

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : *Physique*
Option : *Physique des Matériaux*

Présenté par
BOULEBDA HICHEM

THEME

**Étude ab initio des propriétés physiques de intermétalliques et
boruration de la famille XIr_3 ($X=Hf,Ce$) par code ABINIT**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de :

Mr.ARRAR RABIE	M.A.A	Président
Mr.MAABED SAID	M.A.A	Examineur
Mr. HAMDI ROKAIA	M.C.B	Encadreur

Promotion 2015/2016

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah tout puissant, maître des cieux et de la terre, qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Tout d'abord je tiens surtout à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur Mr. LAGOUN Brahim qui m'a fait l'honneur de réaliser ce travail sous sa direction, pour sa grande patience, pour sa disponibilité et ses conseils judicieux,

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de recherches de l'université de Laghouat. A cet effet, j'aimerais témoigner ma gratitude sincère et mes remerciements au Directeur du laboratoire Mr LEFKAIR Ibn khalidoun.

Je remercie également Mr GHUIBADJ Abdenacer, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie Mr KHANCHOUL Salah, d'avoir accepté de juger ce modeste travail et participer au jury.

*J'adresse mes remerciements à Mr BENGHIA.A pour son aide précieuse, sans oublier les membres de laboratoire, ainsi mes collègues :
BARKAT K, BESSAS A, DAOUDI Y, CHAWAIREB N,
RAZOUG W.*

Je remercie également tous nos enseignants durant les années des études.

Enfin, mes remerciements iront à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci infiniment

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mon très cher papa

À ma très chère maman

À mes chers frères et sœurs

À mes meilleures amies

ALI et ABD FATAH.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIE	
I-1 Introduction	2
I-2 les alliages métalliques	2
I-4 définition des composés intermétalliques	3
I-5 les intermétalliques d'iridium	3
I-5-1 alliage Hafnium-Iridium	4
I-5-2Les alliages Cerium-Iridium	5
Références.....	7

CHAPITRE II: LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

II-1 Introduction.....	8
II-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
II-2-1 L'équation de Schrödinger.....	8
II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	9
II-2-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
II-2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
II-2-3-2 Les équations de Kohn et Sham.....	10
II-2-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	12
a) L'approximation de la densité locale (LDA).....	12
b) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
II-2-4-Détermination des pseudo-potentiels.....	13
II-2-5. Théorie des perturbations en DFT.....	14
Références.....	17

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1.Introduction.....	18
III-2.Propriétés structurales des composés CeIr ₃	18
III-3.Détails de calculs	18
III-3-1. Paramètre d'entrée	18
III-3-2-1.convergence de Ecut et NK-point	20
III-3-2-2. Optimisation de la structure	25
III-3-3Détermination des paramètres de maile.....	26
III-4.Les propriétés électroniques des composés (HfIr ₃ ,CeIr ₃).....	26
III-4.1.La structure de bandes	26
III-4-2.La densité d'états électronique	27
III-5.Les propriétés élastiques.....	31
III-5-1.Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins...32	
III-5-2.Les conditions de stabilité mécanique.....	33
III-5-4.Les constantes élastiques.....	33
III-5-5.Les modules d'élasticité	34
Références.....	35
CONCLUSION GENERALE.....	36

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I-1	La maille de HfIr ₃	04
I-2	La maille de CeIr ₃	06
II-1	Figure II.1 : Illustration du calcul de la dispersion des phonons par DFPT	16
III-1	structure cristalline cubuc composés HfIr ₃ .	19
III-2	structure cristalline rhomboédrique composés CeIr ₃ .	20
III-3	Convergence de l'énergie totale de HfIr ₃ en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) :a) GGA et LDA	21
III-4	Convergence de l'énergie totale de HfIr ₃ en fonction du nombre de NK-point pour Ecut = 50 : (b)GGA et LDA	22
III-5	Convergence de l'énergie totale de CeIr ₃ en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) :a) GGA et LDA	23
III-6	Convergence de l'énergie totale de CeIr ₃ en fonction de l'énergie NK-point pour(Ecut=50) :a) GGA et LDA	24
III-7	La structure des bandes de HfIr ₃	28
III-8	Profile de DOS total et DOS partiel de HfIr ₃	29
III-9	La structure des bandes de CeIr ₃	30
III-10	Profile de DOS total et DOS partiel de CeIr ₃	31
III-11	L'étape de calcule du tenseur élastique	32

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I-1	les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée à base de iridium (Ir) du Hf.	04
I-2	les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée à base de iridium (Ir) du Ce	05
III-1.2	les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée	19
III-3	Etude de convergence des l'énergie total en fonction (Ecut)pour NK-point (6 6 6)	21
III-4	Etude de convergence des Kpoints Pour la structure HfIr ₃ à l'énergie de coupure(Ecut = 50)	22
III-5	Etude de convergence des l'énergie total en fonction (Ecut)pour CeIr ₃	23
III-6	Etude de convergence des l'énergie total en fonction (NKPT)pourCeIr ₃	24
III-7	Etude de convergence Pour la structure CeIr ₃ et HfIr ₃ à l'énergie de coupure(Ecut = 50) et (nkpt= 6 6 6)	26
III-8	Les valeurs de convergence de CeIr ₃ par l'approximation LDA et GGA pour HfIr ₃	27
III-9	Les modules d'élasticité Cij en CeIr ₃ en LDA et GGA	34
III-10	Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (Y), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (ν) pour CeIr ₃ calculé par LDA et GGA.	35

Introduction générale

I-1 Introduction :

Les alliages métalliques grâce à leur propriétés physique (élasticité , dureté, conductivité), ils sont très utilisés dans les diffères domaines . pour l'industrie vu les insuffisances présentées par ces alliages, telle que les problèmes de corrosion(corrosion érosion, uniforme, sous contrainte...etc) usure et fatigue de contact, plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés structurale et des surface de ces alliages sur le plan mécanique, physico-chimique et tribologique. C'est pourquoi, des traitements de surface tels que la carbonituration, la nitruration, la cémentation et la boruration sont appliquées pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel.[1]

I-2 les alliages métalliques

Produit métallurgique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou de plusieurs éléments (métalliques ou non), effectuée dans le but de modifier certaines de ses propriétés ou même de lui conférer des propriétés nouvelles .un alliage peut être un composé défini, une solution solide, un mélange hétérogène, ou une combinaison quelconque de ces métaux.

Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base » ou « base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » ou « éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ». Les éléments d'alliage sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques tels que le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium, etc.

Quand l'élément d'alliage n'est pas un métal, sa teneur reste généralement faible (jusqu'à quelques % massique). Ainsi, dans un acier la concentration en carbone est inférieure à 2 % massique (inférieure à 7 % massique dans le cas de la fonte), alors qu'il est possible de faire un alliage cuivre-zinc (communément appelé laiton) avec 50 % de chacun des éléments.

I-4 définition Les composés intermétalliques :

Depuis plus de cinq décennies, les intermétalliques à base de Iridium (Ir) sont intensivement étudiés compte tenu de leurs propriétés physiques diverses. Ces dernières sont gouvernées par le recouvrement entre les orbitales électroniques des sous-couches ouvertes (responsables du magnétisme), i.e. les états : $4f^{14}5d^76s^2$ (Ir) d'une part, et la bande des électrons de conduction (e-c) d'autre part. A basse température, cette interaction devient dans certains cas très importante attribuant à ces composés l'appellation : systèmes à électrons fortement corrélés. La configuration de valence du Iridium (Ir) est : $4f^1 5d^1 6s^2$. Dans les intermétalliques les électrons 6s et 5d sont généralement considérés comme des électrons de conduction.

I-5 les intermétalliques d'iridium :

on s'intéresse à les alliages d'iridium car leurs propriétés sont très importantes.

L'Iridium possède : un point de fusion élevé ($\sim 2442^\circ\text{C}$), un module de cisaillement le plus élevé de tous les métaux [3], la deuxième plus haute résistance à température élevée parmi les métaux réfractaires [4], une bonne résistance à l'oxydation [5] et la résistance à la corrosion la plus élevée de tous les éléments [6]. La valeur élevée du module de compressibilité de l'iridium est 366 GPa [8], ceci est dû à la forte énergie de cohésion découlant de l'orbital 5d non rempli de cet atome. Il est donc intéressant pour les applications structurales à haute température, en particulier dans des environnements hostiles.

L'iridium est le seul métal réfractaire qui peut être utilisé jusqu'à 2300°C sans subir de dégâts « catastrophiques ».[8]

Malheureusement, il présente quelques inconvénients. Iridium est l'élément le plus lourd du tableau périodique (densité, $22,7 \text{ g / cm}^3$) et relativement coûteux. D'autres inconvénients comprennent des propriétés mécaniques qui sont : la vitesse de déformation sensible et fragile à la transition ductile [9].

I-5-1 alliage Hafnium-Iridium :

HfIr₃ cristallise dans un système cubique simple et appartient au groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m N°221 tel que les atomes de Hf se trouvent à l'origine dans la position (0 0 0) et Ir se trouve au milieu de chaque face dans la position (0 1/2 1/2), le tableau suivants présente les paramètres de maille tableau-2.

