanides	34
Figure I.11 : Solubilité des métaux terres rares dans le magnésium solide en fonction du nombre atomique du métaux RE	35
Figure I.12 : Digrammes de phases Mg-RE	40
Figure II.1 : Détermination théorique de paramètre de maille à l'équilibre. Le paramètre de maille est déterminé par le minimum de la courbe.	44
Figure II.2: la procédure de résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham.	50
Figure II.3: Représentation schématique de la méthode du pseudo-potentiel.	53
Figure III.1 : Courbes d'optimisation des deux paramètres Ecutoff et kpoints de quelques éléments simples et composés binaires.	62
Figure III.2 : Structure cristalline de Laves C14- Mg_2RE .	65
Figure III.3: Paramètres de maille (a et c) correspondants à chacun des éléments RE dans le système C14- Mg_2RE .	69
Figure III.4 : Distances interatomiques $d_{\text{Mg}_2\text{-RE}}$ dans le système C14- Mg_2RE	69
Figure III.5: : Courbes des densités d'états partielles et totales de : (a) Mg_2Eu , (b) Mg_2Er , (c) Mg_2Tm , (d) Mg_2Yb et (d) Mg_2Lu dans la phase de Laves C14.	71
Figure III.6 : La distribution de la densité de charges dans le plan (110) des composés Mg_2Eu , Mg_2Er , Mg_2Tm , Mg_2Yb et Mg_2Lu dans la phase de Laves C14.	73
Figure III.7 : Les valeurs des constantes élastiques pour chacun des composés	76

Figure III.8: Modules élastiques de compression (B), de cisaillement (G) et de Young E des composés Mg ₂ RE dans la phase de Laves C14.	77
Figure III.9 : Rapport G/B ainsi que le coefficient de poisson des composés Mg ₂ RE dans la phase de Laves C14.	78
Figure III.10: Variation en fonction de la température de l'énergie libre de Gibbs des composés Mg ₂ Lu, Mg ₂ Eu et Mg ₂ Yb.	80
Figure III.11 : Variation en fonction de la température de l'entropie vibrationnelle des composés Mg ₂ Lu, Mg ₂ Eu et Mg ₂ Yb.	81
Figure III.12 : Variation en fonction de la température de la capacité calorifique des composés Mg ₂ Lu, Mg ₂ Eu et Mg ₂ Yb.	82

Liste des tableaux

Tableau I.1: Données cristallographiques de Cr ₃ Si.	18
Tableau I.2 : Données cristallographiques de CaCu ₅ .	18
Tableau I.3 : Données cristallographiques de la structure type MgCu ₂ .	20
Tableau I.4 : Données cristallographiques de GdMgNi ₄ (structure-type MgCu ₄ Sn ,G.E. <i>F 43m</i>)	21
Tableau I.5 : Données cristallographiques de la structure type MgZn ₂	23
Tableau I.6 : Données cristallographiques de la structure type MgNi ₂ ou C36.	24
Tableau I.7 : Propriétés Physique du pure Magnésium.	28
Tableau I.8 : Codes ASTM des éléments d'additions dans le Mg.	29
Tableau I.9 : Les éléments terres rares.	30
Tableau I.10 : Structure électronique des éléments lanthanides.	33
Tableau I.11 : Phase et structures cristallines pour les alliages binaires du lanthanide-Magnésium.	36
Tableau III.1 : Valeurs optimisées des deux paramètres Ecutoff et Kpoints pour les éléments simples étudiés.	63
Tableau III.2: Valeurs optimisées des deux paramètres Ecutoff et Kpoints pour les Composés binaires étudiés.	63

Tableau III.3: les énergies de formation correspondantes aux différents états magnétiques	66
Tableau III.4: Positions de Wyckoff après relaxation des composés C14-Mg ₂ RE (RE = Eu, Er, Tm, Yb et Lu).	67
Tableau III.5: Paramètres de maille et distances interatomiques entre atomes Mg et RE dans la structure de Laves C14-Mg ₂ RE (RE = Eu, Er, Tm, Yb and Lu).	68
Tableau III.6: Constantes élastiques (en GPa) calculées à 0 K des composés Mg ₂ Eu, Mg ₂ Er, Mg ₂ Tm, Mg ₂ Yb et Mg ₂ Lu dans la phase de Laves C14	75

Introduction

Le Magnésium est le métal le plus léger utilisé comme matériau de structure. L'utilisation d'alliages de magnésium est attrayante, particulièrement dans les industries du transport (par exemple, automobile et aéronautique) [1-5], en raison de leur faible densité et rapports résistance/poids potentiellement élevés (la densité du magnésium à 25 °C est 1,738 g/cm³) [6]. Le magnésium est 35 % plus léger que l'Aluminium (2,698 g/cm³), 62 % plus léger que titane (4,540 g/cm³) et 78 % plus léger que le Fer (7,874 g/cm³) [7]. Sa résistance élevée au poids le rend encore plus attrayant que l'acier dans de nombreuses applications [6].

L'addition d'éléments de terres rares (RE = Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et Lu) aux alliages à base de Mg montrent plusieurs applications intéressantes dans l'automobile et les industries aéronautiques [8-12] en raison de leur faible densité et de leurs rapports résistance/poids potentiellement élevés. Les terres "rares" ne sont pas rares. Par exemple, c'est plus abondant dans la croûte terrestre que Sn, tandis que Y et Nd sont plus abondants que Pb [13]. Cependant, les terres rares sont généralement présentes à de très faibles concentrations et coexistent toujours avec d'autres terres rares puisque ces éléments sont chimiquement proches. Suite à leur forte affinité mutuelle, les terres rares sont extrêmement difficiles à séparer l'une de l'autre. On distingue quinze éléments : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu. Pour des raisons pratiques, les terres rares incluent souvent le scandium (Sc) et l'yttrium (Y) puisque ces deux éléments ont des caractéristiques similaires à celles des lanthanides. Les terres rares sont souvent divisées en deux sous-groupes : les éléments légers (de La à Sm) et les éléments lourds (de Gd à Lu) [14]. Au cours des dernières décennies, l'avènement des capacités de calcul a déclenché un nouveau domaine de recherche qui combine la Science des Matériaux classique, la Physique des Matériaux, Physique Chimie, Mécanique, Informatique et Mathématiques et Analyse et prédiction de comportement matériel formellement connu sous le nom de Science des Matériaux Informatiques. Dans ce très peu de temps, les modèles de matériaux et la simulation se révèlent comme des compagnons pour l'expérience dans l'explication de nombreux phénomènes en physique, chimie, biologie et ingénierie. Aujourd'hui, les simulations peuvent lier le comportement atomique aux propriétés macroscopiques de cette approche multi-échelle aide les scientifiques et les ingénieurs pour comprendre la théorie fondamentale des matériaux puis prédire les propriétés possibles. Un autre avantage des méthodes de calcul est qu'ils fournissent un moyen rapide et bon marché d'expliquer le système à l'étude. Ces techniques peuvent même être appliquées à des phénomènes où l'expérience est soit impossible soit très difficile et coûteuse, tant que l'information théorique suffisante est présente. En outre, un contrôle complet des variables du système peut être réalisé et ainsi les effets des paramètres sur les résultats peuvent facilement être déterminés.

Les phases de laves sont des phases intermétalliques qui ont une composition AB_2 et sont nommées d'après Fritz Laves [15] qui les a décrites en premier. Les phases sont classées uniquement sur la base de la géométrie. Les phases de Laves se divisent en trois types de Strukturbericht : $MgCu_2$ cubique (C15), $MgZn_2$ hexagonale (C14) et $MgNi_2$ hexagonale (C36) [16,17]. Les deux dernières classes sont des formes uniques de l'arrangement hexagonal, mais partagent la même structure de base. Les phases de laves présentent un intérêt particulier pour la recherche métallurgique moderne en raison de leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. De nombreuses applications hypothétiques ou primitives ont été développées. Cependant, peu de connaissances pratiques ont été élucidées à partir de l'étude de phase de Laves jusqu'à présent. Une caractéristique est la conductivité électrique presque parfaite, mais ils ne sont pas plastiquement déformables à la température ambiante.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail qui a pour but d'étudier les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des phases Mg_2Eu , Mg_2Er , Mg_2Tm , Mg_2Yb et Mg_2Lu par des calculs DFT. Dans ce cadre, le présent travail vise à donner de nouvelles perspectives sur les propriétés structurales, mécaniques et électroniques de C14- Mg_2RE ($RE = Eu, Er, Tm, Yb$ et Lu).

Ce manuscrit est organisé comme suit : Un premier chapitre consigne les Généralités sur le Magnésium et ces alliages. Un deuxième chapitre présente les détails du calcul *ab-initio*. Enfin un troisième chapitre renferme les résultats et leurs discussions. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale.

Chapitre I

Recherche Bibliographique

Partie A : Composés intermétalliques

I.A.1 Introduction

Lorsque deux éléments A et B sont partiellement miscibles, une solution solide continue peut se former dans certains domaines de concentration de ces deux éléments. Par ailleurs, au-delà d'une limite de solubilité d'un des deux constituants, de nouvelles phases appelées phases intermédiaires apparaissent souvent. Les composés A_3B , AB_5 , AB_2 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des éléments de base ou des solutions solides terminales. On parle de composés intermétalliques lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs, tels que la concentration des électrons de valence (ou de concentration électronique), facteur stérique, (taille des atomes), ainsi que le facteur électrochimique (différence d'électronégativité).

I.A.2 Structure A_3B (structure Cr_3Si)

La structure Cr_3Si ou (**A15**) appartient au groupe d'espace $Pm-3n$ ($N^\circ 223$), et possède la stœchiométrie A_3B . Elle contient huit atomes par maille (Figure I.1), repartis tel qu'il est montré dans le tableau I.1 ci-dessous :

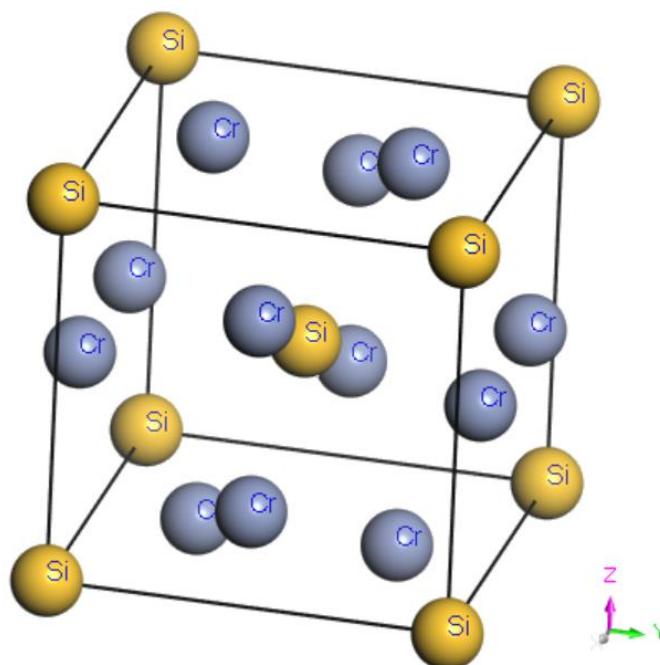


Figure I.1 : Structure de type Cr_3Si (**A15**) (Si en noir, Cr en bleu)

Tableau I.1: Données cristallographiques de la structure A15

Atome	Site	Coordonnées cartésiennes		
		x	y	z
Cr (A)	6c	1/4	0	1/2
Si (B)	2a	0	0	0

I.A.3 Structure AB₅ (phases de Haucke)

Les phases de Haucke correspondent aux composés AB₅ cristallisant dans la structure hexagonale du type CaCu₅, appartenant au groupe d'espace *P6/mmm* (Figure I.2). D'un point de vue structural, ces phases de type CaCu₅ peuvent être décrites comme la succession selon l'axe [001] d'une couche formée d'atomes A (site 1a) et B (site 2c – plan basal) et d'une couche formée uniquement d'atomes B (site 3g).

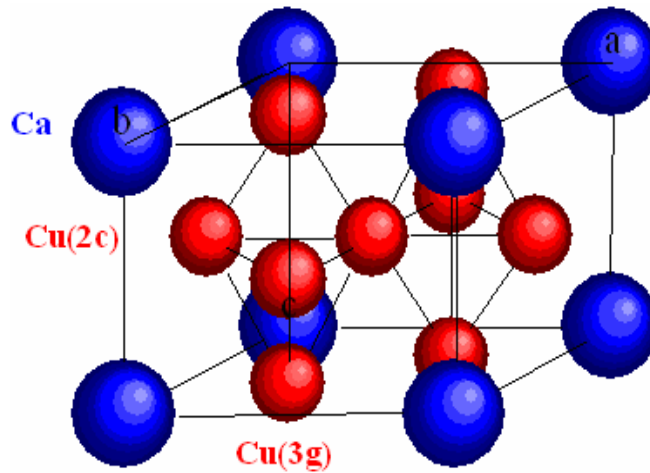


Figure I.2 : Structure-type CaCu₅ (Space groupe P6/mmm)

Tableau I.2: Données cristallographiques de CaCu₅.

Atome	Site	Coordonnées cartésiennes		
		x	y	z
Ca (A)	1a	0	0	0
Cu1 (B)	2c	1/3	2/3	0
Cu2 (B)	3g	1/2	0	1/2

Cette structure comporte de nombreux interstices de symétrie tétraédrique $[B_4]$ et $[A_2B_2]$, et de symétrie octaédrique $[A_2B_4]$. Dans les composés pseudo-binaires $AB_{5-x}B'_x$, il convient de souligner que la substitution d'atome B' aux atomes B se fasse de manière préférentielle sur les sites (2c) ou (3g). Il en résulte une structure dérivée. Il peut y avoir un domaine d'existence pour les composés AB_5 , conduisant à un écart à la stœchiométrie (i.e. AB_{5+x}). Du point de vue structural, cette stœchiométrie est expliquée par des successions d'atomes B dirigés selon l'axe c qui occupent les positions 1a [18,19].

I.A.4 Structure type AB_2 (phases de Laves)

Les composés intermétalliques de type AB_2 sont des phases de Laves qui cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons [20]. Les phases de Laves forment une très grande famille d'intermétalliques et cristallisent dans l'une des trois structures [21-23] :

- C15 - $MgCu_2$ (structure de symétrie cubique, et de groupe d'espace $F d-3m$)
- C14 - $MgZn_2$ (structure de symétrie hexagonale, et groupe d'espace $P 6_3 / mmc$)
- C36 - $MgNi_2$ (structure de symétrie hexagonale, et de groupe d'espace $P 6_3 / mmc$).

Toutes ces phases sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de Friauf. Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres.

I.A.4.1 Structure type $MgCu_2$ ou C15

La structure C15 possède une symétrie cubique à faces centrées, contenant 8 motifs AB_2 par maille. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, lesquels sont joints entre eux par les sommets. Les atomes A occupent les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type cubique diamant. Les détails cristallographiques de cette structure illustrée sur la figure I.3, sont donnés dans le Tableau I.3 ci-dessous.

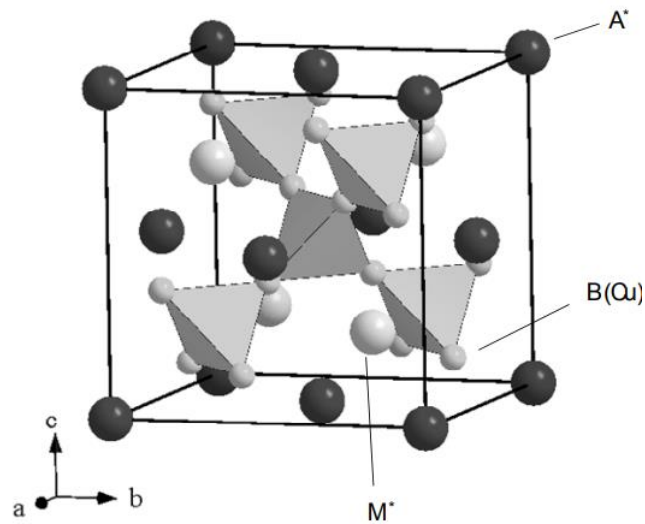


Figure I.3: Structure type $MgCu_2$ ou C15

Tableau I.3 : Données cristallographiques de la structure type $MgCu_2$

Structure type $MgCu_2$ (C15)				
Groupe d'espace $Fd-3m$				
Atome	Site	x	y	z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	1/2	1/2	1/2

Dans le cas particulier de la structure C15, il existe des structures dérivées décrites ci- dessous (Figure I.4) [24].

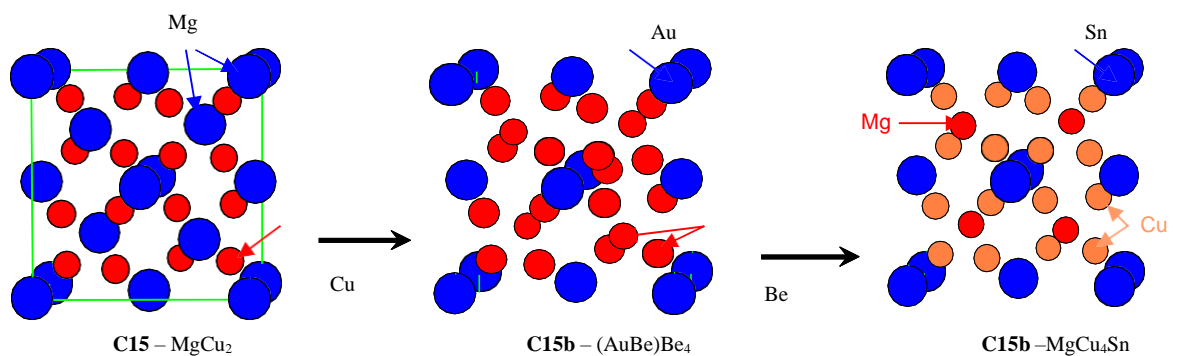


Figure I.4: Structure-type $MgCu_2$ et ses dérivées

Dans la maille AB_2 de type $MgCu_2$ (C15), il est possible de substituer partiellement l'atome A par un autre atome A'. L'atome de substitution A' doit toutefois être similaire à A en termes de rayon atomique et d'électronégativité. En l'occurrence, le magnésium est proche de la plupart des terres rares, ce qui a pour conséquence la possibilité de définir des compositions de type $(TR,Mg)MT_2$ (structure C15b) [25, 26] avec TR = terre rare, et MT = métal de transition. Prenons comme exemples Gd comme terre rare et Ni comme métal de transition, la composition $GdMgNi_4$ est formulée. La structure est alors formée d'un empilement compact c.f.c. de gadolinium dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par des atomes de magnésium, l'autre moitié étant occupée par des tétraèdres $[Ni_4]$. Les positions atomiques sont les suivantes [24]. (Tableau I.4).

Tableau I.4: Données cristallographiques de $GdMgNi_4$ (structure-type $MgCu_4Sn$, ayant le groupe d'espace $F43m$)

	Site	x	y	z	Occ
Gd	4a	0	0	0	1
Mg	4c	1/4	1/4	1/4	1
Ni	16e	0,625	0,625	0,625	1

Il est important de noter que les compositions génériques AB_2 et AB_4 ne s'appliquent pas à tous les éléments. En effet, les effets stériques et électroniques sont à prendre en compte. A ce titre, Guénée et al [27]. On a pu dresser des cartes prédictives dans lesquelles figurent des domaines d'existence pour différents types de structure, en fonction des rayons atomiques et du nombre d'électrons de valence des éléments [27]. Une compacité maximale et donc d'une énergie minimale est obtenue pour un ratio r_A/r_B de 1,225 [28]. Néanmoins, cette valeur ne prend pas en compte les effets électroniques et il a été montré que les phases de Laves pouvaient se former avec des rapports r_A/r_B différents de 1,225 selon la différence d'électronégativité entre les éléments A et B [29] (Figure I.5). Il est à noter que les composés $GdNi_2$ et $GdMgNi_4$ sont inclus dans la zone de stabilité.

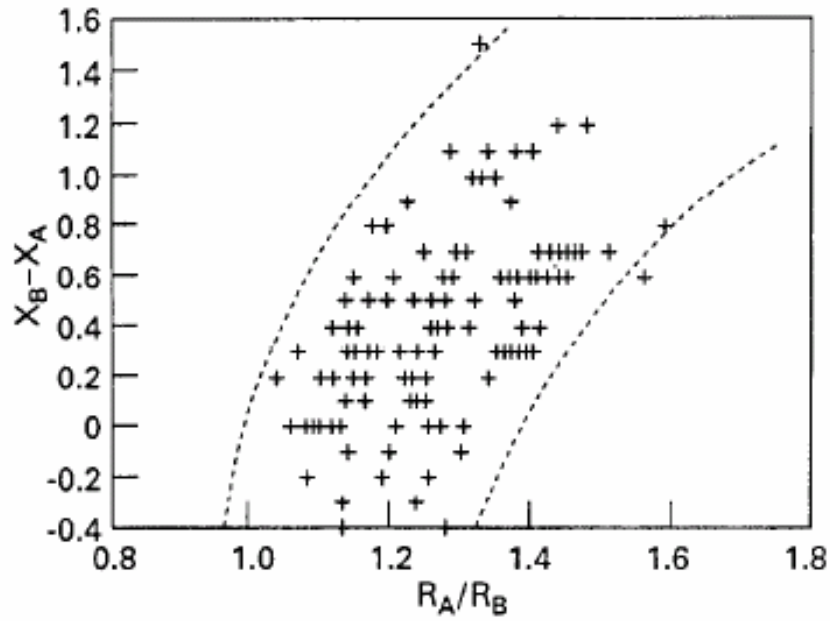


Figure I.5 : Région de stabilité des phases de Laves cubiques AB_2 en fonction du rapport des rayons atomique et de la différence d'électronégativité entre les atomes A et B [27].

