

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث 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  
Mlle. BARKAT KHADIDJA

**THEME**

---

**Calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques  
des intermétalliques  $XIr_3$  ( $X=Ce, Hf$ ) et leurs borures par la méthode  
FP-LAPW**

---

*Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:*

Mr. KHENCHOUL SALAH	MAA	Président
Mr. LAGOUN BRAHIM	MCB	Examineur
Mm. HAMDI REGUIA	MAA	Encadreur

*Promotion 2015/2016*

## **Remerciements**

On premier lieu je remercie le bon dieu qui me donne la santé, la volonté et la patience pour continuer ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à mon encadreur Madame **HAMDI ROKIA**, pour sa confiance.

Ce travail a été réalisé aux laboratoires des recherches scientifiques alors de mon part je remercie monsieur le directeur **LEFKAIR Ibn-Khaldoun**, et toutes l'équipes qui travailler au niveau de laboratoires.

Je passe aussi mes remerciements chaleureux aux membres des jurés : Mr **KHENCHOUL SALAH** qui a accepté d'être le président de jury, et Mr **Brahim LAGOUN** d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury. les mots prendre leur sens quand j'arrive a remercié mes chers professeurs.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le chef département de sciences de la matière Dr. **ARRAR Rabie**.

J'adresse mes remerciements à : **A.BENGUA, B.MARFOUA** et **S.FERCHANE** qu'ils ont m'aider beaucoup.

Mes plus sincères remerciements vont également à tous mes enseignants du département de sciences de la matière, qui ont fortement enrichit ma formation, surtout : **M.YOUCEFI, S.MAABAD, A.CHERIET, M.HALIT, B.HELIFA, ZERGUNI, B.BENTRIA, BOUCHENAF, BELAACEL, S.SAF, MESBAH, A.BEN MAKHLOUF, ALAWI, WECHNAN, Madame YAAKOBI, HAMDI, JRIDAN** et **BEN ALIA**

Mon remerciement le plus chaleureux s'adresse bien entendu à tous mes enseignants de primaire, moyenne et lycée surtout : **M.BOUIZIANI, M.MASSOUDANE, S.BOUDJELAL, H.NOURI, O.GATAL, A.OTHEMANI, K.BENGASMIA, A.BOUIZIDI, A.HACHANI, Z. GHAZI, M.NAGAZ, Y.SALMI, A.LAALA, N.HAMDI, JENIDI, A.GUGACH** et **B.BOUTASSONA**.

## *Dédicace*

Je dédie ce travail accompagné d'un profond amour à mon support dans ma vie, qui n'appris m'a supporté et ma dirigé vers la gloire et qui a été mon ombre durant toutes les années des études, mon père **OMAR**.

A celle qui m'a donné ses prières, ses encouragements malgré elle ne sait pas ni lire et ni écrire ma grande mère **MAIMA**.

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite ma mère **AMRA**.

A mon cher frère **MOHAMED**.

A mes adorables sœurs **MERIEM, NOURA, FATIMA, SOUAD** et **FATIHA** et son marie **BEN AMEUR** et son fille **RACHA HADIL**.

A mes oncles et mes tantes, **GANDOUZA** et son fille **OMELKHEIR, OMLKHEIR** et son fille **SOUMIA, ZOHRA** et son fils **MOHAMED, DENIA, AICHA** et son marie **AMER, KHNATHA, FATNA, AICHA, SLIMAN, YUCEF, AISSA, BELGACEM, TAHER** et sa famille **ZAHRA AMINA, RIMA et MOHAMED, ALI** et sa famille **HAFSA, ASMA, ISLAM, AYOUB** et **LILA**, et à l'espoir de mon tante et mon oncle **MERIEM** et **KOUIDER**.

A mes chers amis **KHADIDJA, HALIMA, AMINA** et son marie **YAHIA, MEBARKA, MASSOUDA, ELHORRA, MERIEM, DJAMILLA, FARIHA, MOHAMED, ABDELLAH, TAHER, ABDERAHMANE** et **AMAR**.

A mes sœurs dans la city, **SALIMA, FATIMA.A, ELFAKHET, DJALILA, KARIMA** et son marie **HAMZA, ZINEB.Z ZOHRA.R, BAKHTIA, AICHA, AZZA, KHADIDJA.B, OMELKHIR, FARIHA, HADA, FATIMA, HADJIRA, HALIMA, KHADHRA.D, HOUDA, FATNA, HADJER, ZINEB.D, MALIKA, KHADHRA, DALAL, ZOHRA.T, AMINA, ZOLIKHA, HABLA, LALA, KALOUHA, ROKIA**.

A mes camarades **ASMA, FATIMA, HANANE, ROKIA, ABLA, AWATEEF, NAWAL, INES, YUCEF, HICHAM, FAKHEREDINE, ABDELKADER, ABOUBAKER, et ATTALAH**.

A qui toujours m'a donné ses prières **AWALI**.

A ceux qui me sont chers **DIB YASIN** et sa famille, **HADJIRA, LHBIB, NAKH MOHAMED** et sa famille, et **DJAMEL**

# Listes des figures :

---

Figure I-1 La structure de $\text{HfIr}_3$ .....	6
Figure I-2 La structure de $\text{CeIr}_3$ .....	7
Figure I-3 La structure de $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .....	8
Figure I-4 La structure de $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ .....	9
Figure. II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	21
Figure II-2 : Schéma illustrant le remplacement respectif de la fonction d'onde de tous les électrons et du potentiel du cœur par une pseudo-fonction d'onde et par un pseudo-potentiel.....	23
Figure. II-3: <i>Potentiel « Muffin-Tin »</i> .....	25
Figure II-4 : la courbe de traction.....	29
Figure III-1 L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de $RK_{\text{max}}$ .....	39
Figure III-2 L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de nombre de k points.....	39
Figure III.3. L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de $RK_{\text{max}}$ .....	41
Figure III.4. L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de nombre de k points.....	41
Figure III-5 L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de $RK_{\text{max}}$ .....	43
Figure III-6 L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de nombre de k points.....	43
Figure III-7 L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de $RK_{\text{max}}$ .....	44
Figure III-8 L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de nombre de k points.....	45
Figure III-9 : Variation de l'énergie totale en fonction de volume et le rapport $c/a$ pour $\text{CeIr}_3$ .....	48
Figure III-10 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{HfIr}_3$ .....	49
Figure III-11 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport $c/a$ pour $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .....	50
Figure III-12 : la variation de l'énergie totale en fonction de volume et le rapport $c/a$ pour $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ .....	51
Figure III-13 La structure de bande de $\text{CeIr}_3$ en utilisant la GGA.....	54
Figure III-14 La densité d'état totale et partielle de $\text{CeIr}_3$ .....	54
Figure III-15 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de $\text{CeIr}_3$ .....	55
Figure III-16 la structure de bande de $\text{HfIr}_3$ en utilisant la GGA PBE-Sol.....	56
Figure III-17 La densité d'état totale et partielle de $\text{HfIr}_3$ .....	57
Figure III-18 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de $\text{HfIr}_3$ .....	57
Figure III-19 la structure de bande de $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ en utilisant la GGA.....	58
Figure III.20 La densité d'état totale et partielle de $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ .....	59

# Listes des figures :

---

Figure III.21 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ .....	59
Figure III.22 la structure de bande de $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ en utilisant la LDA.....	60
Figure III.23 La densité d'état totale et partielle de $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .....	61
Figure III.24 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .....	62
Figure III-25 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_1$ ).....	64
Figure III-26 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_2$ ).....	65
Figure III-27 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_3$ ).....	66
Figure III-28 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_4$ ).....	69
Figure III-29 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_5$ ).....	70
Figure III-30 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_6$ ).....	71

# Liste des tableaux

---

Tableau I.1 les applications de la boruration.....	5
Tableau III-1 les électrons de valence de Hf, Ce, Ir et B, les rayons MT et le nombre atomique z.....	38
Tableau III-2 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax (nkpt=60).....	40
Tableau III-3 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (RKmax=8).....	40
Tableau III-4 L'étude de convergence de Etot en fonction de Rkmax (nkpt=35).....	42
Tableau III-5 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (Rkmax=8).....	42
Tableau III-6 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax (nkpt=32).....	44
Tableau III-7 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (RKmax=8).....	44
Tableau III-8 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax (nkpt=25).....	45
Tableau III-9 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (RKmax=8.5).....	45
Tableau III-10 les valeurs de Rkmax et nkpt après la convergence pour chaque matériau.....	46
Tableau III-11 Les paramètres de maille CeIr <sub>3</sub> expérimental et calculer et ses variations.....	47
Tableau III-12 Le paramètre de maille de HfIr <sub>3</sub> expérimental et calculer et ses variations.....	48
Tableau III-13 Les paramètres de maille HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub> expérimental et calculer et ses variations.....	49
Tableau III-14 Les paramètres de maille CeIr <sub>3</sub> B <sub>2</sub> expérimentaux, calculer et ses variations.....	50
Tableau III-15 Les paramètres de maille, le volume, le module de compressibilité et sa dérivée calculés à l'équilibre pour les composés CeIr <sub>3</sub> , HfIr <sub>3</sub> , CeIr <sub>3</sub> B <sub>2</sub> et HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub> .....	51
Tableau III-16 les distances interatomiques expérimentale et calculés pour nos matériaux en (Å).....	52
Tableau III-17 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres (D <sub>1</sub> ).....	63
Tableau III-18 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres (D <sub>2</sub> ). .....	65

# Liste des tableaux

---

Tableau III-19 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres ( $D_3$ ) .....	65
Tableau III-20 les constants élastiques Notre calcul et autre calcul en (GPa).....	66
Tableau III-21 une comparaison des constantes élastiques de $HfIr_3$ avec Fe et Si.....	67
Tableau III-22 Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson $\sigma$ et le rapport B/G.....	67
Tableau III-23 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en $A^\circ$ ( $D_1$ ). .....	68
Tableau III-24 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en $A^\circ$ ( $D_3$ ) .....	69
Tableau III-25 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en $A^\circ$ ( $D_5$ ) .....	70

# SOMMAIRE

---

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Les borures des intermétalliques à base lanthanide	
I-1 Introduction .....	3
I-2 La boruration .....	3
I-3 Les différents types de boruration .....	3
I-3-1 La boruration par voie liquide .....	3
I-3-2 La boruration par voie gazeuse .....	4
I-3-3 La boruration par voie solide .....	4
I-4 Les applications industrielles de la boruration.....	4
I-5 les intermétalliques d'iridium .....	5
I-5-1 L'alliage Hafnium-Iridium .....	6
I-5-2 Les alliages Cerium-Iridium.....	7
I-6 les borures des intermétalliques	7
I-6-1 $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .....	8
I-6-2 $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ .....	8
Conclusion.....	9
Références.....	10
Chapitre II : Le cadre théorique	
II-1 Introduction .....	12
II-2 Equation de Schrödinger.....	12
II-3 Approximation de Bron-Oppenheimer.....	13
II-4 Approximation des électrons libres (Hartree) .....	14
II-5 Approximation de Hartree-Fock .....	14
II-6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	15
II-6-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	15
I-6-2 Approche de Kohn et Sham .....	16
I-6-3 Approximation de la densité locale (LDA) .....	18
I-6-4 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	19
I-6-5 Résolution des équations de Kohn-Sham .....	20
II-7 Méthode du pseudopotentiel .....	22
II-8 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) .....	24
II-8-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
II-8-2 Principe de la méthode FP-LAPW .....	26

# SOMMAIRE

---

II-8-3 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	28
II.9 Les propriétés élastiques .....	28
II.9.1 Méthode standard de Nielson et Martin .....	29
II.9.2 La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité .....	29
II.9.3 la méthode des différences finis .....	30
II.9.3.1 Cubique .....	31
II.9.3.2 Hexagonale .....	33
Conclusion.....	35
Références.....	36
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III-1 Introduction.....	38
III-2 Etude de convergence .....	38
III-2-1 Etude de convergence pour $CeIr_3$ .....	39
III-2-2 Etude de convergence pour $HfIr_3$ .....	40
III-2-3 Etude de convergence pour $HfIr_3B_4$ .....	42
III-2-4 Etude de convergence pour $CeIr_3B_2$ .....	44
III-3 Propriétés structurales .....	46
III.3.1 L'optimisation de la structure rhomboédrique ( $CeIr_3$ ) .....	47
III.3.2 L'optimisation de la structure cubique ( $HfIr_3$ ) .....	48
III.3.3 L'optimisation de la structure hexagonale ( $HfIr_3B_4$ ) .....	49
III.3.4 L'optimisation de la structure hexagonale ( $CeIr_3B_2$ ) .....	50
III-4 Structure électronique .....	52
III.4.1 Structure électronique de $CeIr_3$ .....	53
III.4.2 Structure électronique de $HfIr_3$ .....	55
III.4.3 Structure électronique de $CeIr_3B_2$ .....	58
III.4.4 La structure électronique de $HfIr_3B_4$ .....	60
III.5 les propriétés élastiques .....	62
III-5-1 les propriétés élastiques de $HfIr_3$ .....	62
III-5-2 les propriétés élastiques de $CeIr_3$ .....	68
Conclusion .....	72
Référence .....	73
Conclusion générale .....	74

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

# Introduction générale

---

Les diverses techniques de calcul des propriétés des matériaux à l'état solide mises au point au cours ces dernières années sont nombreuses, et en particulier les méthodes ab-initio qui sont devenues un outil indispensable pour prédire et déterminer les différentes propriétés des matériaux. Dans certains cas, des prédictions de nouveaux matériaux ont été faites et plus tard sont confirmées par des mesures expérimentales.

Les matériaux intermétalliques occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux. Ceci est dû, en grande partie, aux multiples applications dans l'industrie pour des applications structurales. Ils présentent un intérêt scientifique et technologique considérable, en raison de leurs propriétés mécaniques et physiques, telles que la résistance mécanique élevée à haute température, une bonne ductilité, une bonne résistance à l'oxydation, et une grande stabilité chimique. Vu les insuffisances présentées par ces matériaux, telle que les problèmes de corrosion, usure et fatigue de contact, plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des surfaces de ces matériaux. L'amélioration de ces matériaux fait par des traitements des surfaces, tels que les revêtements, offrent une meilleure stabilité chimique (protection contre la corrosion) et une meilleure performance mécanique (augmentation de la dureté). De tels traitements ne sont pas tout à fait exemptes des inconvénients qu'ils engendrent : fragilité des couches de revêtements, décohésion, hétérogénéité des couches traitées, introduction de contraintes de surface.

Ce mémoire de master est une partie d'un grand projet d'étude de l'effet de bore sur les intermétalliques à base lanthanides, parmi ces intermétalliques on s'intéresse aux alliages d'iridium  $XIr_3$  ( $X=Ce$  et  $Hf$ ), qui leurs propriétés sont très importantes.

Le but de ce mémoire est le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques, des matériaux  $XIr_3$  ( $X = Ce, Hf$ ),  $HfIr_3B_4$  et  $CeIr_3B_2$ .

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend plusieurs parties : dans le premier chapitre nous présentons la boruration et leurs applications, la structure cristallographique des matériaux choisis et leurs propriétés.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie(DFT) [1] qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toute les propriétés physiques, notamment l'énergie total du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations Kohn et Sham [2], pour un système d'équation de Schrödinger

# Introduction générale

---

mono électronique par des approximations dite LDA ou GGA [3], ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Planes Waves), on va terminer ce chapitre par les propriétés élastiques.

le chapitre III résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

La fin de ce mémoire sera une conclusion générale et perspective.

## **Référence :**

[1] P.Hohenberg,W.Kohn.Phys.Rev B.136.864 (1964).

[2] W. Kohn, L. J. Sham Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965)

[3] J. P. Perdew, K. Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev.Lett.77,3865 (1966)

# CHAPITRE I:

LES BORURES DES INTERMÉTALLIQUES À  
BASE LANTHANIDE

## **I-1 Introduction :**

Les alliages intermétalliques grâce à leur propriétés (plus ductile, grande dureté), ils sont très utilisés dans le domaine d'industrie. Vu les insuffisances présentées par ces alliages, telle que les problèmes de corrosion, usure et fatigue de contact, plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés 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].

Ce mémoire de master est une partie d'un grand projet d'étude de l'effet de borure sur les intermétalliques à base lanthanides.

On va étudier les borures de deux alliages d'iridium de formule chimique  $XIr_3$  (X=Ce, Hf), donc on s'intéresse à la boruration.

## **I-2 La boruration :**

Le bore est un élément réfractaire aux propriétés mécaniques intéressantes, il forme des liaisons covalentes avec les autres éléments.

Le bore sous forme de solide cristallin est après le diamant, l'un des matériaux les plus durs. Dans la métallurgie, alliée aux métaux, il améliore les caractéristiques à hautes températures, il possède un point de fusion élevé 2100 et présente une grande rigidité (Module d'élasticité très élevé) en raison de ses fortes liaisons atomiques [2].

La boruration est un procédé de diffusion thermo-chimique, qui se fait dans le domaine de température (800-1050°C) durant des temps allant de 0.5 à 10 h en utilisant un agent borurant qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des couches superficielles riches en bore. Les couches borures possèdent des épaisseurs comprises entre 40 et 250  $\mu\text{m}$  et présentent une bonne résistance à la corrosion dans un environnement acide [1].

## **I-3 Les différents types de boruration :**

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies : solide, liquide et gazeuse [1].

### **I-3-1 La boruration par voie liquide :**

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique

sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration.

### **I-3-2 La boruration par voie gazeuse :**

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique des composés volatils à base du bore. La décharge anormale est la technique utilisée. Ou l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans l'espace entourant la cathode (le substrat). Ce qui donne lieu à des espèces ionisées qui sont accélérées vers la surface du substrat, provoquant ainsi un échauffement qui conduit à l'implantation des atomes du bore à la surface du substrat.

### **I-3-3 La boruration par voie solide :**

Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide. La boruration avec du bore amorphe permet d'avoir des couches minces et poreuses. Les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de ferrobore et les poudres des carbures de bore.

### **I-4 Les applications industrielles de la boruration :**

La boruration améliore les propriétés de surface des couches borures qui présentent : une grande dureté, une résistance à l'usure et à la fatigue ainsi qu'une bonne tenue à la corrosion dans les acides. C'est pourquoi des outils en pièces borures sont utilisés pour le formage à chaud de métaux ou de verres. La boruration est également utilisée dans l'industrie du textile.

Des applications très variées pour la boruration sont présentes dans les différents domaines industriels

**Tableau I.1** les applications de la boruration [1].

Branche de	Applications
l'industrie	
Construction mécanique	Disque de freins, tambours, lamelles d'embrayage, mandrins Buses à vapeur surchauffée, glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui, plaque criblage Bagues de paliers, pistons de pompe Poulies conductrices, poinçons d'emboutissage Outils d'estampage, canon de perçage Moule ou filière à céramique Pales de ventilateurs Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs Herses, socles de charrue.
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes
Industrie bâtiment	Élément de transport et d'utilisation du béton Guides chaînes-scie de tronçonneuse
Industrie chimique	Moteurs et chemises de pompes, bacs destinés à contenir de l'acide, de la cryolite, du zinc ou aluminium fondus
Industrie textile et plastique	Buses, plaques de buses, guides fils, tubes, molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

## **I-5 les intermétalliques d'iridium :**

On s'intéresse aux alliages d'iridium car leurs propriétés sont très importantes. L'Iridium possède : un point de fusion élevé (~ 2442°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 [7], 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 2 300 °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 g / cm<sup>3</sup>) 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 L'alliage Hafnium-Iridium :

HfIr<sub>3</sub> se 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 trouve 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), avec un paramètre d'entrée a=3.926 Å [10].

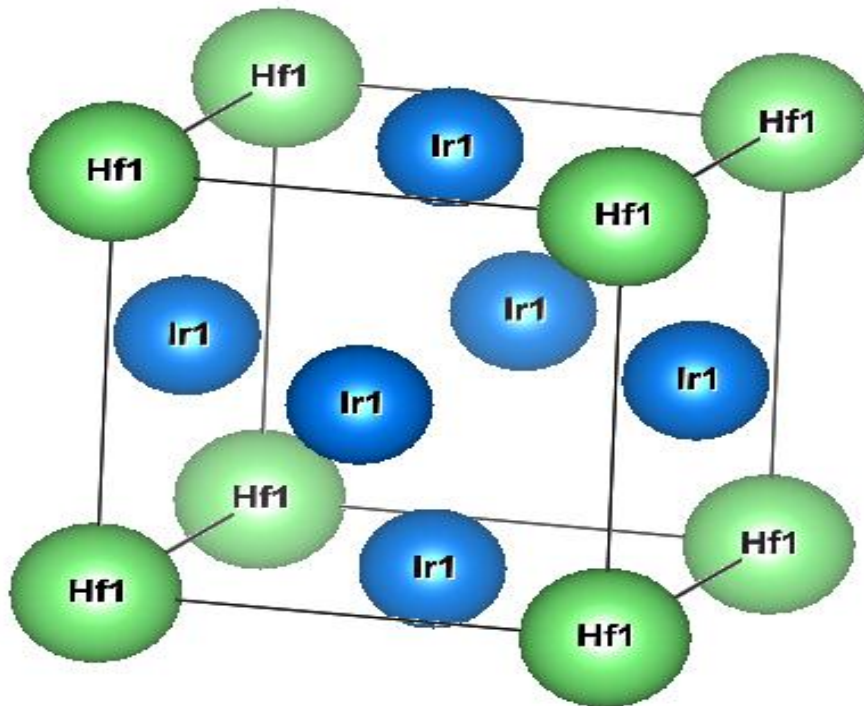


Figure I.1 La structure de HfIr<sub>3</sub>

HfIr<sub>3</sub> est un bon candidat pour la compréhension de matériau super dur impliquant haute pression et haute température des conditions extrêmes. Il possède un point de fusion élevé, 2470 °C [11], qui ce indique son énergie de cohésion est très élevé, alors que la liaison plus forte.