Tableau I –2 : les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composé à base de iridium (Ir)

Composé	Paramètre A°	Angle	Groupe d'espace	Z	Etats de
HfIr₃	a = b = c = 3.290	$\alpha = \beta = 90$ et $\gamma = 90.$	'P m -3 m' (N°221)	Hf :72 Ir: 77	Hf:4f¹⁴5d²6² Ir :4f¹⁴5d⁷6s²

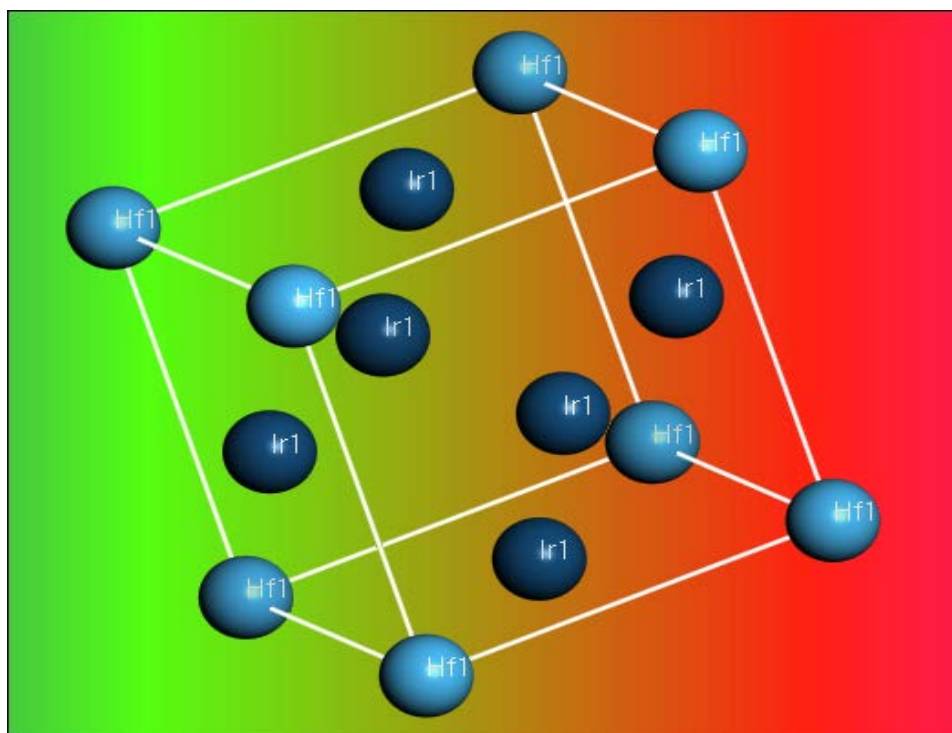


Figure I.1 La maille de HfIr₃

HfIr₃ est un bon candidat pour la compréhension de matériau super dur impliquant haute pression et haute température des conditions extrêmes.[10]

HfIr₃ possède un point de fusion élevé, 2470 ° C [10], qui ce indique son énergie de cohésion est très élevé, alors que la liaison plus forte.

I-5-2 Les alliages Cerium-Iridium :

Il y a plusieurs alliages Ce-Ir :

CeIr₅ cristallise dans un système hexagonale et appartient au groupe d'espace P6/m mm. [11].

Ce₅Ir₄ cristallise dans un système orthorhombique et appartient au groupe d'espace P n m a, [12]

Et **CeIr₃**, qui on s'intéresse.

CeIr₃ : cristallise dans un système hexagonale et appartient au groupe d'espace R $\bar{3}$ mH N°166 tel que il y a deux atomes de Ce, l'un se trouve à l'origine, dans la position (0 0 0) et l'autre dans la position (0 0 0.13933), les atomes de Ir se trouvent dans les positions (0 0 ½), (0 0 0.33332), (0.50061 0.49939 0.08258), pour les paramètre de maille on le trouvera dans le tableau suivants:

Tableau I –3 : les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée à base de iridium(Ir)

Composé	Paramètre A°	Angles	Groupe d'espace	Z	Etats de Valence
CeIr₃	a = b=5.290 c = 26.220	$\alpha = \beta = 90$ et $\gamma = 120$	'R -3 m H' (N°166)	Ce: 58 Ir: 77	Ce : 4f 1 5d1 6s2 Ir : 4f¹⁴5d⁷6s²

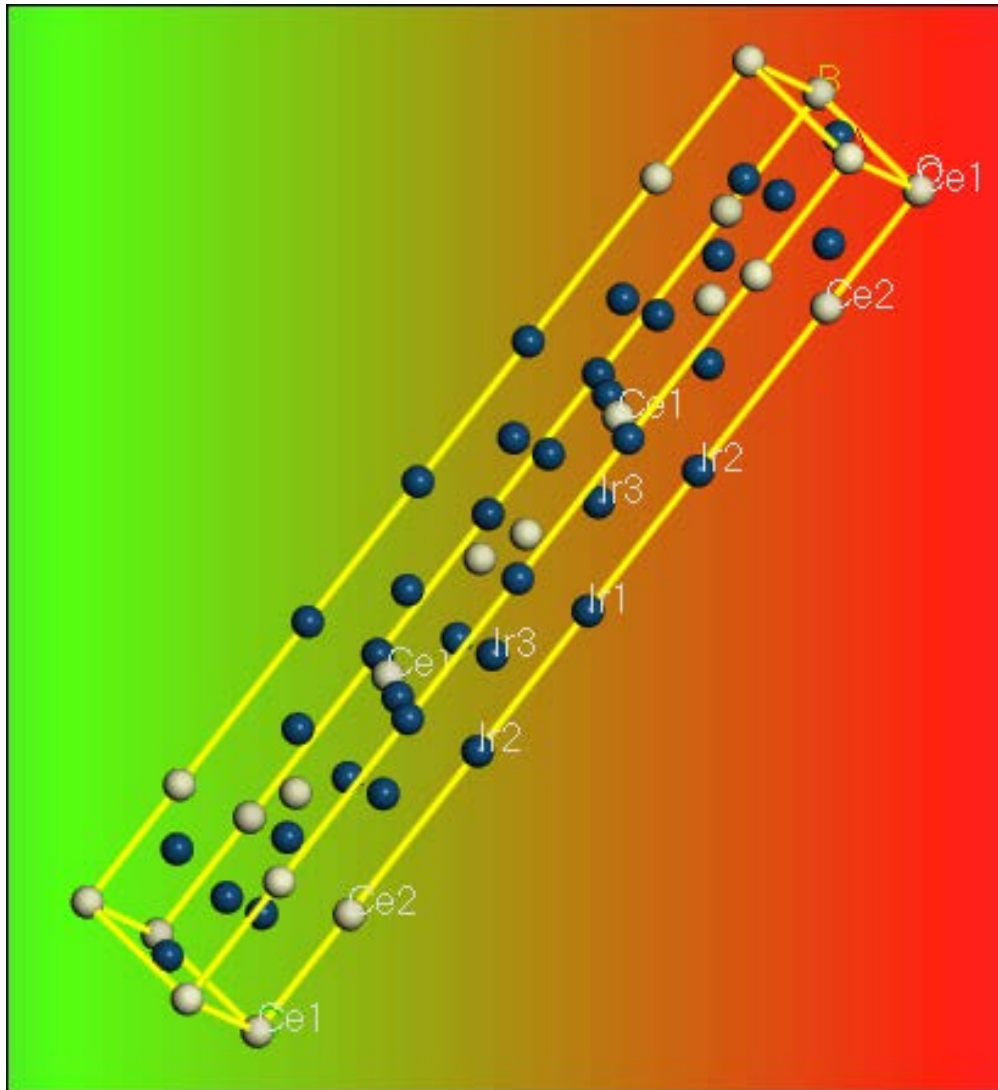


Figure I-2 La maille de CeIr₃

CeIr₃ est un supraconducteur, leur supraconductivité est due à et localisé dans bandes 5d de Ir, il possède un point de fusion 2000°C.

Références :

- [1].M. A. Nait Zahra, « Caractérisation physico-chimique , calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques », université mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012.
- [2].L. Avril, « Elaboration de revêtements sur acier inoxydable: simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique. », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre d'Angers, 2003.
- [3]. A. H. Cottrell, *The Mechanical Properties of Matter*, Wiley, New York, NY, 1964.
- [4]. B. L. Mordike and C. A. Brookes, *Platinum Metals Rev.*, 4 (1960) 94.
- [5]. H. Jehn, *J. Less Common Met .*, 100 (1984) 321.
- [6]. *Metals Handbook*, Vol. 2, 9th édition, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1979.
- [7]. R. E. MacFarlane, *Phys. Lett.* 20 (1966) 234.
- [8] Michel Colombié, *Matériaux métalliques*, 2^{ème} édition Dunod, Paris, 2001, 2008, p809.
- [9]. C. T. Liu, H. Inouye and A. C. Schaffhauser, *Metall. Trans. A*, 12 (1981) 993.
- [10].I. Halevy, S. Salhov, M. L. Winterrose, and A. Broide, "High pressure study and electronic structure of the super-alloy HfIr₃," *J. Phys.*, vol.215, 2010.
- [11] . Blazina, Z.; Mohanty, R.C.; Raman, A, en 1989.
- [12] Moreau, J.M.; Paccard, D.; le Roy, J, en 1980

CHAPITRE II

LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

I-1 Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

II-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-2-1 L'équation de Schrödinger

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

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

avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par :

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

avec T_e l'énergie cinétique des électrons, T_N l'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, V_{eN} l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II-3})$$

m_i la masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II-4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-5})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-5) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-2-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II-2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{II-6})$$

où

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{II-7})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-8})$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II-2-3-2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [7] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un

système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II-9})$$

où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-10})$$

où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-11})$$

avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{II-12})$$

Pour résoudre le système d'équations (II-10) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II-2-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [8-11] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{II-13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II-14})$$

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

où

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [7], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Wang [14] Hedin et Lundqvist [15].