I.A.4.2 Structure type $MgZn_2$ ou C14

Cette structure possède un réseau cristallin hexagonal où les atomes B s'arrangent en tétraèdres. Ces derniers sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Il y a 4 motifs par maille (Figure I.6).

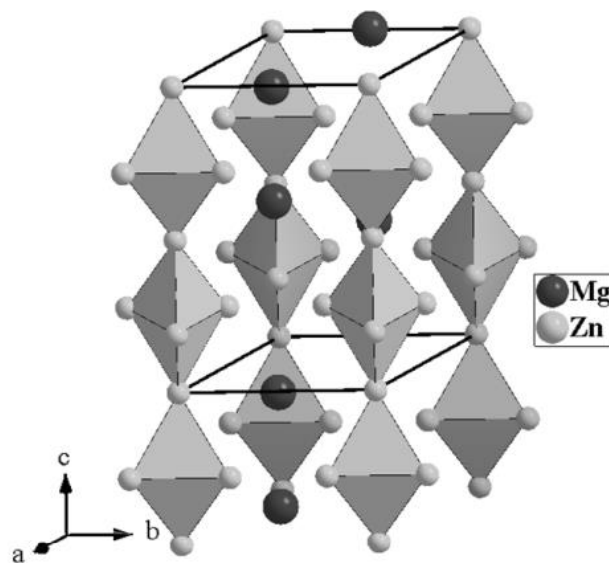


Figure I.6: Structure type $MgZn_2$ ou C14

Les positions atomiques de cette structure compacte sont données dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Données cristallographiques de la structure type $MgZn_2$

Structure type $MgZn_2$ (C14)				
Groupe d'espace : $P6_3/mmc$				
Atome	Site	x	y	z
A	4f	1/3	2/3	1/6
B1	2a	0	0	0
B2	6h	5/6	2/3	1/4

I.A.4.3 Structure type $MgNi_2$ ou C36

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon c par rapport à la structure C14. On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14, Néanmoins, ces chaînes sont décalées les unes par rapport aux autres (Figure I.7).

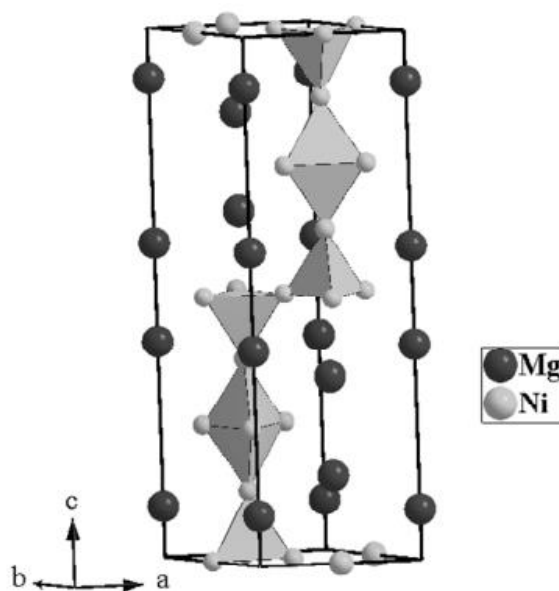


Figure I.7: Structure type $MgNi_2$ ou C36

Les positions atomiques de la structure C36 sont données dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Données cristallographiques de la structure type MgNi₂ ou C36

Structure type MgNi₂ (C36)				
Groupe d'espace : <i>P6₃/mmc</i>				
Atome	Site	x	y	z
A1	4e	0	0	1/6
A2	4f	1/3	2/3	5/6
B1	4f	1/3	2/3	1/8
B2	6g	1/2	0	0
B3	6h	1/6	1/3	1/4

Partie B : Le Magnésium et ces alliages

I.B.1 Introduction

Durant la dernière décennie, le magnésium et ses alliages ont reçu une attention remarquable pour leurs potentielles utilisations dans l'industrie automobile, électronique et même dans l'industrie aérospatiale. Le magnésium et ses alliages comme les hydroxydes, les sulfates et les carbonates sont historiquement très connus et utilisés par l'Homme. Bien que la première personne ayant formellement identifié le magnésium comme élément chimique à part entière fût J. Black en 1755 [30], c'est son confrère Sir Humphrey Davis qui reçoit le crédit de cette découverte lorsqu'il isola le magnésium à partir d'une mixture de MgO et de HgO en 1808 [31-34]. Quelques années plus tard en 1833, c'est Michael Faraday qui produisit pour la première fois du magnésium métallique en réalisant l'électrolyse de MgCl₂ anhydre. Robert Bunsen conçut plus tard la première cellule d'électrolyse capable de produire du magnésium en quantités considérables pour le commercialiser et c'est en Allemagne que commença la production en masse à partir de ce processus d'électrolyse.

Un des principaux intérêts des alliages de magnésium est leur faible densité qui permet d'alléger le poids des composants et des structures. Cette propriété fut particulièrement intéressante pour l'industrie militaire et les premiers développements dans le domaine de l'aéronautique durant la seconde guerre mondiale. La plus grande production de magnésium et de ses alliages coïncide ainsi avec les deux guerres mondiales et commença à décliner à la fin des deux grandes guerres. Depuis lors, ils sont utilisés dans des applications de niches dans les domaines militaires, aéronautique, aérospatial et dans l'industrie nucléaire. Récemment, avec les problématiques de développement durable et le développement d'alliages de haute pureté (qui améliorent la tenue à la corrosion), la production de magnésium a de nouveau atteint des records (avec un monopole de production très important de la Chine)

I.B.2 Caractéristiques du magnésium

Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compact (Hexagonal close-packed hcp), il est connu comme un matériau léger avec une faible densité 1.74g/cm³. La figure I.8 représente les deux structures hexagonales compactes hcp et cubique à face centrée cfc. Dans la première structure, on peut ranger 7 sphères de type A sur le premier plan et puis au-dessus de celui, on peut disposer au maximum 3 sphères de type B (deuxième plan) et après ça, un arrangement de 7 sphères de type A dans le troisième plan (séquence d'empilage ABAB...), ce qui nous donnera une structure hexagonale hcp. Dans la deuxième structure (cfc) un arrangement de 7 sphères de type C dans le troisième plan (d'empilage séquence ABCABC...), celles-ci permettent de nous donner une structure cubique à face centrée cfc.

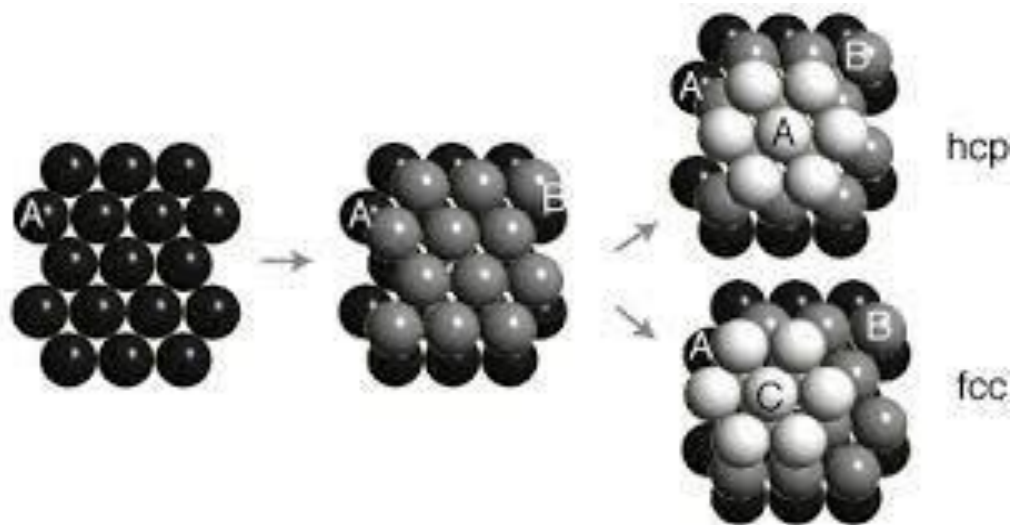


Figure I.8: Représentation de deux structures : hexagonale compacte (hcp) et cubique à faces centrées (cfc).

Les paramètres cristallins du Mg pur à 25°C sont : $a = 0.32\text{nm}$ et $c = 0.52\text{nm}$ avec $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Si les sphères se touchent l'une à l'autre dans le plan basal et les autres plans, le rapport c/a serait égal à 1.633

Table I.7 : Propriétés Physiques du Magnésium [31, 35]

Propriétés	Valeurs
Masse atomique	23 g/mol
Structure cristalline	Hexagonal compact
Masse volumique	1,74 kg/m ³
Module de Young	45 GPa
Limite d'élasticité	21 MPa
Contrainte à la rupture	80-180 MPa
Allongement à la rupture	1 - 12%
Température de fusion	650 °C
Température d'ébullition	1105 °C
Chaleur massique	1,05 kJ/kg/K
Énergie de fusion	195 kJ/kg
Conductivité thermique	156 W.K/m
Coefficient d'expansion linéaire	$2,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Retrait à la solidification	4,2%
Conductivité électrique	$217 \text{ k}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Potentiel standard	-2,34 V _{ENH}

I.B.3 Les éléments d'addition au magnésium

Le magnésium pur montre une faible ductilité à température ambiante et aussi une faible résistance à la corrosion, raison pour laquelle, l'addition d'autres éléments comme éléments d'alliage au Mg peut améliorer considérablement ses propriétés, telles que les propriétés mécaniques après les opérations de mise en forme et/ou de traitements thermiques.

Le tableau I.8 représente les codes des éléments d'additions (Alloying Elements) au magnésium développé par la société américaine pour les tests des matériaux, ASTM (American Society for Testing Materials) qui a proposé un système d'appellation constitué de lettres et de chiffres pour la dénomination des alliages [31]. A titre d'exemples, l'alliage AZ31 contient 3% d'aluminium (A), 1% de Zinc (Z) et le reste (96%) Mg. L'alliage AZ91 contient 9 % d'aluminium (A), 1% de Zinc (Z) et le reste Mg. Le problème de ce système d'appellation, c'est qu'il ne nous donne aucune information concernant les autres éléments (au-dessus de 2 lettres et 2 chiffres).

Tableau I.8: Codes ASTM des éléments d'additions dans le Mg [31].

Code	Elément	Code	Elément
A	Aluminium	N	Nikel
B	Bismuth	P	Plomb
C	Cuivre	Q	Argent
D	Cadmium	R	Chrome
RE	Terres rares	S	Silicium
F	Fer	T	Titane
H	Thorium	W	Yttrium
K	Zirconium	Y	Antimoine
L	Lithium	Z	Zinc
M	Manganèse		

I.B.4 Les éléments Terres Rares (RE)

Ces dernières représentent une famille de 17 éléments du tableau périodique (Figure I.9) : les 15 lanthanides (1ère ligne sous le tableau), ainsi que l'yttrium (Y) et le scandium (Sc).

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		

Lanthanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I.9 : Les terres rares dans le tableau périodique des éléments

Le tableau I.9 : représente le code et la nomination scientifique des éléments terres rares tels qu'ils sont décrits par ASTM.

Tableau I.9: Les éléments terres rares.

Code	Elément	Code	Elément
Sc	Scandium	Sm	Samarium
Y	Yttrium	Eu	Europium
La	Lanthane	Gd	Gadolinium
Ce	Cérium	Tb	Terbium
Pr	Praséody	Dy	Dysprosiu
Nd	Néodyme	Ho	Holmium
Pm	Prométhiu	Er	Erbium
Tm	Thulium	Yb	Ytterbium
Lu	Lutécium		

Les matériaux en terres rares sont importants sur le plan technologique. Ils constituent de potentiels candidats dans plusieurs applications en raison de leurs propriétés spéciales. Par exemple [36, 37] :

- Ce, La, Pr et Nd améliorent les propriétés mécaniques des aciers fortement alliés
- Y, Eu, Tb et Ce sont utilisés comme matériaux fluorescents
- Nd, Sm et Gd sont des matériaux intéressants comme aimants
- Ce est utilisé avec le Fe dans les silex légers
- Les oxydes de terres rares Ce_2O_3 et La_2O_3 peuvent être ajoutés aux céramiques
- Pr, Nd, Tm, Er, Ho et Yb peuvent être utilisés dans les lasers à fibre et les amplificateurs à fibre. Ils ont même des applications dans les supraconducteurs et les lunettes.
- Les piles à combustible à oxyde solide peuvent contenir des matériaux électrolytiques à base d'électrolyte d'oxyde de cérium ou de zircone stabilisée dopé aux terres rares.

Le cérium fut la première terre rare découverte en 1803. Cependant, ce n'est pas avant 1913-1914 que Bohr, avec sa théorie de la structure atomique, et Mosely, avec ses études expérimentales, expliquèrent qu'il ne pouvait exister que 15 éléments de terres rares [36]: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu et pour des raisons pratiques, les éléments des terres rares comprennent souvent le scandium Sc et l'yttrium Y, ces deux éléments présentant des caractéristiques similaires à celles des lanthanides. Les terres rares sont souvent divisées en [37]:

- Léger (de La à Sm)
- Lourd (de Gd à Lu, sauf Yb)

Selon un nombre d'électrons de valence :

- Le sous-groupe du cérium (Ce) est constitué d'éléments allant du lanthane à l'euporium (numéros atomiques 57 à 63) (La-Eu avec deux électrons de valence)

- Le sous-groupe à l'yttrium (Y) qui comprend l'yttrium et les éléments gadolinium jusqu'au lutétium (numéros atomiques 64 à 71) (Y, Gd-Lu avec trois électrons de valence)

Ou selon leur diagramme de phase :

- Eutectique (Dy, Er, Eu, Gd, Y)
- Péritectique (Sc)

Des revues concernant la recherche sur les terres rares, en général, ont été présentées par Nachtnan et Lundin [38], Kleber [39], Spedding et Daane [40] et Gschneidner [36]. La similarité des propriétés chimiques, métallurgiques et physiques des éléments terres rares s'explique généralement par les configurations électroniques uniques présentes dans ces éléments. Les éléments de lanthanides appartiennent à la sixième ligne du tableau périodique qui se caractérise par le remplissage du niveau d'énergie 6s avec deux électrons. En traversant la ligne, la charge nucléaire augmente et donc des électrons supplémentaires peuvent entrer dans le niveau d'énergie qui correspond à la configuration d'énergie la plus basse. Les données spectroscopiques pour les phases de vapeur de lanthanide montrent que le niveau 5d est initialement dans l'énergie la plus basse. A partir de ce point, le niveau 4f est dans le plus bas état d'énergie, et le niveau 4f est rempli avant qu'un second électron ne soit ajouté au niveau 5d. Le remplissage du niveau 4f avec 14 électrons donne naissance aux 15 éléments de terres rares (le lanthane sans électrons 4f est inclus). Il semblerait donc logique que toute différence dans les propriétés des terres rares soit en général est attribué au nombre des électrons 4f présents dans ces éléments.

Dans le tableau I.10, le nombre d'électrons de valence par rapport au nombre d'électrons externe est donné pour chaque élément de terre rare dans son état fondamental métallique. Ces distributions sont basées sur une classification de Gschneidner [36]. Les distributions à l'état fondamental pour les lanthanides gazeux, également dans le tableau I.10, proviennent de Moore [41]. Lors de la distribution d'un état métallique à chaque lanthanide, il faut faire attention, car les niveaux 6s et 5d sont, en réalité, des bandes d'énergie qui se chevauchent.

Tableau I.10 : Structure électronique des éléments lanthanides

Numéro atomique	Elément	Etat métallique		Etat gazeux		
		Électrons externes	4f	6s	5d	4f
57	La	3	0	2	1	0
58	Ce	3	1	2	1	1
59	Pr	3	2	2		3
60	Nd	3	3	2		4
61	Pm	3	4	2		
62	Sm	3	5	2		6
63	Eu	2	7	2		7
64	Gd	3	7	2	1	7
65	Tp	3	8	2		9
66	Dy	3	9	2		10
67	Ho	3	10	2		11
68	Er	3	11	2		12
69	Tm	3	12	2		13
70	Yb	2	14	2		14
71	Lu	3	14	2	1	14
39	Y	3	0	5s2	4d1	0

En raison de l'incapacité des électrons 4f ajoutés à filtrer efficacement la charge nucléaire qui l'accompagne, les électrons 4f et de la couche de valence sont rapprochés du noyau, ce qui entraîne une contraction au lanthanide avec un nombre atomique croissant. Le principal résultat d'une telle contraction est la diminution systématique des rayons atomiques des lanthanides solides lorsqu'on passe du Lanthane au Lutétium, mais des exceptions se produisent au niveau de l'euporium, de l'Ytterbium et du cérium. Sur la figure I.10, les rayons atomiques des lanthanides sont tracés en fonction du numéro atomique.

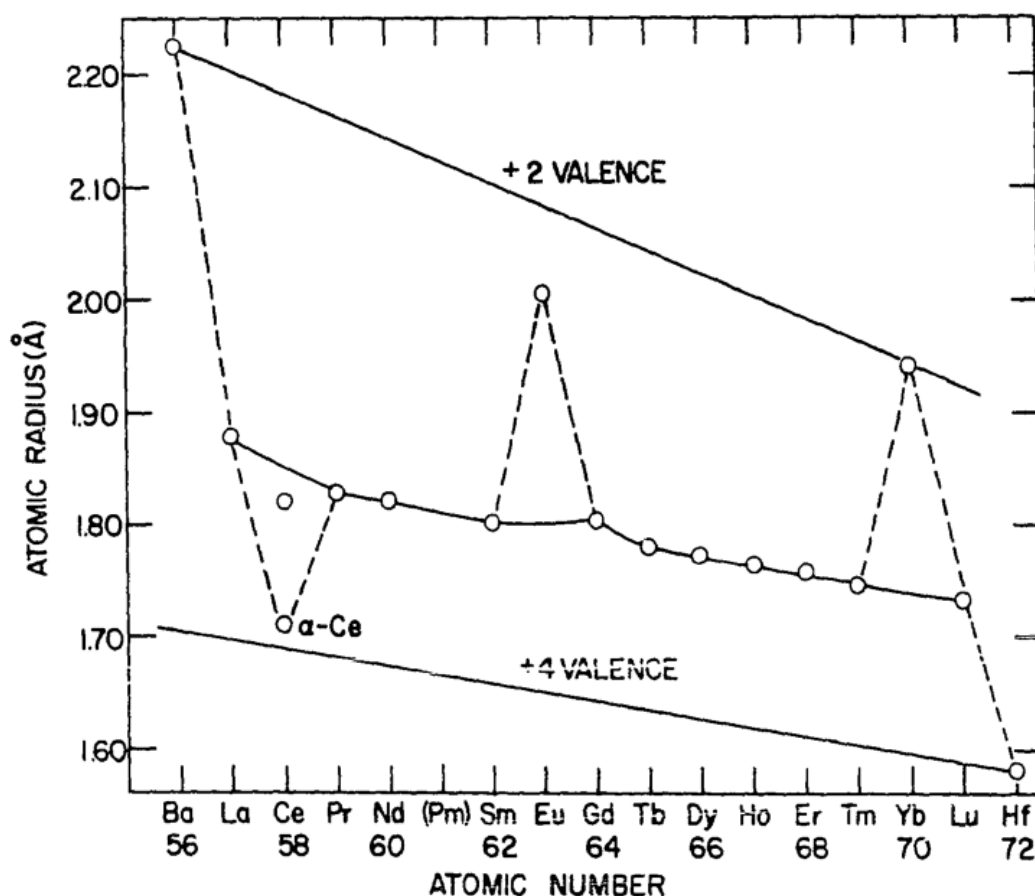


Figure I.10 : Rayon Atomique des métaux lanthanides [31]

Sur cette figure, il est montré que l'euporium et l'ytterbium sont bivalents et que le Cérium est indiqué comme s'approchant d'un état tétravalent, interprétations conformes aux structures électroniques données dans le tableau I.10. La différence d'environ 12% entre les rayons atomiques des lanthanides bivalents et trivalents est suffisante pour réagir sur la stabilité des phases intermétalliques qui se forment principalement pour des raisons de taille.

I.B.5 L'influence des éléments terres rares sur le magnésium et ses alliages

Selon Leontis (1951), l'ajout de certains éléments de terres rares augmente la ductilité du magnésium [42]. L'addition d'éléments de terres rares augmente la résistance des alliages de magnésium, principalement par le durcissement par précipitation et le renforcement de la solution solide [43]. La solubilité des terres rares dans le magnésium solide est illustrée à la figure 1.11 [44].