## I-5-2 Les alliages Cerium-Iridium :

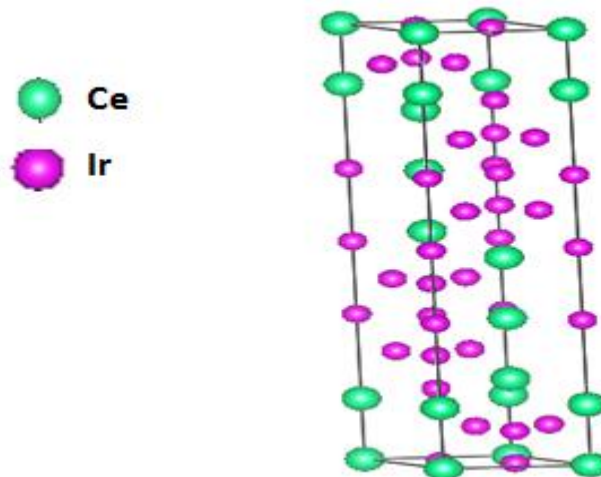
Il existe plusieurs alliages Ce-Ir :

$\text{CeIr}_5$  se cristallise dans un système hexagonale et appartient au groupe d'espace  $P6/m$  mm, qui a été étudié par Blazina, Z. et Al [12].

$\text{Ce}_5\text{Ir}_4$  se cristallise dans un système orthorhombique et appartient au groupe d'espace  $Pnma$ , qui a été étudié par Moreau, J et Al [13].

Et  $\text{CeIr}_3$ , qui nous intéresse.

$\text{CeIr}_3$  se cristallise dans un système Rhomboédrique et appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}mH$  N°166, dans notre étude on a utilisé les paramètres de la maille conventionnelle (hexagonale) tel que  $a=5.29 \text{ \AA}$ ,  $c=26.22 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  et  $\gamma=120^\circ$ , 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  $\frac{1}{2}$ ), (0 0 0.33332), (0.50061 0.49939 0.08258) [14].



**Figure I.2** La structure de  $\text{CeIr}_3$ .

$\text{CeIr}_3$  est un supraconducteur, leur supraconductivité est due à et localisé dans l'orbital 5d de Ir, il possède un point de fusion  $2000^\circ\text{C}$  [15].

## I-6 les borures des intermétalliques :

Comme mentionné précédemment, on va étudier l'effet de bore sur les alliages d'iridium  $\text{XIr}_3$  ( $X=\text{Ce}, \text{Hf}$ )

-Il existe différents borures de Hafnium-Iridium et Cerium-Iridium :

- **Hf<sub>3</sub>Ir<sub>5</sub>B<sub>2</sub>** se cristallise dans un système quadratique et appartient au groupe d'espace P 4/m bm, qui a étudié par P.ROGL et Al [16].

-**CeIr<sub>2</sub>B<sub>2</sub>** se cristallise dans un système orthorhombique et appartient au groupe d'espace F d d d 2, qui a étudié par W.Jung [17].

-**Ce<sub>2</sub>Ir<sub>5</sub>B<sub>2</sub>** se cristallise dans un système hexagonale et appartient au groupe d'espace R  $\bar{3}mH$ , qui a étudié par Salamakha, P. et Al [18].

Et **HfIr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>**, **CeIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>**, qui on s'intéresse.

### I-6-1 HfIr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> :

Se cristallise dans un système hexagonale et appartient au groupe d'espace P63/m N°176 tel que les atomes de Hf et Ir se trouvent dans les positions (1/3 2/3 0.75),(0.0734 0.3285 0.25) respectivement. Deux atomes de bore, l'un se trouve à l'origine (0 0 0) et l'autre dans la position (0.395 0.439 1/2), avec des paramètres d'entrés a=7.548 Å, c=3.487Å, α=β=90° et γ=120° [19].

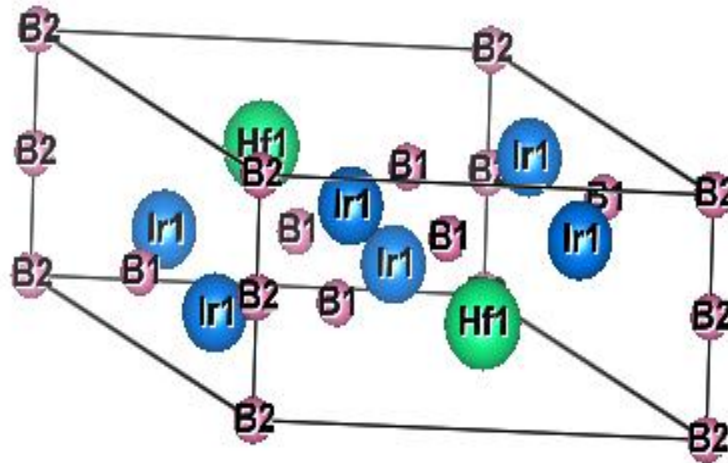


Figure I.3 La structure de HfIr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.

### I-6-2 CeIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub> :

Se cristallise dans un système hexagonale et appartient au groupe d'espace P6/m mm N°191 tel que Ce se trouve à l'origine, dans la position (0 0 0), Ir occupe la position (1/2 0 1/2) et B se trouve dans la position (1/3 2/3 0), avec des paramètres d'entrés a=5.520 Å, c=3.066 Å, α=β=90° et γ=120° [20].

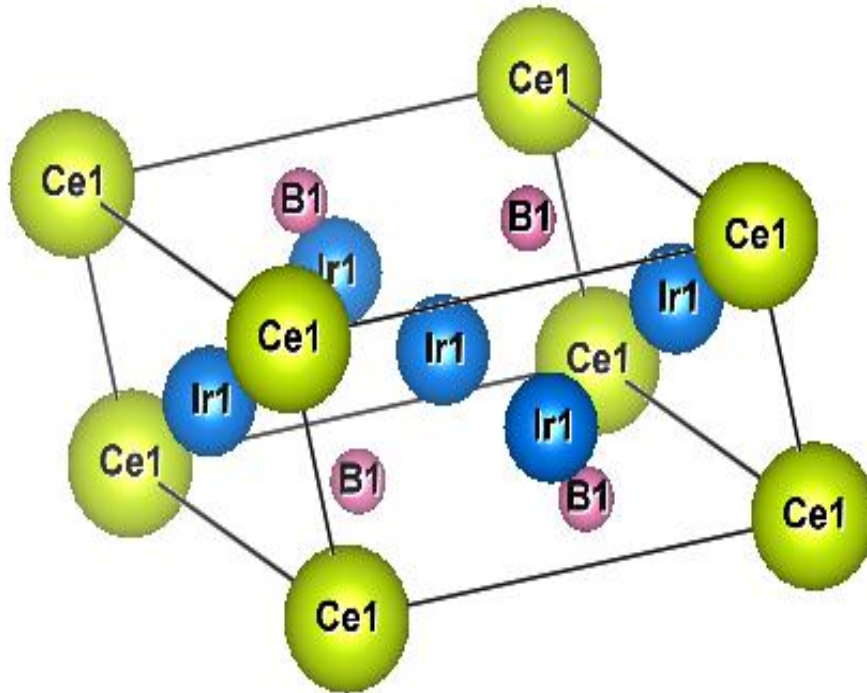


Figure I.4 La structure de  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ .

**Conclusion :**

Ce chapitre comporte une étude bibliographique sur les intermétalliques, qui sont connues par leurs propriétés mécaniques importantes. L'amélioration de ces dernières dans ces composés fut à travers un traitement de surfaces par la boruration, qui utilise dans plusieurs domaines. Leurs structures ainsi que leurs données cristallographiques ont été regroupées dans le même chapitre, l'étude s'est intéressée sur les  $\text{XIr}_3$  ( $\text{X}=\text{Ce}, \text{Hf}$ ), qui dévoilent des propriétés mécaniques importantes (un point de fusion élevé, bonne résistance...).

### 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, 94, 1960.
- [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<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, 2001, 2008, p809.
- [9] C. T. Liu, H. Inouye and A. C. Schaffhauser, *Metall. Trans. A*, 12, 1981, 993.
- [10] RAMAN, A. et SCHUBERT, K. *Strukturuntersuchungen in einigen zu T4-T9 homologen und quasihomologen legierungssystemen. Z. Metallk*, vol. 55, 1964, p. 704-710.
- [11]. I. Halevy, S. Salhov, M. L. Winterrose, and A. Broide, "High pressure study and electronic structure of the super-alloy HfIr<sub>3</sub>," *J. Phys.*, vol.215, 2010.
- [12]Blazina, Z.; Mohanty, R.C.; Raman, A. Intermediate phases in some rare earth metal - iridium systems *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 80, 192-196, **1989**.
- [13]Moreau, J.M.; Paccard, D.; le Roy, J. Cerium-iridium Ce<sub>5</sub> Ir<sub>3</sub> and Cd<sub>5</sub> Ir<sub>4</sub> *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982), 36, 912-914, **1980**.
- [14] O. Sologub et al, « Crystal structure of the CeIr<sub>3</sub> compound », *Journal of Alloys and Compounds*, L5–L7, 373, 2004.
- [15] M. HAKIMI and J.G. HUBER, « THE VALENCE OF Ce IN CeRu<sub>2</sub> AND CeIr<sub>3</sub> THRU SUPERCONDUCTIVITY », *Physica* 135B , 434-437, 1985.
- [16] Nowotny, H.; Rogl, P. Studies of the (Sc, Zr, Hf) - (Rh, Ir) - B systems *Journal of the Less-Common Metals*, 67, 41-50, **1979**.
- [17] Jung, W. Ternäre Seltenerd-Iridiumboride SE Ir<sub>2</sub> B<sub>2</sub> (SE= Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) mit Ca Rh<sub>2</sub> B<sub>2</sub>-Struktur *Journal of the Less-Common Metals*, 171, 119-125, **1991**.
- [18] Salamakha, P.; Goncalves, A.P.; Sologub, O.L.; Almeida, M. Ce<sub>2</sub> Ir<sub>5</sub> B<sub>2</sub>, a new structure type of ternary borides *Journal of Alloys Compd.*, 360, 131-136, **2003**.

## Chapitre I : les borures des intermétalliques à base Lanthanide

---

[19] ] Peter Rogl and Hans Nowotny, « STUDIES OF THE (Sc, Zr, Hf)-(Rh, Ir)-B SYSTEMS », Journal of the Less-Common Metals, 67, 1979, 41- 50.

[20] O. Sologub et al, « Structural investigation of ternary RIr<sub>3</sub> B<sub>2</sub> compounds (R=Ce and Pr) », Journal of Alloys and Compounds, 360, 127–130, 2003.

# CHAPITRE II

## LE CADRE THÉORIQUE

## II-1 Introduction :

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de  $3N$  variables ( $N$  est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono corps.

## II-2 Equation de Schrödinger :

L'état d'un système à  $M$  noyaux et  $N$  électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\psi$  satisfaisant à l'équation de Schrödinger [2] :

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

Où  $H$  représente l'hamiltonien du système cristallin,  $\psi$  sa fonction propre et  $E$  l'énergie propre. La fonction d'onde  $\psi$  dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien  $H$  contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-2})$$

Dans cette expression  $T_n, T_e$  sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad (\text{II-3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} \quad (\text{I-4})$$

Les opérateurs énergie potentielle : noyau-noyau, électron-noyau, électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-5})$$

$$V_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-6})$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène mais dans la plupart de cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

### II-3 Approximation de Bron-Oppenheimer :

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure de bande électronique de matériaux à l'état solide qui utilisent cette approximation.

Cette approximation consiste de façon générale à dissocier le mouvement de noyaux à celui des électrons [3] et l'on ne prend en compte que celui des électrons, car les noyaux sont bien plus massif que les électrons (masse d'un nucléon = 1830 masse d'électron), ce qui va nous permettre à fixer les positions des noyaux. En plus, l'énergie cinétique des noyaux deviennent nulle et l'énergie potentiel noyaux-noyaux devienne une constante externe aux nuages électroniques.

L'hamiltonien globale du système devient :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II-8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante [3] :

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{R}) \cdot \psi_e(\mathbf{r}) \quad (\text{II-9})$$

où :  $\psi_n$  est la fonction d'onde nucléaire.

$\psi_e$  est la fonction d'onde électronique.

## II-4 Approximation des électrons libres (Hartree) :

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II-10})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci à conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte
- on ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

## II-5 Approximation de Hartree-Fock :

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock [5] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_N) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-11})$$

Où chaque fonction d'onde  $\psi_i$  est dite *spin orbital* car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbital spatial et l'autre est une fonction de spin (*up* ou *down*) Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \psi_{SD} | \hat{H} | \psi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{j=i}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[ \iint |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \cdot |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \cdot d\mathbf{r}_i \cdot d\mathbf{r}_j - \iint \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \cdot \psi_j(\mathbf{r}_i) \cdot \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \cdot d\mathbf{r}_j \right] \quad (\text{II-12})$$

Avec :

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (\text{II-13})$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté  $J_{ij}$  (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté  $K_{ij}$ . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_e} [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \quad (\text{II-14})$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants :

- elle obéit au principe de Pauli,
- il n'y a pas de self interaction,
- elle introduit l'effet d'échange,
- elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

## II-6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à  $N$  corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $n_0(\mathbf{r})$ . Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [7- 8] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [9] d'une part et Kohn et Sham [10] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

### II-6-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [11]. Les deux théorèmes sont comme suit :

**Théorème 1** : « L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $n(\mathbf{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  donné. »

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})]$$

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}d\mathbf{r} \quad (\text{II-15})$$

Avec

$$F_{HK} = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II-16})$$

qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

**Théorème 2 :** « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel ».

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[n_0(\mathbf{r})] = \min E[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II-18})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $E[n]$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

## I-6-2 Approche de Kohn et Sham :

Les travaux de Kohn et Sham [12], publiés en 1965, viennent compléter les travaux ultérieurs sur la DFT. Kohn et Sham proposent de remplacer le système multi particules en interaction qui obéit à l'hamiltonien, par un système auxiliaire (sans interactions) plus facile à résoudre. L'approche de Kohn et Sham suppose que la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions [13]. Ceci conduit à résoudre un ensemble d'équations pour des particules

indépendantes comme celles de Hartree ou Hartree-Fock. L'énergie de l'état fondamental du système réel  $E_0$  s'écrit :

$$E_0 = T_0[n] + V_0[n] \quad (\text{II-19})$$

Ou

$E_0$ : la contribution électronique à l'énergie total de l'état fondamental du système réel.

$T_0$ : l'énergie cinétique du système réel.

$V_0$ : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) :  $V_0 = V_{HF} + V_{ext}$

Egalement, l'énergie du système fictif s'exprime par :

$$E[n] = T[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] \quad (\text{II-20})$$

Avec :

$E$  : la contribution électronique à l'énergie total du système fictif.

$T$  : l'énergie cinétique

$V_H$  : l'énergie potentielle de Hartree.

$V_{ext}$  : l'énergie potentielle externe.

La soustraction de (II-19) et (II-20) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (V_{HF} - V_H) \quad (\text{II-21})$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique **[13]** exprimé par :

$$V_c = T_0 - T \quad (\text{II-22})$$

Egalement, l'énergie d'échange s'écrit sous la forme suivante :

$$V_x = -(V_{HF} - V_H) \quad (\text{II-23})$$

On peut définir l'énergie d'échange et de corrélation par :

$$V_{xc} = V_c - V_x \quad (\text{II-24})$$

En remplaçant (II-24) dans (II-19) on trouve l'expression de l'énergie du système réel :

$$E_0[n] = T[n] + V_H[n] + V_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad (\text{II-25})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (équation II-16) s'écrit :

$$F_{HK} = T + V_H + V_{xc} \quad (\text{II-26})$$

En appliquant le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit de Kohn-Sham[13]:

$$H_{KS} = T + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II-27})$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II-28})$$

Avec:  $\psi_i$  est la fonction d'onde du  $i^{\text{ème}}$  électron.

Bien que le problème de  $N_e$  particules en interactions soit simplifié d'une façon exacte, la connaissance du vrai potentiel d'échange et corrélation reste un challenge à relever. Beaucoup de travaux ont suivi à ce jour ceux de Kohn et Sham afin de trouver une forme approchée du potentiel d'échange et corrélation. On va citer les plus utilisées. Kohn et Sham ont considéré que la densité varie lentement dans l'espace, alors ils ont exprimés le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie d'échange et corrélation donnée par:  $\mathcal{E}_{xc}(n(\mathbf{r})) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}$

Avec  $\mathcal{E}_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène.

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées [10] :

$$n(\mathbf{r}) = \sum |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-29})$$

### I-6-3 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $n(\mathbf{r})$ . C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]d^3r \quad (\text{II-30})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$  est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II-31})$$

Où :  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [14] , Ceperly et Alder [15], Perdew et Zunger [16] , Kohn et Sham [17] , Hedin et Lundqvist [18] et Perdew et Wang [19] . Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin* (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n \uparrow(\mathbf{r}), n \downarrow(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II-32})$$

### I-6-4 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II-33})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme, dépendant de la densité électronique et son gradient.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et al (1991)* [20] et *Perdew et al (1996)* [21] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [22] et *Perdew* [23].

### I-6-5 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les méthodes basées sur la *DFT*, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{II-34})$$

Où les  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{i\alpha}$  les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la *DFT*, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les  $C_{i\alpha}$ , pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue  $T(n)$  comme suit:

$$E(n) = E_{nn}(n) + E_{xc}(n) + \sum \varepsilon_i - \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \left( V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right) \quad (\text{II-35})$$

En pratique, le calcul des coefficients  $C_{i\alpha}$  est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-36})$$

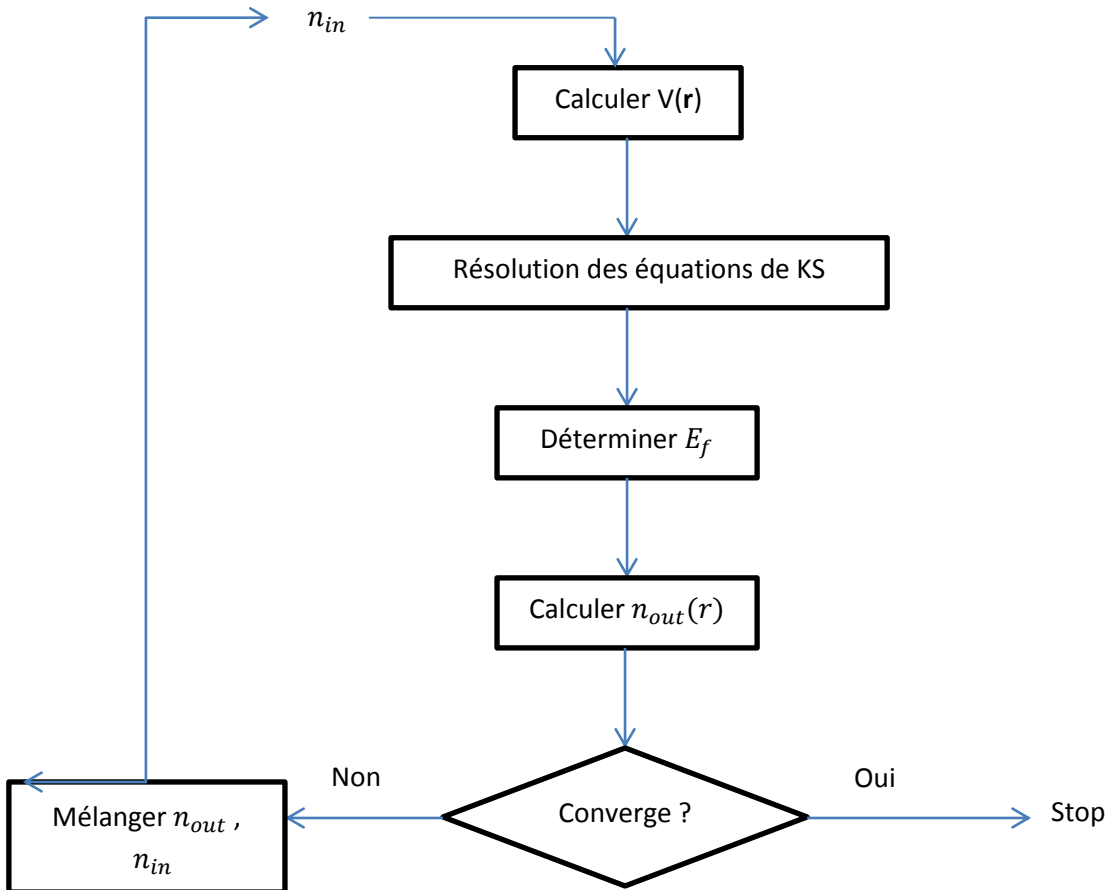
Où  $H$  est l'hamiltonien de Kohn et Sham et  $S$  la matrice de recouvrement.