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (\text{II-15})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [16,17].

II-2-4-Détermination des pseudo-potentiels :

Le pseudo-potentiel cristallin peut être fondé à partir des pseudo-potentiels atomiques [18,20] et de facteurs de structure qui placent les pseudo-potentiels dans leurs positions appropriées dans le cristal. Les facteurs de structure peuvent être obtenus à partir de l'analyse aux rayons X du cristal.

Il existe plusieurs méthodes pour construire des pseudo-potentiels :

1- Le choix des paramètres se fait en imposant aux pseudo-potentiels de reproduire quelques grandeurs mesurables du solide. Ce potentiel peut être utilisé pour calculer d'autres propriétés et analyser des données expérimentales. Cette approche est appelée la méthode du pseudo-potentiel empirique.

2- Le calcul des pseudo-potentiels se fait directement à partir d'information sur la structure atomique. La partie du potentiel dû au réarrangement des électrons (puisque les atomes se condensent dans le solide) peut être calculée en utilisant les fonctions d'onde.

Lorsque le problème est résolu de façon auto-cohérente, cette méthode est appelée « méthode du pseudo-potentiel auto-cohérent ».

Il est plus judicieux d'utiliser la transformé de Fourier du fonction d'onde, la fonction d'onde dans l'espace réciproque.

A cause de la périodicité du réseau, seule la connaissance du potentiel atomique pour des vecteurs d'onde spécifiques du réseau réciproque G est nécessaire.

La série de Fourier correspondante peut être tronquée à partir de certaines valeurs des vecteurs d'onde pour deux raisons :

a- Le pseudo-potentiel est faible.

b-Sa valeur près du cœur n'est pas prise en considération. Par exemple, seules les trois premiers coefficients ou facteurs de forme $V(G)$ sont nécessaires pour obtenir les niveaux énergétiques du cristal. Ainsi le problème se réduit à recherche les $V(G)$ pour les atomes ioniques du cristal.

II-2-5. Théorie des perturbations en DFT

Toutes les propriétés physiques d'un système (un cristal dans notre cas) représentent la réponse du système à une perturbation externe (déplacement atomique, champ électrique, déformation,...), alors ces propriétés ne sont que le changement que subit l'énergie totale du système perturbé. Elles sont directement liées aux dérivées de l'énergie totale par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s) [21].

Le point de départ est le calcul DFT de l'état d'équilibre avec la maille élémentaire, appelé E_{eq} . Les modifications de la densité électronique et du potentiel suite à un déplacement arbitraire infiniment petit des atomes sont obtenues grâce à la théorie des perturbations appliquée à partir de cet état fondamental.

L'application de la théorie des perturbations sur l'équation de Schrödinger nous donne le 1^{er} ordre suivant :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i)|\Delta\psi_i\rangle = -(\Delta V_{KS} - \Delta\varepsilon_i)|\psi_i\rangle \quad (\text{II.16})$$

Les quantités précédées d'un Δ sont ce qu'on appelle les réponses linéaires du système à la perturbation phononique. La réponse s'exprime par :

$$\Delta n(r) = \Re(\sum_i \psi_i^*(r)\Delta\psi_i(r)) \quad (\text{II.17})$$

Et enfin celle du potentiel avec :

$$\Delta V_{KS}(r) = \Delta V(r) + e^2 \int \frac{\Delta n(r')}{|r-r'|} dr' + \left. \frac{dV_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(r)} \cdot \Delta n(r) \quad (\text{II.18})$$

Lors du déplacement d'un atome dans une direction, on peut s'imaginer aisément que le potentiel externe du système, V_{ion} , sera modifié (cette modification tient compte du vecteur q de la perturbation), de même que la densité électronique qui constituait le cortège de cet ion. Ces modifications sont elles-mêmes à prendre en compte pour calculer la densité électronique "finale". On constate que cela forme une boucle auto-cohérente, comme pour la résolution des équations de Kohn-Sham ou d'Hartree. L'ensemble d'équations ci-dessus (II.16),(II.17), (II.21) doit donc être résolu de la même manière, c'est à dire par itération jusqu'à convergence.

Dans le cas de ces calculs DFPT, le paramètre de convergence testé est en général la deuxième dérivée de l'énergie totale (2DTE), c'est à dire, grosso modo, les coefficients qui constituent la matrice dynamique. Mais comment obtenir la 2DTE ? Revenons-en aux ensembles d'équations auto-cohérentes (II.16),(II.17),(II.18). Après un cycle d'itération, il est possible de calculer cette 2DTE à partir de la réponse linéaire de la densité. Cette opération se fait grâce au théorème d'Hellman-Feynman qui peut se dériver de la façon suivante

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} n_\lambda(r) dr + \int \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} dr \quad (\text{II.19})$$

Avec λ_i symbolisant la position d'un atome de la maille dans une direction i .

$V(r)$ est le potentiel de l'interaction électrons-noyaux.

Toutes les composantes de l'équation (II.19) pour calculer la 2DTE sont donc connues. Les itérations prennent fin lorsque la valeur de la 2DTE obtenue est quasiment identique à celle du cycle précédent.

La DFPT est notamment implémentée dans le code ABINIT. Les quantités de base que ce code calcule sont les réponses linéaires de la fonction d'onde et de la densité, autrement dit les dérivées de 1er ordre des grandeurs ($=\Delta\psi, \Delta n$) suite au déplacement d'un atome dans une direction. Grâce à l'équation (II.19), la 2DTE peut être calculée.

Ces opérations sont répétées pour tout un ensemble de déplacements unitaires $\{\Delta\lambda_i\}$ (le *set* de ces déplacements est réduit de façon "optimale" grâce aux symétries du système ; dans l'absolu, il y a $3n$ déplacements unitaires possibles). Grâce à toutes les 2DTE, le code calcule ensuite la matrice dynamique au point q . En diagonalisant cette matrice, il peut en déduire les différents modes de phonons et leurs fréquences en q .

Cette séquence est à son tour répétée le long d'une grille de points q . Une fois cette grille remplie, il est possible d'estimer les matrices dynamiques pour des points q arbitraires sur toute la zone de Brillouin grâce à une interpolation de Fourier. On peut alors calculer la dispersion de phonons. Le processus complet de calcul des phonons par ABINIT est illustré dans la figure

II.1 [22]:

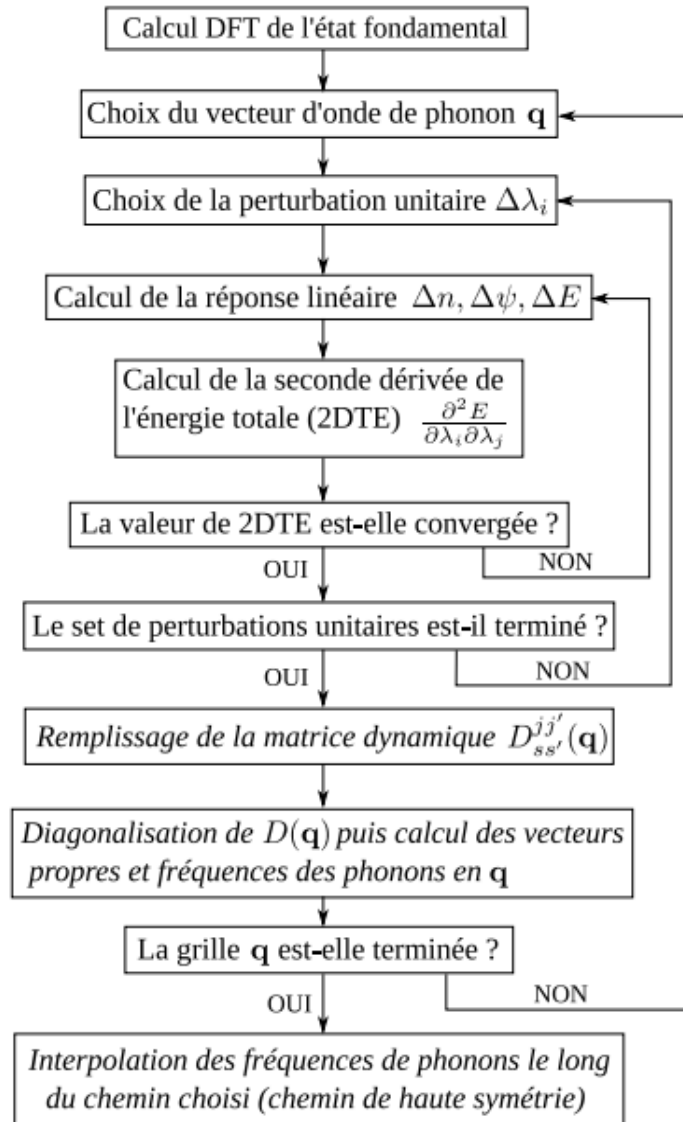


Figure II.1 : Illustration du calcul de la dispersion des phonons par DFPT

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [6] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [10] J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [11] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [13] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [14] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [16] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [17] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [18] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, in Electron structure and optical properties of Semiconductors (Springer series in solid state, N.Y 1998)
- [19] Sommerfeld, Z. Phys. 47, 1 (1928)
- [20] A. Davidov, Théorie du solide (1980)
- [21] B .LAGOUN. Thèse de Doctorat. CALCUL ab-initioDES PROPRIÉTÉS P HYSIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE.
- [22] Adrien Allard. (2011). Thèse de Doctorat. Étudeab-initiodes phonons du graphène sur substratsMétalliques. UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

III-1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés ($\text{HfIr}_3, \text{CeIr}_3$) dans le cadre de la DFT (Densité fonctionnel Théorie) . Les calculs ont été réalisés par le code ABINIT [1] en utilisant la méthode pseudo-potentielle (FHI). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation LDA et GGA .