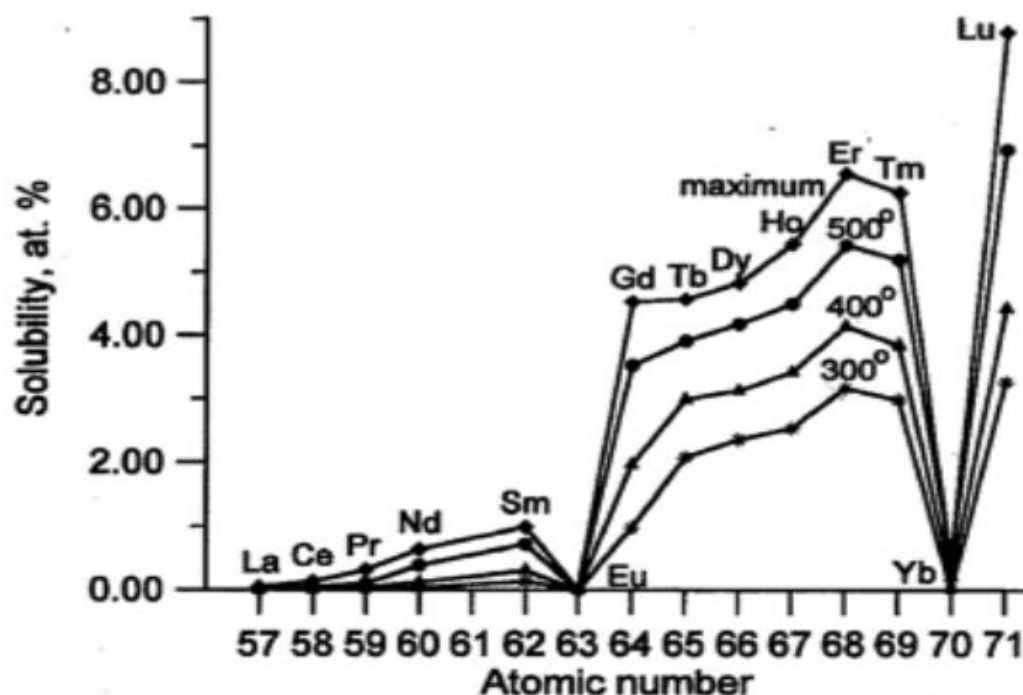


Figure I.11: Solubilité des métaux terres rares dans le magnésium solide en fonction du nombre atomique du métaux RE [44].

On peut voir que les sous-groupes présentent une solubilité solide différente, le sous-groupe du Cérium ayant une solubilité solide très minime dans le magnésium solide et le sous-groupe d'Yttrium ayant une solubilité solide de moyenne à grande dans le magnésium solide. Des tendances au sein des sous-groupes peuvent également être observées ; l'augmentation du nombre atomique entraîne (à l'exception de Eu et Tm) une augmentation de la solubilité du solide [44].

I.B.6 Lanthanide-Magnésium Phases

Les structures cristallines des phases des systèmes binaires lanthanide-magnésium n'ont pas encore été entièrement déterminées. Le tableau I.11 donne un aperçu des phases et des formes de cristal qui ont été étudiées dans ces systèmes.

Tableau I.11 : Phases et structures cristallines pour les alliages binaires du lanthanide-Magnésium [45].

Ln	LnMg	LnMg₂	LnMg₃	Ln₅Mg₂₄	Ln₅Mg₄₁	Ln₂Mg₁₇	LnMg₁₂
La	CsCl	MgCu ₂	BiLi ₃			Th ₂ Ni ₁₇	
Ce	CsCl	MgCu ₂	BiLi ₃		Ce ₅ Mg ₄₁	Th ₂ Ni ₁₇	ThMn ₁₂
Pr	CsCl	MgCu ₂	BiLi ₃				ThMn ₁₂
Nd	CsCl	MgCu ₂	BiLi ₃				ThMn ₁₂
Sm	CsCl	MgCu ₂	BiLi ₃				
Eu	CsCl	MgZn ₂				Th ₂ Ni ₁₇	
Gd	CsCl	MgCu ₂	BiLi ₃				
Tb	CsCl	MgZn ₂	BiLi ₃	α -Mn			
Dy	CsCl	MgZn ₂	BiLi ₃	α -Mn			
Ho	CsCl	MgZn ₂		α -Mn			
Er	CsCl	MgZn ₂		α -Mn			
Tm	CsCl	MgZn ₂		α -Mn			
Yb		MgZn ₂					
Lu	CsCl	MgZn ₂		α -Mn			

Pour les lanthanides plus légers, les phases LnMg_2 se produisent du lanthanum au gadolinium avec une structure cubique de MgCu_2 ; les Phases LnMg_3 se reproduisent de lanthanum à dysprosium avec une structure cubique de BiLi_3 ; et les Phases riches en magnésium se produiront du lanthane au gadolinium avec les stœchiométries $\text{Ln}_5\text{Mg}_{41}$, $\text{Ln}_2\text{Mg}_{17}$ et LnMg_{12} avec les structures cristallines respectives $\text{Ce}_5\text{Mg}_{41}$, $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ et ThMn_{12} [46-49]. À l'inverse, pour les lanthanides plus lourds, des phases riches en magnésium avec une structure alpha-Mn et une stœchiométrie $\text{Ln}_5\text{Mg}_{24}$ se produisent du Terbium au Lutétium ; aucune phase LnMg_3 ne se produit au-delà du dysprosium ; et des Phases LnMg_2 ayant une structure hexagonale de MgZn_2 surviennent du terbium au lutétium.

I.B.7 Diagrammes de Phases Lanthanide-Magnésium

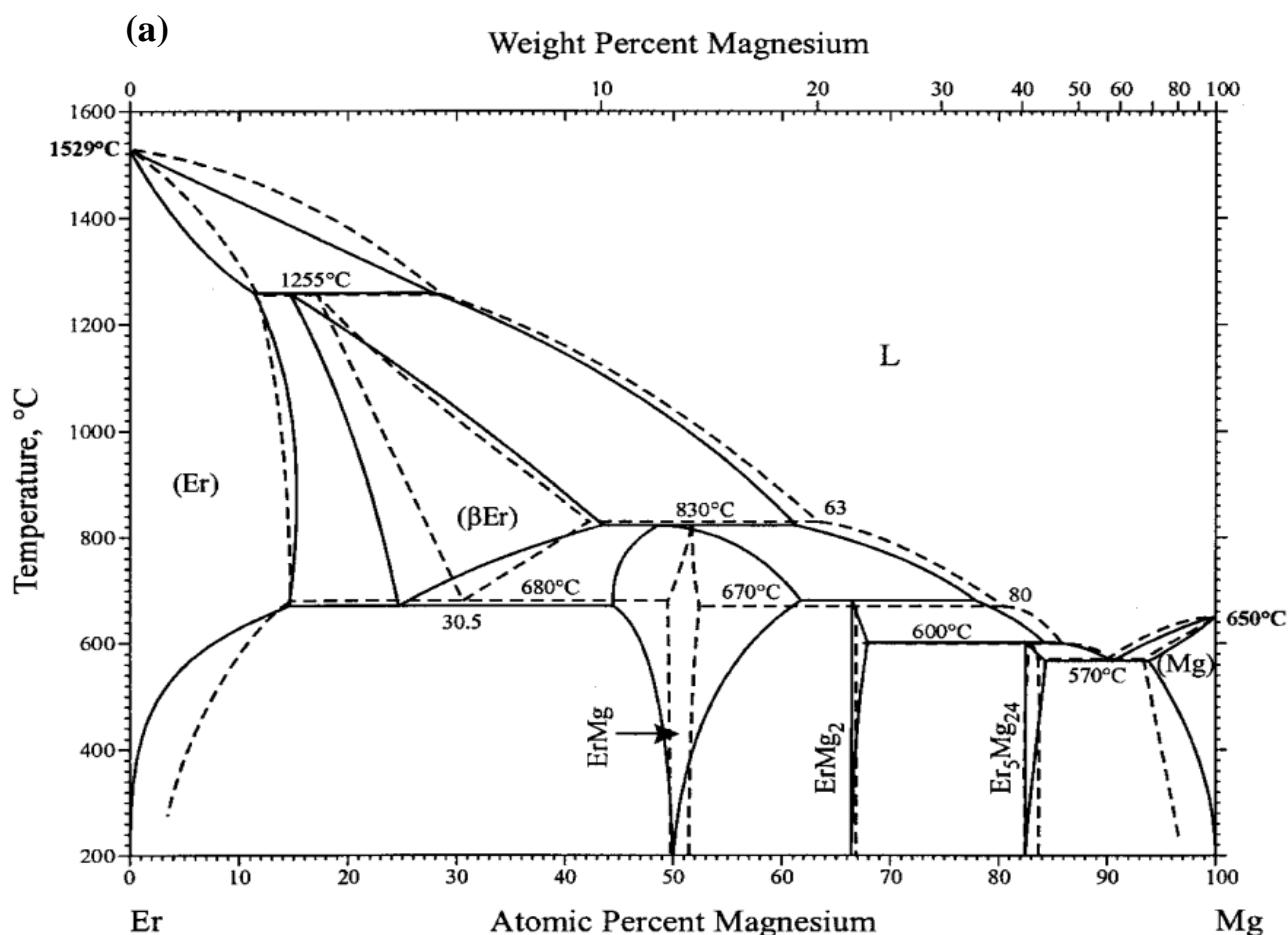
La figure I.12 représente les digrammes de phases binaires des systèmes Mg-RE (RE : Er, Eu, Yb, Tm, Lu). Le diagramme de phase Mg-Er déterminé par A. Saccone [50] a été rapporté dans H. Okamoto [51] avec une légère modification (lignes pointillées sur la figure I.12 a). Les lignes pleines montrent le diagramme de phase Mg-Er de G. Cacciamani [52] obtenu par modélisation thermodynamique basée essentiellement sur les mêmes données expérimentales que H. Okamoto [51].

Le diagramme de phase Mg-Eu (figure I.12 b) a été redessiné à partir de A.A. Nayeb-Hashemi [53], basé sur les travaux de W. Muhlfordt [54]. Quatre composés, Mg_{17}Eu , Mg_5Eu , Mg_2Eu , $\text{Mg}_{23}\text{Eu}_6$, Mg_4Eu et MgEu , ont été signalés dans ce système H.W. Zandbergen [55]. La plage de composition de cette phase de Laves hexagonale C14 (type MgZn_2) varie de 64,0 at. % Mg à 70,3 à. % Mg O. D. McMASTEKS [56].

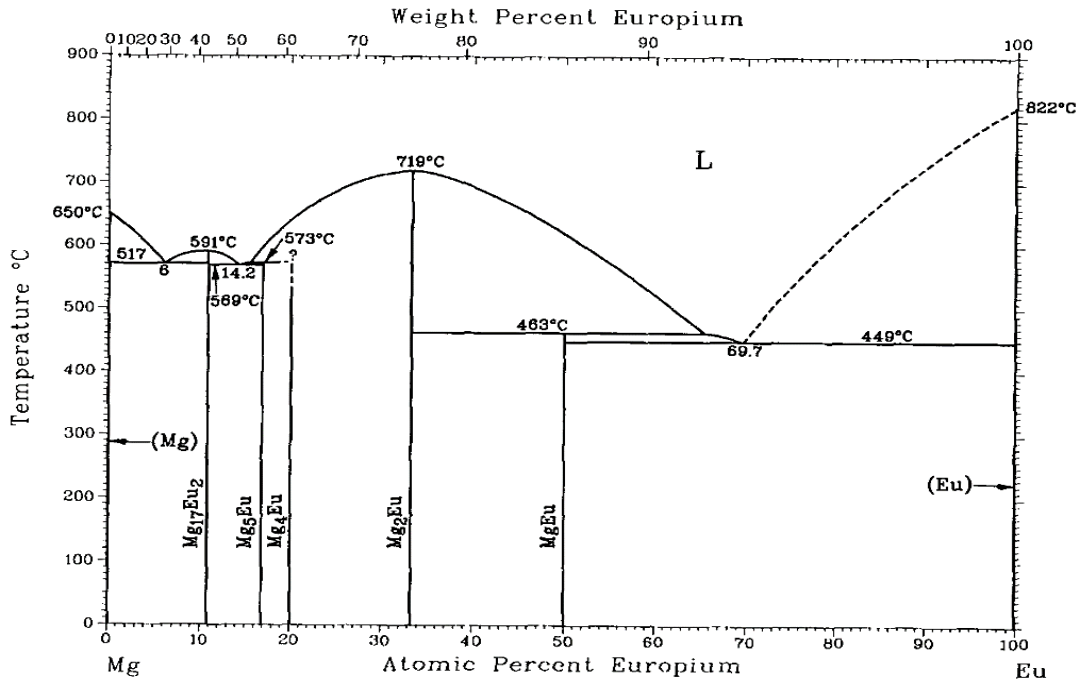
Le diagramme de phase Mg-Tm a été mis à jour par [57] sur la base de A. Saccone [58] (lignes pointillées sur la figure I.12 c). Les lignes pleines, montrent le diagramme de phase Mg-Tm évalué thermodynamiquement par Z. Du et al. [59] en utilisant les données obtenues par A. Saccone [58] comme base.

A partir du digramme de phase du système Mg-Yb (figure I.12 d), il a été constaté que le composé intermétallique Mg_2Yb existe dans une gamme de compositions à $718^\circ C$. À $400^\circ C$, la plage de composition de cette phase de Laves hexagonale C14 (type $MgZn_2$) varie de 64,0 at. % Mg à 70,3 à. % Mg O. D. McMASTEKS [56].

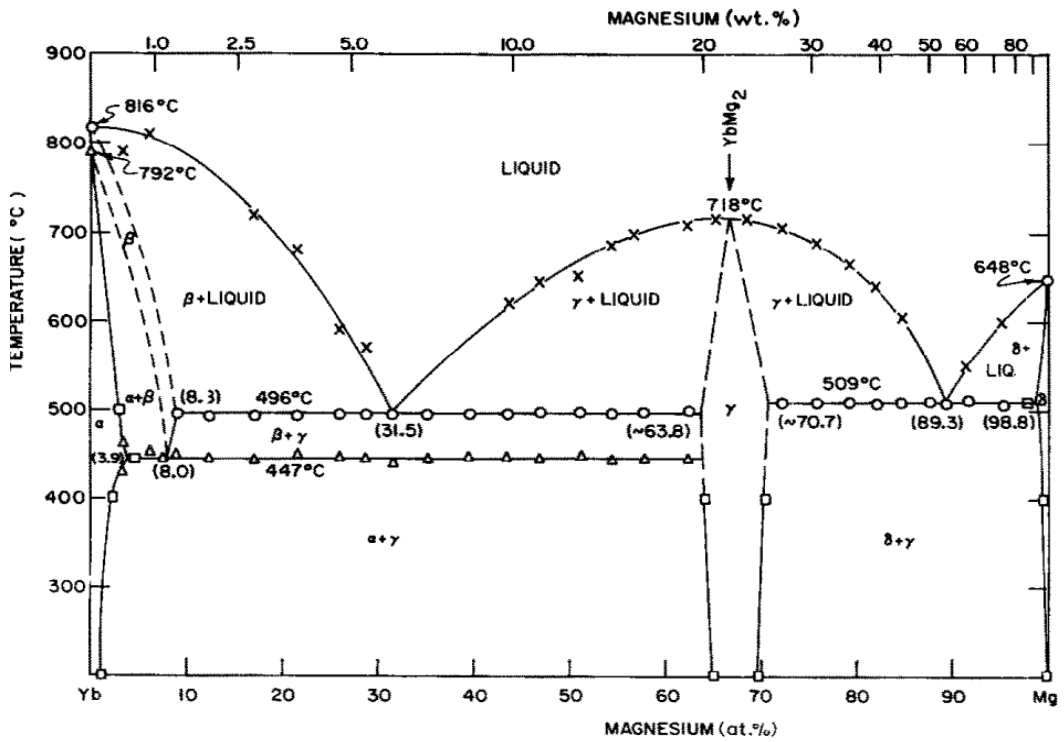
La figure I.12 e, montre le diagramme de phase évalué pour le système Mg-Lu est basé sur les travaux de L.L. Rokhlin [60] et sur les données de P.I. Kripyakevich [61]. La présence de composés intermétalliques $Mg_{24}Lu_5$, Mg_2Lu et $MgLu$ a été établie et est cohérente avec d'autres systèmes binaires de Mg avec des éléments de terres rares lourds.



(b)



(c)



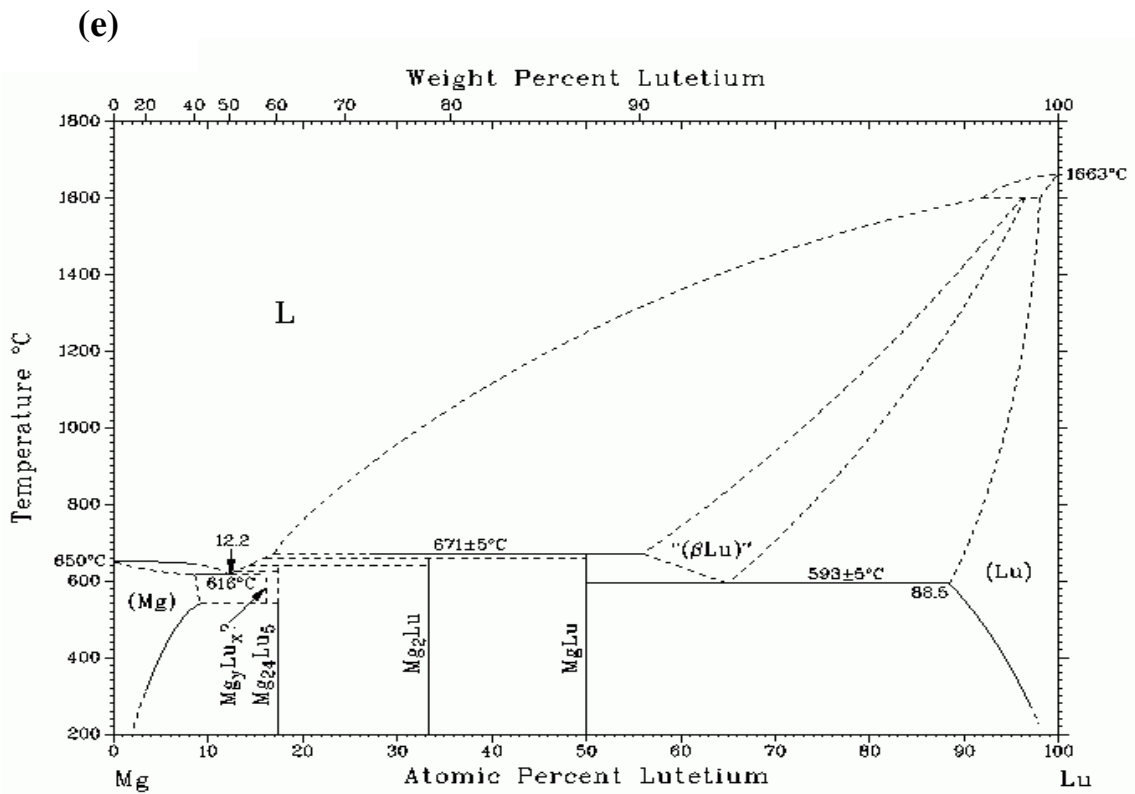
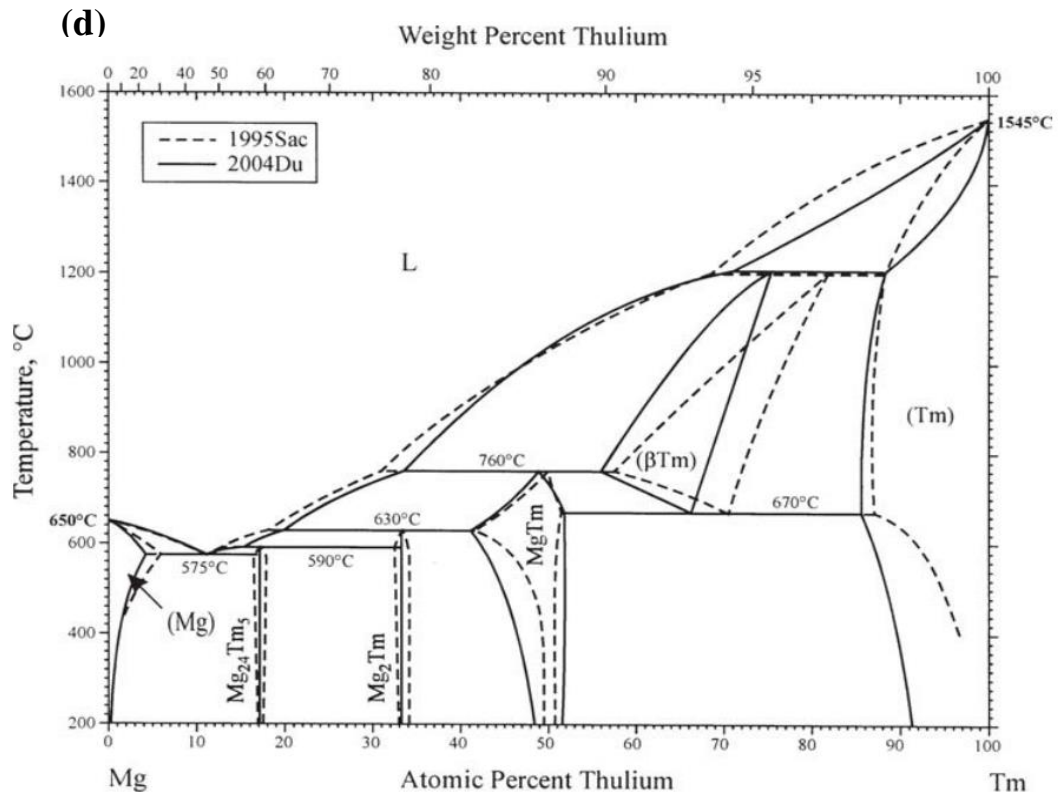


Figure I.12: Digrammes de phases Mg-RE, a) Mg-Er, b) Mg-Eu, c) Mg-Yb, d) Mg-Tm, e) Mg-Lu,

I.B.8 Propriétés des alliages Lanthanide-Magnésium

Pour mieux clarifier le rôle des terres rares dans les alliages à base de magnésium, les propriétés mécaniques, électroniques et thermodynamiques des phases de Laves C14-Mg₂RE doivent être fondamentalement connues. Plusieurs travaux de recherche ont été menés sur les propriétés structurales, thermodynamiques et électroniques. La stabilité de phase et les diagrammes de phase ont été évalués pour les systèmes Mg-RE [62-65]. Le magnésium, comme cela a été décrit dans plusieurs études, a formé une large gamme d'intermétalliques avec des métaux RE comme MgRE, Mg₂RE (type Mg₂Cu et type Mg₂Zn), Mg₃RE, Mg₁₂RE et Mg₂₄RE₅ [37,50,66]. Parmi ces systèmes, particulièrement les Mg₂RE pseudo-binaires (de type Mg₂Zn) (RE = Eu, Er, Tm, Yb et Lu) ont intéressé plusieurs investigations. Reckeweg et al.[67], ont étudié la formation de phases intermétalliques Mg₂RE (RE = Eu et Yb). Buschow et coll. [8] ont étudié les propriétés magnétiques et cristallographiques des composés Mg₂RE (RE = Eu, Er, Tm et Yb). Pahlman [68] a évalué les énergies de formation des composés Mg₂Er et Mg₂Lu. Cependant, très peu d'études théoriques ont été rapportées sur ces systèmes. X.M. Tao et al. [10] a étudié les structures cristallines et l'enthalpie de formation de la phase Mg₂Eu en utilisant des calculs de premier principe. Sur la base des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité, Bian et al [11] ont étudié la stabilité structurelle et les propriétés électroniques de la phase Mg₂Eu. Enfin, les paramètres de réseau et les enthalpies de formation de Mg₂Lu ont été calculés par Zhang et al [12].