La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (II.1). En introduisant une densité de départ, l'équation séculaire  $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$  est diagonalisée en assurant que les orbitales sont ortho normales. Une nouvelle densité  $n^{out}$  est calculée en utilisant l'équation

(II.18), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$n_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)n_{in}^i + \alpha n_{out}^i \quad (II-37)$$

$i$  représente la  $i^{ème}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.



**Figure. II.1:** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## II-7 Méthode du pseudopotentiel :

Dans le solide les électrons de valence déterminent les propriétés chimiques (leur comportement ressemble un peu à celui des électrons libres) et les électrons du cœur sont localisés autour des sites du réseau, et sont indépendants de l'environnement. On utilise une base d'ondes planes, donc ; après utilisation du théorème de Bloch, la forme de la fonction d'onde devient [24] :

$$\psi_{\vec{k}}^n = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot r} \quad (\text{II-38})$$

$\vec{K}$  : vecteur du réseau réciproque

$\vec{k}$  : vecteur dans la première zone de la Brillouin

n : numéro de bande

On ne prend pas une base infinie, alors on limite l'ensemble à tous les  $\vec{K}$  avec  $K \leq K_{max}$ , qui revient à prendre une sphère de rayon  $K_{max}$  centrée à l'origine de l'espace réciproque. L'énergie cinétique des électrons libres correspondant à  $K_{max}$  est appelée l'énergie de coupure (cut-off energy), l'expression de cette dernière étant [24] :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (\text{II-39})$$

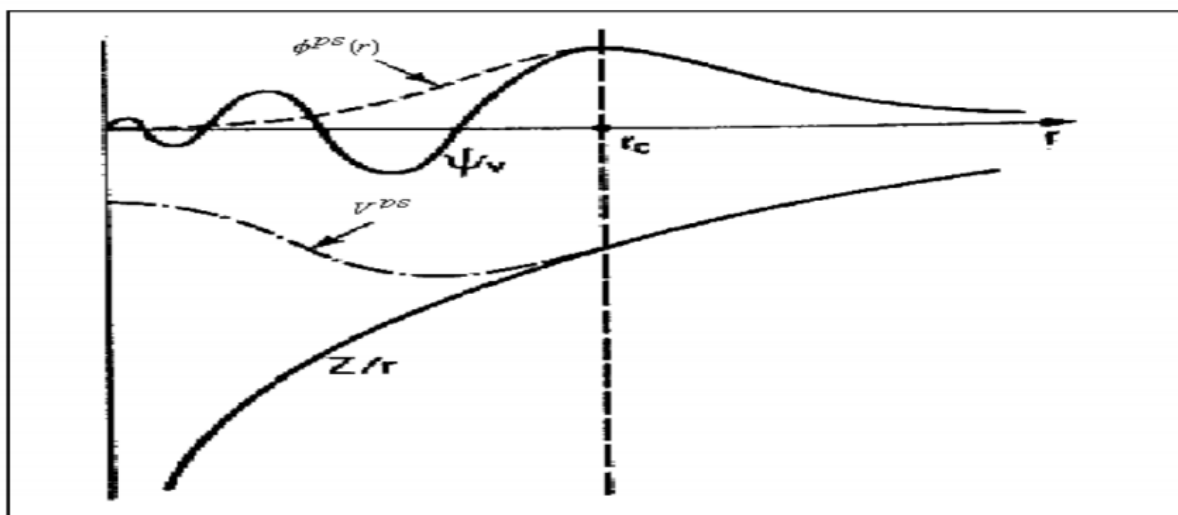
Mais comment allons-nous traiter le voisinage des ions où les orbitales ne sont plus des ondes planes et où le potentiel est fort ? Ce qui se passe dans l'ion est pratiquement indépendant de la relation entre  $E$  et  $K$ , car nous pouvons calculer l'énergie en appliquant l'opérateur hamiltonien à une orbitale en un point quelconque de l'espace, et dans l'espace intermédiaire cette opération nous donne l'énergie de l'électron libre. En fait nous pouvons remplacer l'énergie potentielle réelle au voisinage de l'ion par une énergie potentielle efficace, le pseudopotentiel, qui donne la même fonction d'onde que le potentiel réel à l'extérieur de l'ion. L'étonnant est que ce pseudopotentiel est presque nul dans le voisinage de l'ion. Cette conclusion est basée sur une longue expérience pratique des pseudopotentiels aussi bien que sur des arguments théoriques que l'on appelle parfois théorème d'annulation. La pseudofonction d'onde  $\phi^{ps}$  correspond à les électrons du cœur n'expose les oscillations hâtes à la fonction d'onde réel, alors le nombre d'onde plan nécessaire pour sa représentation est réduite (**Figure II-2**) donc elle est sans nœuds, mais elle est identique à la fonction d'onde de valence réelle en dehors de rayon du cœur choisir  $r_c$ .

La pseudofonction d'onde et la fonction d'onde réelle (fonction d'onde tous les électrons) doivent générer la même densité de charge au niveau du cœur, ceux-ci résultent de la conservation de la norme :

$$\int_0^{r_c} dr^2 \phi^{ps*}(\mathbf{r})\phi^{ps}(\mathbf{r}) = \int_0^{r_c} dr^2 \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) \quad (\text{II-40})$$

Le pseudopotentiel est réalisé par la condition de transférabilité, c'est à dire peuvent être utilisé avec succès dans n'importe quel autre environnement chimique (volume, surface, etc....) [25].

En 1928, Bachelet, Hamman, et Slater (BHS) ont établi tous les pseudopotentiels de tous les éléments du tableau périodique.



**Figure II-2** : Schéma illustrant le remplacement respectif de la fonction d'onde de tous les électrons et du potentiel du cœur par une pseudo-fonction d'onde et par un pseudo-potential.

## II-8 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

En 1937, Slater[26] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson[27], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW Full Potential Linearized Augmented Planes Waves).

### II-8-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions, figure (II-3), la région du cœur et la région interstitielle, La région proche du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaires à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique ( $S$ ) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes, s'écrit sous la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-41})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

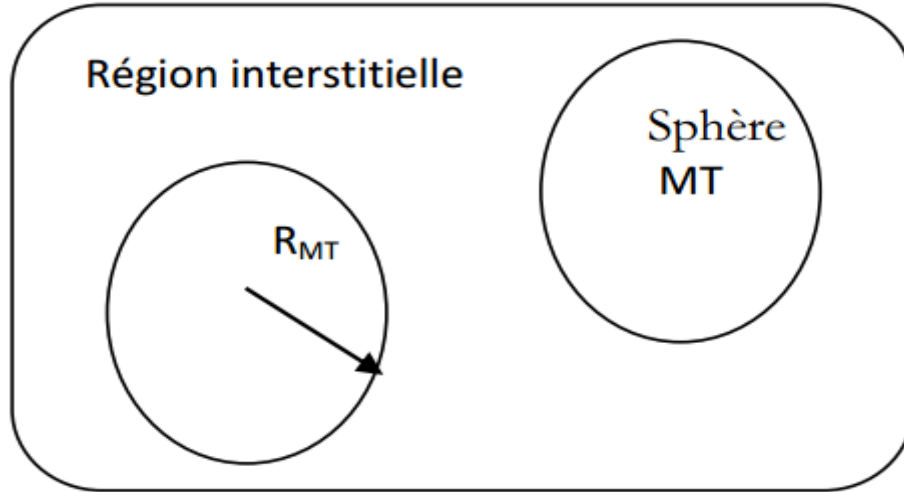
$C_G$ : Coefficients de développement.

$U_l(r)$ : La solution régulière de l'équation suivante [28] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r U_l(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II-42})$$

Ou  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure. II-3:** *Potentiel « Muffin-Tin ».*

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [26]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-43})$$

$U_2U_1$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [26]. Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(\vec{r})$  MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [28], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l(r_\alpha)} \sum C_G j_1(|K + G|r_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-44})$$

où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r_l$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie  $E_l$ , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l$  qui apparaît dans l'équation (II-42) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson[27], ainsi que celui de Koelling et Abrman[29]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(\vec{r})$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

### II-8-2 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.42) et la fonction  $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(\mathbf{r}) = rU_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II-45})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode (FP-LAPW) :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie  $E_l$

$$U_l(E, \mathbf{r}) = U_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, \mathbf{r}) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II-47})$$

Où  $0((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [30] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$  tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de

dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [31] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut off des ondes planes.

### II-8-3 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$  [32].

### II.9 Les propriétés élastiques :

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit élastique [33].

La figure II-4 représente le domaine élastique, plastique, et la rupture.

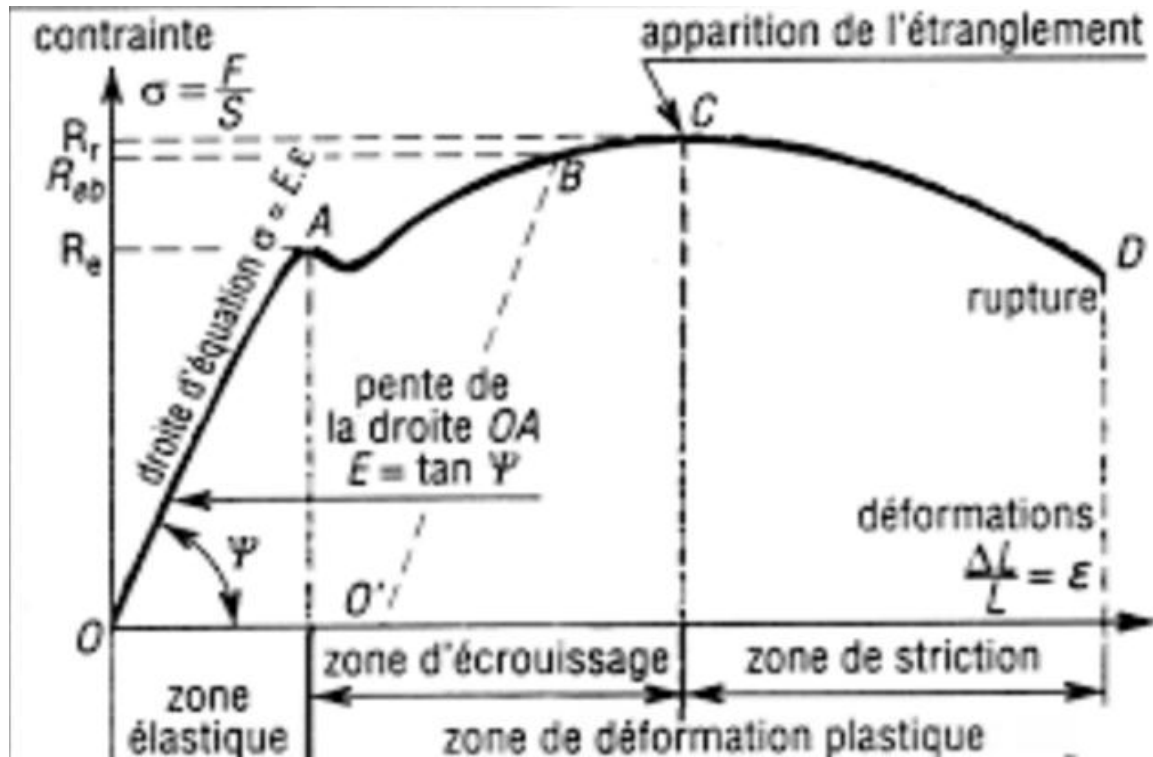


Figure II-4 : la courbe de traction

Dans un solide homogène, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant les contraintes aux déformations, ils permettent de définir la stabilité mécanique du cristal face à la déformation appliqué, il y a trois méthodes ab-initio pour déterminer ces constantes

### II.9.1 Méthode standard de Nielson et Martin :

La méthode développée par Nielson et Martin [34] dans les calculs ab-initio est basée sur le calcul de la contrainte, quand ils appliquent une petite déformation, une fois le tenseur de contrainte est calculé, ils utilisent la loi de Hook pour déterminer la valeur de la constante élastique.

Plusieurs codes de calculs utilisent cette méthode, comme le Castep (Cambridge Serial Total Energy Package).

### II.9.2 La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité :

la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) est disponible actuellement sur le codes Abinit [35] cette méthode est utilisé pour déterminer les constantes élastiques du cristal et d'autre propriétés, le principe de la DFPT consiste à calculer les dérivées première et seconde de l'énergie totale par

rapport à la perturbation appliquée, de nombreux travaux théoriques avec des applications numériques sont publiés par Vanderbilt et Haman [36, 37, 38] sur la DFPT et ses applications.

### II.9.3 la méthode des différences finis :

On fait le développement de l'énergie total du système en fonction de la déformation autour à l'énergie initial :

$$E = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + O(\delta^3) \right) \quad (\text{II-48})$$

$V_0$  est le volume initial du cristal non déformé,  $\tau_i$  sont liés à la pression exercée sur le cristal.

On déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée  $R = (a, b, c)$  en un autre déformé  $R' = (a', b', c')$  et cela en utilisant une matrice de déformation  $D$ , tel que [39] :

$$R' = R * D$$

Et

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_4}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-49})$$

On calcule l'énergie pour chaque déformation, on trace l'énergie en fonction de l'amplitude de la déformation  $\delta$ , on fait l'ajustement de cette fonction polynôme, après on calcule la 2<sup>ème</sup> dérivé de l'énergie par rapport à la déformation à  $V_0$ , qui donne les constantes élastiques.

Le nombre des coefficients  $C_{ij}$  indépendants dépend de la symétrie du matériau (groupe ponctuel). Il croit si la symétrie du cristal est réduite.

Dans notre travail on va étudier les trois systèmes cubique, hexagonale et rhomboédrique pour le rhomboédrique, on a utilisé les paramètres de la maille conventionnelle (hexagonale).

### II.9.3.1 Cubique :

Dans la structure cubique le cristal est caractérisé par trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  indépendants, donc on besoin à trois déformations  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$  [39] :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{pmatrix}$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix}$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{pmatrix}$$

L'énergie de chaque déformation donne par les relations suivantes :

$$E = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^4))$$

$$E = E(V_0, 0) + V_0\delta(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) + V_0\left(\frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + 0(\delta^3)\right)$$

$$E = E(V_0, 0) + V_0(2C_{44}\delta^2 + 0(\delta^4))$$

Respectivement

Ces constantes nous permettent de comprendre les propriétés mécaniques du matériau, la vitesse de son, et la température de Debye [40], et ainsi de suite. Ainsi la stabilité mécanique d'un matériau ne peut être existée à moins que ces constantes soient positives, et ils obéissent aux conditions (les critères de Born) [41] suivantes :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{II-50})$$

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes tels que :

Le module de compressibilité B donne la résistance à la déformation par la relation:

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (\text{II-51})$$

-la compressibilité  $\beta = 1/B$ .

-  $G_H$  le module de cisaillement de Hill [42] qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

$$G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{II-52})$$

Sachant que  $G_V$  est le module de cisaillement de Voigt [43] et correspondant à la limite supérieur de G donné par la relation :

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{II-53})$$

Et  $G_R$  est le module de cisaillement de Reuss [44] correspondant à la limite inférieure de G donné par la relation :

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{II-54})$$

-le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{II-55})$$

-le coefficient de Poisson  $\sigma$  qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{II-56})$$

-l'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

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

**II.9.3.2 Hexagonale :**

Dans la structure hexagonale, le cristal est caractérisé par cinq constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  Independent, donc on besoin à cinq déformations  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  et  $D_5$  [39] :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix}$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} (1+\delta)^{-1/3} & 0 & 0 \\ 0 & (1+\delta)^{-1/3} & 0 \\ 0 & 0 & (1+\delta)^{2/3} \end{pmatrix}$$

L'énergie de chaque déformation donne par les relations suivantes :

$$E = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_1 + \tau_2) + V_0 ((C_{11} + C_{12}) \delta^2 + 0(\delta^3))$$

$$E = E(V_0, 0) + V_0 ((C_{11} - C_{12}) \delta^2 + 0(\delta^3))$$

$$E = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_3) + V_0 ((C_{33}) \frac{\delta^2}{2} + 0(\delta^3))$$

$$E = E(V_0, 0) + V_0 \delta(\tau_5) + V_0 ((2C_{55}) \frac{\delta^2}{2} + 0(\delta^3))$$

$$E = E(V_0, 0) + V_0 ((2C_{zz}) \frac{\delta^2}{9} + 0(\delta^3))$$

Respectivement.

$$\text{Tel que } C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

Pour un cristal hexagonal compact, les critères de stabilité mécaniques sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives [41]:

$$C_{44} \geq 0, C_{11} - C_{12} \geq 0, C_{11} + C_{12} + C_{33} \geq 0, (C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \geq 0 \quad (\text{II-58})$$

le module de compressibilité de B, le module de cisaillement de G, et le factor d'anisotropie A sont donné par les relations suivantes :

$$B_H = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (\text{II-59})$$

Avec :

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (\text{II-60})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{II-61})$$

Et

$$G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{II-62})$$

Avec :

$$G_V = \frac{7C_{11} - 5C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44}}{30} \quad (\text{II-63})$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left\{ \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \right\} \quad (\text{II-64})$$

$$\text{Tel que : } C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{II-65})$$

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{II-66})$$

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie(DFT), qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toute les propriétés physiques, notamment l'énergie total du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations Kohn et Sham, pour un système d'équation de Schrödinger mono électronique par des approximations dite LDA ou GGA, ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW. Finalement on va expliquer comment calculer les propriétés élastiques de nos systèmes.

**Références :**

- [1]. P. Hohenberg and W. Kohn , Phys.Rev. B 136, 864,1964.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361,1926.
- [3] M.Born,J.R. Oppenheimer,Ann.Physik,84,457,1927.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 ,1928.
- [5] V. Fock. Z. Phys. 61, 795,1930.
- [6] J. C. Slater. Phys Rev. 34, 1293, 1929.
- [7] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev B 43, 8861, 1991.
- [8] J. Zhu, W. X. Wang, and S. G. Louie, Phys. Rev. B 45 , 8887, 1992.
- [9] G. E. Engel and R. J. Needs, Phys. Rev. B 41, 7876, 1990.
- [10] S. B. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 26, 1738, 1982.
- [11] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864, 1964.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev 140, (4A), 1133, 1965.
- [13] R. M. Martin. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, Combridge University Press, New York, 2004, p. 135.
- [14] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133, 1965.
- [15] E.Wigner, Phys.Rev. 46, 1001, 1934.
- [16] D.M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, 566, 1980.
- [17] J.P.Perdew and A. Zunger , Phys.Rev. B 23, 5048, 1981.
- [18] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064,1971.
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244, 1992.
- [20] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671, 1992.
- [21] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
- [23] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11, 1991.
- [24] Cottenier S., Density functional. Theory and the family of (LAPW-methods): a stepbystep introduction, 2002.
- [25] Zahia AYAT., thèse de magister, université d’Ouargla, 2006.
- [26] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, 1937.
- [27] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, 1975.
- [28] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and

Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen, 2004.

[29] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881, 1993.

[30] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661, 1979.

[31] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388, 1991.

[32] S. CHELLI, “Thème : Etude des propriétés structurales , électroniques , ternaires Ba x Sr 1-x S , Ba x Sr 1-x Se et Ba x Sr 1-x Te .,” UNIVERSITE DE BADJI MOKHTAR ANNABA, 2015.

[33] N. Desbiens and E. Bourasseau, “Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations,” 2009.

[34] O. H. Nilssen, R. M. Martin, Phy. Rev. B 32, 3792, 1985.

[35] The ABINIT computer code is a common project ofthe Universite Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. (URL <http://www.abinit.org>)

[36] Xifan Wu, D. Vanderbilt and Hamann Phys. RevB 72, 035105, 2005.

[37] D. Vanderbilt, Systematic second-order perturbation theory for displacements, strains

[38] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B 71, (2005) 35117 and electric fields. June 19, 2004.

[39] M. Jamal, “Background theory ( energy approach ),” City-tehran-iran, Ghods.

[40] A. SARI, “Etude ab-initio des propriétés Structurales, Electroniques et Elastiques d’Alliages intermétalliques : Matériaux Prometteurs pour le Stockage de l’Hydrogène.” UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD DE TLEMEN, 2015.

[41] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford : Clarendon, Oxford, UK, 1954.

[42] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65,349, 1952.

[43] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik Teubner, Leipzig, 1928.

[44] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, 49, 1929.

# CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

**III-1 Introduction :**

Dans ce chapitre, nous discuterons et présenterons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques, et élastiques des composés  $\text{CeIr}_3$ ,  $\text{HfIr}_3$ ,  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ ,  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ , dans le cadre de la DFT. Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW [1] implémenté dans le code Wien2k [2], on a utilisé différentes approximations pour calculer les propriétés structurales. L'approximation qui nous donne une structure bien optimisé, on va utiliser pour calculer les autres propriétés. Les différentes approximations qui nous utilisent sont :

LDA [3], PBE-GGA [4], GGA PBE-Sol [5], TB-MBJ-GGA [6].

Avant l'étude de convergence, il faut choisir les valeurs des rayons des sphères MT, les valeurs de  $R_{\text{mt}}$  pour les éléments Ce, Hf, Ir et B. sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau III-1 les électrons de valence de Hf, Ce, Ir et B, les rayons MT et le nombre atomique Z.

Elément	Z	Electrons de valence	$R_{\text{mt}}$ (u.a)
Hf	72	$6s^2 4f^{14} 5d^2$	2,2
Ce	58	$6s^2 4f^2$	2,2
Ir	77	$6s^2 4f^{14} 5d^7$	2,2
B	5	$2s^2 2p^1$	1,6

Le choix des valeurs utilisé des rayons a était fait en se basant sur les trois critères suivants :

- 1- Eviter le chevauchement des sphères MT
- 2- S'assurer que les électrons de valence dans la région interstitielle.
- 3-on prend les valeurs des  $R_{\text{mt}}$  les plus grandes possibles pour réduire le temps de calcul.

**III-2 Etude de convergence :**

Les paramètres de calcul ont été choisi après étude de convergence sur  $R_{\text{mt}} * k_{\text{max}}$  (ce paramètre contrôle la taille de la base sur la qu'elle on fait la projection de la fonction d'onde) et le nombre de k points dans le réseau réciproque.

### III-2-1 Etude de convergence pour $CeIr_3$ :

En premier lieu nous avons varié l'énergie totale en fonction de  $Rk_{max}$ , en second lieu, avec le nombre de points  $k$ .

Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction des paramètres  $RK_{max}$  et  $nkpt$  sont représentés dans les figures III.1 et III.2 respectivement.

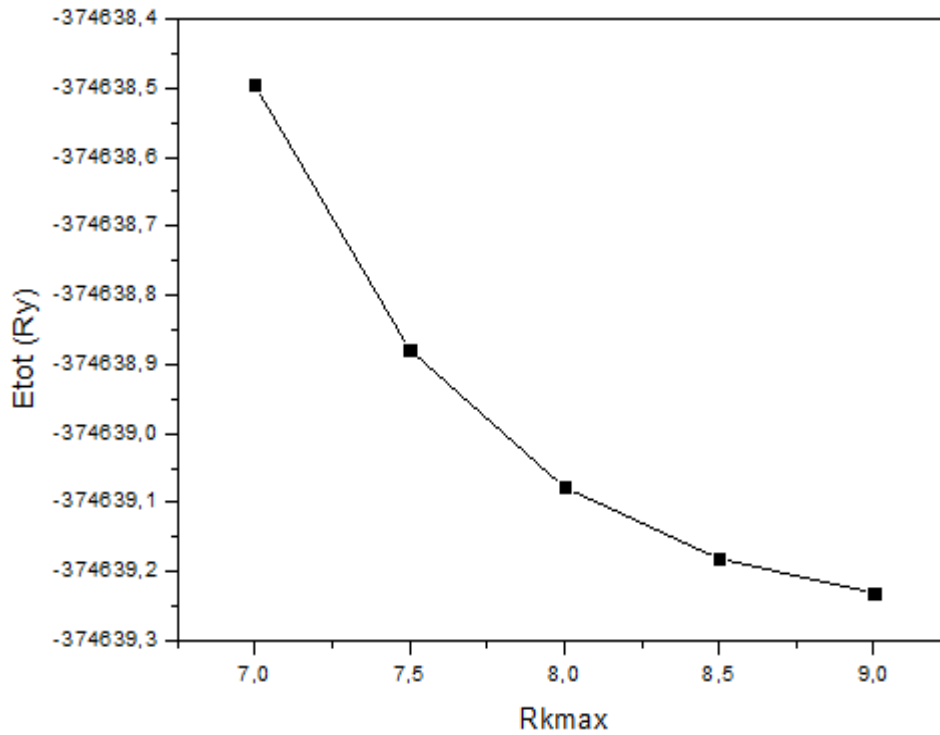


Figure III-1 L'étude de convergence de  $E_{tot}$  en fonction de  $RK_{max}$

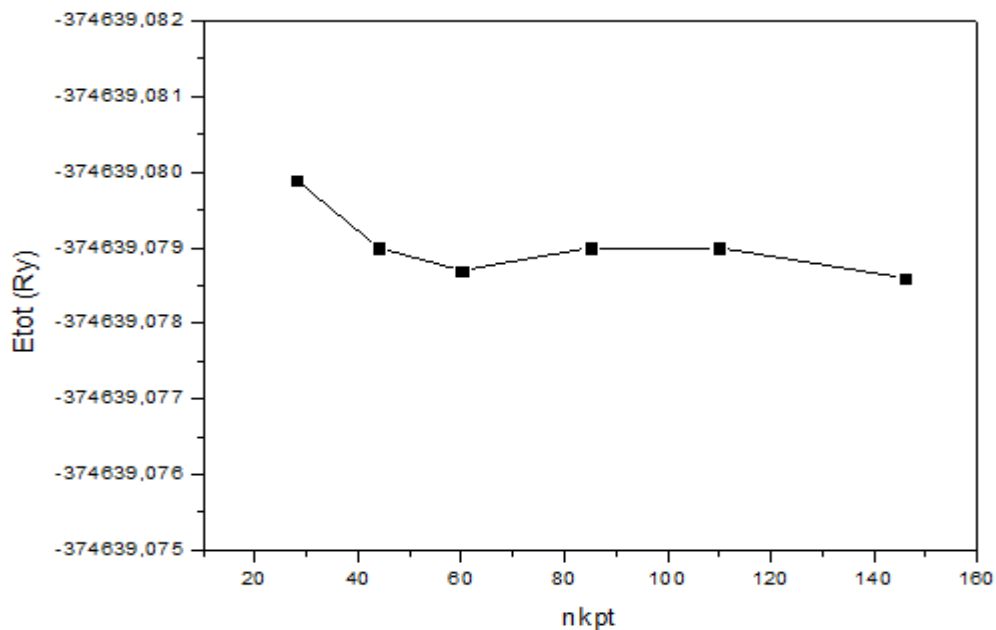


Figure III-2 L'étude de convergence de  $E_{tot}$  en fonction de nombre de  $k$  points

Le critère le plus important dans cette étude de convergence est la variation relative de l'énergie totale en fonction de RKmax ou nkpt, les tableaux III-2 et III-3 clarifie le choix des paramètres de calcul.

Tableau III-2 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax (**nkpt=60**)

Rkmax	Etot (Ry)	$\Delta E/E$
7	-374638,495	1,96465E-06
7,5	-374638,879	9,41182E-07
8	-374639,078	4,08665E-07
8,5	-374639,181	1,32958E-07
9	-374639,231	0

Tableau III-3 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (**RKmax=8**)

nkpt	Etot (Ry)	$\Delta E/E$
28	-374639,08	-3,32995E-09
44	-374639,079	-9,12772E-10
60	-374639,079	-2,95111E-10
85	-374639,079	-9,36128E-10
110	-374639,079	-1,0161E-09
146	-374639,079	0

D'après les deux tableaux, on peut dire que la valeur de RKmax=8 et nkpt=60 c'est la meilleure, car la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-10}$ .

### III-2-2 Etude de convergence pour HfIr3 :

Les deux figures suivantes représentent l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de Rkmax et nkpt.

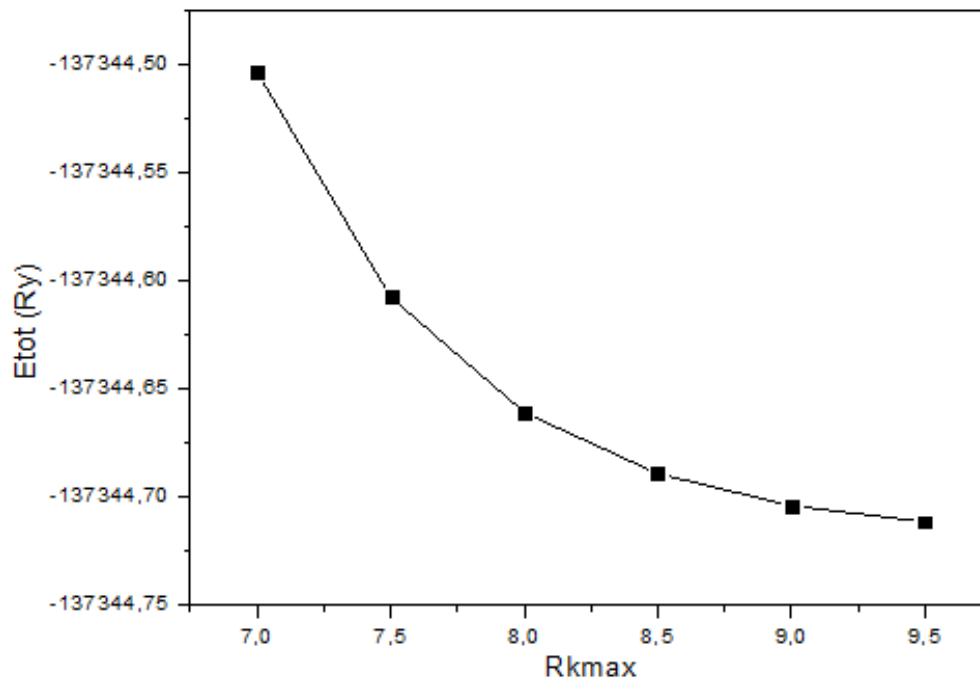


Figure III-3 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax.

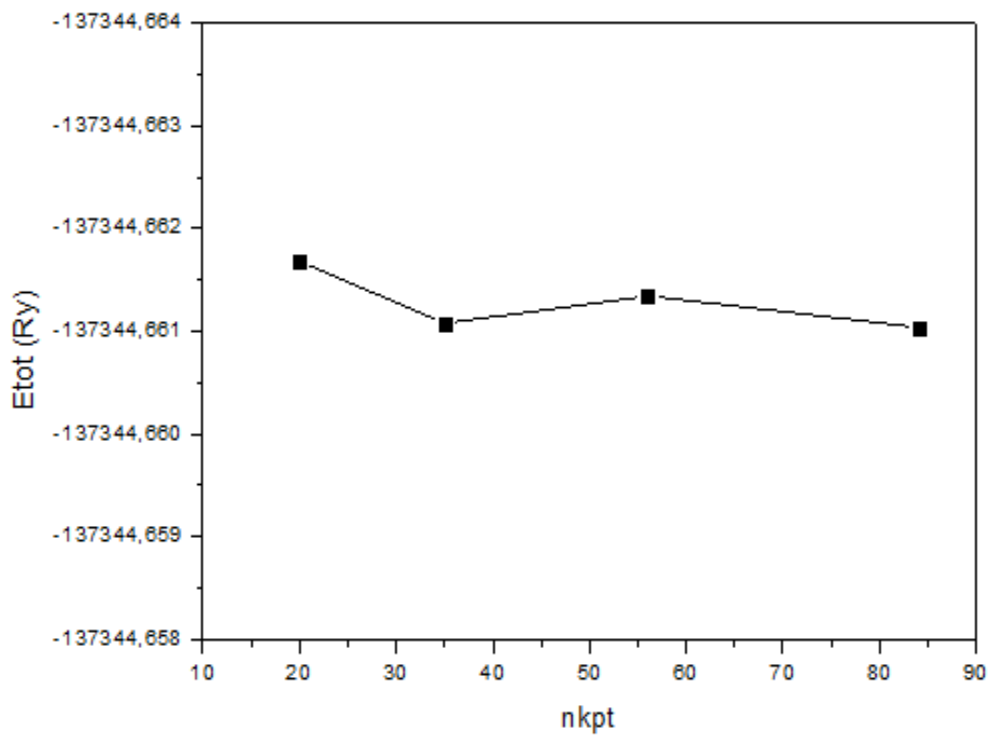


Figure III-4 L'étude de convergence de Etot en fonction de nombre de k points.

Les deux tableaux suivants représentent l'énergie totale et sa variation en fonction de Rkmax et nkpt .

Tableau III-4 L'étude de convergence de Etot en fonction de Rkmax (**nkpt=35**)

Rkmax	Etot	$\Delta E/E$
7	-137344,503485	1,516E-06
7,5	-137344,607638	7,5766E-07
8	-137344,661077	3,6858E-07
8,5	-137344,689428	1,6215E-07
9	-137344,704275	5,4059E-08
9,5	-137344,711699	0

Tableau III-5 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (**Rkmax=8**)

nkpt	Etot	$\Delta E/E$
20	-137344,661682	-4,67743E-09
35	-137344,661077	-2,68667E-10
56	-137344,661343	-2,20547E-09
84	-137344,661040	0

D'après la convergence, on peut choisir RKmax=8 et nkpt=35, car la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-10}$ .

### III-2-3 Etude de convergence pour $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ :

La convergence de l'énergie totale par rapport Rkmax et nkpt pour  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$  représente dans les figures III-5 et III-6 :

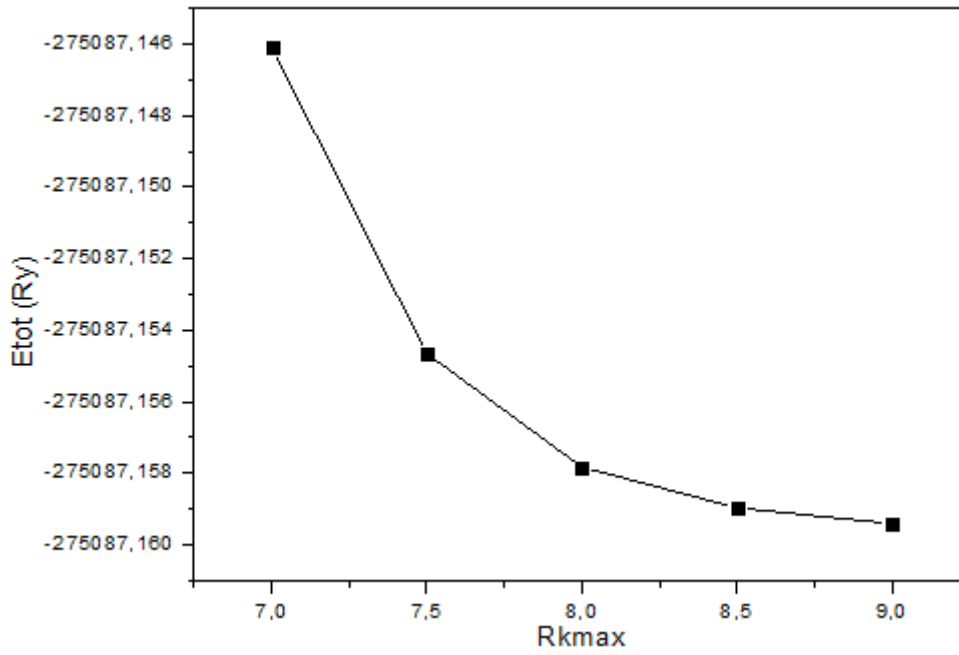


Figure III-5 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax

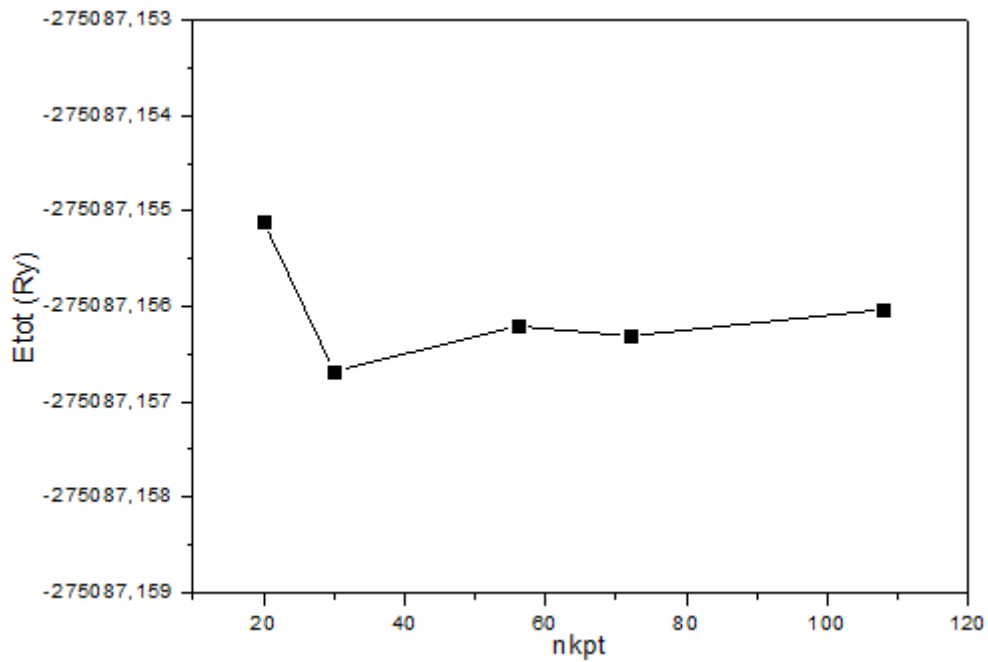


Figure III-6 L'étude de convergence de Etot en fonction de nombre de k points.

Les deux tableaux III-6 et III-7 représentent l'étude de convergence de l'énergie totale et sa variation relative en fonction de Rkmax et nkpt.

Tableau III-6 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax (**nkpt=32**)

RKmax	Etot (Ry)	$\Delta E/E$
7	-275087,14610710	4,83443E-08
7,5	-275087,15464867	1,72939E-08
8	-275087,15782713	5,73953E-09
8,5	-275087,15896659	1,59735E-09
9	-275087,15940600	0

Tableau III-7 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (**RKmax=8**)

nkpt	Etot (Ry)	$\Delta E/E$
20	-275087,15511199	3,3445E-09
30	-275087,15668111	2,35958E-09
56	-275087,15620749	6,37871E-10
72	-275087,15630966	1,00928E-09
108	-275087,15603202	0

D'après les deux tableaux, on peut choisir RKmax=8 et nkpt=56, car la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-10}$ .

### III-2-4 Etude de convergence pour $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ :

L'étude de convergence de l'énergie total par rapport Rkmax et nkpt pour  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$  représente dans les figures III-7 et III-8 respectivement.

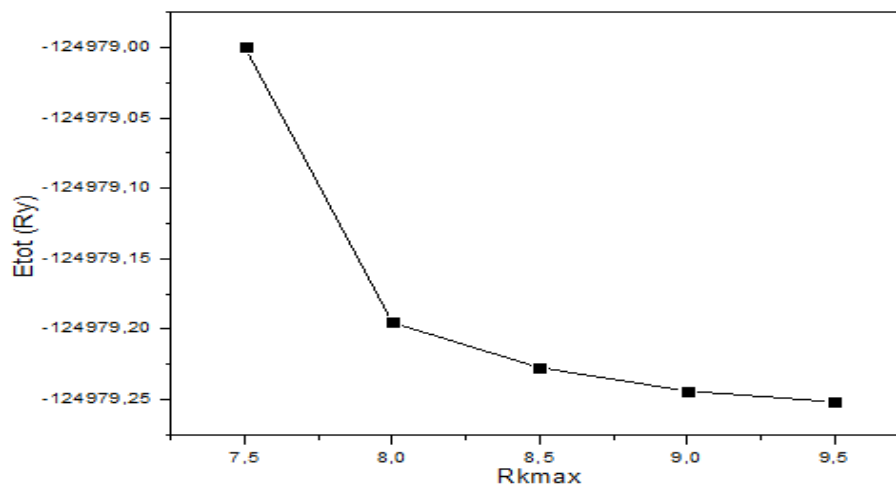


Figure III-7 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax.

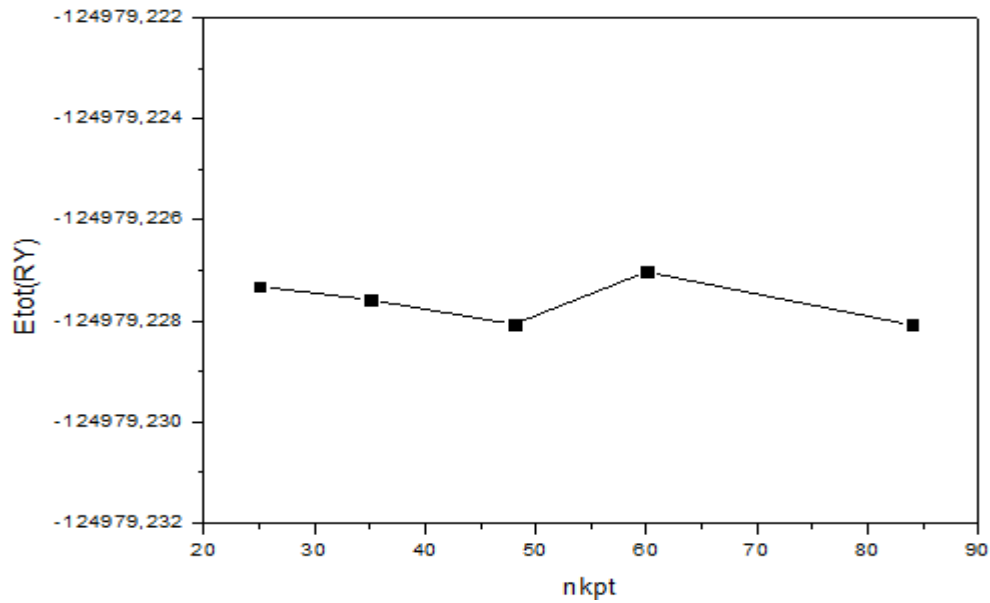


Figure III-8 L'étude de convergence de Etot en fonction de nombre de k points.