III-2.Propriétés structurales des composés($\text{HfIr}_3, \text{CeIr}_3$):

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés électroniques ,élastiques.

III-3.Détails de calculs :

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode de la base des ondes planes [2] (FHI) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est traité avec les deux approximations : la densité locale (LDA ; locale Densité Approximation) et l'approximation gradient généralisée (GGA ; Generalized Gradient Approximation).

Le code ABINIT est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des métaux, isolants, ou semi-conducteurs. Il calcule les forces agissant sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre.

III-3-1. Paramètre d'entrée :

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que : Les éléments dans les matériaux.

Le système cristallin réseau de Bravais, (groupe d'espace).

Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau III – (1 et 2)

Tableau III –(1) : les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composé

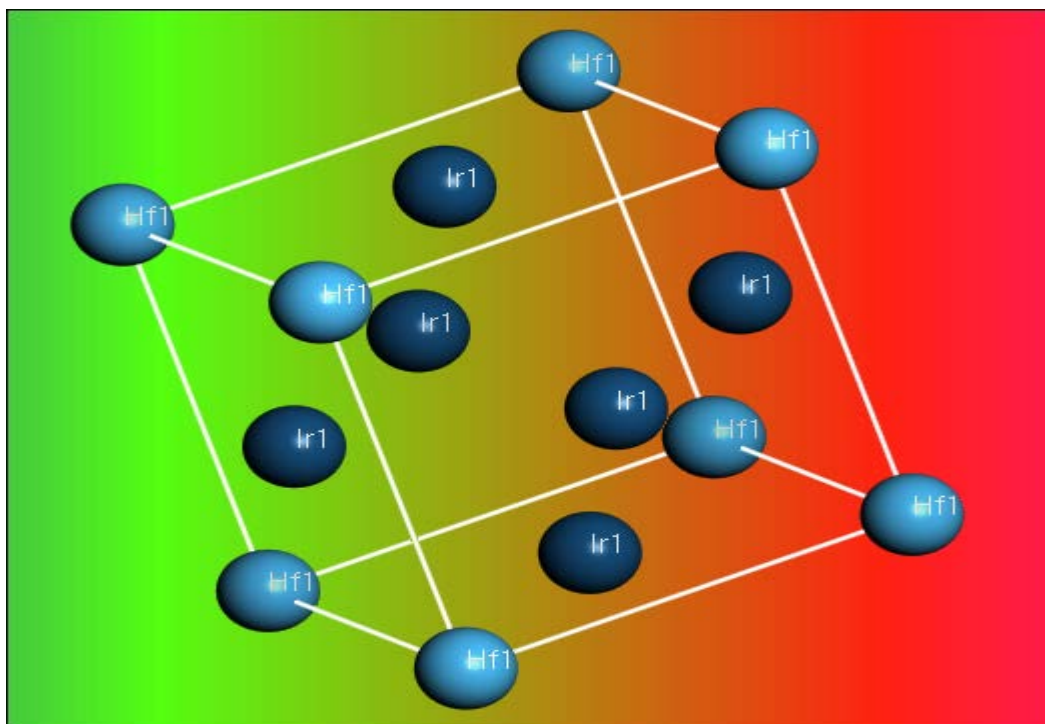
(HfIr₃).

Composé	Paramètre A°	Angle	Grouped'espace	Z	Etats de Valence
HfIr ₃	a = b = c = 3.290	$\alpha = \beta = 90$ $et\gamma = 90.$	'P m -3 m' (N°221)	Hf :72 Ir: 77	Hf:4f ¹⁴ 5d ² 6 ² Ir :4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²

Tableau III –2 les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composé CeIr₃

Composé	Paramètre A°	Angles	Grouped'espace	Z	Etats de Valence
CeIr ₃	a = b=5.290 c = 26.220	$\alpha = \beta = 90$ $et\gamma = 120$	'R -3 m H' (N°166)	Ce: 58 Ir: 77	Ce : 4f 1 5d1 6s2 Ir : 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²

La structure cristalline des composés dans la figure suivante :

Figure III-1 : la structure cristalline rhomboédrique composés HfIr₃.

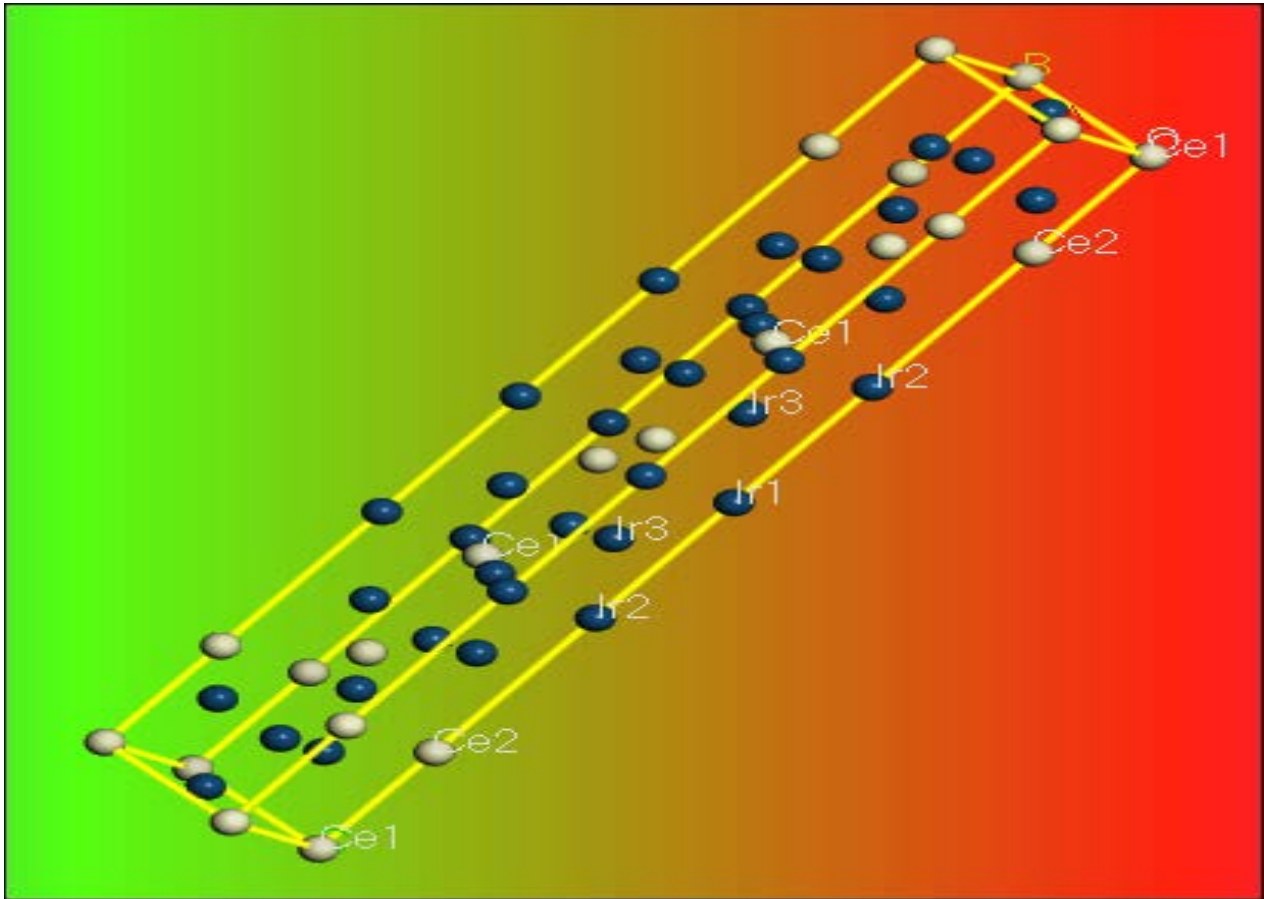


Figure III-2 : la structure cristalline rhomboédrique composés CeIr_3 .

III-3-2.1.convergence de E_{cut} et NK-point :

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 20 à 60 Ha, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off.

Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin :

Les valeurs du nombre de points K (Ngkpt) sont variées de (4 4 4) à (8 8 8) pour tous les composés. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K . Les deux approximations la LDA et la GGA sont utilisées pour la convergence.