CHAPITRE II

Méthodes de calcul

Partie A : La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II.1 Introduction

La tâche principale d'un calcul ab-initio est de calculer l'énergie totale d'un système d'électrons et de noyaux. En mécanique quantique cette étape a un considérable avantage, car presque toutes les propriétés de la matière sont liées soit aux énergies totales ou la différence entre-elles. Cela provient d'une loi fondamentale de la nature qui stipule qu'à température et la pression nulles, les systèmes aiment rester dans un état d'énergie le plus bas.

Ceci peut être décrit par un simple exemple, connaître la constante d'un réseau cristallin cubique à l'équilibre par exemple. Selon la loi de l'état d'énergie minimale, la structure optimisée est définie comme la structure d'un état solide située au minimum de la courbe énergie vs constante de réseau (Figure 1.1). Par conséquent, en minimisant l'énergie (E) d'un système à son état le plus bas possible, nous pouvons établir la correcte constante de réseau du système. Dans le cas réel, l'énergie totale d'un système dépend de plusieurs degrés de liberté, en minimisant cette énergie pour tous ces degrés de liberté, nous obtenons la plupart des propriétés physiques et chimiques du système.

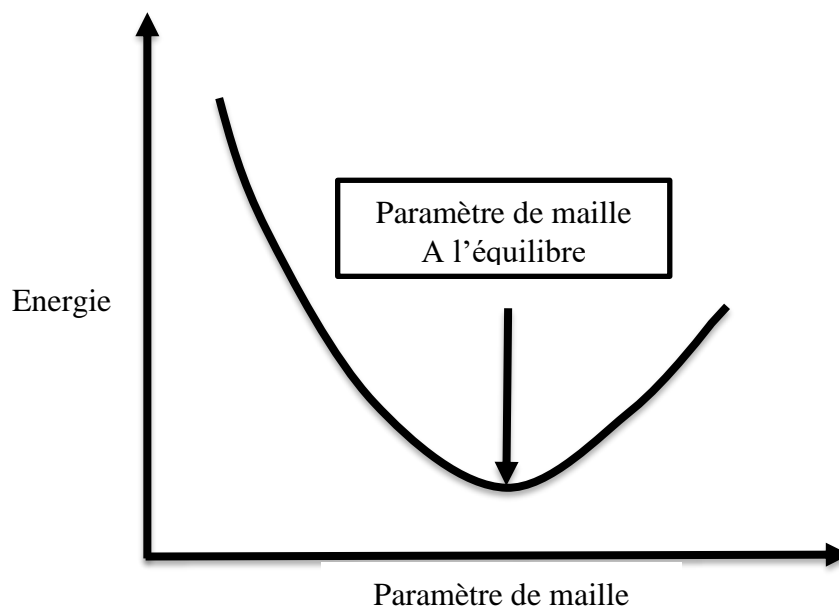


Figure II.1 : Détermination théorique de paramètre de maille à l'équilibre.

Le paramètre de maille est déterminé par le minimum de la courbe.

II.2 Equation de Schrödinger

La description microscopique des propriétés physiques et chimiques d'un matériau est un problème très complexe. En général, nous avons un ensemble d'atomes ou de molécules en interaction avec des forces dérivées d'un potentiel. Dans la première approche, les atomes ou les molécules sont considérés de manière pratique comme des particules ponctuelles, et le potentiel est un potentiel empirique, par ex. le potentiel de Lennard-Jones. Dans une seconde approche, l'ensemble des particules sont décrites par un certain nombre de noyaux et d'électrons interagissant à travers un potentiel coulombien (électrostatique).

Nous pouvons écrire l'opérateur Hamiltonien d'un tel système sous la forme générale suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II-1})$$

où $\hat{T}_n + \hat{T}_e$ est les opérateurs, énergie cinétique nucléaire et électronique, \hat{V}_{n-n} est l'interaction coulombienne répulsive noyaux-noyaux, \hat{V}_{e-e} est l'énergie de l'interaction électron-électron et \hat{V}_{n-e} est l'énergie de l'interaction ion-électron. En termes de mécanique quantique, cela peut être écrit comme suit :

$$\hat{H} = - \sum_I^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (\text{II-2})$$

où $R = \{R_I\}$, $I = 1, \dots, P$; est un ensemble de coordonnées de P noyaux, et $r = \{r_i\}$, $i = 1, \dots, N$; est un ensemble de coordonnées de N électrons. R_{IJ} , r_{ij} et r_{iI} sont respectivement les distances inter-noyaux, inter électrons et électron-noyau. Z et M sont respectivement les charges et les masses des noyaux. Si tous ces termes sont connus, en principe, toutes les propriétés peuvent être dérivées en résolvant l'équation de Schrödinger suivante [69]:

$$H\Psi(r, R, t) = E\Psi(r, R, t) \quad (\text{II-3})$$

Pour un système non relativiste, indépendant du temps, cette équation devient :

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (\text{II-4})$$

Où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale du système et E représente l'énergie totale du système. En pratique, ce problème est difficile à traiter dans un cadre complet de mécanique quantique. Une solution numérique est limitée à un très petit nombre de particules. Plusieurs facteurs contribuent à cette difficulté parmi :

- le système est multi-composant à plusieurs corps, donc chaque composant (noyaux ou électrons) obéit à une statistique particulière.
- Deuxièmement, la fonction d'onde ne peut pas être facilement factorisée à cause de la corrélation de Coulomb [70], à un autre terme, l'équation de Schrödinger ne peut pas être facilement découplée en un ensemble d'équations, de sorte qu'il faut en général traiter des degrés de liberté couplés ($3P + 3N$).

Le choix habituel est de recourir à des approximations raisonnables.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [71] est basée sur le fait que le temps associé au mouvement des noyaux est généralement beaucoup plus lente que celle des électrons. En fait, la masse d'un électron comparée à celle du proton est d'environ 1 sur 2000, ce qui signifie que sa vitesse est beaucoup plus grande. Les électrons peuvent être traités séparément aux noyaux du système. Cela permet de réduire la fonction onde à une expression du type

$$\Psi(r, R, t) = \theta(R, t)\Psi_e(r, \{R\}) \quad (\text{II-5})$$

Où $\theta(R, t)$ est la partie ionique de la fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des ions et du temps ; $\Psi_e(r, \{R\})$ la fonction d'onde des électrons qui dépend des coordonnées des électrons et de positions des ions $\{R\}$. Cette hypothèse nous permet de négliger le terme énergie cinétique des noyaux ($T_n = 0$) est donc, comme conséquence, l'interaction électrostatique entre les noyaux V_{n-n} devient une constante, qui peut ensuite être calculé séparément de l'Hamiltonien. Tout cela peut être décrit dans un cadre mathématique sous la forme suivante :

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (\text{II-6})$$

L'énergie totale de l'ensemble du système (électrons plus ions) peut alors être écrite comme une simple somme

$$E = V_{n-n} + E_e \quad (\text{II-7})$$

Le problème est ainsi réduit à deux parties distincts. La première partie consiste à calculer l'interaction ion-ion, qui est traitée de manière classique. La deuxième partie est le problème Hamiltonien électronique, qui doit être traité de manière quantique. Ce dernier fait l'intérêt essentiel de tous les calculs basés sur le principe ab-initio. Comme il s'agit d'un problème très complexe, de nombreuses méthodes ont été développées au fil du temps pour le résoudre.

II.4 Approximation Hartree-Fock

La répulsion entre électrons ne peut pas être simplement ignorée. Hartree a suggéré de remplacer l'interaction électron-électron V_{e-e} par un potentiel statique V_H [72]. Le potentiel électron-électron initiale pour l'ensemble du système à partir de l'Hamiltonien total H est donné dans l'équation (II – 1) s'écrit comme suit :

$$V_{e-e} = \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II} - 8)$$

Hartree a proposé la simplification suivante :

$$V_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \int \frac{\rho[r']}{|r_i - r'|} d^3r' \quad (\text{II} - 9)$$

Avec cette simplification le potentiel électron-électron dépend d'une densité statique au lieu de chaque électron individuel. Et comme les électrons ont des spins, donc la fonction d'onde à un électron doit inclure des informations de spin, c'est-à-dire que nous écrivons la nouvelle fonction d'onde totale comme suit :

$$\Psi_e(r, R) = \chi_1 \chi_1 \dots \chi_N \quad (\text{II-10})$$

Où $\chi_1 = \Phi_e$, α est la nouvelle fonction d'onde pour un électron. Cette fonction d'onde doit être antisymétrique (c'est-à-dire, changer de signe). Cela signifie simplement que la fonction d'onde devrait être remplacée par son déterminant Slater,

$$\Psi_e = \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \dots & \chi_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1 & \chi_2 & \dots & \chi_N \end{vmatrix} \quad (\text{II-11})$$

Cela signifie (selon le principe d'exclusion de Pauli) que deux électrons ayant le même spin ne peuvent pas être trouvés au même endroit. Avec cette correction ci-dessus dans la fonction d'onde, l'énergie d'interaction électron-électron se présente comme suit :

$$V_{e-e} \cong V_H(\rho) + E_x \quad (\text{II-12})$$

Où E_x est l'énergie échange. Bien que la théorie BF traite l'échange d'électrons avec précision, elle ignore la corrélation d'électrons. En outre, la longue portée de l'interaction de Coulomb produit une caractéristique irréaliste dans les valeurs propres de l'énergie HF. La théorie de la fonctionnelle de la densité offre une approche déférent. Cette théorie, qui est en principe exacte, inclut l'échange et la corrélation dans l'énergie totale, et les décrit comme une fonction unique de la densité de charge électronique.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité est établie par Hohenberg et Kohn [73], puis par Kohn et Sham [74]. C'est une théorie exacte pour les systèmes réels (électrons en interaction) tout en gardant la simplicité du calcul.

Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux qui sont :

1. L'énergie totale d'un système d'électrons et de noyaux est une fonction unique de la densité électronique.

2. Le minimum variationnel de l'énergie, par rapport à la densité électronique, est exactement équivalent à l'énergie fondamentale réelle.

Les deux théorèmes pourraient être énoncés comme suit : quel que soit la forme de densité donnant l'énergie la plus basse, il donnera donc l'énergie de l'état fondamental, et la densité donnant l'état fondamental est la distribution électronique exacte du système.

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1 : "L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné"

Donc pour un système des électrons en interaction, la partie électronique de l'énergie totale (l'approximation adiabatique est toujours utilisée) est

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (\text{II-13})$$

Si on utilise la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ nous pouvons ainsi écrire, la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F_{HF}[\rho(r)] \quad (\text{II-14})$$

Où $F_{HF}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)]$ et $\rho(r)$ la densité électronique.

Théorème 2 : «On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en terme de la densité $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

La fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron $E_{ee}[\rho(r)]$ se décompose en deux fonctionnelles

$$E_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II-15})$$

Où $E_{XC}[\rho(r)]$ est connue sous le nom de fonctionnel d'échange et de corrélation et $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{II} - 16)$$

II.5.2 Les équations de Kohn et Sham

Pour franchir le problème de l'énergie cinétique, Kohn et Sham [75] suggèrent que "tout le problème de N électrons en interaction peut être simulé avec précision à un ensemble équivalent de fermions qui ne sont pas en interaction, pour qu'ils reproduisent exactement la même densité de charge et la même énergie totale du système réel ". Généralement ces fermions sont appelés les électrons de Kohn-Sham (KS). Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir de l'équation connue sous le nom des équations de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-17})$$

Dans laquelle le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ est exprimé par

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{xc}(r) \quad (\text{II-18})$$

Où le potentiel d'échange-corrélation défini par

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II} - 19)$$

Nous pouvons voir que la DFT est très semblable à la théorie de Hartree-Fock (HF), la différence est que l'Hamiltonien d'un électron contient un terme supplémentaire, la fonction d'échange-corrélation E_{xc} , qui contient toutes les informations de corrélation des électrons. Cependant la DFT ne donne aucune méthode pratique pour construire une telle fonction. La puissance de la DFT réside dans le fait qu'elle définit une méthode claire et spécifique pour décrire une telle fonction, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une fonction unique de la densité électronique.

La figure II.2 décrit la procédure de résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham.

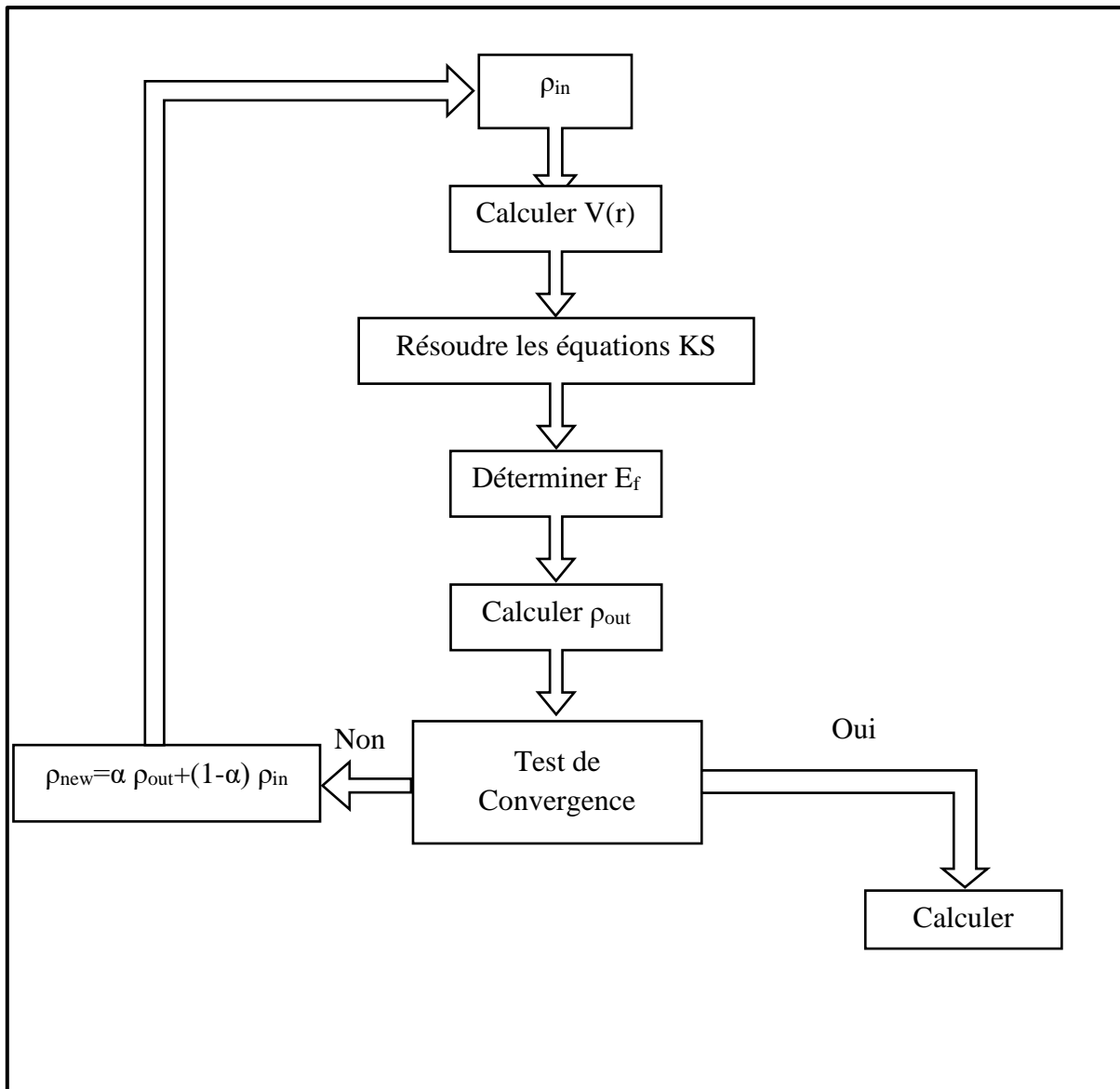


Figure II.2: Procédure de résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham.

II.5.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les fonctionnelles E_{XC} sont les approximations principales faites dans les calculs DFT. Ils ne sont pas fondés sur des études de premier principe, mais plutôt sur des hypothèses physiquement raisonnables, et leur utilisation est justifiée par leur succès.

II.5.4 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT

Parmi les formulations proposées : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Une approximation qui est largement utilisée, introduite par Kohn et Sham. Elle consiste à considérer $E_{XC}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r . L'énergie d'échange-corrélation est alors écrite de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho_{gas}) dr \quad (\text{II-20})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho_{gas})$ est l'énergie d'échange et de corrélation dans un gaz des électrons homogène de densité ρ_{gas} . La fonctionnelle E_{XC}^{LDA} peut-être décomposée de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{II-21})$$

Dans laquelle $E_X^{LDA}[\rho]$ et $E_C^{LDA}[\rho]$ sont respectivement, les contributions d'échange et de corrélation. Pour un gaz homogène d'électrons la contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [76] :

$$E_X^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_X^{LDA}(\rho_{gas}) dr \quad (\text{II-22})$$

Où : $\varepsilon_X^{LDA}(\rho_{gas}) = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \rho^{1/3}(r)$.

En unité atomique ; la distance inter-électron moyenne est $r_s = \sqrt[3]{3/(4\pi\rho)}$, donc $\varepsilon_X^{LDA}(\rho_{gas})$ peut être exprimé comme suite :

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho) = -\frac{0.485}{r_s} \text{ u. a.} \quad (\text{II-23})$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression n'est connue. Plusieurs expressions différentes ont été proposées depuis le début des années 1970; Barth et Hedin (1972) [77], Vosko et al (1980) [78], et Perdew et Zunger (1981) [79], etc. Le LDA a échoué, particulièrement pour les systèmes pour lesquels la variation spatiale de la densité électronique est significative. D'autres fonctionnelles, comportant des informations sur la variation spatiale de la densité, ont été développées pour résoudre ce problème.

II.5.4.1 Approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une autre approximation qui introduit le gradient de la densité dans la construction de $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho_{gas})$. D'une manière générale la fonctionnelle GGA d'échange-corrélation, a la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) V_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-24})$$

Où $V_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988 [80] et par Perdew et Wang [81]. Pour la corrélation, on dispose des fonctionnelles de Perdew [82], de Lee, Yang et Parr [83] et de Perdew et Wang [81]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

II.6 L'approche d'ondes planes

Les ions d'un cristal parfait sont arrangés de manière périodique régulière (à 0 K). Par conséquent, le potentiel externe (ou ionique) ressenti par les électrons sera également périodique, la période étant la même que le paramètre de maille, a . Le potentiel externe sur un électron peut donc être exprimé comme une fonction périodique de la forme :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \quad (\text{II-25})$$

C'est une condition nécessaire pour utiliser le théorème de Bloch [84], qui permet d'exprimer la fonction d'onde d'un cristal dans l'espace infini en termes d'une fonction d'onde de l'espace réciproque finis (espace k), c'est-à-dire la première zone de Brillouin.

Donc dans un cristal, le théorème de Bloch réduit le nombre infini de problèmes mono-électronique à un problème de nombre fini, qui est simplement le nombre d'électrons dans la maille. Le théorème de Bloch stipule que, sous un potentiel périodique externe de périodicité R , la fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une partie périodique et d'une partie sous la forme d'une onde, c'est-à-dire

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\mathbf{r}) = \sum C_{n,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (\text{II-26})$$

Où G est le vecteur de réseau réciproque, représentant la périodicité du cristal, défini par la relation $G.R=2\pi m$ pour tout R , m est un entier quelconque.

II.7 L'approche des pseudo potentiels (PP)

La méthode des pseudo potentiels [85,86] repose sur le fait que les électrons centraux sont fortement liés à leurs noyaux et que seuls les électrons de valence sont impliqués dans la liaison chimique. Il est donc possible de fusionner les états électroniques centraux (fonctions d'onde et densités) dans le potentiel nucléaire global, ou pseudo-potentiel, et de ne traiter que directement les électrons de valence (Figure II.3).