La convergence de l'énergie totale et sa variation relative en fonction de Rkmax et le nombre de k points est représenté dans les deux tableaux III-8 et III-9 :

Tableau III-8 L'étude de convergence de Etot en fonction de RKmax (**nkpt=25**)

Rkmax	E(Ry)	$\Delta E/E$
7	-124979,00015293	2,01255E-06
7,5	-124978,99993934	2,01425E-06
8	-124979,19539305	4,50365E-07
8,5	-124979,22731781	1,94925E-07
9	-124979,24383532	6,27627E-08
9,5	-124979,25167936	0

Tableau III-9 L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (**RKmax=8.5**)

nkpt	E(Ry)	$\Delta E/E$
25	-124979,22731781	6,12622E-09
35	-124979,22758173	4,01451E-09
48	-124979,22806531	1,45224E-10
60	-124979,22702731	8,4506E-09
84	-124979,22808346	0

D'après la convergence, on peut choisir  $RK_{max}=8.5$  et  $nkpt=48$ , car la variation relative de l'énergie total est de l'ordre de  $10^{-10}$ .

Finalement, on peut résumer tous les résultats de convergence dans le tableau suivant :

Tableau III-10 les valeurs de  $Rk_{max}$  et  $nkpt$  après la convergence pour chaque matériau.

	$Rk_{max}$	$nkpt$
$CeIr_3$	8	60
$HfIr_3$	8	35
$CeIr_3B_2$	8.5	48
$HfIr_3B_4$	8	56

### III-3 Propriétés structurales:

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier, c.à.d. l'optimisation et la relaxation de la structure, en cherchant à minimiser l'énergie et annuler les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes.

La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques...).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que les paramètres de maille, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [7] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \frac{V_0^{B'}}{V} - 1 \right] \quad (\text{III-1})$$

$E_0, V_0$  : Sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre.

$B$  : le module de compressibilité, est déterminé par l'équation :

$$B = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} \quad (\text{III-2})$$

$B'$  : La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III-3})$$

Les matériaux étudiés se cristallisent dans trois systèmes cubique, rhomboédrique et hexagonale, pour le cubique on va optimiser l'énergie par rapport au volume, et pour l'hexagonale et le rhomboédrique par rapport au volume et le rapport  $c/a$ , Les tableaux III-11, III-12, III-13, III-14 présentent les paramètres optimisés par différents approximations et ces variations avec l'expérimental, de  $\text{CeIr}_3$ ,  $\text{HfIr}_3$ ,  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$  respectivement.

### III.3.1 L'optimisation de la structure rhomboédrique ( $\text{CeIr}_3$ ) :

Dans le tableau III-11, nous résumons nos résultats ainsi que les données expérimentales de  $\text{CeIr}_3$ .

Tableau III-11 Les paramètres de maille  $\text{CeIr}_3$  expérimental et calculer et ses variations

	Exp <sup>a</sup>	Cal			
		GGA	LDA	PBE-Sol	TB-Mbj-GGA
a(A°)	5,29	5,323	5,252	5,252	5,288
c(A°)	26,22	26,384	26,035	26,035	26,203
$\Delta a(\%)$		-0,623	0,718	0,718	0,037
$\Delta c(\%)$		-0,625	0,705	0,705	0,064

<sup>a</sup>référence [8]

En analysant les résultats on voit bien que le GGA surestime les paramètres, par contre les autres approximations surestiment le volume avec des erreurs différentes. On va choisir les paramètres optimisés par GGA, car elle donne des paramètres avec une variation relative de 0,6%. On remarque que, nos résultats sont en accord avec l'expérimental.

La figure (III-9) illustre la variation de l'énergie totale en fonction de volume et en fonction de rapport  $c/a$  pour  $\text{CeIr}_3$ .

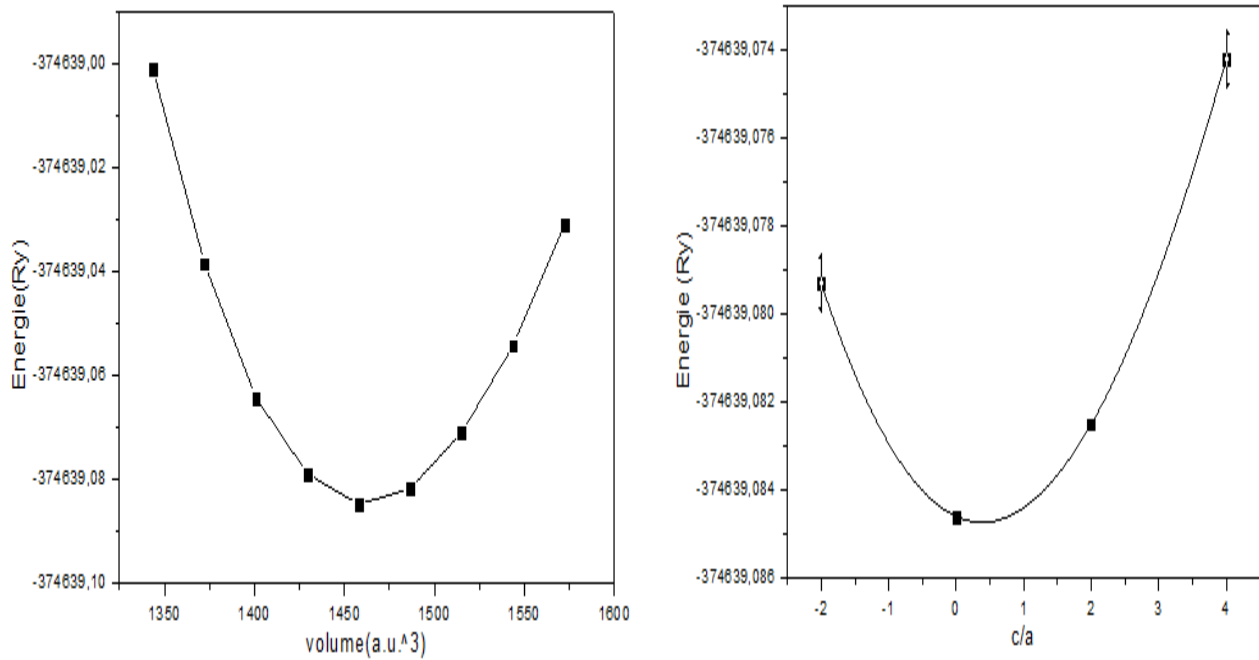


Figure III-9 : Variation de l'énergie totale en fonction de volume et le rapport  $c/a$  pour  $\text{CeIr}_3$

### III.3.2 L'optimisation de la structure cubique ( $\text{HfIr}_3$ ) :

On trouve le paramètre expérimentale de  $\text{HfIr}_3$  et optimisé par différents approximations dans le tableau suivant :

Tableau III-12 Le paramètre de maille de  $\text{HfIr}_3$  expérimental et calculer et ses variations

	Exp <sup>a</sup>	Autre calcul <sup>b</sup>	Cal			
			GGA	LDA	PBE-Sol	TB-Mbj-GGA
a(A°)	3,926	3,972	3,963	3,890	3,919	3,940
$\Delta a(\%)$		-1,17	-0,94	0,91	0,17	-0,35

<sup>a</sup>référence [9]

<sup>b</sup>référence [10]

D'après le tableau, on voit bien que les deux approximations GGA et TB-Mbj-GGA surestime le paramètre avec des erreurs différentes par contre la LDA et GGA PBE-Sol sous estime le paramètre, on peut choisir la GGA PBE-Sol, car elle donne un paramètre avec une variation relative de 0.17% .On remarque que, notre résultats sont en très accord avec l'expérimental par rapport autre calcul.

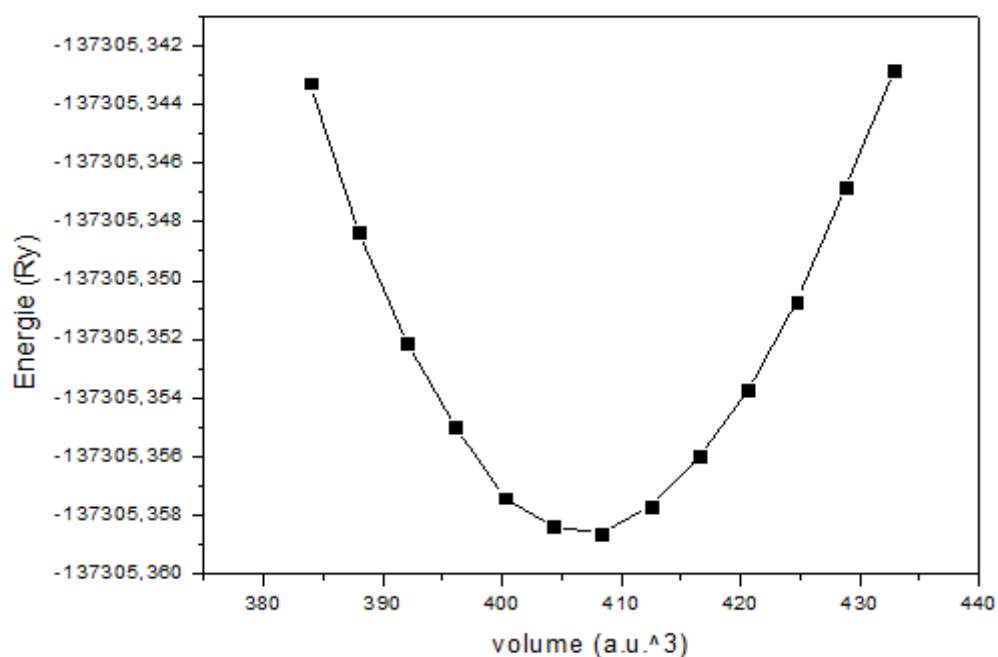


Figure III-10 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{HfIr}_3$ .

### III.3.3 L'optimisation de la structure hexagonale ( $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ ) :

Le tableau III-13 représente les paramètres optimisés de  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$  par différents approximations et les paramètres expérimentaux.

Tableau III-13 Les paramètres de maille  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$  expérimental et calculer et ses variations

	Exp <sup>a</sup>	Cal			
		GGA	LDA	PBE-Sol	TB-Mbj-GGA
a(A°)	7,548	7,572	7,473	7,523	7,867
C(A°)	3,487	3,568	3,521	3,545	3,743
$\Delta a(\%)$		-0,317	-0,99	0,33	-4,22
$\Delta c(\%)$		-2,322	0,97	-1,66	-7,34

<sup>a</sup>référence [11]

D'après le tableau, la LDA se qualifie meilleure, car elle donne des paramètres plus proches à l'expérimental que les autres approximations.

La figure III-11 présente la variation de l'énergie en fonction du volume et le rapport  $c/a$ .

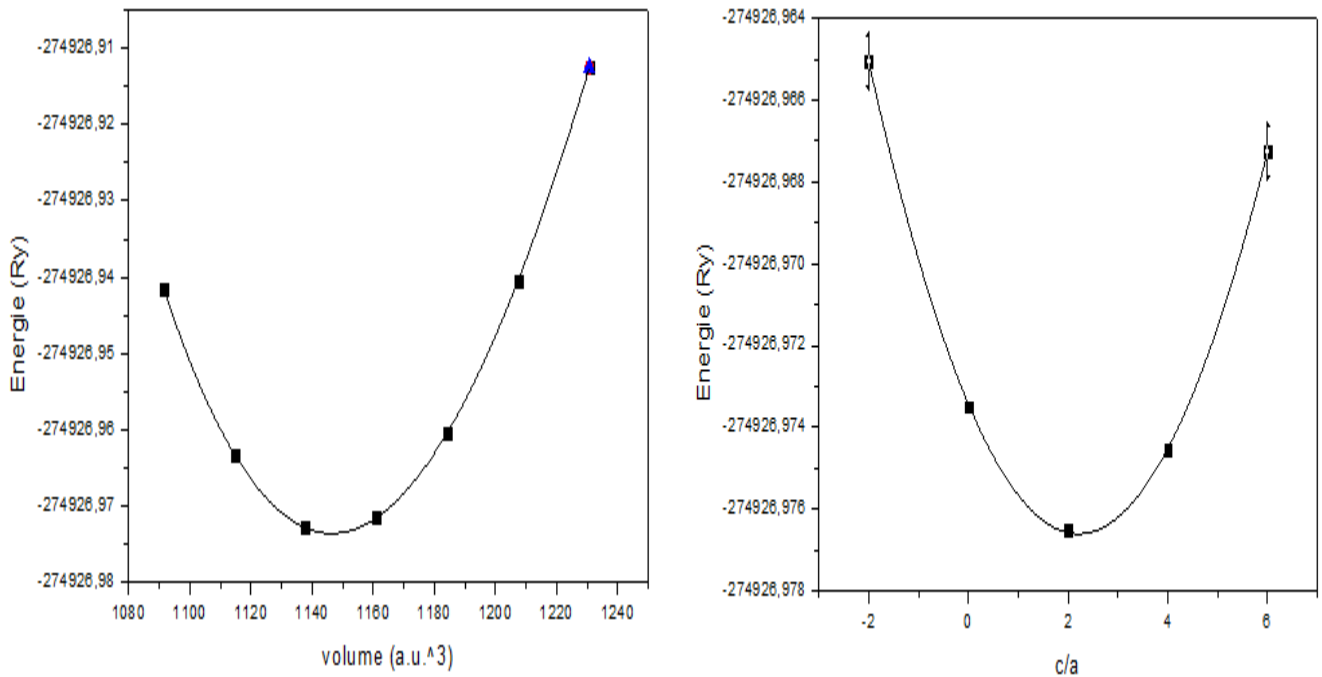


Figure III-11 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport  $c/a$  pour  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .

### III.3.4 L'optimisation de la structure hexagonale ( $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ ) :

Le tableau III.14 représente les paramètres optimisés par GGA, LDA , GGA PBE-Sol ainsi que les paramètres expérimentaux .

Tableau III-14 Les paramètres de maille  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$  expérimentaux, calculer et ses variations

	Exp <sup>a</sup>	Cal		
		GGA	LDA	PBE-Sol
a(A°)	5,52	5,484	5,399	5,421
c(A°)	3,066	3,168	3,139	3,162
$\Delta a(\%)$		0,65	2,19	1,79
$\Delta c(\%)$		-3,32	-2,38	-3,13

<sup>a</sup>référence [12]

D'après le tableau, on remarque que toutes les approximations sous estime le paramètre a et surestime le paramètre c, on va choisir les paramètres optimisés par GGA.

La variation de l'énergie en fonction du volume et le rapport  $c/a$  est représentée dans la figure III-12.

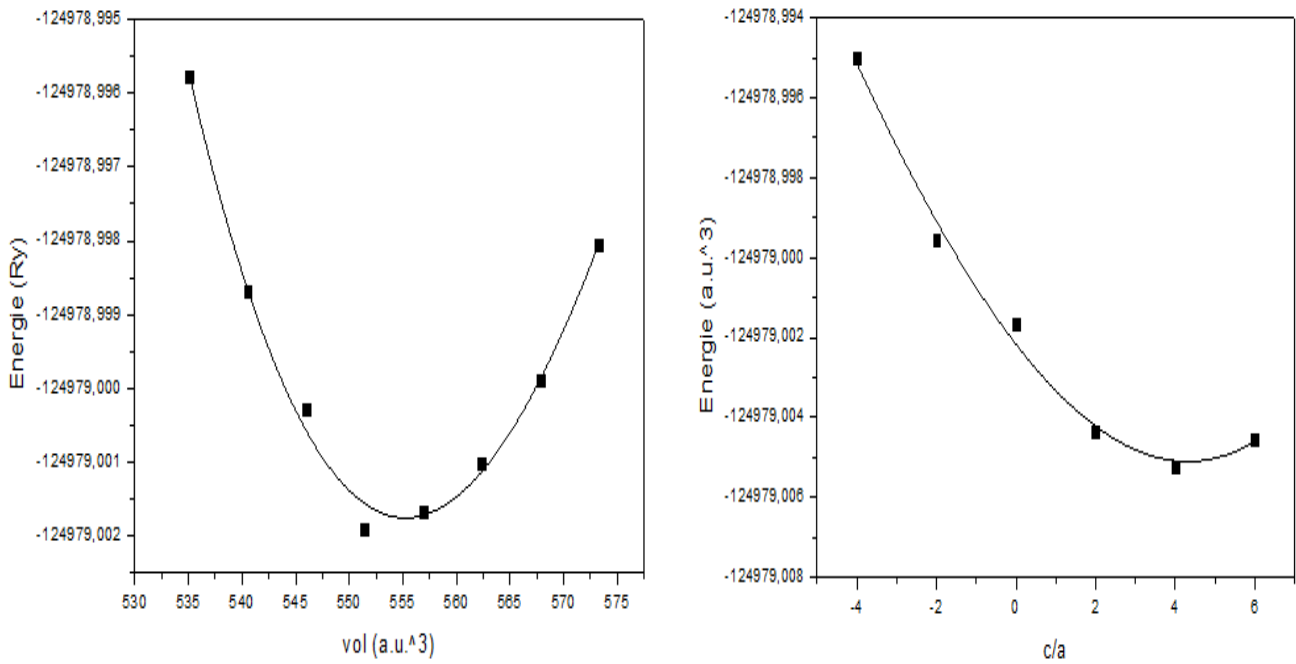


Figure III-12 : la variation de l'énergie totale en fonction de volume et le rapport  $c/a$  pour  $CeIr_3B_2$

Finalement, on peut résumer tous les résultats d'optimisation tel que Les paramètres de maille , le volume, le module de compressibilité et sa dérivée calculés à l'équilibre pour nos matériaux dans le tableau suivant :

Tableau III-15 Les paramètres de maille , le volume, le module de compressibilité et sa dérivée calculés à l'équilibre pour les composés  $CeIr_3$ ,  $HfIr_3$ ,  $CeIr_3B_2$  et

$HfIr_3B_4$

	a (Å)	c (Å)	$V_0$ (a.u. <sup>3</sup> )	B(GPa)	B'
$CeIr_3$	5,323	26,384	1457,9843	137,7408	38,7200
$HfIr_3$	3,919		406,8551	312,0788	4,3554
$CeIr_3B_2$	5,484	3,168	558,8818	250,6294	5,3361
$HfIr_3B_4$	7,473	3,521	1148,3104	272,0075	-1,9873

on trouve les distances interatomiques calculés et expérimentale pour ces matériaux dans le tableau III-16 :

Tableau III-16 les distances interatomiques expérimentales et calculées pour nos matériaux en (Å°)

		Exp	GGA	LDA	GGA PBE-Sol
HfIr <sub>3</sub>	Hf-Ir	2,776	2,772	2,757	2,776
CeIr <sub>3</sub>	Ce-Ir	3,418	3,074	3,017	3,033
HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Hf-Ir	3,088	2,885	2,885	2,909
	Hf-B	2,54	2,542	2,609	2,661
	Ir-B	2,14	2,124	2,132	2,129
CeIr <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Ce-Ir	3,157	3,1668	3,123	3,138
	Ce-B	3,187	3,1664	3,117	3,130
	Ir-B	2,211	2,239	2,212	2,224

D'après le tableau, on voit bien que pour le HfIr<sub>3</sub> la valeur de la distance Hf-Ir par GGA PBE-Sol est en accord avec la valeur expérimentale. La distance Hf-Ir est inférieure à la distance Ce-Ir, ceci nous informe que la liaison Hf-Ir est plus forte que Ce-Ir.

On remarque que pour le HfIr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> la valeur de la distance Ir-B est inférieure à Hf-B et Hf-Ir, on peut dire que la liaison Ir-B est plus forte que Hf-B, et la dernière est plus forte que Hf-Ir.

Pour le CeIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, l'atome Ir est plus proche de B que Ce, ce qui indique la liaison Ir-B plus forte que Ce-Ir, et par comparaison avec le CeIr<sub>3</sub> est plus forte.

En comparant les distances interatomiques de HfIr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> avec CeIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, on déduit que les liaisons Ir-B et X-B (X=Hf,Ce) dans le premier composé sont plus fortes que celle du deuxième.

D'après ces résultats, on touche l'effet de bore sur ces intermétalliques.

#### III-4 Structure électronique :

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux.

### III.4.1 Structure électronique de $\text{CeIr}_3$ :

On a calculé la structure de bande, en utilisant les points hautes symétries dans la première zone de Brillouin (G-A-H-K-A-G-M-L-H).