Pour le composé HfIr_3

Tableau III-(3et4) et Les **figures III-(3et4)** montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA

Tableau III –3 Etude de convergence des l'énergie total en fonction (Ecut) pour NK-point (6 6 6)

Ecut	énergie	dE/E
20	-63,387838957	0.000120291
30	-63,3879336348	2,5613E-05
40	-63,3879576682	1,5796E-06
50	-63,3879589665	2,813E-07
55	-63,3879591156	1,322E-07
60	-63,3879592478	0,0000000

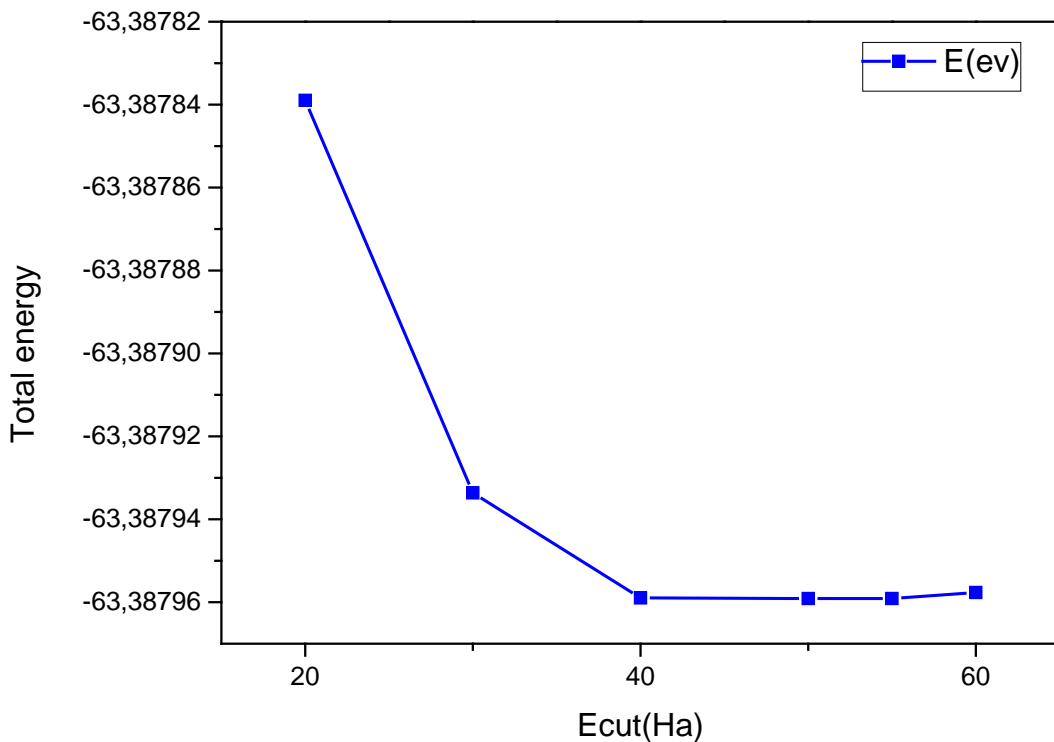


Figure III-3 : Convergence de l'énergie totale de HfIr_3 en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6)

Tableau III –4 Etude de convergence des Kpoints Pour la structure HfIr₃ à l'énergie de coupure (Ecut = 50)

NKPT	Energie(ev)	dE/E
4 4 4	-63,3880739552	0.000173579
6 6 6	-63,3879589665	5,85907E-05
8 8 8	-63,3879003758	0,0

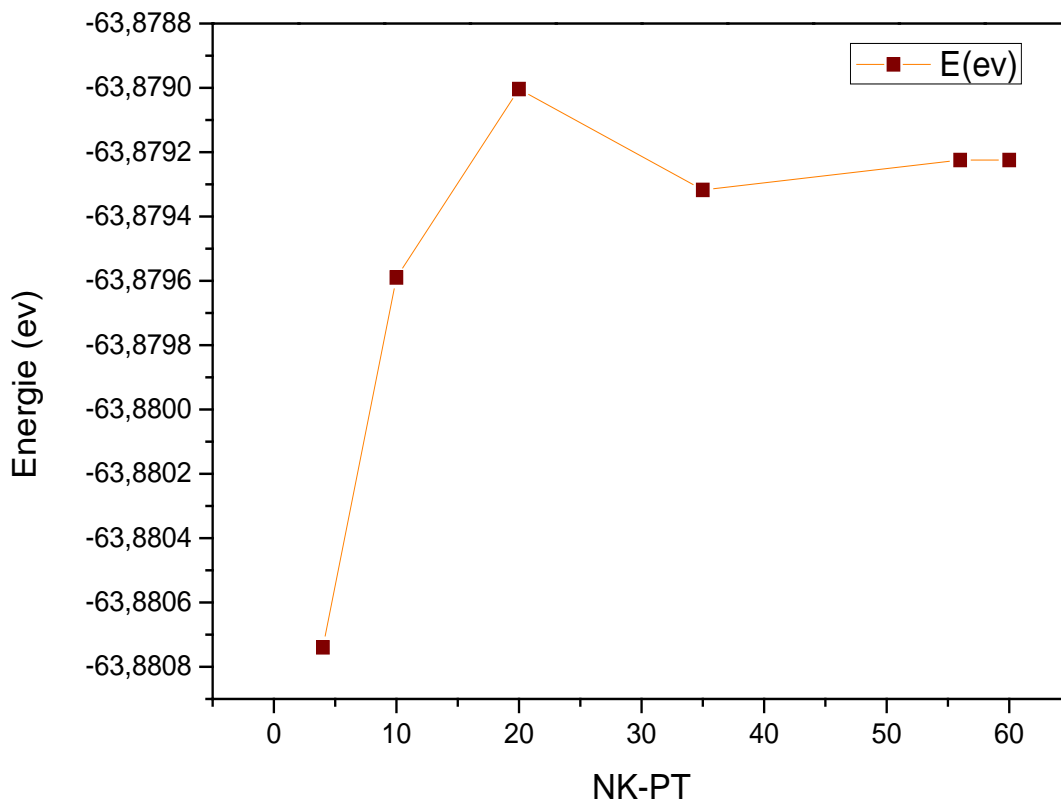


Figure III-4 : Convergence de l'énergie totale de HfIr₃ en fonction des l'énergie Kpoints pour coupure (Ecut =50)

Pour le composé CeIr₃

Tableau III-(5et6) et Les **figures III-(5et6)** montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA .

Tableau III-5 Etude de convergence des l'énergie total en fonction (Ecut) pour l'énergie de Kpoint (6 6 6)

Ecut	énergie	dE/E
20	-191,031128421565	0.00539989592
30	-191,049316287009	7.989060478229 E-5
40	-191,050467206989	1.9422213184723E-6
50	-191,05083827000	0.000000000000

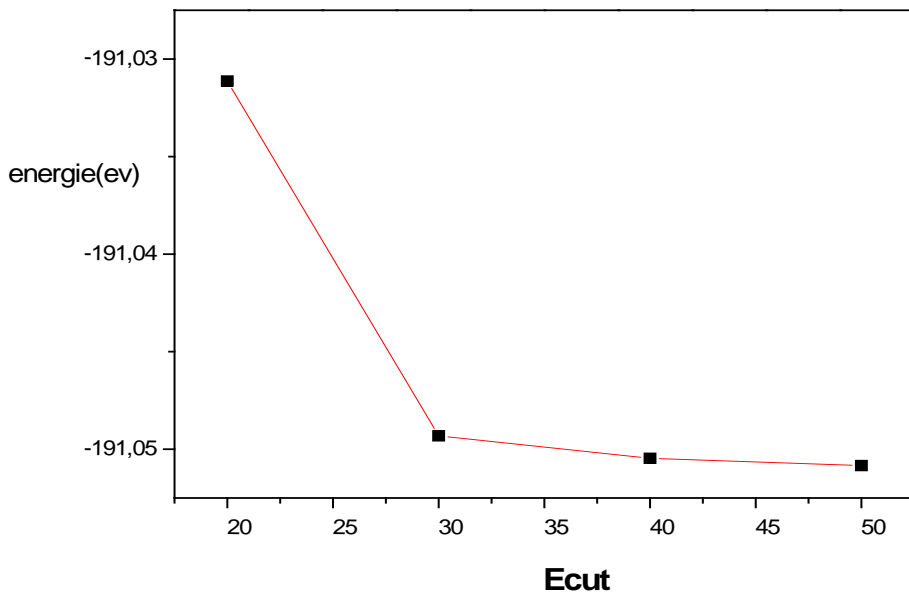


Figure III-5 :Convergence de l'énergie totale de CeIr₃ en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pourNK-point (6 6 6)

Tableau III –6 Etude de convergence des Kpoints Pour la structure CeIr₃

NKPT	Energie(ev)	DE/E
4 4 4	-191.049322272100	7.93504971623069E-6
6 6 6	-191.050704670000	6.992903104208924E-7
8 8 8	-191.050838270000	0.000000000000000