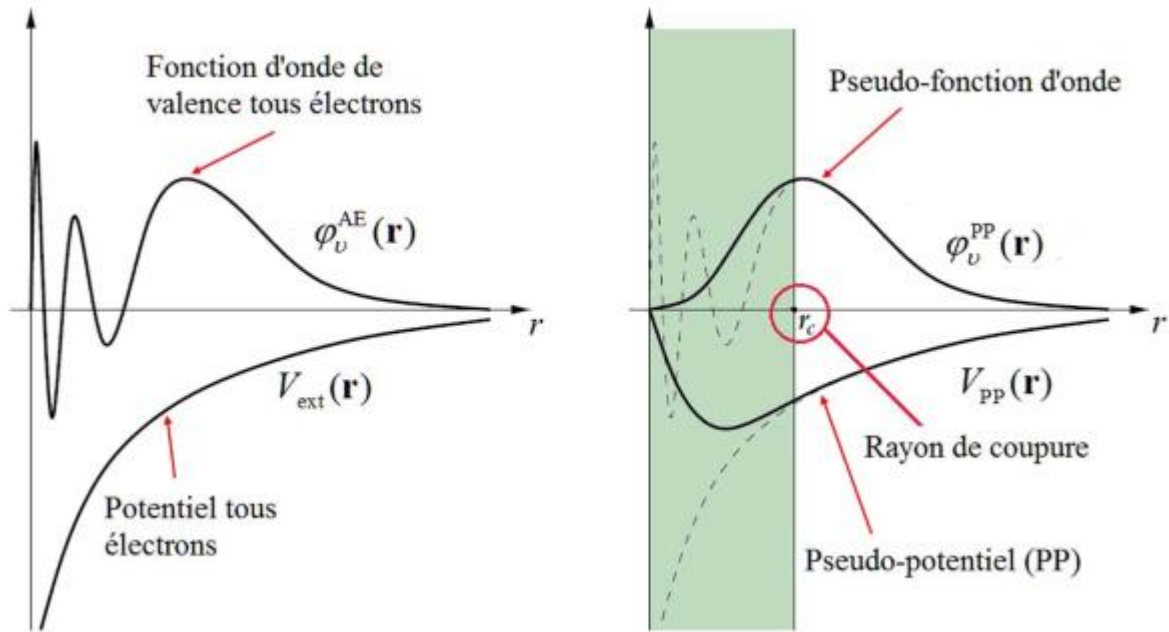


Figure II.3 : Représentation schématique de la méthode du pseudo-potentiel.

Entre le noyau et un rayon de coupure r_c , les fonctions d'onde de valence pour tous les électrons peuvent être remplacés par une pseudo-fonction ; au-delà de ce rayon, la pseudo-fonction d'onde doit être identique à la fonction d'onde de tous les électrons. De plus, il y aura toujours des interactions d'échange entre les électrons du noyau et de la valence, qui doivent être incluses dans les potentiels.

L'approximation de pseudo-potentiel est particulièrement important pour les éléments les plus lourds lorsque le nombre d'électrons de cœur est important par rapport à celui des électrons de valence.

Partie B : Code de calcul CASTEP

II.8.1 Présentation du code CASTEP

CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) [87-89], est un code de calcul ab-initio basé sur les méthodes des ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale. CASTEP utilise la transformation de Fourier rapide (FFT) pour transformer les diverses entités (fonctions d'onde, potentiels) de l'espace réel vers l'espace réciproque afin de réduire les coûts de calcul et les besoins en mémoire. La symétrie du système est utilisée afin de réduire le nombre de points K de la cellule primitive. Pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack, elle permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque.

II.8.2 L'optimisation de la géométrie

Afin d'obtenir l'état fondamental d'un système, il est évident que les ions doivent également être relaxés à leur configuration d'énergie minimale. Cela se fait généralement en deux étapes:

- Calculer les forces sur les ions,
- Déplacer les ions en fonction de la force pour minimiser l'énergie.

II.8.2.1 Calcul des forces

Les forces sur l'ion sont calculées en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman [90,91]. Lorsque chaque fonction d'onde électronique est un état propre de l'hamiltonien (c'est-à-dire que les électrons sont à leur état fondamental électronique), alors la dérivée de l'énergie totale par rapport aux positions ioniques donne les forces sur les ions. A partir de la définition standard, la force sur un ion, P, en une position R_p peut être obtenue à partir de la dérivée totale de l'énergie, E :

$$F_p = -\frac{dE}{dR_p} \quad (\text{II} - 27)$$

II.8.2.1 Relaxations des ions

Les forces de Hellmann-Feynman influent sur les ions et des nouvelles positions ioniques sont souvent calculées à l'aide de la technique de minimisation directe, qui implique l'optimisation de la matrice de Hessian (deuxième dérivée partielle de la matrice d'énergie, souvent appelée matrice de force constante). La méthode de recherche la plus populaire est Broydon-Fletcher-Goldfarb-Shanno ou BFGS [92-95].

II.8.3 Propriétés électroniques

II.8.3.1 Structure de bande

Le comportement isolant ou conducteur électrique d'un matériau s'explique par la théorie des bandes, qui permet la modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. La bande de valence, la plus basse et la bande de conduction, les plus hautes, séparées par la bande interdite.

II.8.3.2 Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques DOS (Density Of States) donne des informations sur l'évolution des niveaux d'énergies et de leurs densités associées en fonction de la configuration (changement de structure, variation d'énergie d'orbitale, etc...) du matériau. La densité d'états totale TDOS permet, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'états partielles PDOS qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [96].

II.8.3.3 Densité de charge électronique

La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Kohn-Sham est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné :

Les électrons doivent être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y et z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total

des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique ou moléculaire.

II.8.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide sont importantes car elles sont liées à plusieurs propriétés fondamentales des matériaux, telles que l'équation d'état, les spectres de phonons, etc. [97]. Du point de vue de la physique des matériaux, les constantes élastiques C_{ij} contiennent certaines des informations importantes qui pouvant être obtenues à partir de calculs d'énergie totale à l'état fondamental. Les constantes élastiques pour la plupart des métaux purs sont disponibles dans une large plage de températures dans la littérature [98,99]. En revanche, les données sur les alliages et les composés intermétalliques sont beaucoup plus limitées.

Les constantes élastiques d'un matériau décrivent sa réponse à une contrainte externe ou à la contrainte requise pour une déformation donnée. Pour de petites déformations, il y a une dépendance quadratique de l'énergie du cristal E sur la déformation (loi de Hooke). La contrainte et la déformation ont trois composantes de traction et trois de cisaillement, soit six composantes au total. Les constants élastiques linéaires forment une matrice symétrique 6×6 , comportant 27 composantes différentes, pour les petites contraintes σ et les déformations ε on a [84]:

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (\text{II} - 28)$$

Toute symétrie dans la structure peut rendre certaines de ces composantes égales et / ou certaines strictement nulles. Nye [99] donne une étude complète sur la symétrie des constantes, des contraintes et des constantes d'élasticité. Les constantes élastiques déterminent la réponse du cristal aux forces extérieures, qui peut caractérisées par le Bulk module (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie (A). Ils jouent un rôle important dans la détermination de la résistance du matériau. Ces modules élastiques, pour un cristal Hexagonale, sont donnés par les expressions suivantes :

$$B = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right) \quad (\text{II} - 29)$$

$$G = \frac{1}{30} (7C_{11} + 2C_{33} + 12C_{44} - 5C_{12} - 2C_{13}) \quad (\text{II} - 30)$$

$$E = 9BG / (3B + G) \quad (\text{II} - 31)$$

$$\nu = (E - 2G) / 2G \quad (\text{II} - 32)$$

La condition de stabilité mécanique dans un cristal Hexagonale conduit aux exigences suivantes sur les constantes élastiques [24] :

$$C_{11} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{44} > 0; (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (\text{II} - 33)$$

Pugh [69] a introduit le rapport Bulk module et module de cisaillement, B/G , pour les phases polycristallines pour la mesure de la rupture ou de la ténacité dans les métaux. Une valeur élevée de B/G est associée à la ductilité et une valeur faible à la fragilité. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est d'environ 1,75 [100]. Le facteur qui mesure la stabilité d'un cristal contre un cisaillement est le coefficient de Poisson (ν). Il fournit plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison [101]. La valeur inférieure de ν indique que le composé est relativement stable au cisaillement.

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method).

II.8.5 Propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux considérés dans notre travail, on a utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye implémentée dans un programme de calcul appelé GIBBS [102,103]. On obtient la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V, P, T)$, qui se présente dans l'expression de l'énergie définie comme suivant :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; T) \quad (\text{II} - 34)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire, P la pression statique ; V et T sont le volume de la maille et la température respectivement, $A_{vib}(V; T)$ est l'énergie libre de vibration de Helmholtz donnée dans le modèle de debye par la relation suivante :

$$A_{vib}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{II} - 35)$$

Dans le modèle quasi-harmonique [104], en considérant la densité de l'effet des phonons, A_{vib} est exprimée comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (\text{II} - 36)$$

Où $D \left(\frac{\theta}{T} \right)$ est l'intégrale de Debye définie par :

$$D \left(\frac{\theta}{T} \right) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{II} - 37)$$

Où θ est la température de Debye et n est le nombre d'atomes par unité de volume. Pour un solide isotrope, la température de Debye s'exprime comme suit [102] :

$$\theta = \frac{\hbar}{K_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right] f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{II} - 38)$$

Où M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique défini par l'équation :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{II} - 39)$$

L'équilibre thermodynamique est obtenu pour un minimum de l'énergie de Gibbs, Donc :

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{II} - 40)$$

Par la résolution de la dernière équation, nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) $V(P, T)$ [102].

CHAPITRE III

Résultats et discussion

Etude de convergence

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode des pseudopotentiels implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [88,89], que nous avons choisi et fixé pour nos calculs. La méthode (DFT + U) considérée comme approximation appropriée pour traiter la corrélation on-site des orbitales 4*f* des éléments de la série lanthanide a été adoptée, avec un terme de correction de Hubbard U (U=6) [105-107]. Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous avons opté pour l'approximation GGA (PBE) [108,109]. Les configurations des électrons de valence, adoptées dans ce travail, sont comme suit : Mg 2p⁶3s², Eu 4f⁷5s²5p⁶6s², Er 4f¹²5s²5p⁶6s², Tm 4f¹³5s²5p⁶6s², Yb 4f¹³5s²5p⁶6s² et Lu 4f¹⁴5p⁶5d¹6s². Toutes les structures ont été relaxées suivant le schéma Broyden-Fletcher-Goldforb-Shanno (BFGS) [110], avec des critères de convergence de 10⁻⁵ eV pour l'énergie totale et 0.004 eVÅ pour les forces. Pour les éléments simples et les composés binaires, des tests de convergences ont été effectués, afin de choisir les valeurs de seuil pour l'énergie cinétique de coupure (E cutoff), ainsi que l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Ces tests de convergences consistent à varier les deux paramètres, E-cutoff et k-points et de calculer les énergies totales correspondantes à chacune des valeurs. Ainsi, les valeurs optimales des deux paramètres sont celles à partir desquelles, l'énergie totale devient constante ou peu sensible aux variations de ces paramètres. Quelques exemples de ces courbes d'optimisation effectuées pour les éléments simples et les systèmes étudiés sont représentés sur la Figure III.1.

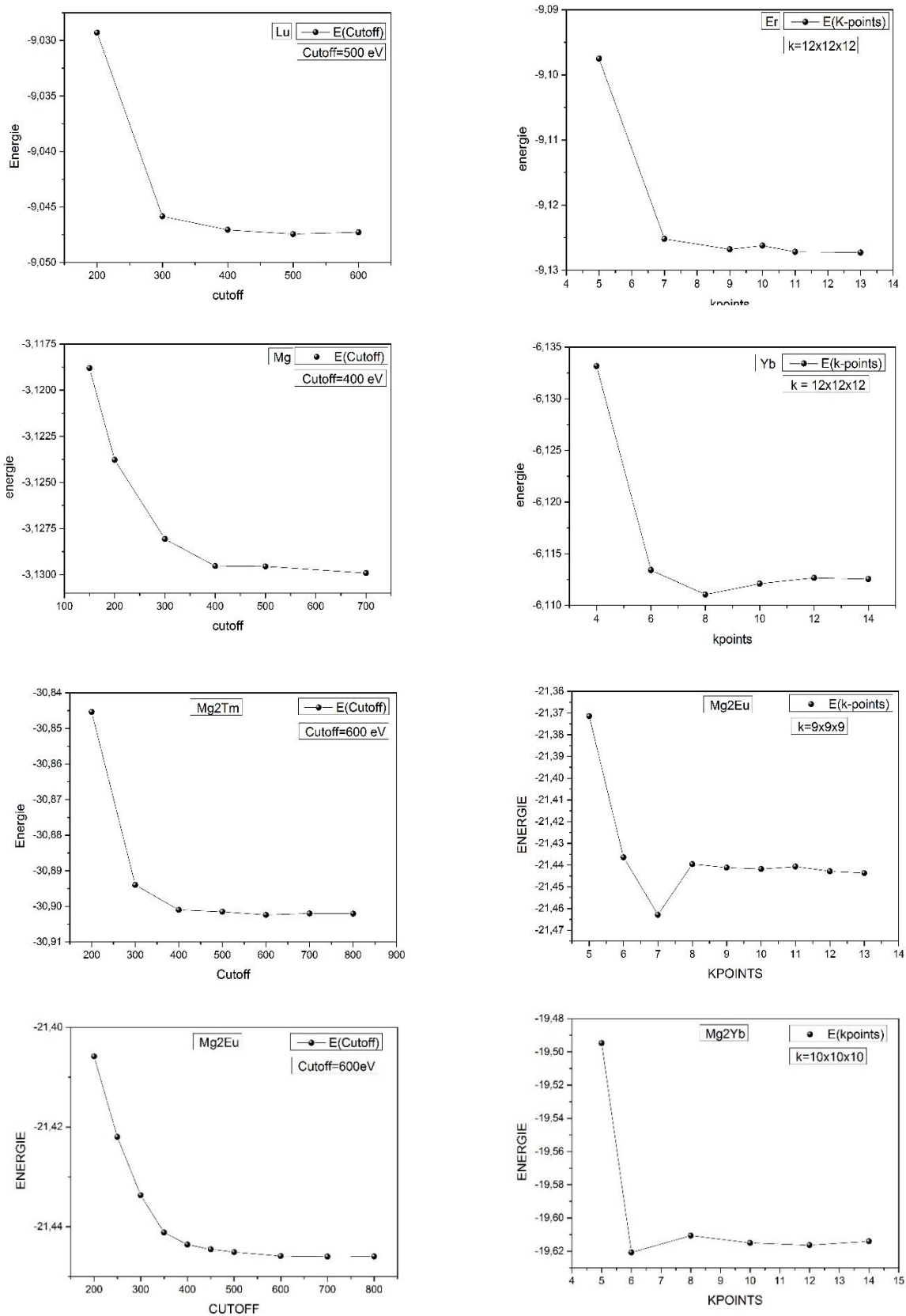


Figure III.1 : Courbes d'optimisation des deux paramètres E-cutoff et k-points de quelques éléments simples et composés binaires

A l'issue de cette étude préliminaire, en voici les valeurs optimales des deux paramètres choisis pour les éléments simples et les composés binaires considérés dans cette étude.

Tableau III.1 : Valeurs optimisées des deux paramètres $E_{\text{cut-off}}$ et K_{points} pour les éléments simples étudiés.

Eléments	Mg	Eu	Er	Tm	Yb	Lu
Ecut-Off (eV)	400	500	500	400	450	500
K-points	12x12x12	12x12x12	12x12x12	10x10x10	12x12x12	10x10x10

Tableau III.2 : Valeurs optimisées des deux paramètres $E_{\text{cut-off}}$ et K_{points} pour les Composés binaires étudiés.

Composés	Mg ₂ Eu	Mg ₂ Er	Mg ₂ Tm	Mg ₂ Yb	Mg ₂ Lu
Cut-Off (eV)	400	500	500	400	450
K-points	12x12x6	12x12x6	12x12x6	10x10x5	12x12x6

Partie A : Propriétés structurales et électroniques des alliages Mg_2RE

III.A.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales à l'équilibre, telles que les paramètres de maille et le module de compression sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T=0$ K) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [111]. Il est à noter que la structure de Laves C14, a été considérée dans le cas des composés Mg_2Eu , Mg_2Er , Mg_2Tm , Mg_2Yb et Mg_2Lu . Cette structure, représentée sur la Figure 2, est d'une symétrie hexagonale appartenant au groupe spatial $P6_3/mmc$ (no 194), et symbolisée par $hp12$ selon la notation de Pearson. La structure de Laves C14 contient 12 atomes ; 8 atomes Mg partagent les deux sites de Wyckoff $2a$ et $6h$, tandis que les quatre atomes RE (RE = Eu, Er, Tm, Yb et Lu) occupent préférentiellement le site $4f$.

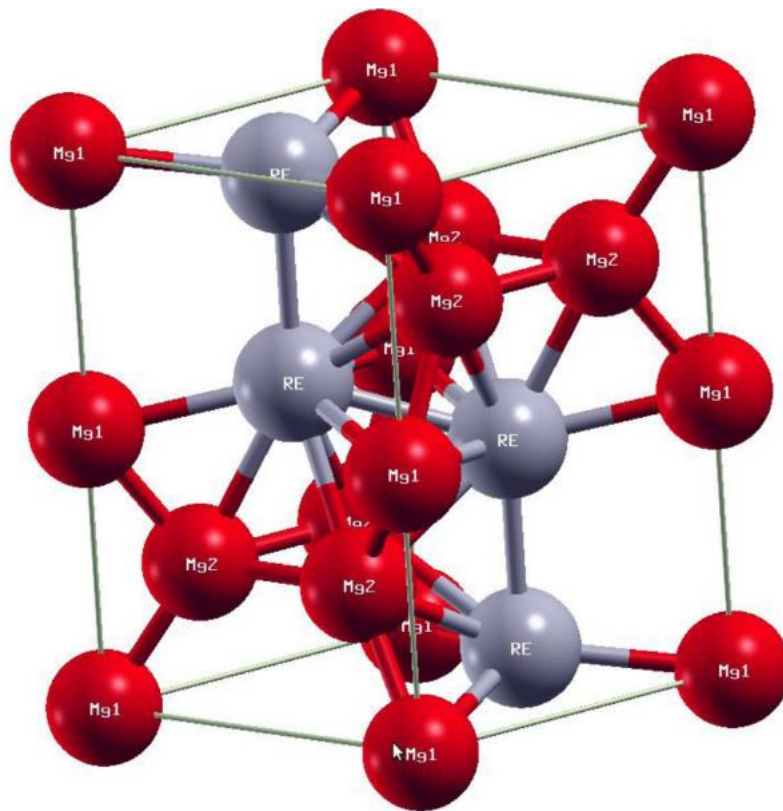


Figure III.2 : Structure cristalline de Laves C14- Mg_2RE .

Comme phase préliminaire, plusieurs configurations magnétiques ont été considérées dans le cas des composés Mg_2RE , englobant ainsi l'état non-magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. Pour la configuration ferromagnétique, tous les moments magnétiques individuels des atomes RE sont alignés suivant la direction z (voir figure III.2), tandis que dans le cas des configurations antiferromagnétiques, la symétrie du site de Wyckoff $4f$ a été brisée

et toutes les configurations possibles ont été considérées au départ, seulement, seule la plus favorable a été reportée dans ce travail.

Les configurations magnétiques les plus favorables ont été déterminées grâce à l'évaluation des énergies de formation de ces matériaux. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie totale du composé Mg_2RE dans sa structure de Laves C14, et la somme des énergies totales de ses constituants dans leurs structures respectives. Pour chaque composé, les énergies de formation correspondantes aux différents états magnétiques sont rapportées dans le Tableau III.3 ci-dessous. Nous nous disposons d'aucune donnée expérimentale ou théorique pour la comparaison, toutefois nous avons jugé utile de souligner la similarité de l'ordre de grandeur de nos énergies de formation et celui des autres matériaux à base de Mg [12].

Tableau III.3 : Energies de formation correspondante aux différents états magnétiques pour les systèmes Mg_2RE

	Amagnétique	Ferromagnétique	Antiferromagnétique
Mg_2Eu	0.097	-0.130	-0.125
Mg_2Er	0.216	-0.098	-0.092
Mg_2Tm	-0.205	0.093	0.094
Mg_2Yb	-0.273	-0.103	-0.103
Mg_2Lu	-0.048	-0.047	-0.047

A partir du tableau III.3, nous pouvons conclure que les matériaux Mg_2Eu et Mg_2Er sont plus stables dans l'état ferromagnétique à 0 K. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de N. Bian et al. [11], et Buschow et al. [8] respectivement. Cependant, ils contredisent les résultats de la référence [8]. Pour les composés Mg_2Tm , Mg_2Yb and Mg_2Lu , nos résultats indiquent qu'ils sont stables dans l'état non-magnétique à 0K. de nouveau, ces résultats contredisent ceux de Buschow et al. [8] qui ont trouvé les états ferromagnétique et paramagnétique comme étant les états fondamentaux des deux composés Mg_2Tm et Mg_2Yb respectivement, alors qu'aucune étude consacrée aux propriétés magnétiques du composé Mg_2Lu n'a été trouvée dans la littérature. En général, le magnétisme des matériaux Mg_2RE dans les phases de Laves, n'a pas été exploré d'une façon satisfaisante, par conséquent d'autres études plus poussées et plus étendues sont indispensables.

Les positions atomiques après relaxation, ainsi que les propriétés d'équilibre de ces différents systèmes, ont été prédites en tenant compte de l'état magnétique de chacun des composés. Les résultats correspondants sont portés sur les Tableaux III.3 et Tableaux III.4 respectivement, ainsi que quelques valeurs théoriques expérimentales issues de la littérature pour la comparaison.

