



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



MEMOIRE

Présentée à:

Faculté des sciences - Département des sciences de la Matière

Pour l'obtention du diplôme de:

Master en physique

Spécialité physique des matériaux

Par:

BELLAKEHAL Houria

Sur le thème

***Calcul ab-initio des propriétés structurales,
élastiques et électroniques des intermétalliques et
ces borures***

Soutenance publique devant le Jury compose de:

Mr. CHERIET Abderrahmane	M.C.B	UAT Laghouat	Président
Mr. SOULAH Kouider	M.C.B	UAT Laghouat	Examinateur
Mr. MEBARKI Hanifi	M.C.B	UAT Laghouat	Examinateur
Mme. HAMDY Reguia	M.C.B	UAT Laghouat	Encadreur

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté et la patience pour terminer ce présent travail.

Le présent travail a été mené dans le laboratoire Physique des Matériaux (LPM) de l'Université de Laghouat.

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à Mme. **HAMDI Reguia**, M.C.B. à l'Université de Laghouat, ma promotrice pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement. Je le remercie également pour ses conseils, ses orientations et son aide.*

*Un grand merci à Monsieur Mr. **CHERJET Abderrahmane**, M.C.B. à l'Université de Laghouat, pour avoir accepté de siéger dans mon jury et de l'avoir présidé.*

*Mes remerciements s'adressent également aux membres de jury : Mr. **SOULAH Kouider**, M.C.B. à l'Université de Laghouat, et Mr. **MEBARKI Hanifi**, M.C.B. à l'Université de Laghouat, qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.*

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont donné le soutien moral et la volonté pour que ma mémoire soit achevée.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études

A toute ma famille,

Mon mari, Ma belle-mère et mon beau père,

En particulier mon mari qui m'a soutenu dans chaque étape,

Mes frères et mes sœurs,

et tous mes amis,

en particulier Salwa, Chaima, Warda, Zoulikha Fatima,

Youssef et Abd El- Rahman

Et à tous ceux qui aiment le bon travail et ne reculent pas devant les obstacles de la vie

Nomenclature

Liste des abréviations les plus couramment utilisées :

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

DFPT : théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité

LDA: Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PP: Pseudo potentiel (Pseudo-potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

ZB: Zone de Brillouin (Brillouin zone)

β :Module de compressibilité (Bulk modulus)

E_F :Energie de Fermi (Fermi energy)

SG : Groupe d'espace (Space Group)

G: Module de cisaillement (Shear modulus)

E: Module de Young (Young Modulus)

ν :Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)

C_{ij} : Tenseur des constantes élastiques

DOS : Densité d'états (Density of states)

TDOS/PDOS : Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

Liste des figures

Figure I. 1: Représentation de la structure RM_5 de groupe d'espace $P6/mmm$	4
Figure I.2: Représentation de la maille hexagonal RM_2 type $MgZn_2$ de groupe d'espace $P63/mmc$ (C14).....	5
Figure I. 3: Représentation de la maille cubique RM_2 type $MgCu_2$ de groupe d'espace $Fd3m$ (C15).....	5
Figure I. 4: Représentation schématique des structures des composés RM_n dérivant de la structure hexagonale RM_5 [1].....	6
Figure I.5: Les briques élémentaires C, L_1 et L_2 à partir des 3 structures type : $CaCu_5$, $MgCu_2$ et $MgZn_2$	7
Figure I.6: Représentation schématique des composés RM_3 en structures rhomboédrique de type $PuNi_3$ et hexagonale de type $CeNi_3$ avec des empilements de RM_5 et RM_2	8
Figure I.7 : Représentation schématique des composés R_2M_7 en structures rhomboédrique de type Gd_2Co_7 et hexagonale de type Ce_2Ni_7 avec des empilements de RM_5 et RM_2	8
Figure I. 8: Structure cristalline du composé $LaIr_3$	11
Figure I. 9: Structure cristalline du composé $LaIr_3B_2$	12
FigureII. 1 : Les répulsions électrons- électrons.....	17
FigureII. 2: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.....	21
FigureII. 3: Principe du pseudo-potentiel.	25
figureIII. 1: Surfaces 3D et 2D du module de Young (E) du composé $LaIr_3$	40
Figure III. 2: Surfaces 3D et 2D du module de Young (E) du composé $LaIr_3B_2$	41
Figure III. 3: Surfaces 3D de la compressibilité linéaire β du composé $LaIr_3$	41
FigureIII. 4: Surfaces 3D et 2D de la compressibilité linéaire β du composé $LaIr_3B_2$	41
FigureIII.5: Structure de bandes d'énergie obtenues du composé $LaIr_3$ (à $P = 0$ GPa)..	43
Figure III. 6: La densité d'état totale et partielle de $LaIr_3$	44
Figure III. 7 : Structure de bandes d'énergie obtenues du composé $LaIr_3B_2$ (à $P = 0$ GPa).	44
Figure III. 6: La densité d'état totale et partielle de $LaIr_3$	45