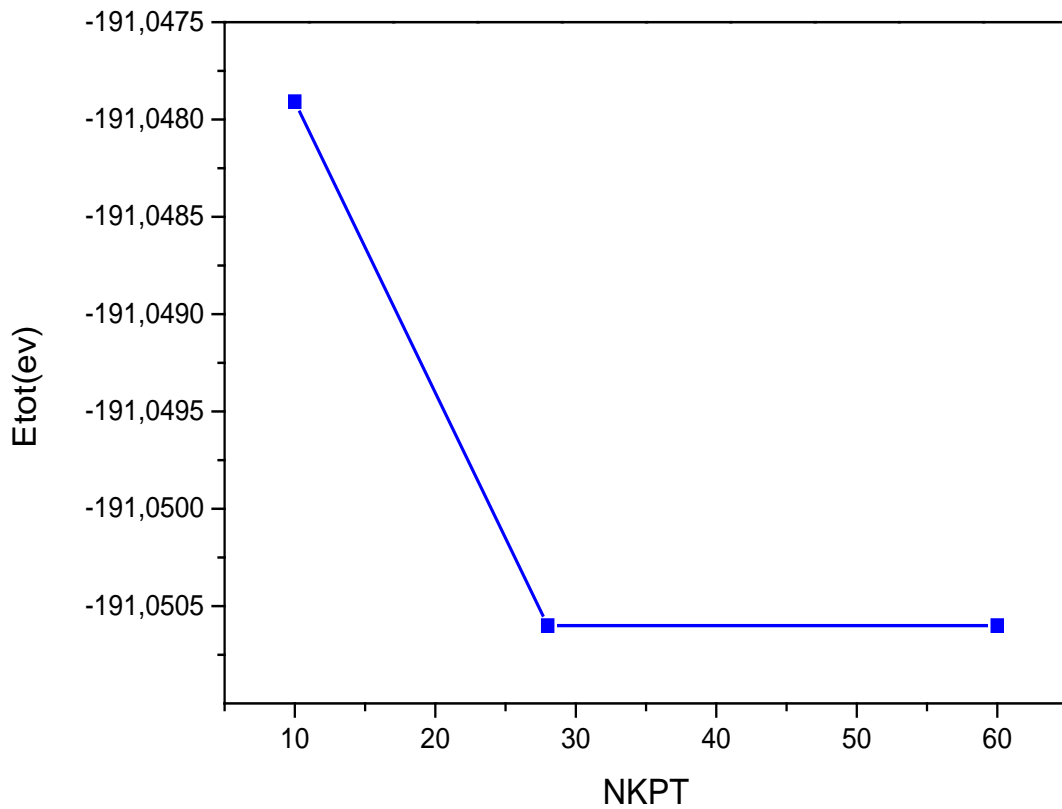


Figure III-6 : Convergence de l'énergie totale de CeIr₃ en fonction du nombre de point K pour Ecut = 50

Tableau III-7 : Les valeurs de convergence de l'énergie totale(HfIr₃et CeIr₃) en fonction Ecut et NK-point par l'approximation LDA et GGA

L'approximation	E _{cut} (HA)		NKpoint	
	LDA	GGA	LDA	GGA
HfIr ₃	50	50	(66 6)	(66 6)
CeIr ₃	50	50	(6 6 6)	(6 6 6)

III-3-2.2. Optimisation de la structure :

Pour déterminé les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 (Bulk modules) et sa dérivée par rapport à la pression P . Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'états de Murnaghan [3] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right) B' - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Ou, V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre sont donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Le module de compression B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

III-3-2.2.1 Détermination des paramètres de maille :

On doit varier les paramètres des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle. Ci correspond aux paramètres et positions optimales. Le code du calcul ABINIT, qui utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS »

Pour le composé : HfIr₃ et CeIr₃

Avec le code ABINIT et avec les critères suivant :

Force maximal = 10E-8

Les structures sont optimisées par l'algorithme de « BFGS » et le tableau III-8 regroupe les résultats des opérations d'optimisations des composés (HfIr₃, CeIr₃) utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Tableau III-8: Valeurs des paramètres optimisés par le code abinit des deux matériaux

HfIr₃ et CeIr₃

Le composé	Avant l'optimisation (Å°)		Après l'optimisation (Å°)	
	EXP		GGA	LDA
HfIr ₃	a = b = c = 3.926		4.013521415	3.88815
CeIr ₃	a = b = 5.29 c = 26.220		a = b = 5.47186 c = 26.92869	a = b = 5.243567 c = 25.805225
HfIr ₃ da/a			0.0218067	0.0097347
CeIr ₃ da/a			0.03323546	0.0435377
dc/c			0.02631728	0.0160732

III-4. Les propriétés électroniques des composés (HfIr₃, CeIr₃)**III-4.1. La structure des bandes :**

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure des bandes des composés ($\text{HfIr}_3, \text{CeIr}_3$) en utilisant l'approximations GGA et LDA, avec les paramètres de maille optimisée obtenus dans le chapitre précédent.

Les **figures III-(7et9)**, représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1^{ère} zone de Brillouin associée à la structure Rhomboédrique pour CeIr_3 et cubique pour HfIr_3 . Une première comparaison entre les structures de bande.

III-4-2. La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (**DOS**) totales et partielles (**PDOS**) des composés ($\text{HfIr}_3, \text{CeIr}_3$) en utilisant l'approximations GGA et LDA.

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure des bandes électronique et Les densités d'état partielle et totale PDOS et TDOS qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation des électroniques d'un matériau. On visualise les spectres de la structure de bandes des composé $\text{HfIr}_3, \text{CeIr}_3$,

(voir le Figure III-(7,8)). On remarque que La bande de valence et de conduction sont en chevauchement entre elles, ceci explique le caractère conducteur dans l'ensemble des composés. Le niveau de Fermi est pris à l'origine des énergies

Pour HfIr_3 : La structure de bande de nos calculs est représentée dans les figure suivantes :

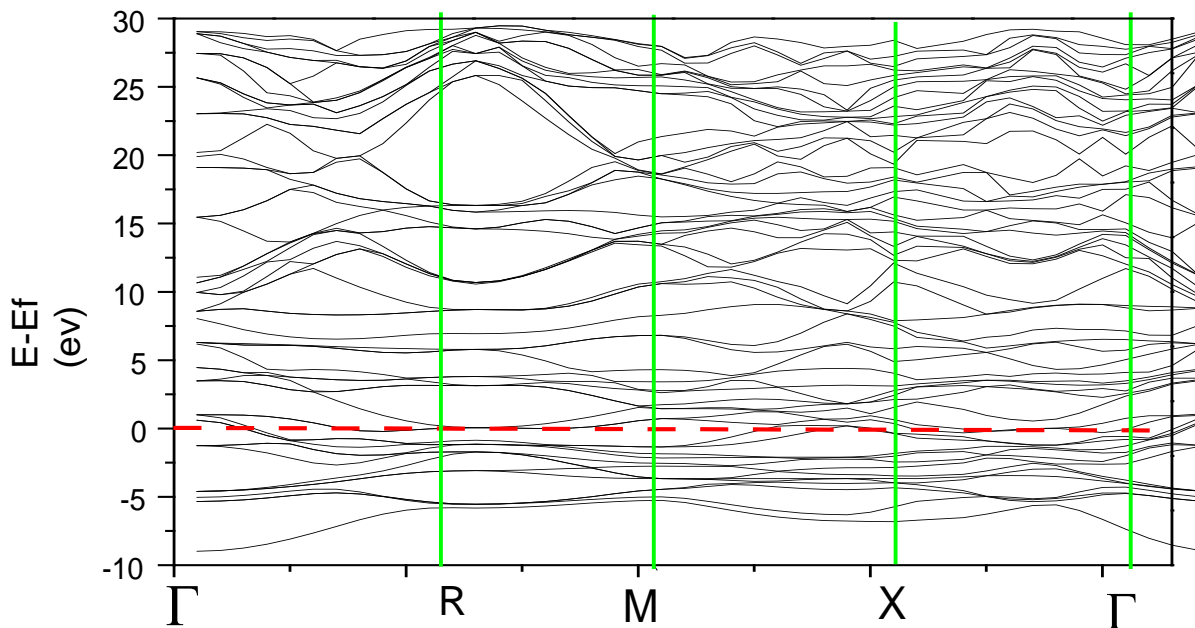


Figure III-7 La structure des bandes de HfIr_3

Pour **HfIr₃** :La densité d'états totale (DOS) total et partielle de HfIr₃ à l'équilibre est exposée à lesfigures suivantes :

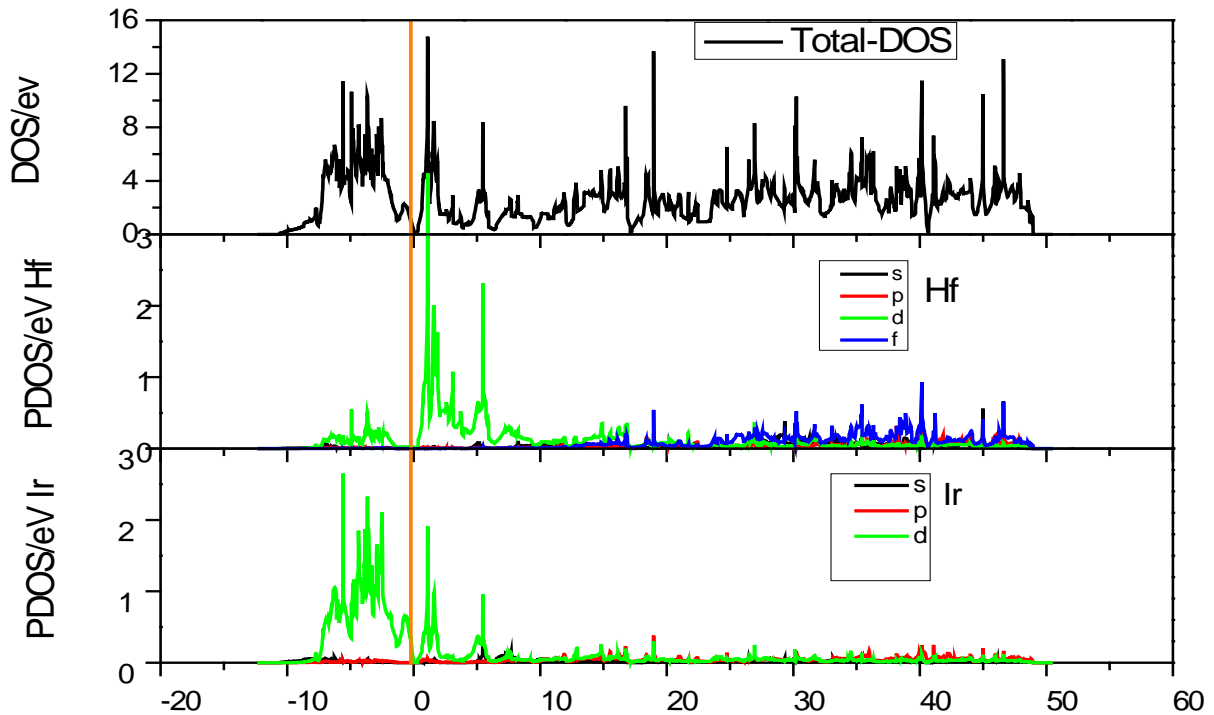


Figure III-8 Profile de DOS total et partielle de HfIr₃

La densité d'état électronique partielle donne une information sur l'occupation des bandes électroniques d'un matériau. **La figure III-8** montre la densité d'état partielle et totale du composé HfIr₃.