Les figures III-13 et III-14 représentent la structure de bande de  $\text{CeIr}_3$  et la densité d'état total et partielle de  $\text{CeIr}_3$ , d'après l'analyse de les deux figures, on peut remarque :

Les bandes qui trouvent à -17ev correspond à l'état p de l'atome Ce.

les états de valences sont divisés en deux région :

- La 1<sup>ère</sup> dans l'intervalle [-7.5 ; -1.5] compose des états 5d de Ir, qui donne la liaison covalente Ir-Ir .
- La 2<sup>ème</sup> dans l'intervalle [-1.5 ; 0] cette région est dominé principalement des états 5d de Ir, avec une distribution des électrons de l'état 4f de Ce, ce indique une liaison covalente entre Ce-Ir.

à niveau de fermi (le niveau de fermi est pris comme origine des énergies) le recouvrement des deux bandes (valence – conduction) est présent, c.à.d il n'y a pas un gap, c'est le caractère d'un conducteur.

Dans la bande de conduction, on peut aussi distinguer deux régions :

- La 1<sup>ère</sup> dans [0 ; 2] cette région est dominé principalement des états 4f de Ce et partiellement 4d de Ir, ces états ont perdu leurs électrons, qui ce indique une liaison métallique.
- La 2<sup>ème</sup> dans [2 ; 4] contient les états 4d de Ce avec une faible distribution des électrons de 5d de Ir.

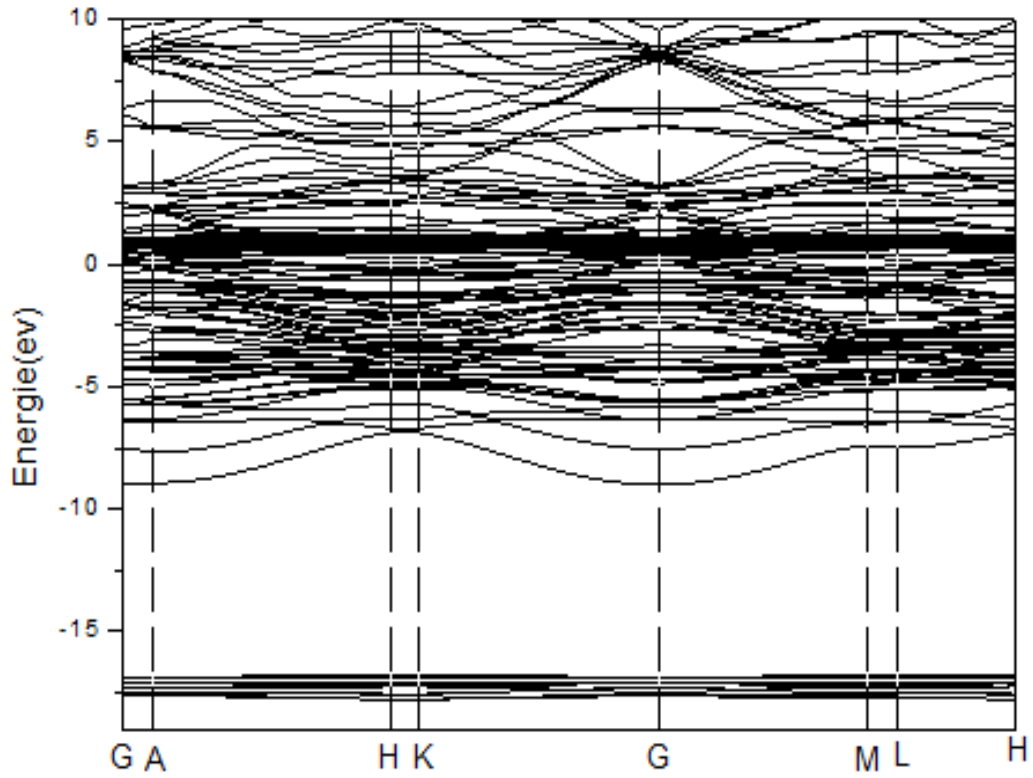


Figure III-13 La structure de bande de CeIr<sub>3</sub> en utilisant la GGA

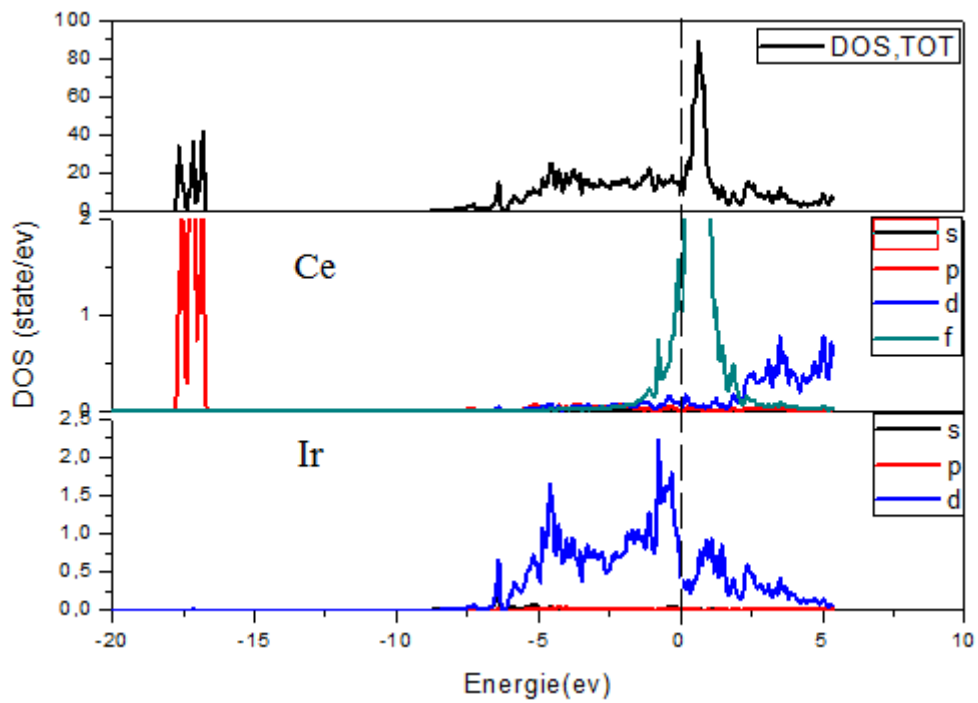


Figure III-14 La densité d'état totale et partielle de CeIr<sub>3</sub>

La figure III-15 représente la densité électronique sur un plan qui contient les deux atomes Ce et Ir, on remarque les déformations autour de deux atomes de Ir avec une densité électronique élevée, ce qui implique une liaison covalente plus forte, par contre entre Ce et Ir il y a des déformations mais avec faible densité électronique, c.à.d une liaison covalente plus faible.

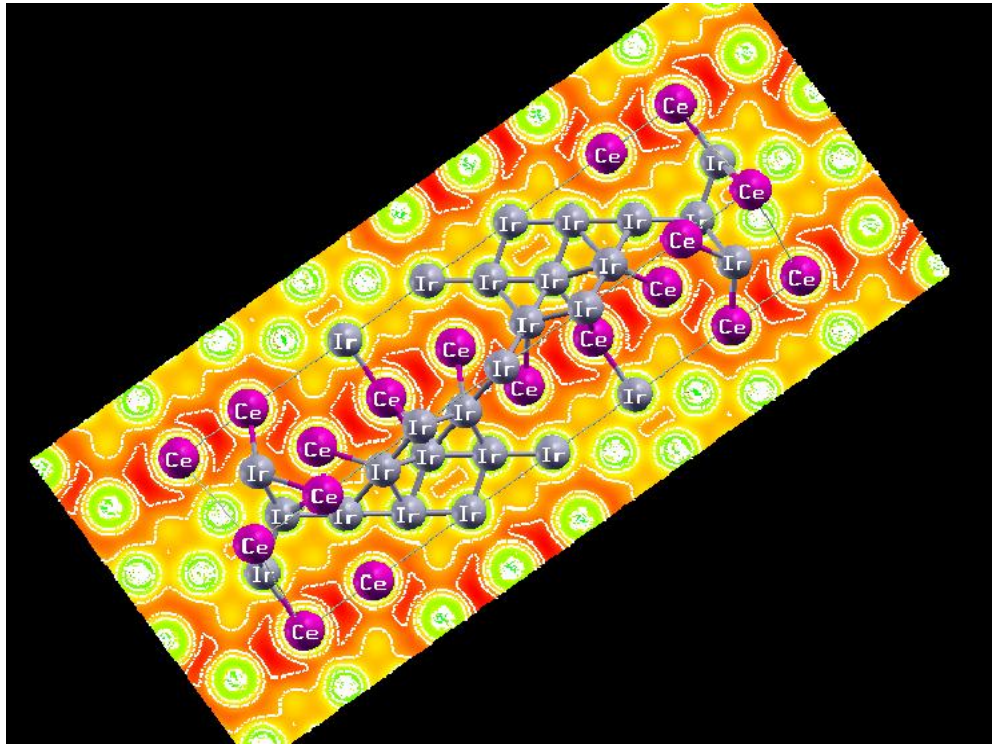


Figure III-15 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de  $\text{CeIr}_3$

### III.4.2 Structure électronique de $\text{HfIr}_3$ :

Les figures III-16 et III-17 représentent la structure de bande et la densité d'état (DOS) total et partielle  $\text{HfIr}_3$  respectivement. Pour calculer la structure de bande, en utilisant les points des hautes symétries dans la première zone de Brillouin ( $\text{R}-\Gamma-\text{X}-\text{Z}-\text{M}-\Gamma$ ).

Ces figures montrent que :

La bande qui se trouve à  $-12\text{eV}$  correspond à l'état  $4f$  de Hf.

On peut diviser les états de valence en deux intervalles énergétiques :

- Le 1<sup>er</sup>  $[-7.5 ; -1.5]$  est composé principalement des états  $5d$  de Ir et partiellement  $4d$  de Hf, qui le caractérise par le caractère covalent de la liaison Ir-Hf.
- Le 2<sup>ème</sup>  $[-1.5 ; 0]$  est formé des états  $5d$ -Ir, qui donne la liaison covalente Ir-Ir

au niveau de fermi les bandes de valence et de conduction chevauchent entre elles, ceci explique le caractère d'un conducteur.

Dans la bande de conduction, les états 5d de Ir et 4d de Hf ont perdu leurs électrons, ce qui indique une distribution métallique.

D'après les deux DOS de  $\text{CeIr}_3$  et  $\text{HfIr}_3$ , on remarque que la liaison covalente Hf-Ir dans l'intervalle énergétique  $[-7.5 ; -1.5]$  et Ce-Ir dans  $[-1.5 ; 0]$ , on peut dire que l'énergie de cohésion de  $\text{HfIr}_3$  est plus importante que  $\text{CeIr}_3$ , alors que la liaison est plus forte, c'est déjà montré d'après l'analyse de tableau III-16.

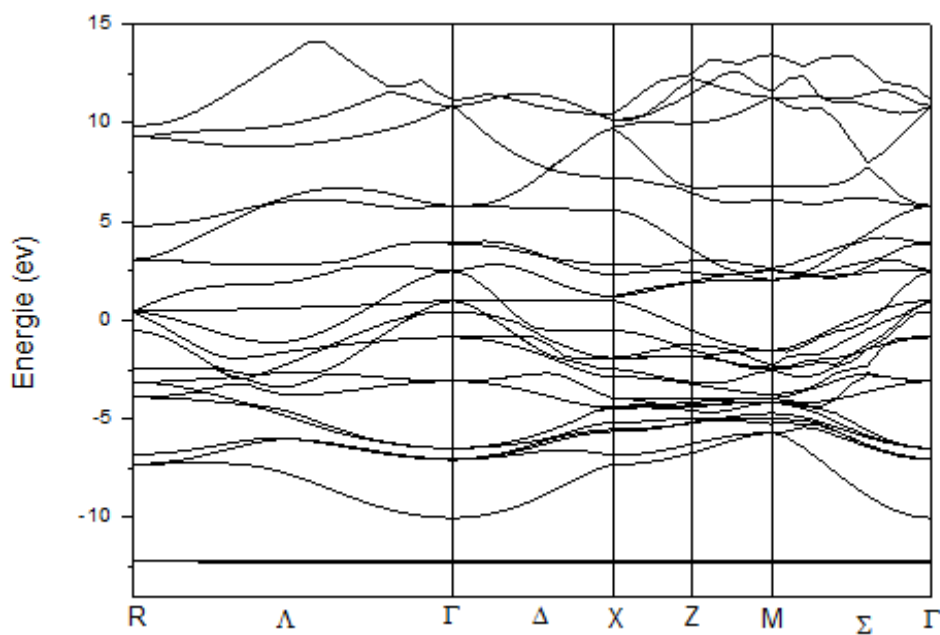


Figure III-16 la structure de bande de  $\text{HfIr}_3$  en utilisant la GGA PBE-Sol

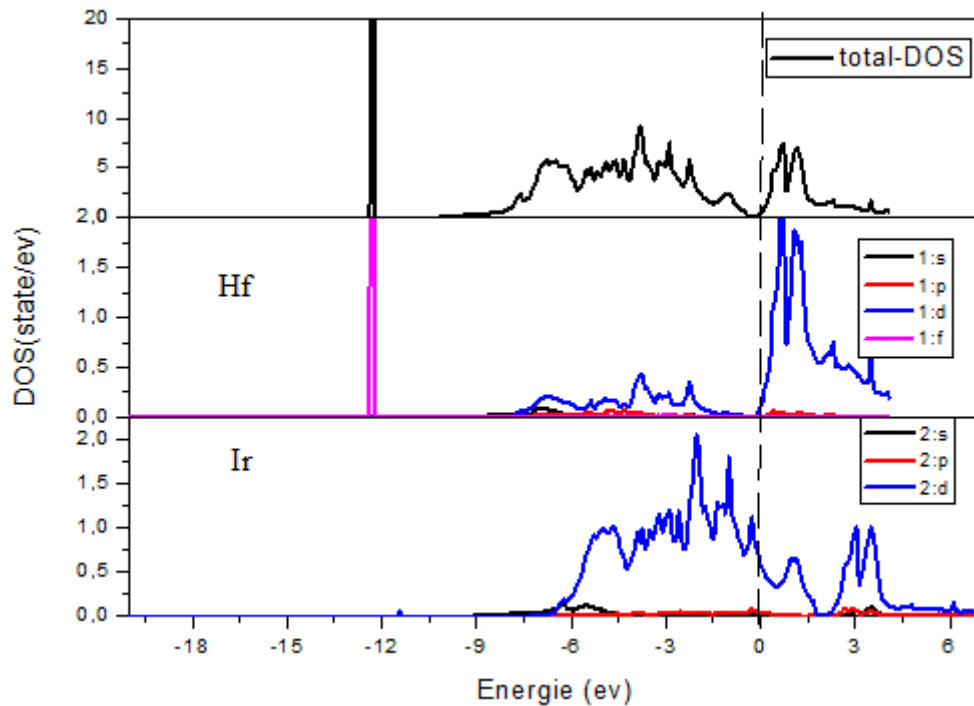


Figure III-17 La densité d'état totale et partielle de  $\text{HfIr}_3$

La figure III-18 représente la densité électronique sur un plan qui contient les deux atomes Hf et Ir, après l'analyse de cette figure, on remarque les déformations autour des atomes Hf et Ir, ce qui implique une liaison covalente plus forte, Ce résultat confirme les résultats obtenus par le DOS, il y a une large densité électronique, ce qui indique le caractère métallique, donc un double caractère de cette liaison covalente-métallique.

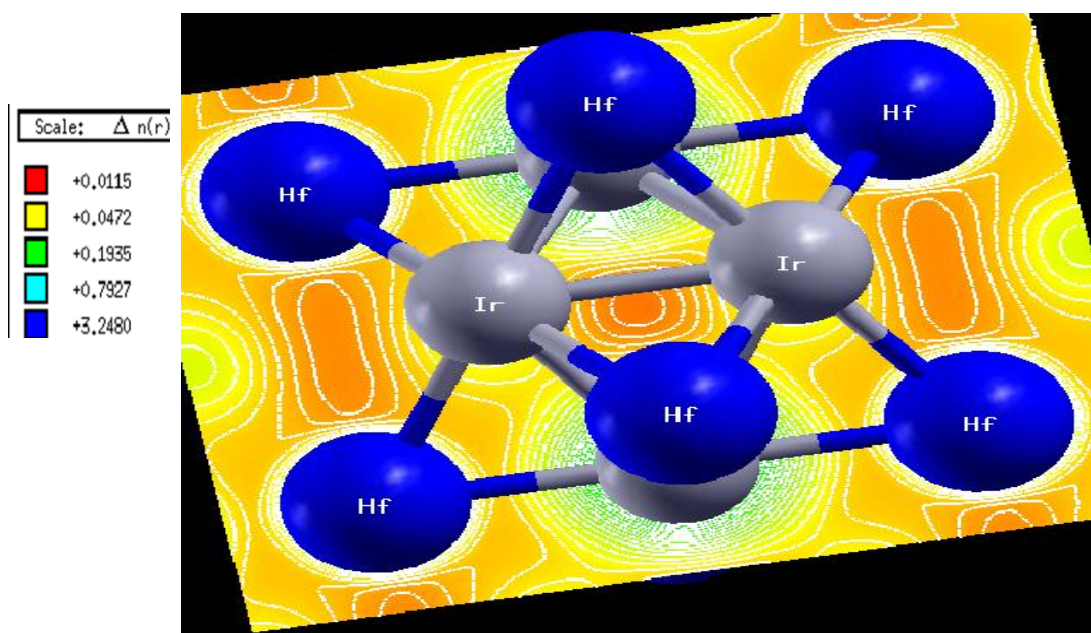


Figure III-18 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de  $\text{HfIr}_3$ .

### III.4.3 Structure électronique de $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ :

Les figure III-19 et III-20 représentent la structure de bande et la DOS de  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ , en utilisant les points haute symétrie dans la première zone de Brillouin ( $\Gamma$ -A-K-H-M-L). Ces figures montrent que :

à -16 eV, Un pic correspond à l'état 5p de Ce.

Les bandes des énergies de valence sont divisées en quatre intervalles:

- [-12 ; -8 eV] les états 2s de B sont localisé.
- [-8 ; -5] est dominé par les états 2p de B, qui donne la liaison covalente B-B.
- [-5 ; -2] compose des états 4d de Ir et 2p de B, ce implique le caractère covalente de la liaison B-Ir.
- [-2 ; 0] est formée principalement 5d de Ir, avec une faible distribution des électrons 2p de B et 5f de Ce, qui donne des liaisons covalente Ce-Ir et B-Ir, mais la dernière plus forte, qui a affirmé à partir les distances interatomiques, c'est l'effet de bore sur nos matériau.

Au niveau de fermi, il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, c'est le caractère d'un conducteur.

La bande de conduction est dominé principalement 5d de Ir et 4f de Ce et partiellement des états 2p de B et 4d de Ce, les états 5d de Ir et 4f de Ce ont perdu leurs électrons, ce qui implique un caractère métallique de la liaison Ce-Ir.