Liste de tableau

Tableau I. 1. Répartition des éléments formants les alliages ternaires RM_3B_2 cristallisant dans les structures de type $CeCo_3B_2$ et $ErIr_3B_2$	10
Tableau I. 2. L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x;y;z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé $LaIr_3$ rhomboédrique de structure type $PuNi_3$, groupe d'espace $R3m$ (191)	11
Tableau I. 3 : . L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x;y;z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé $LaIr_3B_2$	12
Tableau II 1: Les unités atomiques utilisées en DFT.....	15
Tableau III. 1 : Les paramètres des réseaux calculés par les deux approches pour $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$ avec d'autres valeurs expérimentales.	34
Tableau III.2 :Les constantes élastiques calculées (C_{ij} (GPa)) de $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$ à pression nulle.....	36
Tableau III. 3: Le module de compressibilité (B(GPa)), le module de cisaillement (G(GPa)), le module de Young (E(GPa)), le rapport B/G , coefficient de poisson ν , la dureté de Vickers (HV) de $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$	38

Sommaire

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I:</i>	3
<i>Borures des intermétalliques binaires \mathcal{RM}_n</i>	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Les composées intermétalliques binaires RM_n	3
I.2.1. Propriétés cristallographiques des composés intermétalliques (RM_n)	3
I.2.1. Les composés intermétalliques de type RM_5	4
I.2.2. Le composé intermétallique Type RM_2	4
I.2.3. Structures d'empilement RM_x ($2 < x < 5$)	5
I.3. Les alliages à base des composés intermétalliques :.....	9
I.3.1. Les borures ternaires de terres -rares et de métaux de transition	9
I.4. Borure de l'intermétallique $LaIr_3$	10
I.4.1. Structure cristalline de l'intermétallique $LaIr_3$:.....	10
I.4.2. Structure cristalline de l'intermétallique $LaIr_3B_2$:	11
Bibliographies.....	13
<i>Chapitre II:</i>	3
<i>Théorie et méthodologie</i>	3
II.1. introduction.....	14
II .2.Equation de Schrödinger	14
II .3.Approximation de Born-Oppenheimer	15
II .4.Approximation de Hartree	16
II .5. Approximation de Hartree-Fock.....	17
II .6.Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	17
II .6.1.Théorème de Hohenberg et Kohn.....	18
II .6.1.1.Premier théorème	18
II 6.1.2.Deuxième théorème.....	18
II .6.2.L'approche de Kohn-Sham	19
II .7. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation.....	21
II .7.2. Approximation de la densité locale (LDA)	22
II .7.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)	22
II .8. Les méthodes de calcul	23
II .8.1.Théorème de Bloch et base des ondes planes.....	23
Dans la pratique, Ecut déterminée par un test de convergence sur l'énergie totale du système.....	24

II .8.2.Méthode de Pseudopotentiel (PP).....	24
II.8.2.a. Approximation du coeur gelé.....	24
II.8.2.b. Approche pseudopotentielle.....	24
II .9.Théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT).....	25
II .9.1.Perturbation dues aux contraintes.....	26
II.10.Code de calcul : ABINIT.....	28
Bibliographies.....	29
<i>Chapitre III:</i>	32
<i>Résultats et discussion</i>	32
III.1. Introduction.....	33
III.2. Détails numériques.....	33
III.3. Propriétés structurales	34
III.4. Les propriétés mécaniques.....	35
III.4. 1. Les constantes élastiques	35
III.4. 3. L'anisotropie élastique	39
III.5. Propriétés électroniques	42
Bibliographies.....	46
Conclusion	48
Résumé.....	48

Introduction Générale

Introduction générale

La science des matériaux étudie la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc). Parmi les matériaux qui ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie citons les composés intermétalliques qui sont définis comme étant des phases solides contenant deux ou plusieurs métaux, dont la structure cristalline diffère de celles des éléments. Les intermétalliques se distinguent par leurs propriétés physiques et chimiques différentes de celles des métaux et des alliages simples.