Les spectres de la densité d'état sont subdivisés principalement dans trois régions :

la 1^{ère} région [-10 ,0];la contribution est essentiellement des états d (Ir) qui est dominat et petite contribution des états d (Hf).qui représente dans cette région le caractère covalente(Ir-Ir)

la 2^{ème} région Au-dessus de niveau de fermi[0ev,17ev] la contribution est essentiellement des états d (Hf) qui est dominat avec une modeste contribution des états d (Ir).qui représente dans cette région le caractère métallique(Hf-Ir)

la 3^{ème} région [17ev,49ev]en voir une grand contribution des états f (Hf) et petite contribution des états p, d (Hf) et des états p, d (Ir).ce qui indique le caractère métallique (Hf-Ir)

Pour CeIr_3 : La structure de bande de nos calculs est représentée dans les figures suivantes

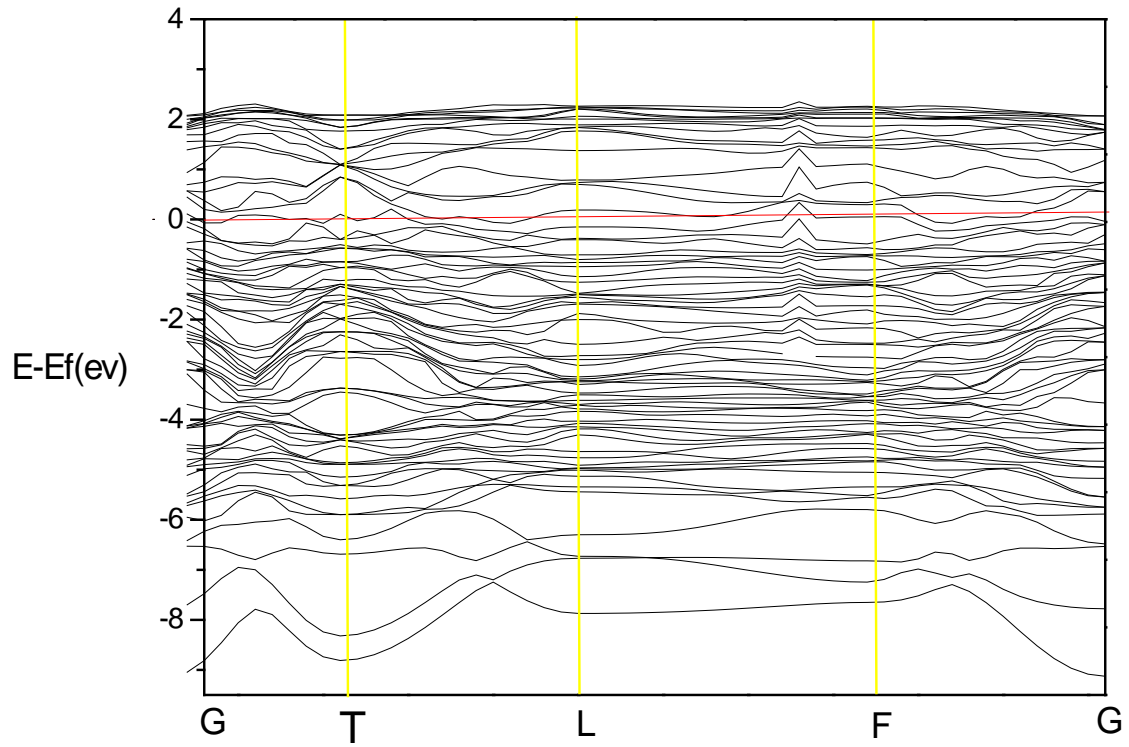


Figure III-9 La structure des bandes de CeIr_3

Pour CeIr_3 : La densité d'états totale (DOS) total et partielle de CeIr_3 à l'équilibre est exposée à les figures suivantes :

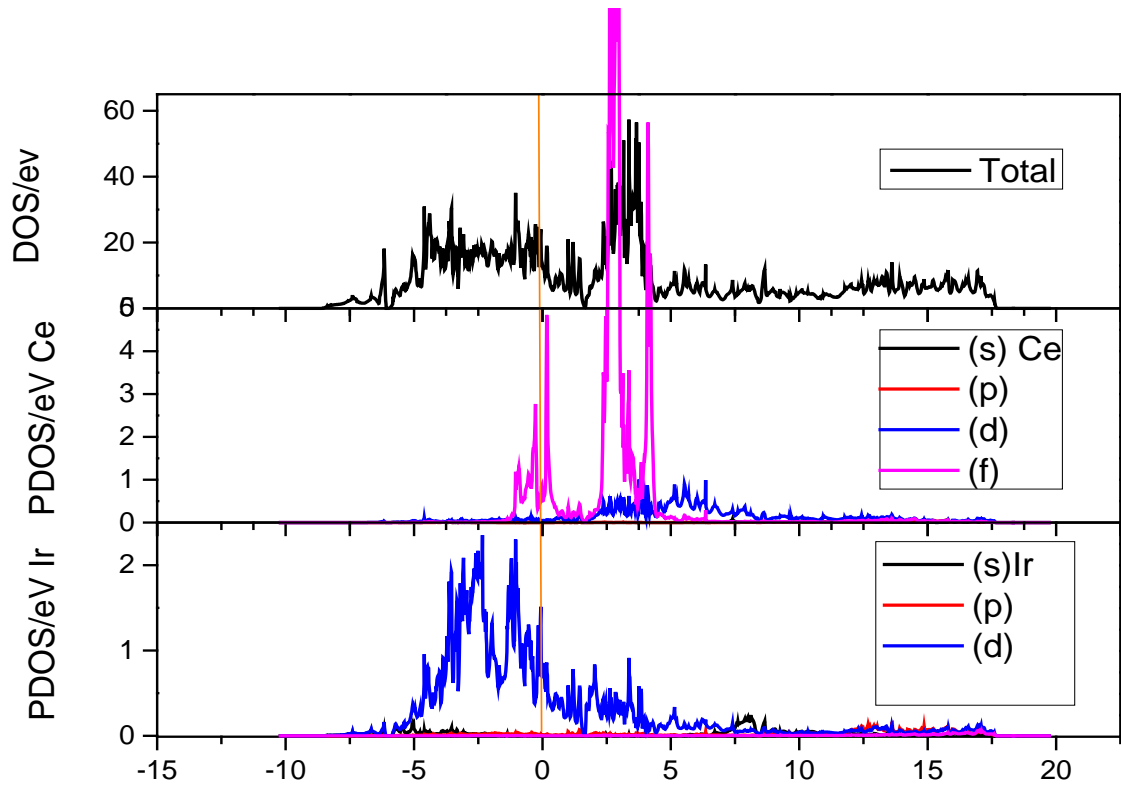


Figure III-10 Profile de DOS total et partielle de CeIr_3

La densité d'état électronique partielle donne une information sur l'occupation des bandes électroniques d'un matériau. La **figure III-10** montre la densité d'état partielle et totale du composé CeIr_3 .

Les spectres de la densité d'état sont subdivisés principalement en deux régions dans la bande valence et une région dans la bande conduction :

la 1^{ère} région la gamme d'énergie [-7.5, -1.5] est dominée par les états d de (Ir) avec nulle contribution des états de (Ce)

la 2^{ème} région la gamme d'énergie [-15, 0] au niveau de Fermi, à contribution est essentiellement des états d de (Ir) est dominante avec une modeste contribution de l'orbitale f de (Ce). qui représente dans cette région une liaison covalente (Ce-Ir)

la 3^{ème} région Au-dessus du niveau de Fermi, la densité électronique est dominée par les orbitales f de (Ce) avec une modeste contribution des états d de (Ce) et état d de (Ir). qui représente dans cette région la caractère métallique.