Tableau III.4: Positions de Wyckoff après relaxation des composés C14-Mg₂RE (RE = Eu, Er, Tm, Yb et Lu).

Composé	Site de Wyckoff	Paramètre interne
Mg₂Eu	4 <i>f</i>	$z = 0.0602 (0.063)^{[112]}$
	6 <i>h</i>	$x = 0.334 (0.334)^{[112]}$
Mg₂Er	4 <i>f</i>	$z = 0.06165 (0.062)^{[113]}$
	6 <i>h</i>	$x = 0.33625 (0.37)^{[113]}$
Mg₂Tm	4 <i>f</i>	$z = 0.06241 (0.06193)^{[114]}$
	6 <i>h</i>	$x = 0.33674 (0.3422)^{[114]}$
Mg₂Yb	4 <i>f</i>	$z = 0.06076 (0.06016)^{[114]}$
	6 <i>h</i>	$x = 0.33649 (0.3376)^{[114]}$
Mg₂Lu	4 <i>f</i>	$z = 0.06244 (0.057)^{[115]}$
	6 <i>h</i>	$x = 0.34180 (0.333)^{[115]}$

Les valeurs optimisées du paramètre interne (Positions de Wyckoff) obtenues par notre méthode dans le cas des composés Mg₂RE (RE = Eu, Er, Tm, Yb et Lu) sont en très bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales tabulées dans la littérature [112-115]. De plus, nous constatons que les paramètres de maille (a et c) calculés à 0 K pour les différents composés sont en bon accord avec ceux mesurés expérimentalement [8,11,116,117] via la technique de la diffraction des Rayons X, ainsi que ceux issus des autres méthodes théoriques [12,118]. Particulièrement, les paramètres de maille des composés Mg₂Er et Mg₂Tm sont légèrement surestimés par notre méthode (environ 4%), ceci reflète la complexité de la modélisation des propriétés physiques de ces matériaux, en raison de la présence des états *f* dans les éléments terre rares. En général, nos valeurs prédites restent très acceptables, et ceci pourrait être un très bon signe sur la fiabilité des Pseudopotentiels utilisées lors de cette étude. De plus, afin de mieux voir l'effet des éléments terres rares sur les propriétés structurales du système C14-Mg₂RE, les paramètres de maille correspondants à chacun des éléments Eu, Er, Tm, Yb et Lu,

sont représentés sur la Figure III.3 ci-dessous. Logiquement, les paramètres de maille (a et c) augmentent avec l'augmentation du rayon atomique des éléments terres rares tels qu'il est montré sur la Figure III.3. En effet, les composés contenant les terres rares Eu et Lu, dont les rayons atomiques sont $r_{\text{Eu}}=1.85$ Å et $r_{\text{Lu}}=1.75$ Å possèdent les paramètres de maille les plus et les moins élevées respectivement, tandis que ceux contenant Er, Tm et Yb avec des rayons atomiques similaires, $r_{\text{Er}}=r_{\text{Tm}}=r_{\text{Yb}}=1.75$ Å, possèdent des valeurs des paramètres de maille intermédiaires. Ces résultats peuvent être expliqués facilement par les règles et les effets de taille, bien que le facteur électronique joue aussi un rôle prépondérant dans le cas du matériau contenant Lu.

Tableau III.5: Paramètres de maille et distances interatomiques entre atomes Mg et RE dans la structure de Laves C14-Mg₂RE (RE = Eu, Er, Tm, Yb and Lu).

Phase		a (Å°)	c (Å°)	d_{Mg2-RE} (Å°)
Mg₂Eu	Present	6.36	10.32	3.70
	Exp.	6.39 ¹¹⁶	10.32 ¹¹⁶	3.70 ¹¹⁷
	Theo.	6.37 ¹¹⁸	10.32 ¹¹⁸	3.84 ¹¹⁸
Mg₂Er	Present	6.22	10.15	3.63
	Exp.	6.00 ¹¹	9.73 ¹¹	3.49 ¹¹
	Theo.	-	-	-
Mg₂Tm	Present	6.24	10.09	3.62
	Exp.	5.99 ⁸	9.70 ⁸	3.46 ¹¹⁴
	Theo.	-	-	-
Mg₂Yb	Present	6.22	10.13	3.62
	Exp.	6.25 ¹¹⁸	10.13 ¹¹⁸	3.62 ¹¹⁴
	Theo.	-	-	-
Mg₂Lu	Present	6.02	9.68	3.47
	Exp.	5.96 ¹¹⁸	9.71 ¹¹⁸	3.44 ¹¹⁵
	Theo.	5.97 ¹²	9.68 ¹²	-

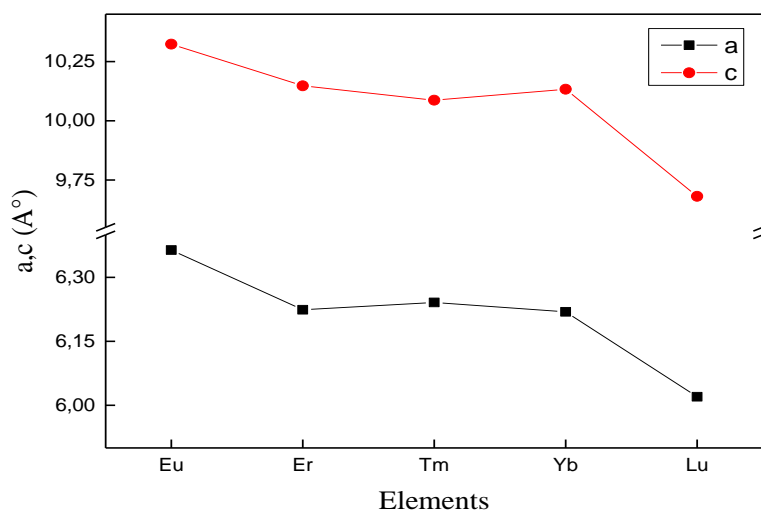


Figure III.3 : Les paramètres de maille (a et c) en fonction du rayon atomique des éléments terres rares

Nous avons également calculé les distances interatomiques entre les atomes RE (RE=Eu, Er, Tm, Yb et Lu) et l'atome Mg le plus proche, et les valeurs moyennes de ces distances sont portées sur le Tableau III.4. Pour une meilleure discussion de ces résultats, ces distances interatomiques d_{Mg2-RE} ont été représentés en fonction du numéro atomique (Z) des différents éléments terres rares sur la Figure 4. D'après la figure, la distance interatomique d_{Mg2-RE} diminue avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément RE. Ceci est attribuée à l'augmentation de l'électronégativité de ces derniers. En général, si l'on se permet de négliger la différence de taille, les grandes distances interatomiques, reflètent relativement les plus faibles liaisons atomiques entre atomes Mg et RE. Par conséquent la liaison entre atomes Mg et Lu est relativement la plus forte parmi l'ensemble des liaison Mg-RE considéré dans cette étude.

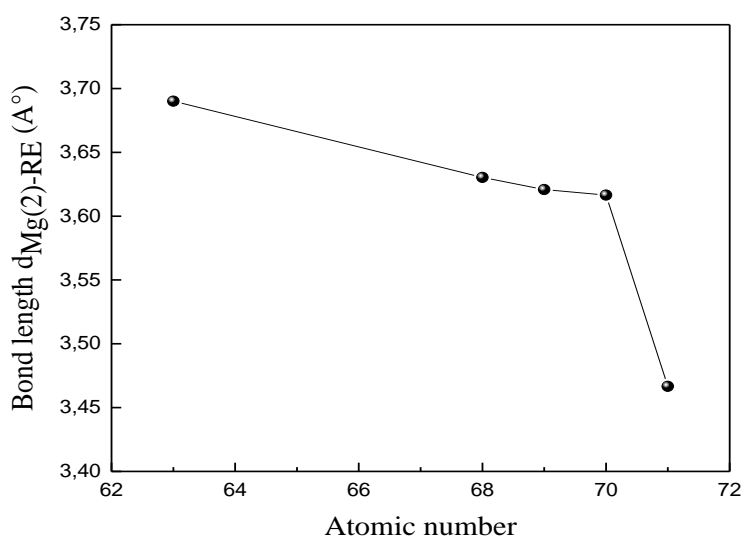


Figure. III.4 Distances interatomiques d_{Mg2-RE} dans le système C14-Mg₂RE

III.A.2 Propriétés électroniques

La densité d'états électroniques est un facteur théorique très important dans l'étude de la nature des liaisons atomiques des matériaux [119]. Après la relaxation et l'optimisation géométrique, les densités d'états totales et partielles au volume d'équilibre des composés Mg_2RE ($RE=Eu, Er, Tm, Yb$ et Lu) dans la structure de Laves C14 ont été calculées. La Figure 5 (a-e) représente les densités totales et partielles des composés $Mg_2Eu, Mg_2Er, Mg_2Tm, Mg_2Yb$ et Mg_2Lu respectivement. Le point zéro sur l'axe des énergies correspond au niveau de fermi (E_F). A partir de la figure III.5, nous pouvons voir le chevauchement considérable de la bande de conduction et la bande de valence, indiquant ainsi l'absence de gap électronique autour du niveau de fermi dans le cas de tous les composés Mg-RE étudiés. Ceci nous permet de conclure que ces composés (Mg-RE) sont de nature métallique. La figure nous montre également que le nombre d'électrons liants $N(E_f)$ par atome dans l'intervalle d'énergie allant de -10 eV jusqu'au niveau de fermi de 2.02, 2.22, 1.76, 2.14 et 1.16 pour les composés $Mg_2Eu, Mg_2Er, Mg_2Tm, Mg_2Yb$ et Mg_2Lu respectivement. Sachant que la diminution du nombre d'états au niveau de fermi est accompagné par une augmentation de la stabilité du composé [120,121]. Par conséquent, Mg_2Lu possède la meilleure stabilité structurale parmi les composés Mg_2RE étudiés.

Les courbes de la densité d'états partielle des composés Mg_2RE ($RE=Eu, Er, Tm, Yb$ et Lu) montrent clairement que la surface de fermi provient principalement des électrons des états p des atomes Mg, bien que la contribution des électrons des états d des atomes RE est aussi considérable dans le cas des éléments Eu et Lu autour du niveau de fermi. Ceci, signifie que le comportement métallique caractérisant les composés contenant Eu et Lu est dû essentiellement aux contributions des états p de l'élément Mg, ainsi que les états d des éléments Eu et Lu. Au-dessus du niveau de fermi, la forte hybridation entre les états p du Mg et les états d ou les états f des terres rares RE ($RE=Eu, Yb$ et Lu) contribuent au pic apparu dans la courbe de la densité totale des états électroniques, impliquent ainsi une petite contribution du type covalente, aux liaisons entre Mg et RE dans la structure C14 du composé Mg_2RE ($RE=Eu, Er, Tm, Yb$ et Lu) Ce dernier point, va être détaillé dans le paragraphe suivant. L'hybridation entre atomes Mg et Lu est énergétiquement la plus forte, de plus, nous pouvons facilement remarquer l'absence d'un effet notable des électrons des états p provenant des éléments terres rares sur la courbe de la densité totale des composés Mg_2RE , notamment au voisinage du niveau de fermi E_f . Par conséquent, nous pouvons conclure que la stabilité du système C14- Mg_2RE est principalement assurée par les états p de l'éléments Mg d'une part, et les états d et f des éléments terres rares d'une autre part.

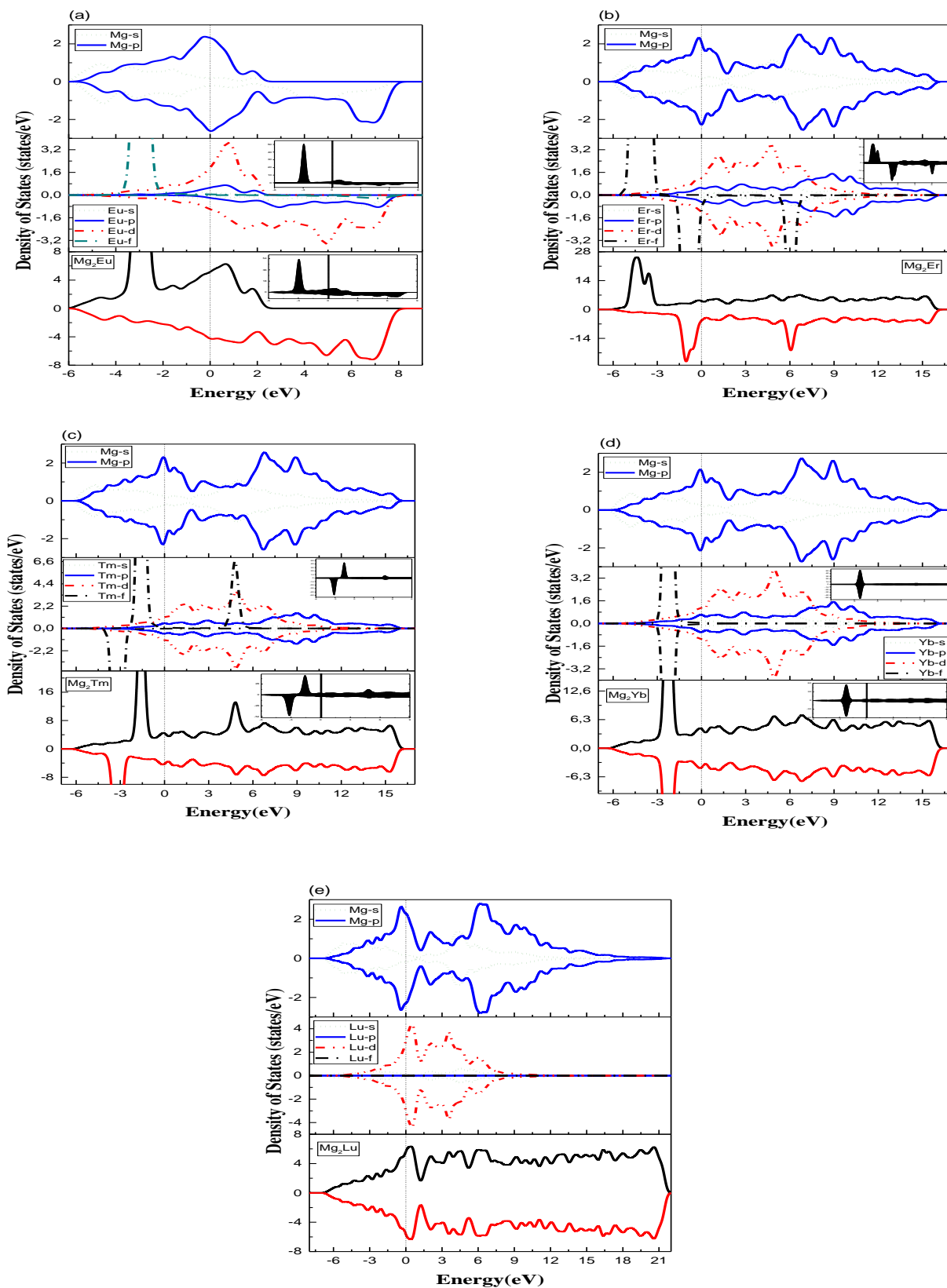


Figure III.5 : Courbes des densités d'états partielles et totales de : (a) Mg_2Eu , (b) Mg_2Er , (c) Mg_2Tm , (d) Mg_2Yb et (d) Mg_2Lu dans la phase de Laves C14.

Dans le but de mieux discuter les propriétés électroniques et les hybridations entre atomes dans le système C14-Mg₂RE, nous avons représenté la distribution de la densité de charge le long du plan (110) sur la Figure 6. Il est clairement visible que toutes les structures possèdent des distributions similaires de la densité de charges. En effet, une liaison covalente existe entre deux atomes Mg voisins, ainsi qu'entre atome Mg et son voisin RE. Ceci, est dû à la distribution de la densité de charges relativement élevée dans les régions entourant ces deux types d'atomes. Ce qui est en bon accord avec les conclusions tirées à partir des densités d'états électroniques représentées sur la Figure III.5. D'une manière intéressante, la densité de charges au milieu d'une liaison Mg-Mg est d'environ $0.112 \text{ e}/\text{Å}^3$, nettement supérieure à la densité de charges au milieu d'une liaison Mg-RE qui est de $0.08 \text{ e}/\text{Å}^3$. Par conséquent, la liaison covalente entre atomes Mg-Mg est plus forte que la liaison covalente entre atomes Mg-RE. Comparativement, la distribution de la densité de charges autour des éléments RE reflète une liaison ionique entre atomes RE, ceci est dû à la faible densité de charges régnant dans les régions entourant ces atomes.

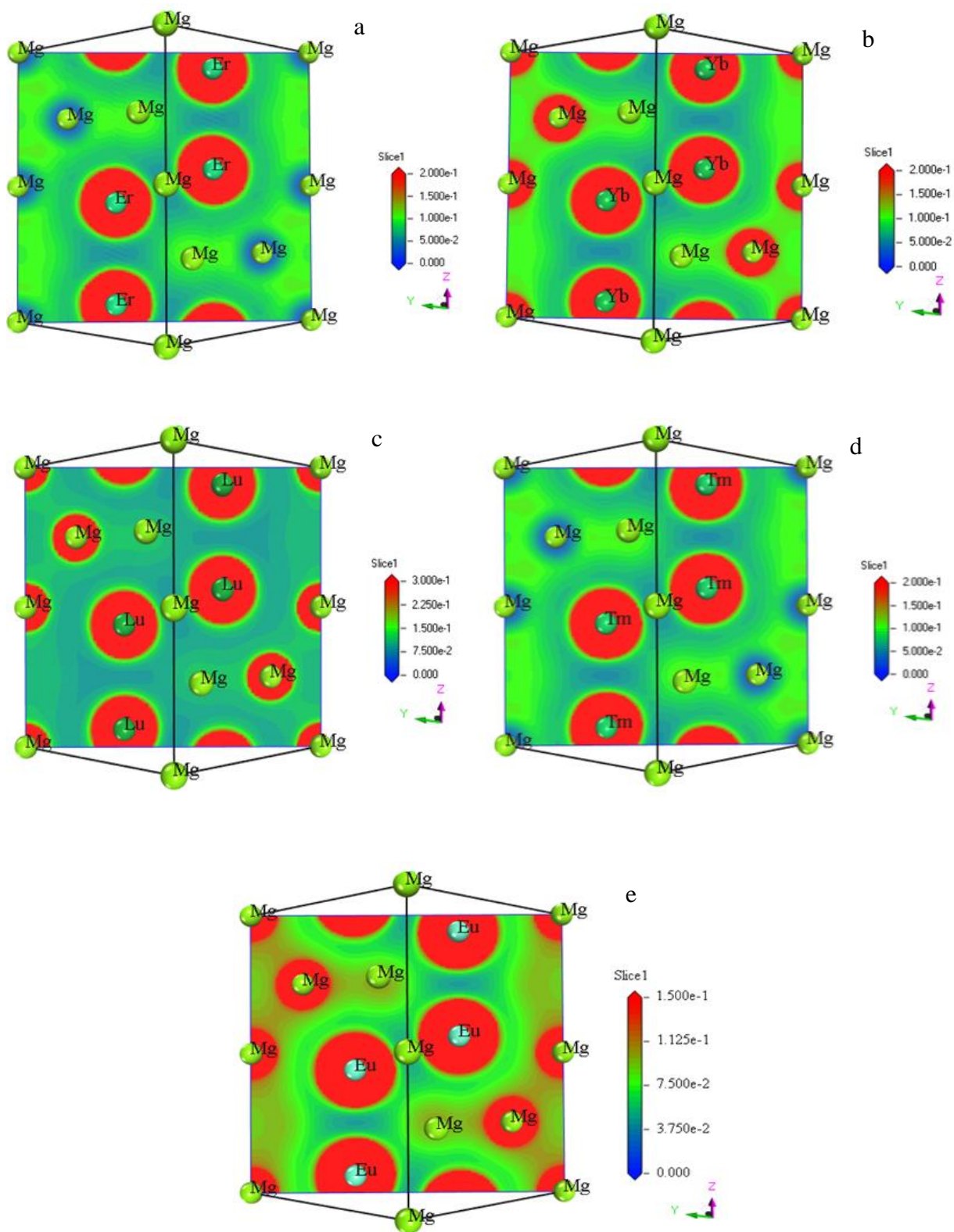


Figure III.6 : Contours des densités de charges (e/A^3) dans le plan (110) des composés :
a) Mg_2Er , b) Mg_2Yb , c) Mg_2Lu , d) Mg_2Tm , e) Mg_2Eu .

**Partie B : Propriétés mécaniques et
thermodynamiques des alliages
Mg₂RE**

III.B.1 Propriétés mécaniques

La réponse d'un matériau à une sollicitation mécanique externe peut être déterminée à travers ses constantes élastiques, et qui sont directement liées à la rigidité et ses liaisons atomiques [122]. En général, les propriétés mécaniques d'un solide sont caractérisées par un ensemble de constantes élastiques dont le nombre est directement lié au type du réseau de ce matériau. Dans ce qui suit, les propriétés élastiques du système C14-Mg₂RE (RE=Eu, Er, Tm, Yb et Lu) seront étudiés. En effet, les composés Mg₂Eu, Mg₂Er, Mg₂Tm, Mg₂Yb et Mg₂Lu cristallisent dans la structure de Laves C14, qui est d'une symétrie hexagonale. Par conséquent, ces composés possèdent cinq (05) constants élastiques indépendants, en l'occurrence : C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₃ et C₄₄. Les constantes élastiques des différents composés ont été calculées en utilisant la méthode de contrainte [123,124]. Les valeurs sont portées sur le Tableau III.6 suivant :

Tableau III.6 : Constantes élastiques (en GPa) calculées à 0 K des composés Mg₂Eu, Mg₂Er, Mg₂Tm, Mg₂Yb et Mg₂Lu dans la phase de Laves C14.