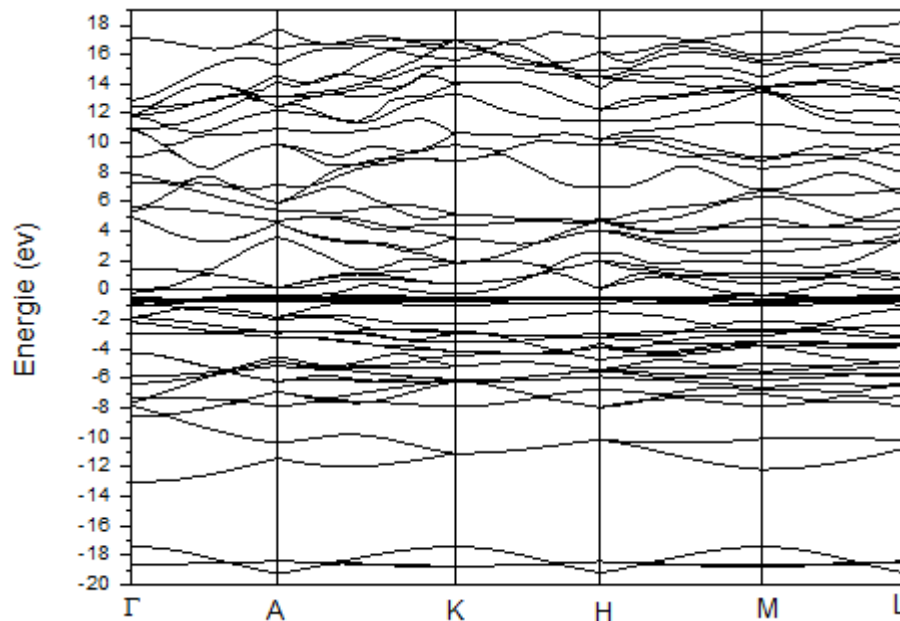


Figure III-19 la structure de bande de  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$  en utilisant la GGA

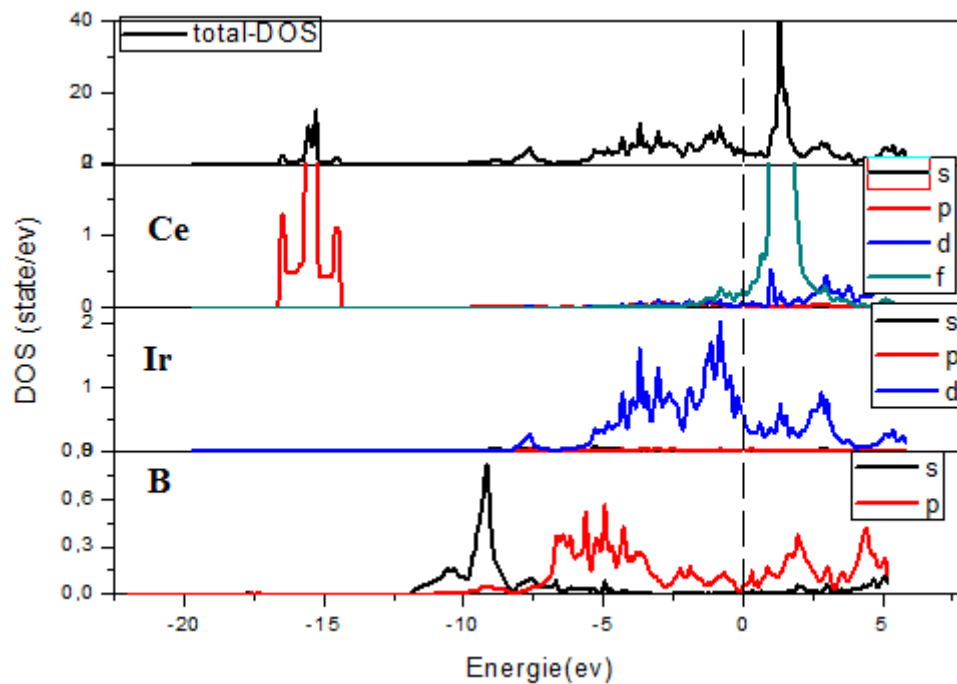


Figure III-20 La densité d'état totale et partielle de  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ .

La figure III-21 représente la densité électronique, on remarque les deformations autour Ir et B, et aussi autour Ir et Ce avec une densité électronique élevée ce implique un caractère covalent de ces liaisons, mais la première est plus forte, Ce résultat confirme les résultats obtenus par l'analyse de tableau III-16.

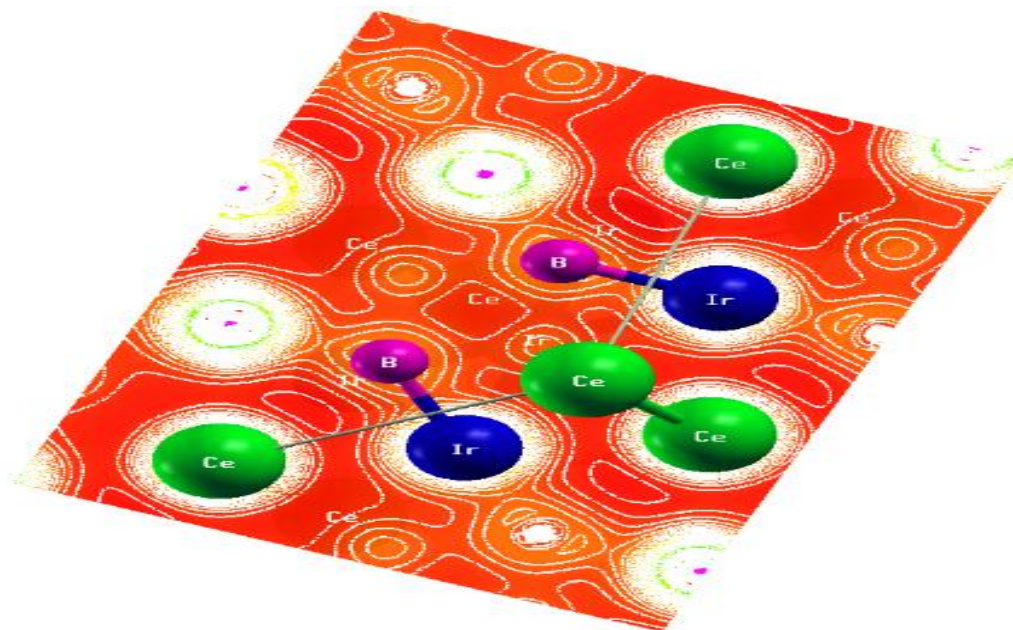


Figure III.21 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$

### III.4.4 La structure électronique de $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ :

Les figures III-22, III-23 représentent la structure de bande et la DOS de  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ , en utilisant les points hautes symétries dans la première zone de Brillouin (H-A-L-H-K- $\Gamma$ -M-K).

D'après l'analyse de ces figures, on peut distinguer :

Les bandes des énergies de valence sont divisées en trois régions:

- [-13 ; -8] les états s-B et f-Hf sont localisé.
- [-8 ; -7] cette régions est dominé par les états 2p de B, qui donne une liaison covalente.
- [-7 ; 0] la contribution est essentiellement due aux orbitales p-B, d-Hf et d-Ir, on remarque que la distribution des électrons d-Hf est moins importante que d-Ir, ceci indique que la distribution covalente de B-Ir est plus forte que B-Hf. Ce résultat confirme les résultats obtenus précédemment par les distances interatomiques.

Au niveau de Fermi, Les bandes de valence et conduction chevauchent entre elles, ceci explique le caractère d'un conducteur.

Au-dessus du niveau de Fermi (la bande de conduction), cette bande est dominée par les orbitales p-B, d-Hf et d-Ir.

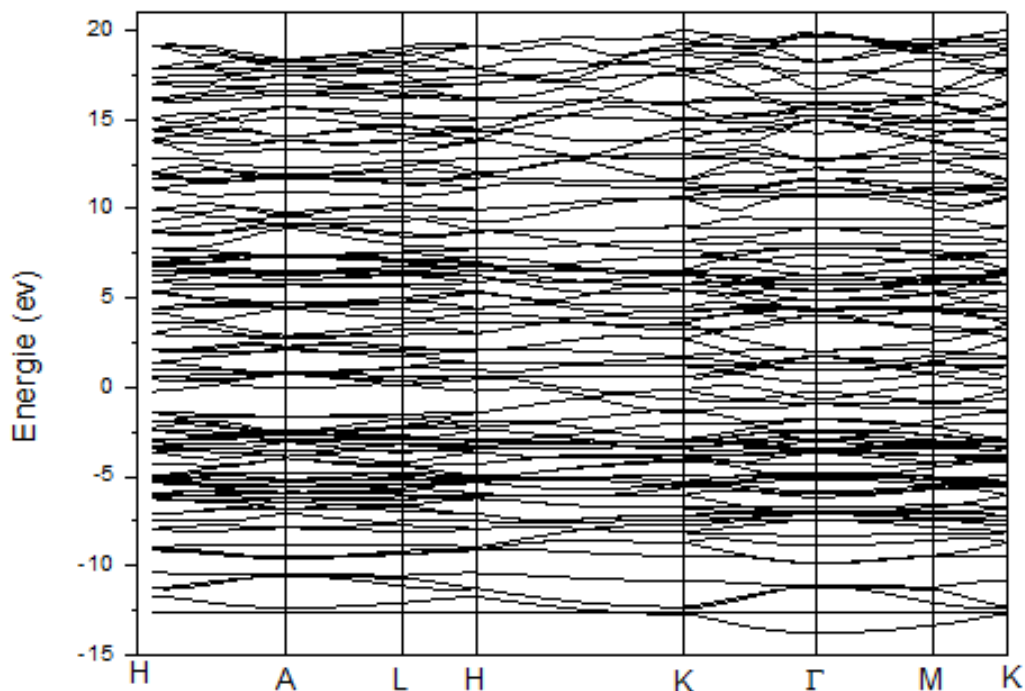


Figure III-22 la structure de bande de  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$  en utilisant la LDA

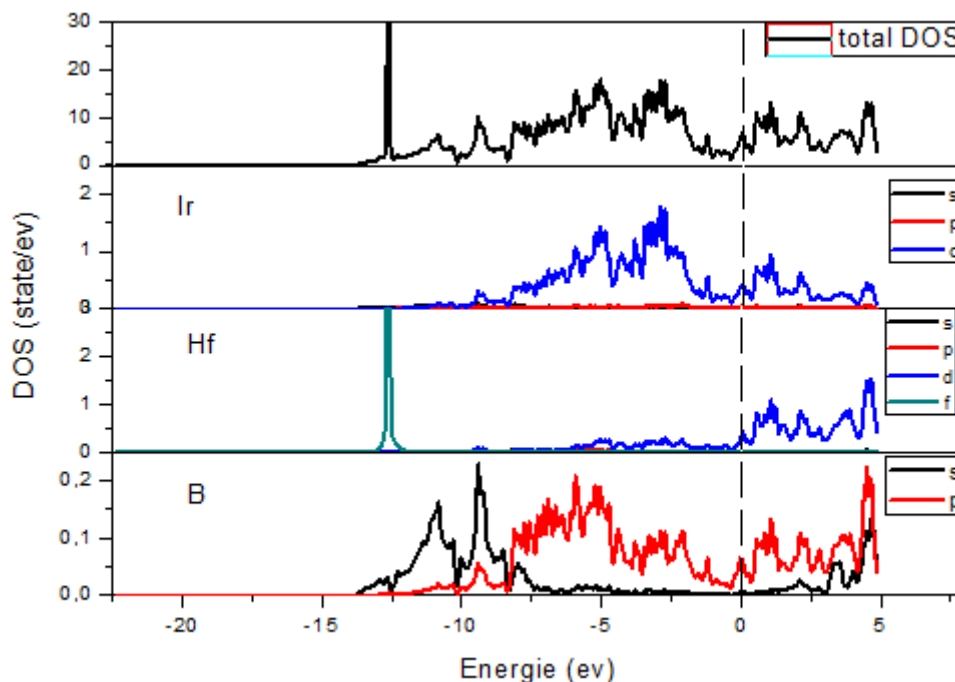


Figure III-23 La densité d'état totale et partielle de  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .

En comparant les deux borures des intermétalliques, on a trouvé que la liaison Ir-B à un niveau énergétique de -7 eV pour le  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ , par contre pour le  $\text{CeIr}_3\text{B}_2$ , on a trouvé cette liaison à -5 eV, donc on peut dire que cette liaison est plus forte dans le premier que le deuxième, qui a déjà affirmé.

La figure III-24 représente la densité électronique, sur un plan qui contient les trois atomes Hf, B et Ir, on remarque que chaque trois atomes de B et Ir forment un hexagonale, qui donne une liaison covalente directionnelle, aussi les déformations autour Hf et B avec une densité électronique faible, ce qui implique le caractère covalent de cette liaison, mais la première est plus forte, qui a trouvé dans le DOS et les distances interatomiques.

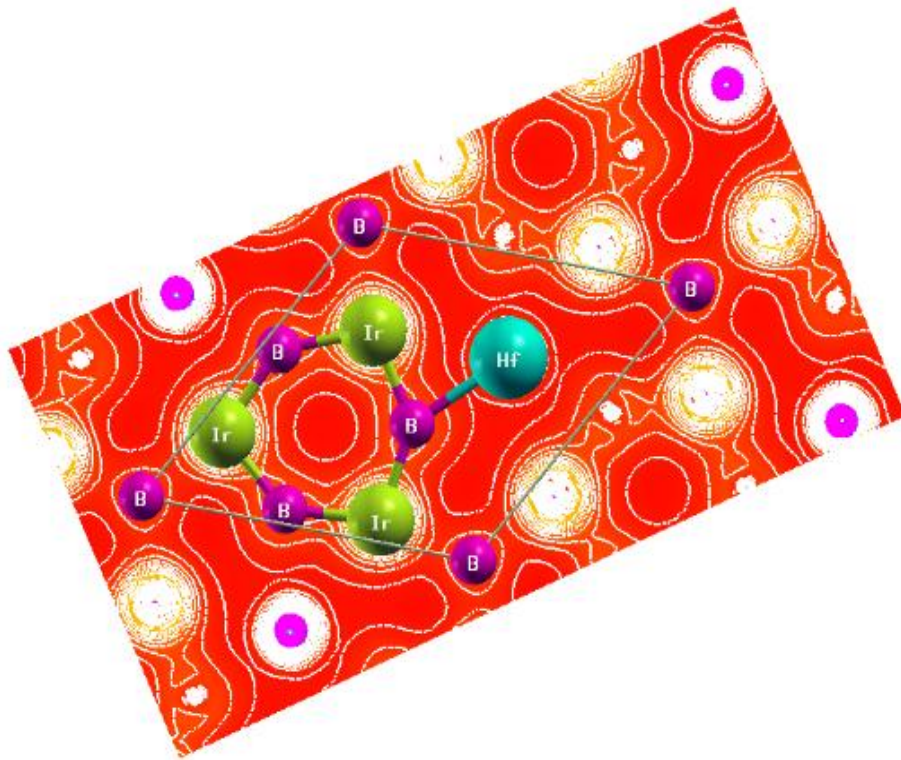


Figure III.24 La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden de  $\text{HfIr}_3\text{B}_4$ .

### III.5 les propriétés élastiques :

On a utilisé la méthode des différences finis, pour le calcul des constantes élastiques, à partir de ces constantes, on a déterminé des propriétés élastiques très importantes tel que le module de compressibilité  $B$ , le module de young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , coefficient de poisson  $\sigma$  et l'anisotropie  $A$  (les relations dans le chapitre II), on peut aussi d'obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

Nous avons déterminé les constants élastiques de  $\text{HfIr}_3$  et  $\text{CeIr}_3$  car le temps de calcul est insuffisant pour terminer le calcul de toutes les constantes de nos systèmes.

#### III-5-1 les propriétés élastiques de $\text{HfIr}_3$ :

$\text{HfIr}_3$  se cristallise dans un système cubique, qui caractérise par trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  indépendants.

si on applique les trois déformations  $D_1, D_2$  et  $D_3$  sur la structure de  $\text{HfIr}_3$  (dans le chapitre II), on a trouvé des nouveaux paramètres, après on a calculé les énergies totales, les résultats trouvent dans les tableaux III-17, III-18 et III-19.

on trace l'énergie en fonction de l'amplitude de la déformation  $\delta$ , on fait l'ajustement polynômiale de cette fonction, après on calcule la 2<sup>ème</sup> dérivé de l'énergie par rapport à la déformation à  $V_0$ , les figures III-25, III-26 et III-27 représentent l'ajustement de ces déformations  $D_1, D_2$  et  $D_3$ .

$D_1$  change la structure à orthorhombique.

Tableau III-17 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en  $\text{Å}^\circ$  ( $D_1$ ).

$\delta$	$a'$	$b'$	$c'$	Energie(Ry)
-0.02	3,84144	3,99823	3,92141	-137305.35614780
-0.015	3,86104	3,97863	3,92072	-137305.35730815
-0.01	3,88064	3,95904	3,92023	-137305.35798420
-0.005	3,90024	3,93944	3,91993	-137305.35832550
0	3,91984	3,91984	3,91984	-137305.35855480
0.005	3,93944	3,90024	3,91993	-137305.35830589
0.01	3,95904	3,88064	3,92023	-137305.35798421
0.015	3,97863	3,86104	3,92072	-137305.35730814
0.02	3,99823	3,84144	3,92141	-137305.35614780

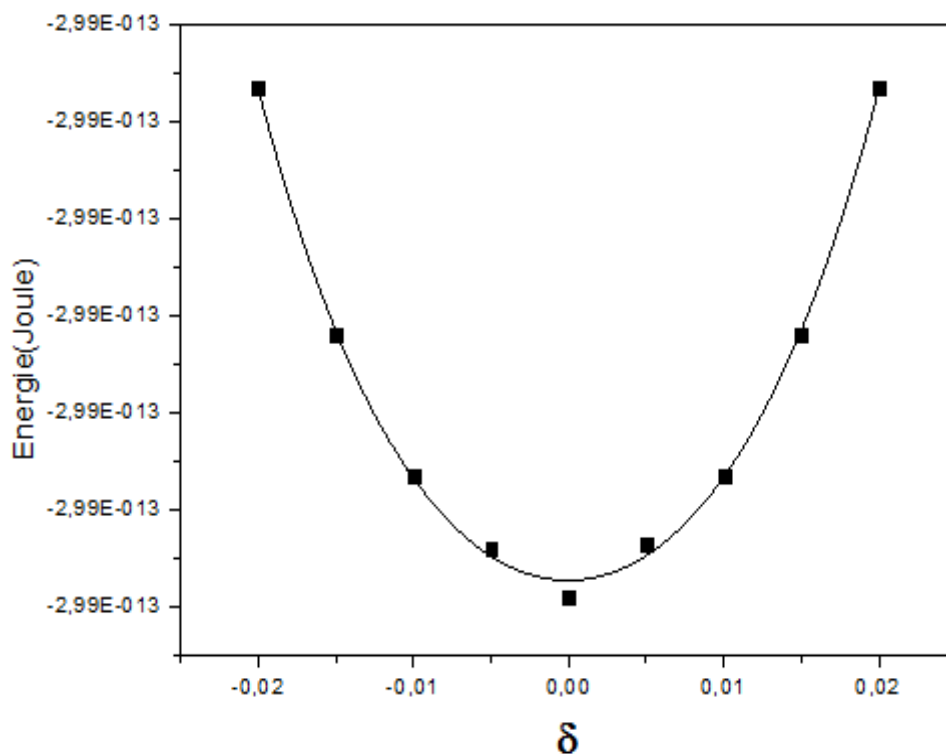
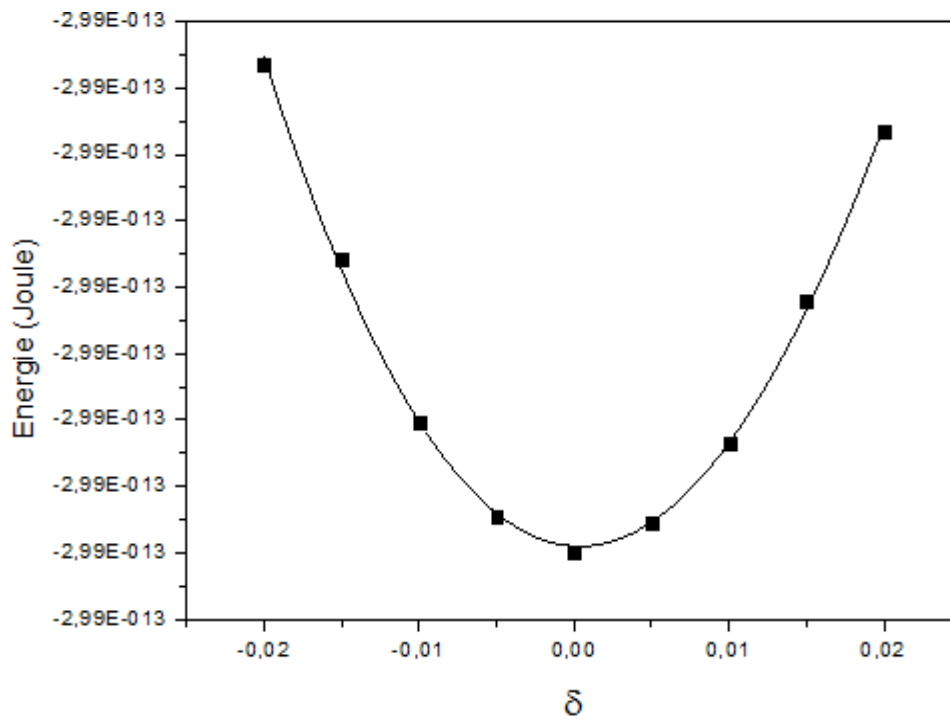


Figure III-25 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_1$ ).

La déformation  $D_2$  conserve la structure.

Tableau III-18 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec le nouveau paramètre en  $A^\circ$  ( $D_2$ )

$\delta$	$a'$	Energie(Ry)
-0.02	3,84144	-137305.34169728
-0.015	3,86104	-137305.34844150
-0.01	3,88064	-137305.35405709
-0.005	3,90024	-137305.35735920
0	3,91984	-137305.35855480
0.005	3,93944	-137305.35756078
0.01	3,95904	-137305.35478752
0.015	3,97863	-137305.34989823
0.02	3,99823	-137305.34401489

Figure III-26 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_2$ )

$D_3$  change la structure à monoclinique.