III-5. Les propriétés élastiques :

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre le mécanique et comportements dynamiques des cristaux et fournit information importante à propos de la nature des forces opérer dans les solides. Elles sont calculées par la méthodologie de Nye [4] et Aschcroft et Mermin [5]. Elles sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

Dans nos calculs, nous avons effectué une étude de convergence de ces constantes par rapport au nombre de points d'échantillonnage de la première zone de Brillouin Ngkpt . La

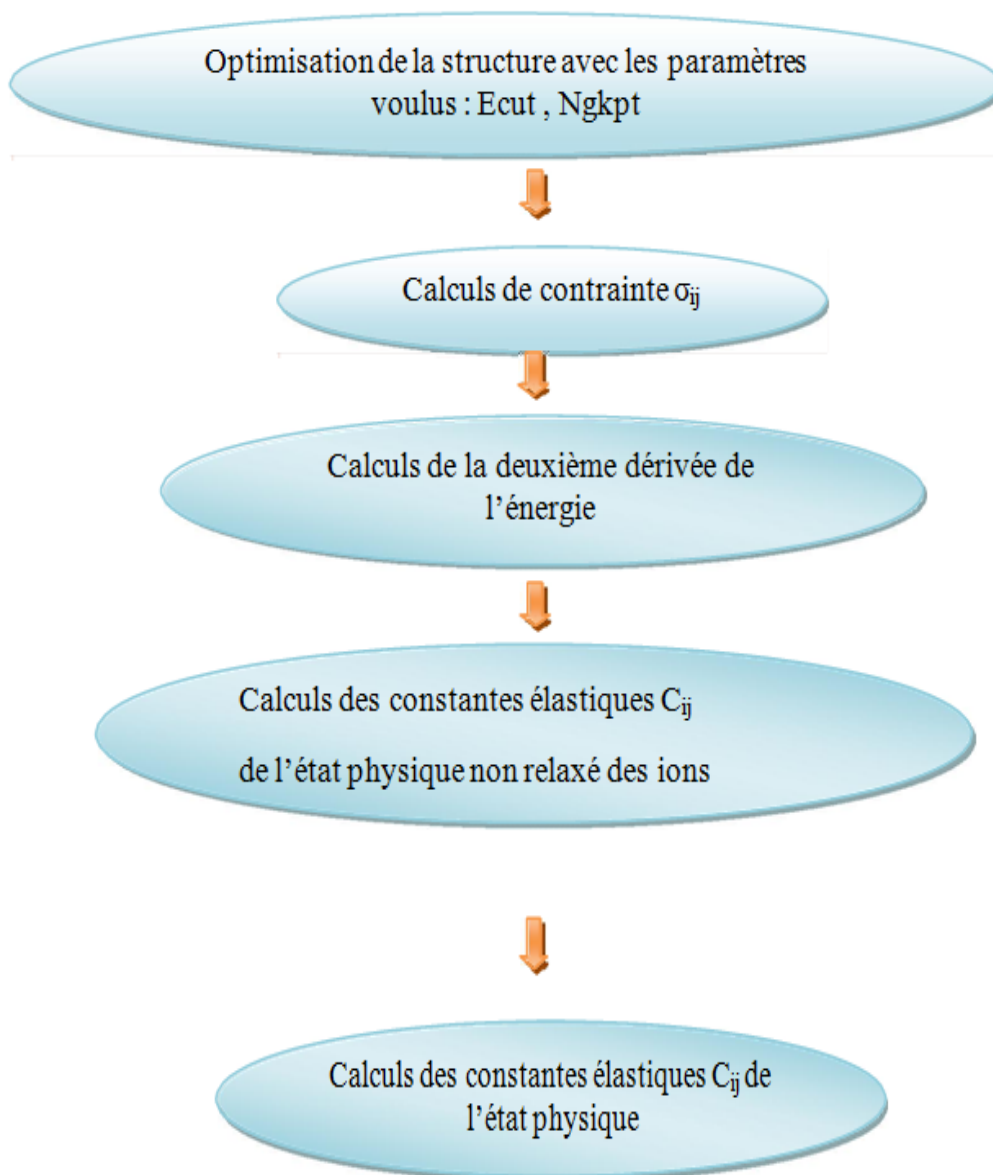


figure III-11 illustre les différentes étapes pour calculer les constantes élastiques.

III-5.1. Formules des modules d'élasticité pour des solides poly cristallins :

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides poly cristallins on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur les C_{ij} dans toutes les orientations possibles des grains alors que les modules de Reuss correspondent à la moyenne sur la relation inverse en faisant intervenir les compliances. Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [6] a montré que le module de rigidité B d'un solide poly cristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (\text{III-3})$$

Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G pour un solide cristallin, on prend la moyenne entre ces deux modules:

$$\begin{aligned} G &= \frac{G_V + G_R}{2} \\ B &= \frac{B_V + B_R}{2} \end{aligned} \quad (\text{III-4})$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par les relations suivantes

$$\begin{aligned} Y &= \frac{9GB}{G + 3B} \\ \nu &= \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

Pour la symétrie cubique les formules qui nous permet de calculer le module de cisaillement et de rigidité sont données par les relations suivantes : [7]

$$\begin{aligned} G_R &= \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \\ G_V &= \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \end{aligned} \quad (\text{III-6})$$

Ainsi le module de rigidité est :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-7})$$

III-5-2. Les conditions de stabilité mécanique :

Pour les composés (HfIr₃, CeIr₃) la stabilité mécanique traditionnelle conditionne des constantes élastiques dans les cristaux cubiques est su être :

$$\begin{aligned}
 C_{11} - C_{12} &> 0 \\
 C_{11} &> 0 \\
 C_{44} &> 0 \\
 C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\
 C_{12} &< B < C_{11}
 \end{aligned}
 \tag{III-8}$$

III-5-3. Les factor anisotropies :

Et pour une symétrie cubique le factor d'anisotropie :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}
 \tag{III-9}$$

III-5-4. Les constantes élastiques :**Le composé HfIr₃ :**

Le tableau III-9 contient les valeurs des C_{ij} calculées par GGA et LDA pour le compose HeIr₃

Tableau III-9: Les modules d'élasticité C_{ij} en HfIr₃ en LDA et GGA.

Méthode	C11	C12	C44
LDA	121.55589	44.62629	35.92447
GGA	151.35920	65.75127	50.95510

D'après ce résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique pour un système cubique (dans le chapitre III-8) que doivent être vérifiés.

III-5-5. Les modules d'élasticité:

Le calcul des modules d'élasticité permet de calculer d'autres grandeurs liées aux ces derniers (Grandeurs Mécaniques) tels que le module de rigidité, le module de Yong, cisaillement et coefficient de poisson sont calculés à partir des constantes élastique par

moyennant des formules présentées.

LecomposéHfIr₃:

Le tableau suivant présenté le factor d'anisotropie (A), le module de young (Y), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) pour HfIr₃ dans les deux approximations LDA et GGA.

Tableau III-10:

Méthode	Le factor d' anisotropies A	Méthodes d' élasticité (GPa)			
		G	B	Y	V
GGA	1.1904294	47.522564	94.28724	122.0628	0.28424
LDA	0.16982738	36.9199232	70.26949	94.25281	0.27645

Dont le but de classifier les composés comme des matériaux fragiles où ductiles, on a calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/ fragile égale à 1.75 (fragile < 1.75 < ductile) Donc on remarque que la valeur de B/G est de 1.984052 pour GGA et de 1.903294 pour LDA, alors le matériau est ductile.

Références:

- [1] : W.T.Anderson “ simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms’’, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)
- [2]. J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, *Semicond. Sci. and Technol.* 17, 769 (2002).
- [3] F. D. Murnaghan, *N. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390 (1994)
- [4] J. Nye, *Propriétés Physiques des Cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961).
- [5] T. H. Fischer, J. Almlof, "General methods for geometry and wavefunction optimization", *J. Phys. Chem.*, 96, 9768-9774 (1992).
- [9] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65, 350 (1952).
- [7] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, *Acta Mater* 54, 1641 (2006)
- [8] ROMAN, A. et Schubert, R. Strukturuntersuchungen in einigen ZnTn-T9 Ionologen legierungssystemen. *Z. Metalle*, 1964, Vol, 55, p. 704-710
- [9] O. Soloub et al, Crystal structure of the CeIr₃ compound, *Journal of alloys and compounds*, 373;(2004), L5-L7.

CONCLUSION GENERALE

Résumé : le but de ce travail est le calcul ab initio des propriétés physiques : structurales, les électroniques, élastiques de(HfIr₃,CeIr₃) qui est l'un des nouveaux intermétallique , Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et il a été réalisé avec le logiciel source libre ABINIT en utilisant le potentiel d'échange-corrélation GGA ,LDA. L'application de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (PDFT) permet d'étudier la réponse d'un solide à des perturbations . Les résultats obtenues ont été commentés et comparés avec les données expérimentales disponibles.

Les mots clés : les propriétés physiques,les intermétalliques , DFT, ABINIT, GGA, LDA, PDFT.

Abstract: The objective of this work is an ab initio calculation of the physicals properties: structural, electronic, elastic and Vibrational of (HfIr₃,CeIr₃) which is one of the new intermétallique . The calculation was conducted in the framework of the functional theory of density (DFT), and it have been performed with the ABINIT open source software, using the potential exchange-correlation GGA,LDA , By applying the density-functional perturbation theory (DFPT), one can also study the response of a solid to disturbances . The results obtained were commented and compared with the available experimental data.

Keywords: physicals properties, intermétallique , DFT, ABINIT, GGA, LDA, DFPT.

المخلص: الهدف من هذا العمل هو الحساب الأولي ab initio للخصائص الفيزيائية: البنيوية، الإلكترونية، المرورية

للمركب HfIr₃,CeIr₃ الذي ينتمي إلى ا.intermétalliques ، الحساب تم في إطار نظرية الدالية للكثافة الإلكترونية ، وتم تحقيقه ببرنامج ABINIT باستعمال كمون تبادل وترباط GGA معلم ب . تطبيق نظرية الاضطراب الكثافة الوظيفية (DFPT) يسمح بدراسة استجابة

الاجسام الصلبة للإضطرابات . النتائج المتحصلة تمت مناقشتها ومقارنتها مع لمعطيات التجريبية المتوفرة

الكلمات المفتاحية:

(الخصائص الفيزيائية , (DFPT) (DFT) ,ABINIT , GGA, LDA).