Ces matériaux qui ont connu un développement et un progrès remarquables au cours de ces dernières années sont les matériaux à base de terres rares (R) et métaux de transition (M) (RM_n)[1]. Ces composés présentent des propriétés intéressantes et largement utilisés dans le domaine technologiques à hautes performances (domaine d'automobiles, aviation, des applications aérospatiales et dans le domaine des technologies de l'information et notamment de l'enregistrement).

Mais 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 surfaces de ces alliages sur le plan mécanique, physico-chimique. C'est pourquoi, des traitements de surface tels que la carbonituration, la nitruration, et la boruration sont appliquées pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel.

Les borures ternaires de terres-rares de métaux de transitions suscitent une attention considérable car ils présentent souvent des propriétés très intéressantes [2], telles que les points de fusion élevés, la bonne conductivité électrique et thermique, la supraconductivité et enfin, la grande dureté [3]. Ces différentes propriétés sont étroitement liées à la force de liaisons covalentes B-B dans ces composés. En effet, les atomes de bore créent un réseau hôte très rigide dans lequel s'insèrent les autres atomes.

Dans le cadre de cette mémoire, nous avons choisi d'étudier les deux intermétalliques $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$. Selon la recherche bibliographique, il n'y a pas d'étude théorique ou expérimentale sur les propriétés élastiques de ces intermétalliques. Par conséquent, le présent travail vise à prédire, pour la première fois ces propriétés, en utilisant le formalisme des pseudo potentiels et les ondes planes (PP-PW) basé sur la DFT et DFPT [4] comme elle est implémentée dans le code ABINIT[5] par les deux approximations LDA et GGA-PBEsol [6-7].

Dans le cadre de cette mémoire, nous représentons dans le premier chapitre, un rappel sur les composés intermétalliques de type RM_n , leurs propriétés, nous présenterons aussi les matériaux étudiés qui sont: $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$. Le chapitre II est dédié aux fondements du cadre théorique de nos calculs; nous rappelons et exposons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT et DFPT) et la méthode des Pseudo potentiels (PP).

Le dernier chapitre est dédié aux résultats et discussions : nous effectuons une étude sur les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des matériaux étudiés à pression nulle.

Bibliographies

- [1] Buschow, K. H. J. "Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals." *Reports on Progress in Physics* 40.10 (1977): 1179.
- [2] Ku, H. C., et al. "Superconducting and magnetic properties of new ternary borides with the $CeCo_3B_2$ -type structure." *Solid State Communications* 35.2 (1980): 91-96.
- [3] Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban: *Binary and Ternary Systems Containing Boron*, Metall. Moscow 1990.
- [4] Becke, Axel D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* 38.6 (1988): 3098.
- [5] Gonze, Xavier, et al. "ABINIT: First-principles approach to material and anosystem properties." *Computer Physics Communications* 180.12 (2009): 2582-2615.
- [6] Becke, Axel D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* 38.6 (1988): 3098.
- [7] Perdew, John P., P. Ziesche, and H. Eschrig. "Electronic structure of solids' 91." (1991).

Chapitre I:
Borures des intermétalliques
binaires RM_n

I.1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques (les caractéristiques mécaniques rapportées à la densité) est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient le domaine d'application considéré. Un des meilleurs exemples que puisse donner est les composés intermétalliques binaires RM_n (R = terres rares ou Y ; M = métal de transition). Les composés intermétalliques ont été connus pour posséder des propriétés chimiques, physiques, électriques, magnétiques et mécaniques qui sont souvent supérieurs aux métaux ordinaires.

I.2. Les composées intermétalliques binaires RM_n

Les composées intermétalliques binaires RM_n sont des phases qui cristallisent avec des structures définies et dont le domaine d'existence est limité d'après un diagramme de phase. Les caractéristiques des composés intermétalliques RM_n vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé.