Phase	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	B	G	E	ν	G/B	A ^u
Mg ₂ Eu	48.94	15.47	9.02	57.33	14.13	24.69	17.71	42.89	0.210	0.717	0.185
Mg ₂ Er	50.51	17.19	7.83	62.29	17.23	25.44	19.44	46.48	0.195	0.764	0.174
Mg ₂ Tm	51.77	18.33	8.40	65.22	17.84	26.54	19.95	47.86	0.199	0.752	0.190
Mg ₂ Yb	57.17	16.06	19.47	74.85	15.04	32.56	20.37	50.57	0.241	0.625	0.218
Mg ₂ Lu	75.56	27.62	20.62	89.12	20.86	41.95	25.94	64.52	0.244	0.618	0.147

Les critères de la stabilité mécanique, connues sous le nom de critère de Born [125] sont donnés par :

$$C_{11} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{44} > 0; (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad \text{III.1}$$

Comme première remarque, tous les critères de stabilité mécanique sont vérifiés en utilisant les valeurs des constantes élastiques portées sur le Tableau 6, ce qui nous permettra de conclure que les composés étudiés Mg₂Eu, Mg₂Er, Mg₂Tm, Mg₂Yb et Mg₂Lu sont mécaniquement stable à 0 K dans la structure de Laves C14. Toutefois nous déplorons l'absence des valeurs théoriques et expérimentales des constantes élastiques de ces composés dans la littérature pour la comparaison.

Il est connu que les constantes C₁₁ et C₃₃ reflètent la résistance du matériau à la compression linéaire le long des axes x et z respectivement, tandis que la constante C₄₄ reflète la résistance au cisaillement suivant les plans (100) ou (010). À partir du Tableau 6, il est clairement visible que les matériaux étudiés sont plus résistants aux sollicitations uniaxiales suivant la direction z

et moins résistants aux contraintes de cisaillement, ceci confirme une nouvelle fois que la liaison covalente entre atomes Mg le long de la direction z est nettement plus forte que les liaisons Mg-RE et RE-RE.

A partir de ces valeurs des constantes élastiques, d'autres grandeurs mécaniques peuvent être déduites, telles que le modules de compression (B), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), ainsi que le coefficient de poisson ν . Le module de compression et le module de cisaillement dans le cas d'une structure hexagonale sont obtenus comme suit [126] :

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

$$G = \frac{1}{30} (7C_{11} + 2C_{33} + 12C_{44} - 5C_{12} - 2C_{13}) \quad \text{III.3}$$

Le coefficient de poisson ainsi que le module de Young de ces composés ont été déterminées à partir de :

$$\nu = \frac{(E-2G)}{2G} \quad \text{III.4}$$

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

Les grandeurs mécaniques déduites à partir des équations ci-dessus sont également portées sur le Tableau 6, ainsi que les valeurs de l'index universel de l'anisotropie élastique calculé pour chacun des composés. Les valeurs des constantes élastiques pour chacun des composés sont également représentées sur la Figure III.7 ci-dessous. Puisque les constantes C_{11} et C_{33} reflètent respectivement la résistance à la compression linéaire le long des axes x et z.

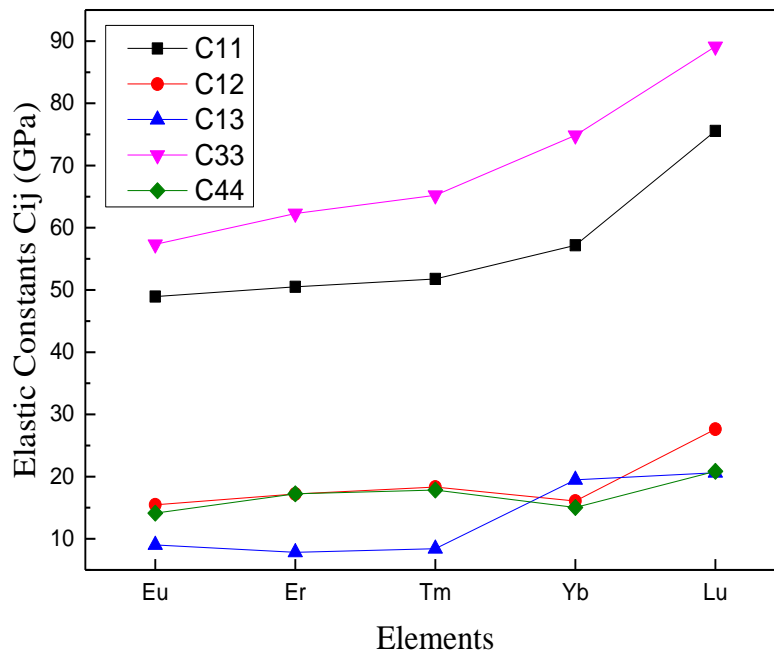


Figure III.7 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa) des composés Mg_2RE

Généralement, le module de compression mesure la résistance d'un matériau aux variations de son volume causées par l'application d'une pression externe [21]. Puisque Mg_2Lu possède la valeur du module de compression la plus élevée, ce matériau possède par conséquent la plus grande résistance aux changements du volume. De même, le module de cisaillement mesure la résistance d'un matériau à la déformation réversible sous l'effet d'une contrainte de cisaillement [127]. Les matériaux ayant de grandes valeurs du module de cisaillement sont caractérisés par des liaisons directionnelles (covalentes) entre atomes les constituants. Comparativement, le composé Mg_2Lu , est caractérisé par le module de cisaillement le plus élevé, suivi de Mg_2Yb , Mg_2Tm , Mg_2Er et enfin Mg_2Eu . Ainsi, les liaisons covalentes et directionnelles du composé Mg_2Lu seraient relativement les plus fortes parmi les autres composés, tel qu'il est représenté sur la Figure III.8. De plus, le module de Young mesure la rigidité d'un matériau solide, et les matériaux rigides, sont souvent caractérisés par des modules de Young suffisamment élevés. À partir de nos résultats, le module de Young du composé Mg_2Lu est de 64.5 GPa, nettement supérieur à celui des composés Mg_2Yb , Mg_2Tm , Mg_2Er et Mg_2Eu , ce qui nous permettra de conclure que Mg_2Lu est le matériau le plus rigide parmi les matériaux étudiés.

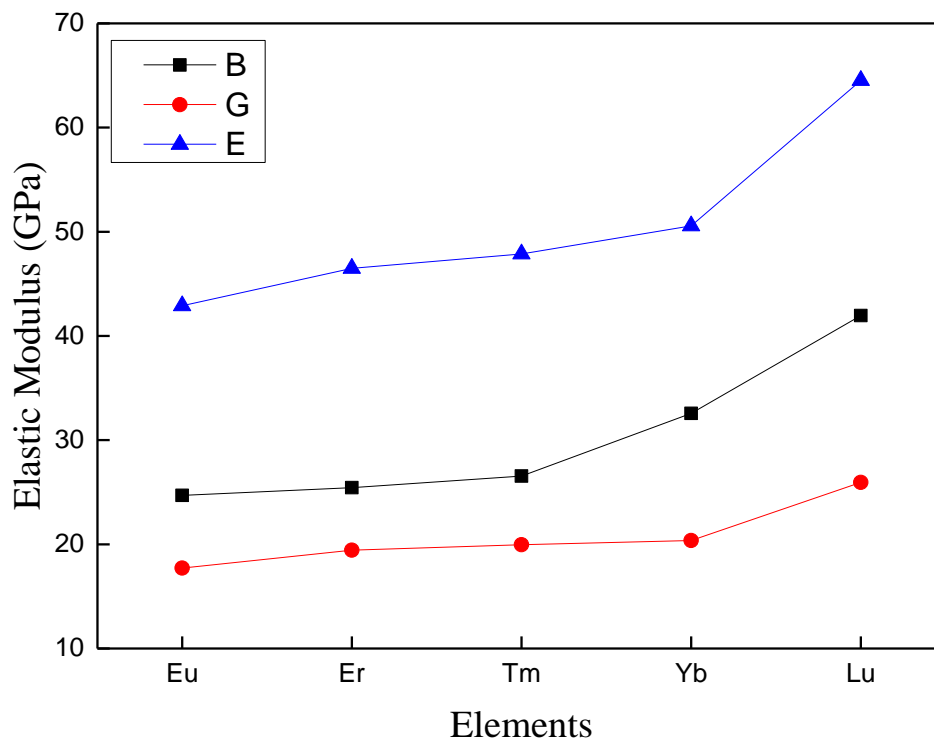


Figure III.8: Modules élastiques de compression (B), de cisaillement (G) et de Young ϵ des composés Mg_2RE dans la phase de Laves C14.

Tel qu'il est déjà mentionné en haut, les constantes élastiques des trois composés Mg_2Lu , Mg_2Yb et Mg_2Tm sont supérieures à celles de l'élément Mg [128,129]. Par conséquent, les propriétés mécaniques du magnésium, qui sont essentiellement liées à ses constantes élastiques, sont améliorées par l'insertion de ces éléments terres rares.

Le rapport entre modules de compression et de cisaillement, introduit par Pugh [127] pourrait prédire le comportement ductile ou fragile d'un matériau donné. En effet, des valeurs de ce rapport G/B supérieur à une valeur critique d'environ 0.57 sont associées à un comportement fragile de ce matériau, tandis que des valeurs inférieures caractérisent un comportement ductile [127]. Dans ce travail, les valeurs de ce rapport correspondantes aux composés Mg_2Eu , Mg_2Er , Mg_2Tm , Mg_2Yb et Mg_2Lu reflétant ainsi un comportement fragile de tous ces matériaux tels qu'il est clairement visible la Figure 9 ci-dessous. D'une autre côté, le coefficient du poisson est un paramètre clé pour l'étude de la stabilité d'une structure sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, et qui s'étend (théoriquement) de -1 à 0.5. Les valeurs les plus élevées de ce paramètre reflètent une meilleure plasticité de ce matériau.

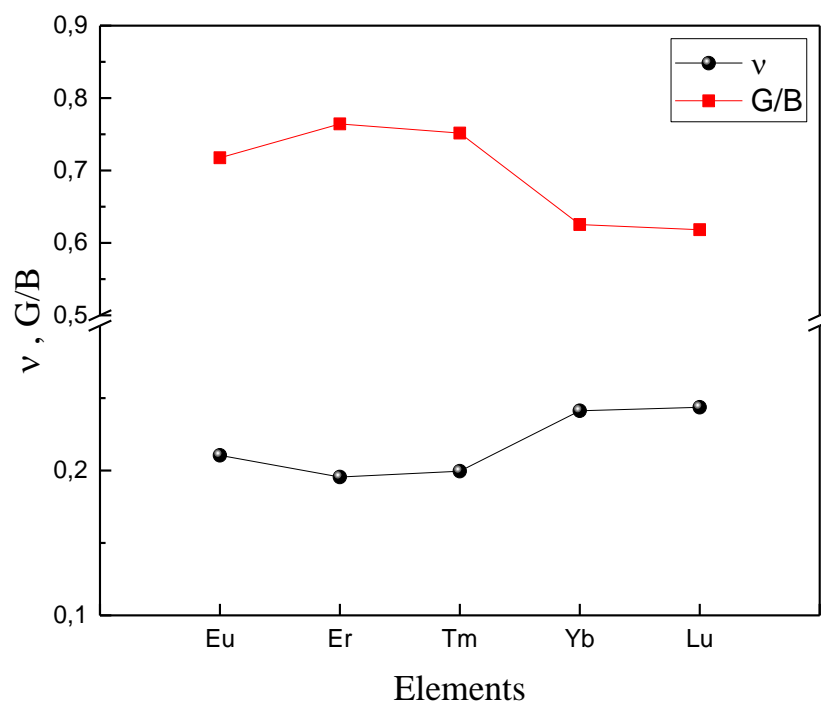


Figure III.9 : Rapport G/B ainsi que le coefficient de poisson des composés Mg_2RE dans la phase de Laves C14.

Le coefficient de poisson des différents composés étudiés dans le cadre de ce travail sont proches de 0.25. Cette valeur qui caractérise les matériaux ayant des liaisons covalentes.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les liaisons de tous les composés étudiés sont du type covalent. De plus, Mg₂Lu, Mg₂Yb possèdent les coefficients de poisson les plus élevés, par conséquent ces deux composés sont caractérisés par une plasticité considérable, contrairement au composé Mg₂Er qui possèdent la plus faible plasticité.

En pratique, tous les matériaux monocristallins sont anisotropes. C'est pourquoi nous avons besoin d'un paramètre approprié afin de caractériser l'étendu de cette anisotropie dans un matériau. Récemment, Ranganathan et Ostoja-Starzewski [130] ont regroupé toutes les théories sur l'anisotropie des matériaux et ont conclu que la plupart de ces théories manque d'universalité, en raison de leur non-unicité et l'ignorance d'une grande partie du tenseur de rigidité élastique. En contrepartie, ils ont développé ce qu'ils ont appelé l'index universel d'anisotropie A^u donné par :

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{III. 6}$$

Les indices V et R dénotent les moyennes de Voigt et Reuss respectivement. Les index d'anisotropie calculés dans le cas des composés Mg₂Eu, Mg₂Er, Mg₂Tm, Mg₂Yb et Mg₂Lu sont portés sur le tableau 6. Les résultats indiquent une diminution de l'index d'anisotropie selon l'ordre suivant : Mg₂Yb > Mg₂Tm > Mg₂Eu > Mg₂Er > Mg₂Lu. Par conséquent, Mg₂Yb est le composé ayant le plus grand degré d'anisotropie parmi les différents composés.

III.B.2 Propriétés thermodynamiques des phases Mg₂RE (RE : Eu, Lu et Yb)

Les propriétés thermodynamiques telle que la capacité calorifique et la conductivité thermique, sont étroitement liées au comportement des phonons dans les matériaux solides. Ces phonons, peuvent être utilisés par la suite afin d'évaluer la dépendance en température de l'énergie totale, l'entropie, l'énergie libre de Gibbs ainsi que la capacité calorifique d'un matériau dans le cadre de l'approximation Quasi-Harmonique. Dans ce qui suit, nous avons appliqué l'approximation Quasi-Harmonique, basée sur le calcul de la densité de phonons et implémentée dans le code CASTEP afin d'étudier l'effet de la température sur l'énergie libre de Gibbs, l'entropie et la capacité calorifique du système Mg₂RE (RE : Eu, Lu et Yb) dans la phase de Laves C14. Les évolutions sont portées sur les Figures 10, 11 et 12 respectivement.

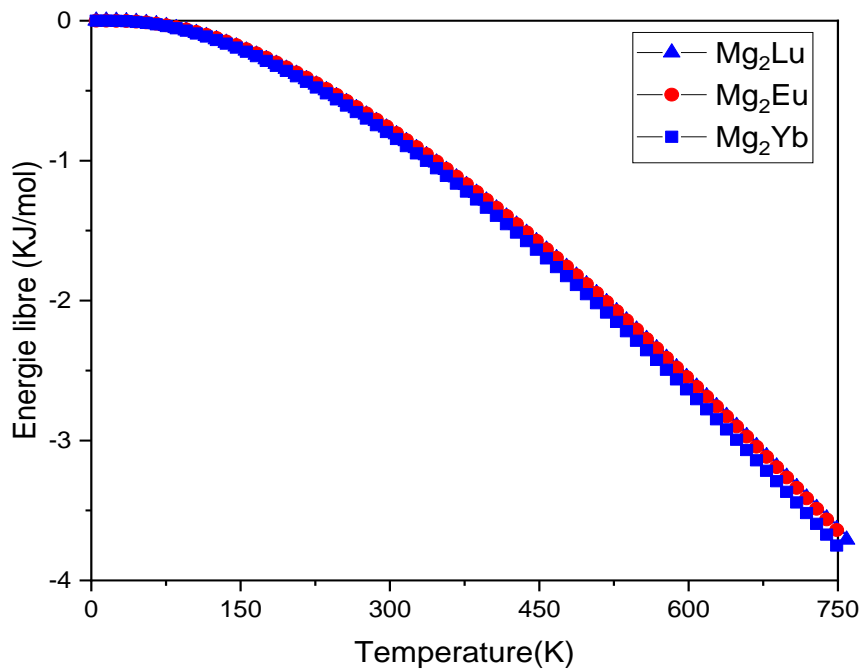


Figure 10 : Variation en fonction de la température de l'énergie libre de Gibbs des composés Mg₂Lu, Mg₂Eu et Mg₂Yb

La variation de l'énergie libre de Gibbs, permet d'étudier la stabilité d'un matériau, sous l'effet d'une sollicitation extérieure, telle que la température ou la pression. A partir de la Figure 10, nous pouvons constater que la stabilité des trois composés étudiés est très similaire dans la gamme de température [0-750K]. A très basses températures, les énergies libres de Gibbs des différents composés sont complètement superposées. Ceci, est prévisible vu que les énergies de formation des composés en question sont très proches à 0 K (Tableau 2). La température, a pour effet de diminuer continuellement et d'une façon similaire l'énergie de Gibbs des trois composés, et comparativement, Mg₂Yb reste le plus stable même à des températures élevées.

La diminution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température observée sur la Figure 10 est attribuée à l'augmentation de l'entropie vibrationnelle de ces matériaux tel qu'il est montré sur la Figure III.11.

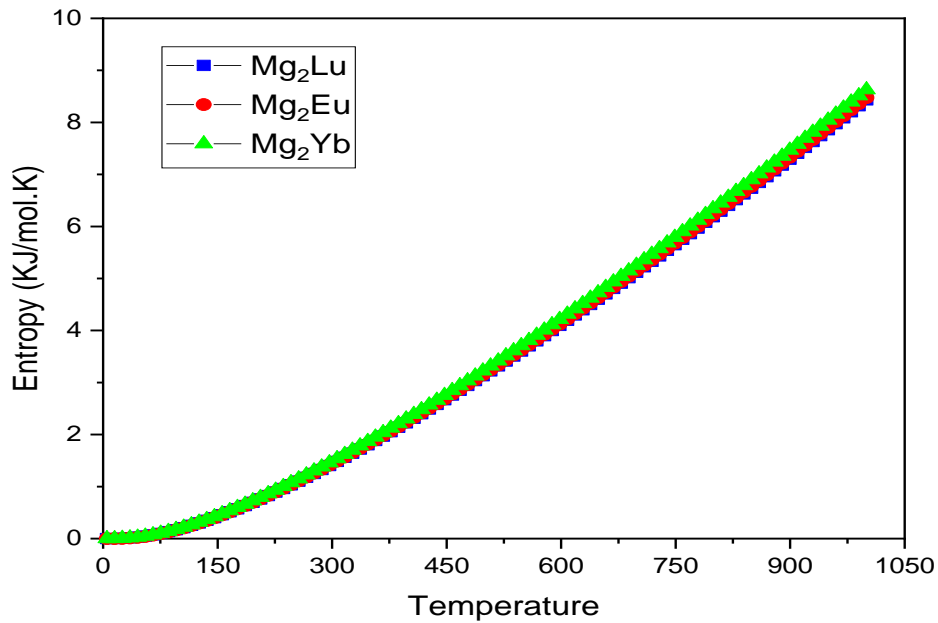


Figure III.11 : Variation en fonction de la température de l'entropie vibrationnelle des composés Mg₂Lu, Mg₂Eu et Mg₂Yb.

L'évolution est similaire et monotone dans toute la gamme de la température [0-750 K]. Plus précisément cette augmentation devient plus importante à partir de 150 K, et que les éléments terre rares, Eu, Lu et Yb, n'ont pas d'effet notable sur l'évolution de ce paramètre dans le cas du système Mg₂RE. Ceci est dû à la grande similitude entre les configurations électroniques des différents éléments RE, ainsi qu'à la liaison iono-covalente entre atomes Mg-RE qui est similaire pour les trois éléments. Comparativement, l'entropie vibrationnelle est plus importante dans le cas du composé Mg₂Yb, par conséquent ce dernier est le plus stable aux hautes températures tel qu'il est déjà souligné précédemment.

La capacité calorifique ou la capacité thermique est une grandeur très importante dans le domaine de la physique des matériaux. En effet, elle exprime la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie sous forme de chaleur. Cette grandeur est caractérisée par deux contributions : vibrationnelle et électronique, la contribution de cette dernière n'est déterminante que dans les cas des matériaux métalliques et surtout à très basses températures. Nous avons représenté sur la Figure III.12, l'évolution en fonction de la température de la capacité calorifique des composés Mg-RE dans la phase de Laves C14.