Tableau III-19 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en  $A^\circ$  ( $D_3$ )

$\delta$	$a'$	$c'$	$\gamma'$	Energie(Ry)
-0.02	3,92062	3,92141	92.291525	-137305.35028729
-0.015	3,92028	3,92072	91.718744	-137305.35235838
-0.01	3,92003	3,92023	91.145977	-137305.35408441
-0.005	3,91989	3,91993	90.572953	-137305.35483298
0	3,91984	3,91984	90	-137305.35855480
0.005	3,91989	3,91993	89.427046	-137305.35474555
0.01	3,92003	3,92023	88.854122	-137305.35382555
0.015	3,92028	3,92072	88.281255	-137305.35200387
0.02	3,92062	3,92141	87.708474	-137305.34974657

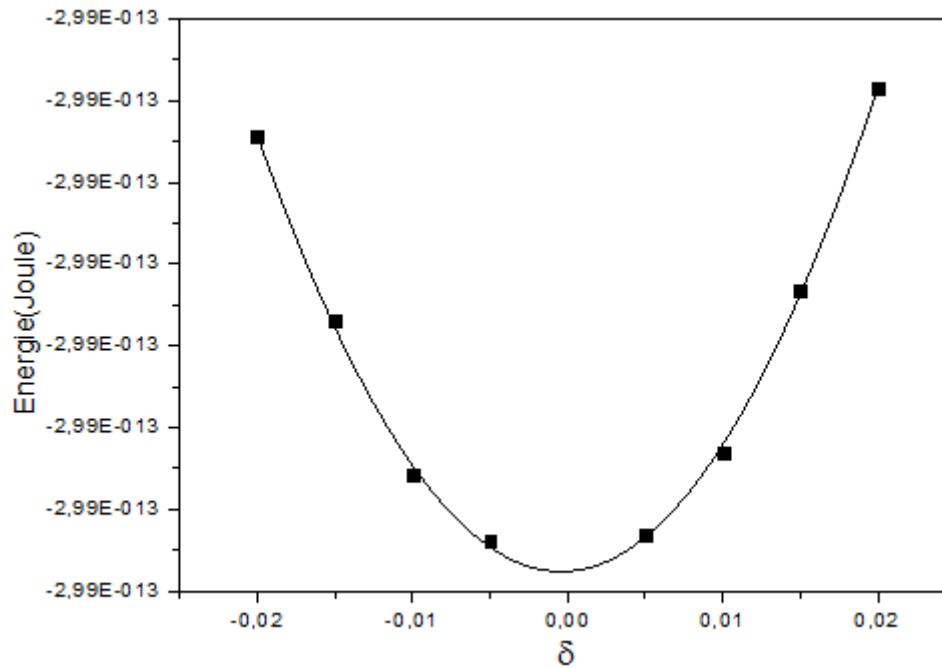


Figure III-27 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_3$ )

Les résultats des constantes élastiques de nos calculs (par la GGA PBE-Sol) et autre calcul qui a étudié par Kuiying Chen et Al (par la GGA) [10] représentent dans le tableau suivant

Tableau III-20 les constants élastiques Notre calcul et autre calcul en (GPa).

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
Notre calcul	425,498	261,038	237,007
Autre calcul <sup>a</sup>	442,88	206,53	206,53

<sup>a</sup> référence [10]

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les conditions de stabilité mécanique pour un système cubique (équation II.50) que doivent être satisfait.

On fait une comparaison entre les constantes élastiques de  $HfIr_3$ , Fer et silicium, le tableau III-21 représente la comparaison entre ces matériaux.

Tableau III-21 une comparaison des constantes élastiques de  $\text{HfIr}_3$  avec Fe et Si en (GPa)

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
$\text{HfIr}_3$	425,498	261,038	261,038
$\text{Fe}^a$	391	89,6	103,2
$\text{Si}^a$	165,64	63,94	79,51

<sup>a</sup>référence [13]

D'après le tableau, on remarque que les valeurs des constantes élastiques de nos composé sont très importantes par rapport à les deux matériaux, on conclut que le  $\text{HfIr}_3$  est plus dur que le fer et le silicium.

On utilise les constantes élastiques pour calculer les autres propriétés telque Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson  $\sigma$ . Les résultats représentent dans le tableau suivant :

Tableau III-22 Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson  $\sigma$  et le rapport B/G.

	B	G	E	$\sigma$	A	B/G
Voit	315,858	175,096	355,527	0,288	2,882	2,035
Reuss		135,208				
Hill		155,152				

D'après le tableau III-22, on voit clairement que le facteur d'anisotropie  $A > 1$ , ce qui nous permet de dire que notre composé  $\text{HfIr}_3$  présentent une anisotropie élastique élevé.

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G est supérieur de la valeur critique 1.75[14] qui sépare les comportements ductile / fragile ( $\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$ ), ce qui nous permet de classier notre composé comme matériau ductil.

Le module de compressibilité calculé avec GGA PBE-Sol à partir des constantes élastiques concorde bien avec celui obtenu par la minimisation de l'énergie totale. Ceci nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques de notre composé.

**III-5-2 les propriétés élastiques de CeIr<sub>3</sub> :**

CeIr<sub>3</sub> se cristallise dans un système rhomboédrique, il possède cinq constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$ , donc on applique cinq déformations  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  et  $D_5$  Indépendants, dans nos calculs on a utilisé la maille conventionnelle de ce matériau (hexagonale).

Si on applique les cinq déformations  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  et  $D_5$  sur la structure de CeIr<sub>3</sub> (dans le chapitre II), on a trouvé des nouveaux paramètres, après on a calculé les énergies totales de ces déformations après la relaxation. Malheureusement, le temps de calcul été insuffisant pour terminer le calcul de toutes les déformations. On a calculé  $D_1$ ,  $D_3$ , et  $D_5$ , qui sont conservé les structures (hexagonale), les résultats obtenus représentent dans les tableaux III-23, III-24 et III-25.

On trace l'énergie en fonction de l'amplitude de la déformation  $\delta$ , on fait l'ajustement polynômiale de cette fonction, après on calcule la 2<sup>ème</sup> dérivé de l'énergie par rapport à la déformation à  $V_0$ , les figures III-28, III-29 et III-30 représentent l'ajustement de ces déformations  $D_1$ ,  $D_3$ , et  $D_5$ .

Tableau III-23 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en A° ( $D_1$ ).

$\delta$	$a'$ (A°)	$c'$	Energie(Ry)
-0.02	5,21679	26,38489	-374639.06145895
-0.015	5,24341	26,38489	-374639.07176713
-0.01	5,27003	26,38489	-374639.07883328
-0.005	5,29664	26,38489	-374639.08283719
0	5,32326	26,38489	-374639.08467481
0.005	5,34988	26,38489	-374639.08388054
0.01	5,37649	26,38489	-374639.07995195
0.015	5,40311	26,38489	-374639.07383203
0.02	5,42972	26,38489	-374639.06621937

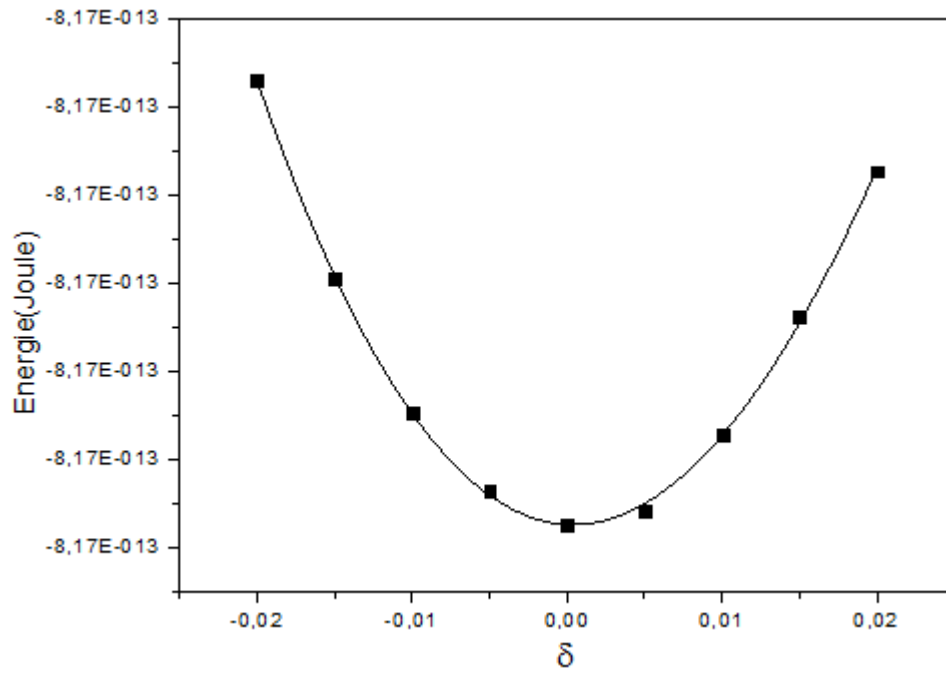


Figure III-28 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_1$ ).

A partir de cette figure, on peut calculer  $C_{11}+C_{12}$ , qui est égale 152,80 GPa

Tableau III-24 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en  $A^\circ$  ( $D_3$ )

$\delta$	$a'$	$c'$	Energie(Ry)
-0.02	5,323258	25,857192	-374639.07313155
-0.015	5,323258	25,989114	-374639.07719949
-0.01	5,323258	26,121036	-374639.08099066
-0.005	5,323258	26,252963	-374639.08336388
0	5,323258	26,384885	-374639.08467481
0.005	5,323258	26,516813	-374639.08478492
0.01	5,323258	26,648735	-374639.08421547
0.015	5,323258	26,780662	-374639.08241183
0.02	5,323258	26,912584	-374639.07990761

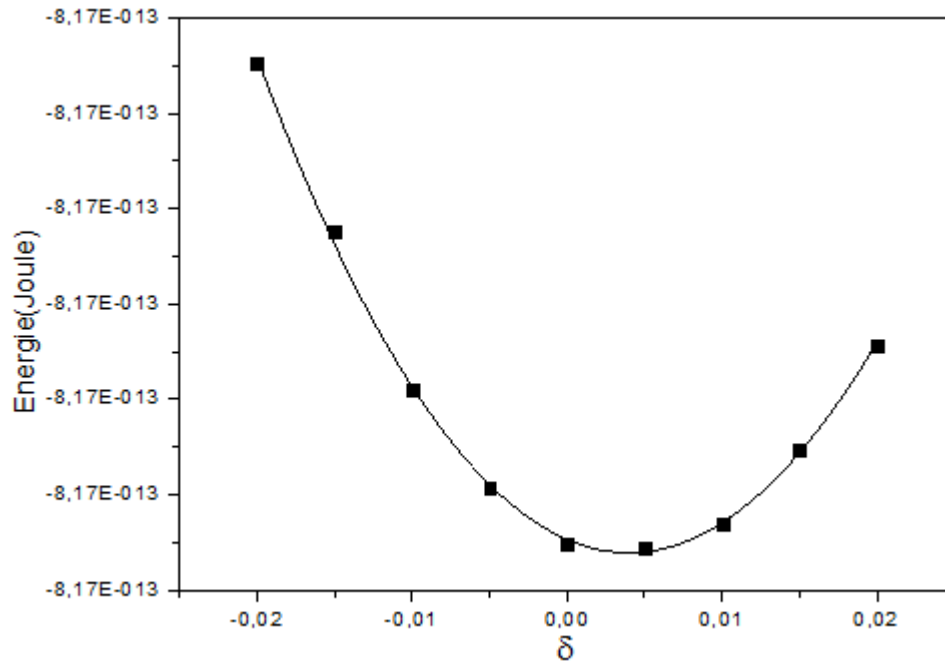


Figure III-29 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_3$ )

D'après cette figure, on trouve la valeur de  $C_{33}$ , qui est égale 189,6945 GPa

Tableau III-25 la variation de l'énergie totale en fonction des déformations avec les nouveaux paramètres en  $A^\circ$  ( $D_5$ ).

$\delta$	$a'$ ( $A^\circ$ )	$c'$	Energie(Ry)
-0.02	5,359230	26,031905	-374639.07918479
-0.015	5,350147	26,120375	-374639.08130818
-0.01	5,341123	26,208691	-374639.08300346
-0.005	5,332161	26,296865	-374639.08399798
0	5,323258	26,384885	-374639.08467481
0.005	5,314419	26,472763	-374639.08462398
0.01	5,305632	26,560492	-374639.08430500
0.015	5,296903	26,648079	-374639.08353351
0.02	5,288238	26,735522	-374639.08273403

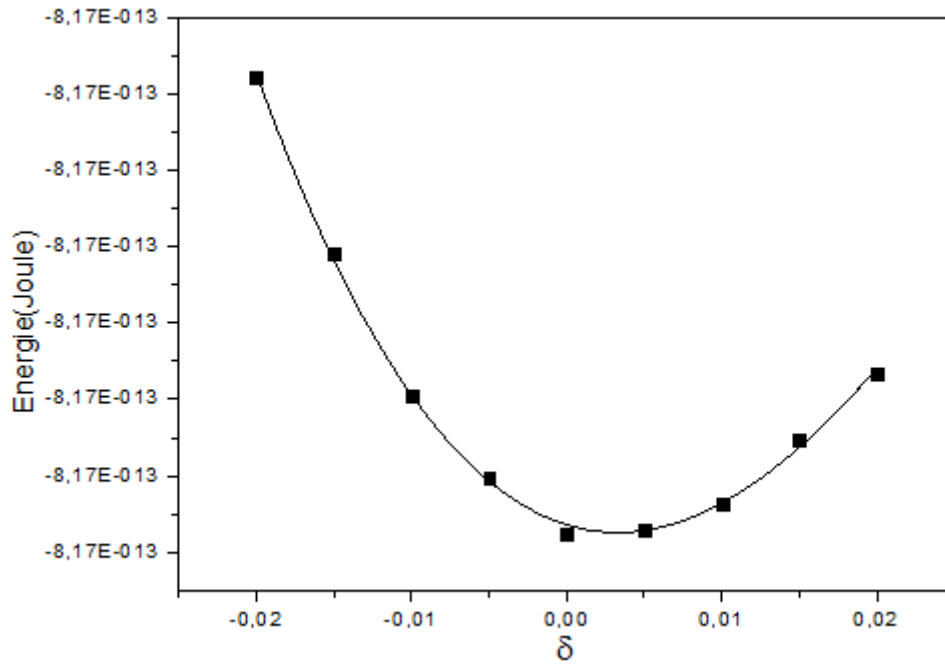


Figure III-30 la variation de l'énergie en fonction des déformations ( $D_5$ ).

On peut calculer  $C_{zz}$  à partir de la figure III-30, qui est égale 292,60 GPa tel que :

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2 * C_{33} - 4 * C_{13}$$

En comparant la valeur de  $C_{11} + C_{12}$  pour les deux intermétallique, on remarque que cette valeur est plus importante pour le  $HfIr_3$  que le  $CeIr_3$ , donc on peut dire que le premier est plus rigide que le deuxième, ce résultat a été déjà attendu à partir les valeurs des distances atomiques.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre, en utilisant la méthode FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k pour calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques des intermétalliques  $XIr_3$  ( $X=Ce, Hf$ ) et ces borures. On a calculé à travers plusieurs approximations, les propriétés structurales des intermétalliques à base d'iridium et ses borures. Il a été montré que pour le composé  $HfIr_3$ , la GGA PBE-Sol donne des résultats en accord avec l'expérimental. De plus, l'approximation GGA s'est avérée plus convenable pour les deux composés  $CeIr_3$  et  $CeIr_3B_2$ . Pour le composé  $HfIr_3B_2$ , la LDA se qualifie meilleure.

Après le calcul des propriétés électroniques, on peut classier nos matériaux comme des conducteurs. La densité d'états et la densité électronique affirment :

- ✓ La liaison covalente Hf-Ir est plus forte que Ce-Ir.
- ✓ Les liaisons covalentes Ir-B et Hf-B pour le  $HfIr_3B_2$  sont plus forts que les liaisons Ir-B et Ce-B pour le  $CeIr_3B_2$ .
- ✓ On note le double caractère covalente-métallique de nos composés.

L'étude des propriétés élastique pour le matériau  $HfIr_3$  montre que ce matériau est ductil et stable. Nos valeurs théorique des constantes élastiques montrent que le  $HfIr_3$  est plus dur que les autres matériuix monoatomique (Fe et Si).

A partir de ces resultats en peut pridire que les borures des intermétalliques à base de Ir ( $HfIr_3B_4$  et  $CeIr_3B_2$ ) sont plus dur que ces intermétalliques  $XIr_3$ .

**Référence :**

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev B 42 (1975) 3060.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [3] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 7 (1996) 3865.
- [5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, D.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2004.
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102 (2009) 226401.
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA 1944; 30: 244.
- [8] O. Sologub et al, « Crystal structure of the CeIr<sub>3</sub> compound », Journal of Alloys and Compounds, 373, (2004) L5–L7.
- [9] RAMAN, A. et SCHUBERT, K. Strukturuntersuchungen in einigen zu T4-T9 homologen und quasihomologen legierungssystemen. Z. Metallk, 1964, vol. 55, p. 704-710.
- [10] Kuiying Chen, L. R. Zhao, and John S. Tse, « Ab initio study of elastic properties of Ir and Ir<sub>3</sub>X compounds », Journal of Applied Physics 93, 2414 (2003).
- [11] Peter Rogl and Hans Nowotny, « STUDIES OF THE (SC, Zr, Hf)-(Rh, Ir)-B SYSTEMS », Journal of the Less-Common Metals, 67 (1979) 41 - 50.
- [12] O. Sologub et al, « Structural investigation of ternary RIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub> compounds (R=Ce and Pr) », Journal of Alloys and Compounds, 360, (2003) 127–130.
- [13] R. Bube, « Electronic Propriétés of Crystalline Solids », 1st Edition.
- [14] S. F. Pugh. Philos. Mag. 45, 823 (1954).
- [15] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Scr. Mater. 59 (2008) 1099

# CONCLUSION GÉNÉRALE

# Conclusion générale et Perspectives

---

Le but de ce travail est le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des intermétalliques et ces borures, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations.

Les intermétalliques sont connues par leurs propriétés mécaniques importantes. L'amélioration de ces dernières dans ces composés fut à travers un traitement de surface par la boruration, qui utilise dans plusieurs domaines. L'étude s'est intéressée sur les  $XIr_3$  ( $X=Ce, Hf$ ), qui dévoilent des propriétés mécaniques importantes (un point de fusion élevé, bonne résistance...).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre. Pour le composé  $HfIr_3$ , la GGA PBE-Sol donne des résultats en accord avec l'expérimental. De plus, l'approximation GGA s'est avérée plus convenable pour les deux composés  $CeIr_3$  et  $CeIr_3B_2$ . Pour le composé  $HfIr_3B_2$ , la LDA se qualifie meilleure.

La deuxième étape de notre travail est consacrée à l'étude des propriétés électroniques de ces matériaux. Après le calcul de ces propriétés, on peut classer nos matériaux comme des conducteurs. La densité d'états et la densité électronique affirment :

- ✓ La liaison covalente Hf-Ir est plus forte que Ce-Ir.
- ✓ Les liaisons covalentes Ir-B et Hf-B pour le  $HfIr_3B_2$  sont plus fortes que les liaisons Ir-B et Ce-B pour le  $CeIr_3B_2$ .
- ✓ On note le double caractère covalente-métallique de nos composés.

Le calcul des propriétés élastiques de  $HfIr_3$  montre que ce matériau est ductile et stable. Nos valeurs théoriques des constantes élastiques montrent que le  $HfIr_3$  est plus dur que les autres matériaux monoatomiques (Fe et Si).

A partir de ces résultats on peut prédire que les borures des intermétalliques à base de Ir ( $HfIr_3B_4$  et  $CeIr_3B_2$ ) sont plus durs que ces intermétalliques  $XIr_3$ .

# Conclusion générale et Perspectives

---

Au niveau des perspectives, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations les points suivants :

- terminer les propriétés élastiques des borures des intermétalliques et autres propriétés.
- Orienter la recherche sur d'autres composés intermétalliques.

## Résumé :

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, et élastiques des intermétalliques  $XIr_3$  ( $X=Ce, Hf$ ) et ces borures ( $CeIr_3B_2$  et  $HfIr_3B_4$ ). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différentes approximations. Les résultats obtenus ont été comparés avec les données expérimentales disponibles. Un bon accord a été trouvé entre les résultats calculés et ceux issus de l'expérimentale.

L'étude des propriétés électroniques montre que, les liaisons covalentes dans les borures sont plus fortes que celle dans les intermétalliques.

## Abstract :

We have performed a theoretical study using the Full Potential Linearized Augmented Planes Waves (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, and elastic properties of intermetallics  $XIr_3$  ( $X=Ce, Hf$ ) and these borides ( $CeIr_3B_2, HfIr_3B_4$ ). The exchange and correlation potential is treated by different approximations. The results obtained were compared with the available experimental data. A good agreement was found between the calculated results and those obtained from the experimental. The study of the electronic properties shows that the covalent bonds in borides are stronger than those in the intermetallics.

## ملخص :

قمنا بدراسة نظرية باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية الدالية للكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنوية، الإلكترونية، و المرونية للمعادن  $XIr_3$  ( $X=Ce, Hf$ ) و بوريراتها ( $CeIr_3B_2, HfIr_3B_4$ ). تم حساب كمون التبادل و التعالق باستعمال مختلف التقريبات. تمت مقارنة النتائج المتحصل عليها بالقيم العملية المتوفرة. يوجد توافق بين النتائج المحسوبة و العملية. تبين دراسة الخواص الإلكترونية أن الرابطة التساهمية في البوريرات هي أقوى من تلك التي في المعادن.