Les éléments de terres rares aussi nommés les lanthanides (R) sont des éléments chimiques dont le numéro atomique (Z) est compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutétium). D'habitude ces éléments sont accompagnés dans la nature par l'yttrium, qui possède des propriétés chimiques similaires avec celles des lanthanides. La configuration électronique externe (couches $5d-6s$), qui détermine le nombre et la nature des électrons de valence, est approximativement la même pour les 15 éléments compris dans le groupe des lanthanides. De plus, leur rayon atomique (de l'ordre de $1,8 \text{ \AA}$) varie peu, même s'il diminue avec l'augmentation de Z (phénomène connu comme «la contraction des lanthanides»). En conséquence, les propriétés chimiques des terres rares sont similaires [1].

Les métaux de transition $3d$ (M) sont placés au milieu du tableau périodique des éléments, ayant un numéro atomique compris entre 22 (titane) et 30 (zinc). Leurs rayons atomiques sont nettement plus petits que ceux des éléments ($r = 1,25 \text{ \AA}$ dans le cas de Co , par exemple), ce qui donne des volumes atomiques réduits et des plus grandes densités atomiques.

I.2.1. Propriétés cristallographiques des composés intermétalliques (RM_n)

Les composés intermétalliques (RM_n) peuvent cristalliser dans des structures hexagonale et rhomboédrique [1,2].

I.2.1. Les composés intermétalliques de type RM_5

Lemaire en 1966 et Bushow en 1977 ont montré que les structures des composés RM_n dérivent de la structure des composés RM_5 par le remplacement du tiers des atomes de terres rares par une paire d'atomes de métal de transition plus petits.

Les composés de type RM_5 sont des phases hexagonales de type $CaCu_5$, elles cristallisent dans le groupe d'espace $P6/mmm$. La Figure (I-1) représente cette structure.

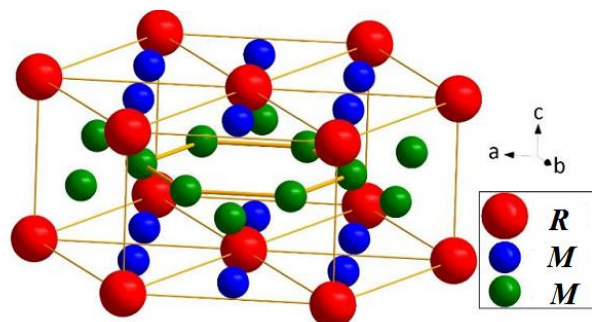


Figure I-1 : Représentation de la structure RM_5 de groupe d'espace $P6/mmm$.

I.2.2. Le composé intermétallique Type RM_2

La structure cristalline du composé RM_2 peut être construite par la substitution de l'atome de M par l'atome de terre rare dans chaque maille de RM_5 ($RM_5 + R-M = 2RM_2$), Ils peuvent cristalliser soit cubiques de type $MgCu_2$ de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (Figure I-2) soit hexagonales de type $MgZn_2$ de groupe d'espace $P63/mmc$ (Figure I-3).

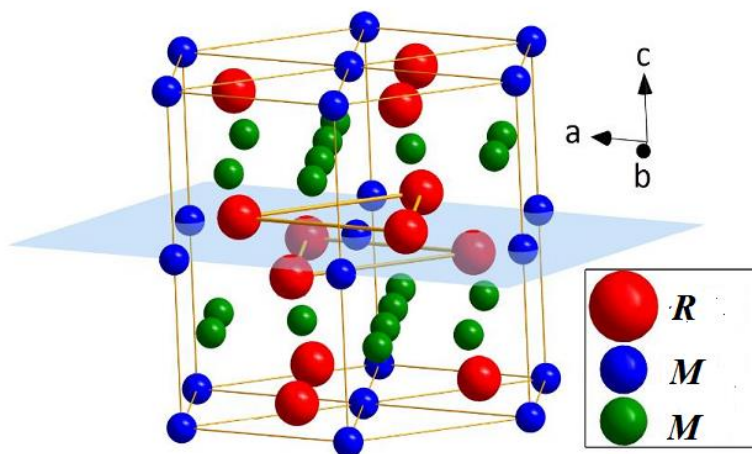


Figure I-2: Représentation de la maille hexagonale RM_2 type $MgZn_2$ de groupe d'espace $P63/mmc$ (C14).