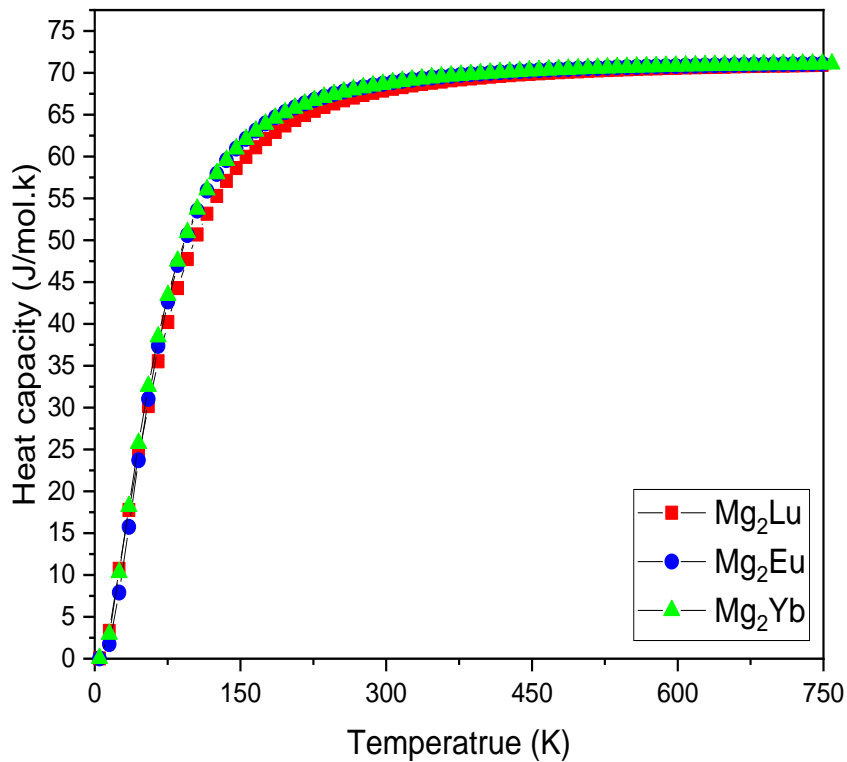


Figure III.12 : Variation en fonction de la température de la capacité calorifique des composés Mg₂Lu, Mg₂Eu et Mg₂Yb

A partir de cette Figure III.12, il est clairement visible que la chaleur spécifique des trois composés Mg₂Yb, Mg₂Eu et Mg₂Lu est très sensible aux variations de la température. De plus, son évolution est très similaire dans toute la gamme de température. En dessous d'environ 300K, l'évolution est proportionnelle à T^3 , conformément au modèle de Debye, cependant au-delà de cette température, l'évolution devient de plus en plus insensible aux variations de la température et approche la limite classique de Dulong-Petit au-delà de 300K.

Conclusion générale

La méthode des Pseudopotentiels, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été appliquée afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du système Mg_2RE (Lu, Eu, Er, Tm et Yb). Les principaux résultats, peuvent être résumés comme suit :

- Les composés Mg_2Eu et Mg_2Er sont plus stables dans l'état ferromagnétique à 0 K, tandis que Mg_2Tm , Mg_2Yb et Mg_2Lu , sont plus stables dans l'état non-magnétique. Les paramètres de maille ainsi que les distances interatomiques des composés Mg_2Eu , Mg_2Er , Mg_2Tm , Mg_2Yb et Mg_2Lu sont en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature.
- Tous les composés Mg_2RE étudiés sont de nature métallique et la surface de Fermi de ces matériaux provient principalement des électrons des états p des atomes Mg, ainsi que les états d des atomes RE dans le cas des éléments Eu et Lu. Ces mêmes électrons (états p de Mg et états d de RE) sont à l'origine du comportement métallique caractérisant ces deux composés.
- La liaison entre deux atomes Mg voisins, ainsi qu'entre atome Mg et son voisin RE est de type covalent, et l'hybridation entre atomes Mg et Lu est énergétiquement la plus forte.
- La stabilité du système C14- Mg_2RE est principalement assurée par les états p de l'élément Mg d'une part, et les états d et f des éléments terres rares d'une autre part.
- Les composés Mg_2Eu , Mg_2Er , Mg_2Tm , Mg_2Yb et Mg_2Lu sont mécaniquement stables à 0 K dans la structure de Laves C14. De plus, ces matériaux sont plus résistants aux sollicitations uniaxiales suivant la direction z et moins résistants aux contraintes de cisaillement.
- La liaison covalente entre atomes Mg le long de la direction z est nettement plus forte que les liaisons Mg-RE et RE-RE. Ces composés sont hautement incompressibles le long des deux directions x et z sous l'effet d'une contrainte uni-axiale.
- Tous les matériaux étudiés sont de nature fragile tandis que Mg_2Lu est le matériau le plus rigide parmi ces matériaux.
- Mg_2Yb est le composé ayant le plus grand degré d'anisotropie parmi les différents composés étudiés, suivi de Mg_2Tm , alors que Mg_2Lu est le moins anisotrope.
- Mg_2Yb est thermodynamiquement le plus stable à basses et à hautes températures.

Références

- [1] W. Klemm, H. Kock, W Mühlpfordt, Europium as an alkaline earth metal, *Angew. Chem. Int.* 3 (1964) 704–705.
- [2] A J. Wang et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 333 (2013) 93-99.
- [3] F.W. Oliver, K.W. West, R.L. Cohen, K.H.J. Buschow, Mossbauereffect of ^{151}Eu in EuNi_5 , EuMg_2 and their hydrides, *J. Phys. F Met. Phys.* 8 (1978) 701–707.
- [4] M.D. Hampton, D.V. Schur, S.Y. Zaginaichenko, V.I. Trefilov (Eds.), *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*, Springer Netherlands, 2002, p. 125–130.
- [5] C. Reichert, H. Kohlmann, Laves phases LnEuMg ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) and the Hydride $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_2\text{Hy}_{\leq 7}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 1030–1035.
- [6] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [7] P. CHOMEL, *Sélection des matériaux métalliques - Familles de matériaux, techniques de l'ingénieur*, BM5071 V1, 10 janvier (2001).
- [8] K.H.J. Buschow, R.C. Sherwood, F.S.L. Hsu, Magnetic properties of rare-earth magnesium compounds of the type RMg_2 , *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1510–1512.
- [9] J.E Pahlman, *Thermodynamics of Formation of Compounds in the Ce-Mg, Nd-Mg, Gd-Mg, Dy-Mg, Er-Mg and Lu-Mg Systems from Vapor Pressure Measurements*, (1971), p. 4495.
- [10] X.M. Tao, H. Wang, W.J. Zhu, H.S. Liu, Y.F. Ouyang, Z.P. Jin, Thermodynamic description of the Mg–Eu binary system, *Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 32 (2008) 462–465.
- [11] N. Bian, Z.S. Moa, R.K. Pana, M.H. Wanga, P.B. Li, B.Y. Tangab, First-principles study of structural, electronic and thermodynamic properties of EuMg_2 and EuMg_2H_6 , *J. Solid State Chem.* 198 (2013) 399–406.
- [12] H. Zhang, S. Shang, J.E. Saal, A. Saengdeejing, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu, Enthalpies of formation of magnesium compounds from first-principles calculations, *Intermetallics* 17 (2009) 878–885.
- [13] A. A. Yaroshevsky, Abundances of chemical elements in the Earth's crust, *Geochemistry International*, vol. 44, no 1, janvier 2006, p. 48–55.
- [14] N. Charles et al. *Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland : potentiel minier et enjeux*. Sophie Decrée. *Ressources métalliques : cadre géodynamique et exemples remarquables*, 1, ISTE Science Publishing Ltd ; Wiley, pp.1-137, 2022.

- [15] F. Laves, K. Lohberg, Nachr. Gottinger Akad. Wiss., Math. Phys. Kl. IV Neue Folge, 1 (6) (1932) 59.
- [16] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, Intermetallics 12, (2004).
- [17] D. J. Thoma, J. H. Perepezko, Journal of alloys and compounds 224, (1995)
- [18] J.-M. Joubert, R. Cerny, M. Latroche, E. Leroy, L. Guénée, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, Journal of Solid State Chemistry, 177[4-5] (2004) 1219-1229
- [19] K.H.J. Buschow, A.S Van der Goot, J. Birkhan, Journal of the Less-Common Metals, 19
- [20] R.P. Elliot, W. Rostocker, Transactions of the ASM, 50 (1958) 617.
- [21] J.B. Friauf, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 3107.
- [22] J.B. Friauf, Phys. Rev., 29 (1927) 34.
- [23] F. Laves, H. Witte, Metallwirt., 14 (1935) 645.
- [24] K. Osamura, Y. Murakami, Journal of the Less-Common Metals, 60 (1978) 311-313
- [25] K. Kadir, D. Noréus, L. Yamashita, Journal of Alloys and Compounds, 345 (2002) 140-143.
- [26] Z.M. Wang, C. Ni, H. Zhou, Q. Yao, Materials Characterization, Volume 59[4] (2008) 422-426
- [27] L. Guénée, K. Yvon, Journal of Alloys and Compounds, 356-357 (2003) 114-119
- [28] W.B. Pearson, Acta Crystallographica Section B, 24 (1968) 7-9
- [29] C. Nianyi, L. Chonghe, Y. Shuwen, W. Xueye, Journal of Alloys and Compounds, 234[1] (1996) 125-129
- [30] I. Polmear, M. Avedesian, and H. Baker, Magnesium and magnesium alloys : Introduction : History, production, applications and markets, ASM International, pp. 36, 1999.
- [31] K. Kainer, "Magnesium-Alloys and Technology," Federal Republic of Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH. & Co. KG aA, 2003.
- [32] B. Mordike and T. Ebert, Magnesium: Properties applications potential, Mater. Sci. Eng., vol. A 302, pp. 37-45, 2001.
- [33] W. Polmear, The story of magnesium (series for self-education), American Society for Metals, p. 17, 1949.
- [34] H. Friedrich and B. Mordike, Magnesium technology, Springer-Verlag, 2006.
- [35] "Chemical properties of magnesium - Health effects of magnesium - Environmental effects of magnesium," Lenntech, [Online]. Available: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/mg.htm>.
- [36] K. A. Gschneidner, Rare earths the fraternal fifteen. Oak Ridge, Tennessee, United States Atomic Energy Commission Division of Technical Information Extension. 1967.

- [37] L. L. Rokhlin, *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals : Structure and Properties*. 2003, London: Taylor & Francis.
- [38] J. F. Nachman, and C. E. Lundin, *Rare earth research*. New York, N.Y., Gordon and Breach Science Publishers. 1962.
- [39] E. V. Kleber, *Rare earth research*. New York, N.Y., The Macmillan Company. 1961.
- [40] F. H. Spedding, and A. H. Daane, , eds. *The rare earths*. New York, N.Y., John Wiley and Sons, Inc. 1961.
- [41] C. E. Moore, *The atomic spectra of the rare earths*. *Applied Optics* 2: 665. 1963.
- [42] N. Stanford, and M. R. Barnett, (2008). The origin of “rare earth” texture development in extruded mg-based alloys and its effect on tensile ductility. *Materials Science and Engineering: A*, 496(1-2), 399–408.
- [43] L. L. Rokhlin, Dependence of the rare earth metal solubility in solid magnesium on its atomic number. *Journal of Phase Equilibria*, 19 (1998) 142–145.
- [44] P. I. Kripyakevich, and Evdokimenko, V. I. Magnesium rich compounds of barium and rare earth metals of the cerium subgroup. *Visn. I'viosk. Derzh. Univ., Ser. Khim.* 11; 3. 1969.
- [45] D. H. Wood, and E. M. Cramer, Phase relations in the magnesium-rich portion of the cerium-magnesium system. *Journal of the less-Common Metals* 9: 321. 1965.
- [46] V. I. Evdokimenko, and P. I. Kripyakevich, Crystal structures of a magnesium-rich compound in the praseodymium-magnesium system. *Soviet Physics-Crystallography* 9: 209. 1964.
- [47] N. F. Lashko, and G. I. Morozova, Crystal structures of magnesium-rich phases in alloys of the magnesium-cerium and magnesium-nêodymivun system. *Soviet physics Crystallography* 9: 209. 1964.
- [48] I. v. Burov, V. F. Terekhova, and Savitski, E. M. Phase diagrams with the participation of gadolinium. *Problems, Theory and Applications of Rare Earth Metals*. Moscow, Russia, Izdat. Nauka Mascow. 1964.
- [49] A. landelli, and A. Palenzona, Atomic size of rare earths in intermetallic compounds. MX compounds of the CsCl type. *Journal of the Less-Common Metals* 9: 1. 1965.
- [50] A. Saccone, S. Delfio, D. Maccio, and R. Ferro: *Metall. Trans. A*, 1992, 23(3), 1005-12.
- [51] H. Okamoto: *J. Phase Equilibria*, 1992, 13(6), 677-78.
- [52] G. Cacciamani, A. Saccone, S. De Negri, and R. Ferro: *J. Phase Equilibria*, 2002, 23(1), pp. 38-50.

- [53] A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark, Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark, Ed., ASM International, Metals Park, OH, 113-116 (1988).
- [54] W. Muhlfordt and W. Klemm, J. Less-Common Met., 17,127-129 (1969) in German.
- [55] H.W. Zandbergen, G. Van Tendeloo, D.B. De Mooij, and K.HJ. Buschow, J. Less-Common Met., 154, 375-380 (1989).
- [56] O. D. McMASTEKS AND K. A. GSCHNEIDNER, JR. J. Less-Common Met., 17,289-298 (1964)
- [57] H. Okamoto, Mg-Tm (Magnesium-Thulium), J. Phase Equilibria, 1996, 17(6), p 553.
- [58] A. Saccone, D. Macciò, S. Delfino, and R. Ferro, The Interpolated Tm-Mg Phase Diagram, J. Alloys Compd., 1995, 220, p 161-166.
- [59] Z. Du, H. Liu, and G. Ling, Thermodynamic Assessment of the Mg-Tm System, J. Alloys Compds., 2004, 373, p 151-155.
- [60] L.L. Rokhlin, Tsvetn. Metall., (6), 142-144 (1977) in Russian; TR: Russ. Metall., (1), 248-249 (1977).
- [61] P.I. Kripyakevich and V.I. Evdokimenko, Z. Anorg. Allg. Chem., 355, 104- 112 (1967) in German.
- [62] C. Colinet, The thermodynamic properties of rare earth metallic systems, J. Alloys Compounds 225 (1995) 409-422.
- [63] Y. Wu, W. Hu, L. Sun, Elastic constants and thermodynamic properties of Mg-Pr, Mg-Dy, Mg-Y intermetallics with atomistic simulations, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 7584-7592.
- [64] C. Guo, Z. Du, Thermodynamic optimization of the Mg-Tb and Mg-Yb systems, J. Alloys Compounds 422 (2006) 102-108.
- [65] S. Delfino, A. Saccone, R. Ferro, Phase relationships in the neodymium-magnesium alloy system, Metall. Trans. A 21 (1990) 2109-2114.
- [66] J.E. Pahlman, J.F. Simth, Thermodynamics of formation of compounds in the Ce-Mg, Nd-Mg, Gd-Mg, Dy-Mg, Er-Mg and Lu-Mg binary systems in the temperature range 650 °C to 930 °C Metall. Trans. 3 (1972) 2423-32
- [67] O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F. J. DiSalvo, Reactions of alkaline earth metals and nitrogen in sealed niobium ampoules: the formation of MgZn₂ type intermetallic phases in the presence of nitrogen and the new compound Ba₅[Nb₄]N, Journal of Alloys and Compounds 384 (2004) 98-105.

- [68] J. E. Pahlman, Thermodynamics of formation of compounds in the Ce-Mg, Nd-Mg, Gd-Mg, Dy-Mg, Er-Mg and Lu-Mg systems from vapor pressure measurements, *Retrospective Theses and Dissertations* (1971) 4495.
- [69] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 1926, 79, 361.
- [70] A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems*, (London: McGraw-Hill, 1971).
- [70] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [72] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 5th ed, 2000.
- [73] P. Hohenberg, and W. Kohn., *Phys. Rev. B*, 1361, 864 (1964).
- [74] L. J. Sham. and W. Kohn, *Phys. Rev A.*, 140, 1133 (1965).
- [75] W. Kohn, L. J. Sham Self-consistent equation including exchange and correlation effects. *Phys. Rev* 1965; 140: A1133-38.
- [76] P.A.M. DIRAC, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [77] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [78] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [79] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [80] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
- [81] J. P. Perdew, "In *Electronic Structure of Solids '91*"; Ziesche P. and Eschrig H.; 1991.
- [82] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.
- [83] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37(1988) 785.
- [84] Ashcroft, N. W., and N. David Mermin, *Solid state physics*, (W.B. Saunders Company, 1976).
- [85] B. Meyer, J. Grotendorst, S. Blugel, *Computational Nanoscience*, D. Marx (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol. 31, (2006).
- [86] Ingh D. J, Nordstrom L, *Plane waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2 Ed, 2nd ed. 2006, XIII, 134 p
- [87] Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnip, Matt I. J. Probert, Keith Refson and Mike C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [88] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [89] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [90] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56 :340, 1939.
- [91] H. Hellmann. *Einführung in die Quantumchemie*, Leipzig: Franz Deuticke. 285. (1937).

- [92] C. G. Broyden, , J. of the Inst. for Math. and Applications, 6, 222(1970).
- [93] R. Fletcher, , Computer Journal, 13, 317 (1970).
- [94] Goldfarb, D. Mathematics of Computation, 24, 23 (1970).
- [95] D. F. Shanno, , Mathematics of Computation, 24, 647(1970).
- [96] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. L. Soler, (1995) Solid State Comm. 95, 685.
- [97] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Willis and O. Eriksson, J. App. Phys. 84, 4891 (1998).
- [98] M.J. Mehl, B.M. Klein, and D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic Compounds : Vol. 1, Principles. Edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, 1994, John Wiley & Sons Ltd.
- [99] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon, Oxford (1957).
- [100] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals (Wiley, New York, 1972), Chapter 1.
- [101] W. Koster and H. Franz, Metall. Rev., 6, 1 (1961).
- [102] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Computer Physics Communications. 158 (2004) 57.
- [103] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245.
- [104] M. Born and K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford University Press, UK, (1954).
- [105] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 767–808.
- [106] A.I. Lichtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Density-functional theory and strong interactions : orbital ordering in Mott–Hubbard insulators, Phys. Rev. B 52 (1995) 5467–5470.
- [107] A. Fujimori, F. Minami, Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds, Phys. Rev. B 30 (1984) 957–971.
- [108] M. Mario, V. Milman, Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange–correlation functionals, Phys. Rev. B 62 (2000) 2899–2907.
- [109] J.A. White, D.M. Bird, Implementation of gradient-corrected exchange–correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations, Phys. Rev. B 50 (1994) 4954.
- [110] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, J. Phys. Chem 96 (1992) 9768–9774.

- [111] V. Tyuterev, V. N. Murnaghans equation of state for the electronic ground state energy. *Computational Materials Science* 2006; 38: 350-3.
- [112] P.I. Kripyakevich, V.I. Evdokimenko, I.I. Zalutskii, Hexagonal Laves phases in the alloys of magnesium with rare-earth metals, *Dopovidi Akad. Nauk Ukr.* 6 (1994) 766–769.
- [113] A. Loidl, K. Knorr, M. Mullner, K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 1433–1438.
- [114] M.A. Ebner, K.-J. Range, Studies on AB₂-type intermetallic compounds, III. High-pressure synthesis and single-crystal structure refinement of the Laves–Friauf phases HoMg₂, TmMg₂ and YbMg₂, *J. Alloys Compd.* 236 (1996) 50–57.
- [115] P. Krypiakewytsch, V. Evdokimenko, New compounds in the dysprosium magnesium system and it related systems, *Z. Anorg. Allg. Chem* 355 (1967) 104–112.
- [116] A. Iandelli, A. Palenzona, Atomic size of rare earths in intermetallic compounds. MX compounds of CsCl type, *J. Less Common Met.* 9 (1965) 1–6.
- [117] H. Kohlmann, B. Bertheville, T. Hansen, K. Yvon, High-pressure synthesis of novel europium magnesium hydrides, *J. Alloys Compd.* 322 (2001) 59–68.
- [118] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.
- [119] W.C. Hu, Y. Liu, D.J. Li, X.Q. Zeng, C.S. Xu, Mechanical and thermodynamic properties of Al₃Sc and Al₃Li precipitates in Al–Li–Sc alloys from first-principles calculations, *Phys. B* 427 (2013) 85–90.
- [120] J.H. Xu, T. Oguchi, A.J. Freeman, Solid-solution strengthening: substitution of V in Ni₃Al and structural stability of Ni₃(Al,V), *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4186.
- [121] J. Wang, A. Gao, W. Chen, X.D. Zhang, B. Zhou, Z. Jiang, The structural, elastic, phonon, thermal and electronic properties of MnX (X=Ni, Pd and Pt) alloys: first-principles calculations, *J. Magn. Mater.* 333 (2013) 93–99.
- [122] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [123] J. Feng, B. Xiao, R. Zhou, W. Pan, D.R. Clarke, Anisotropic elastic and thermal properties of the double perovskite slab–rock salt layer Ln₂SrAl₂O₇ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd or Dy) natural superlattice structure, *Acta Mater.* 60 (2012) 3380–3392.
- [124] B.Y. Tang, W.Y. Yu, X.Q. Zeng, W.J. Ding, M.F. Gray, First-principles study of the electronic structure and mechanical properties of CaMg₂ Laves phase, *Mater. Sci. Eng. A* 489 (2008) 444–450.

- [125] X. Zeng, R. Peng, Y. Yu, Z. Hu, Y. Wen, L. Song, Pressure effect on elastic constants and related properties of Ti₃Al intermetallic compound: a first-principles study, *Materials* 11 (2018) 2015.
- [126] M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, A.H. Reshak, Theoretical study of mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of Ti₂SnC, Zr₂SnC, Hf₂SnC and Nb₂SnC, *Comput. Mater.Sci.* 47 (2009) 491–500.
- [127] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. Ser.7* 45 (1954) 823–843.
- [128] G. Chen, P. Zhang, First-principles Study of electronic structures, elastic properties and thermodynamics of the binary intermetallics in Mg–Zn–Re–Zr Alloy, *DefTechnol.* 9 (2013) 131–139.
- [129] Q. Chen, Thermal stabilities, elastic properties and electronic structures of B₂-MgRE (RE=Sc, Y, La) by first-principles calculations, *Comput. Mater. Sci.* 67 (2013) 196–202.
- [130] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 1–4.