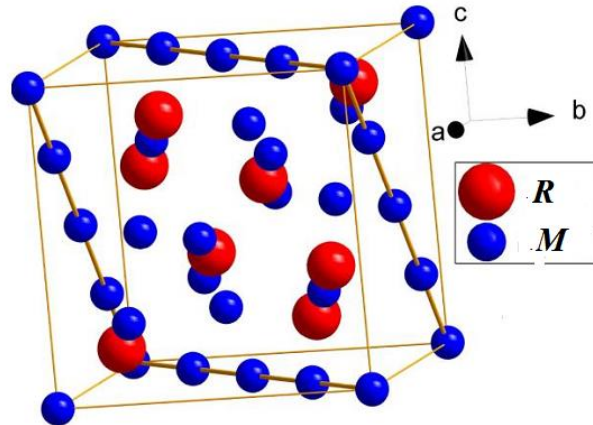


Figure I-3: Représentation de la maille cubique RM_2 type $MgCu_2$ de groupe d'espace $F(d\bar{3}m)$ (C15).

I.2.3. Structures d'empilement RM_x ($2 < x < 5$)

Les composés R_2M_7 et RM_3 consistent en un empilement de phases RM_5 et RM_2 [$3RM_5 + R-M = 2R_2M_7$] et RM_3 ($2RM_5 + R-M = 3RM_3$).

Pour obtenir la maille R_2M_7 , trois mailles élémentaires de RM_5 sont empilées selon l'axe c . Dans chaque troisième maille, on remplace un des deux atomes de métal de transition de la structure RM_5 par un atome de terre rare. Les atomes de terres rares adjacents sont alors trop proches et sont déplacés parallèlement à l'axe c de part et d'autre de la couche plane où il ne reste que l'atome de terre rare non substitué. Cette unité subit par la suite les translations rhomboédriques.

Les composés RM_3 sont décrits de la même manière mais en remplaçant cette fois un atome de métal de transition par un atome de terre rare dans chaque deuxième maille de RM_5 .

La représentation schématique des structures des composés RM_n dérivant de la structure hexagonale RM_5 [1] est présentée dans la figure I-4.

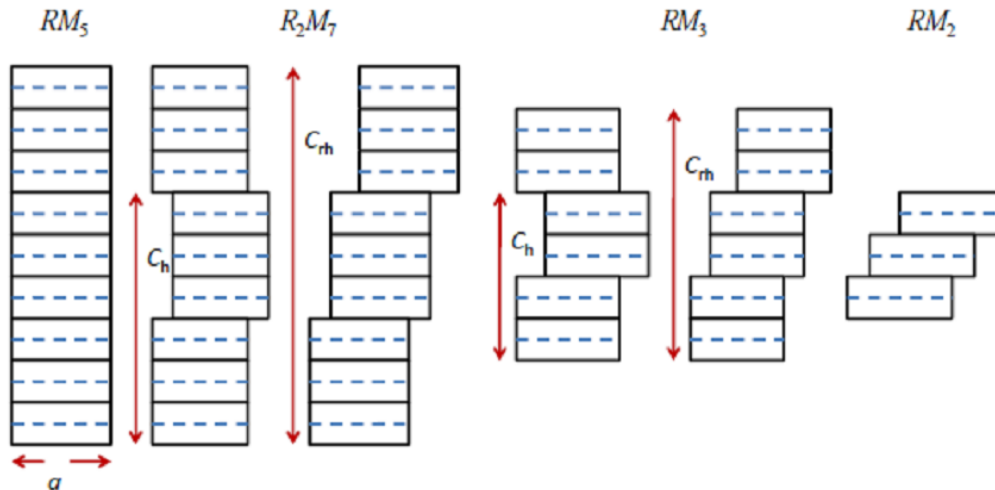


Figure I-4 : Représentation schématique des structures des composés RM_n dérivant de la structure hexagonale RM_5 [1]

Pour une meilleure compréhension, Khan en 1974 [3] a décrit les composés RM_n comme un empilement de briques élémentaires de type RM_2 et RM_5 avec $n = (5x+4)/x+2$. Rappelons que les phases de Laves RM_2 peuvent être soit cubiques de type $MgCu_2$ de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ soit hexagonales de type $MgZn_2$ de groupe d'espace $P63/mmc$, et que les composés RM_5 sont de type $CaCu_5$, groupe d'espace $P63/mmc$. Nous avons représenté schématiquement les structures cristallographiques de RM_5 ainsi que celles des deux types de RM_2 sur la figure (I-5 : (a)) avec lesquelles nous avons construit des briques élémentaires de type C , L_1 et L_2 pour les structures types $CaCu_5$, $MgCu_2$ et $MgZn_2$ respectivement comme illustré sur la figure (I-5 : (b)) .

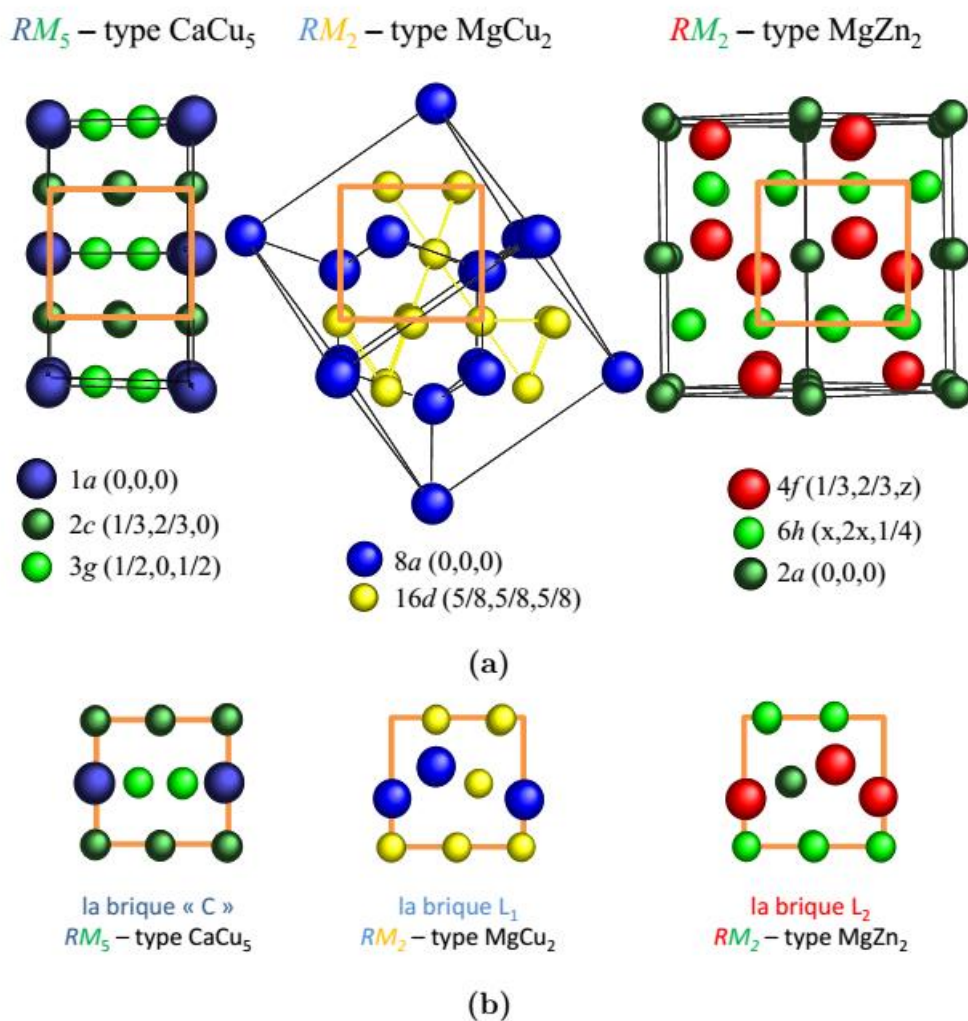


Figure I-5 : Les briques élémentaires C, L_1 et L_2 à partir des 3 structures type : $CaCu_5$, $MgCu_2$ et $MgZn_2$.

Les figures (I-6) et (I-7) montrent les présentations schématiques des composés du système R-M ayant une structure en empilement de briques élémentaires de type C, L_1 et L_2 . Pour chaque composé, deux structures de type $2H$ et $3R$ sont observées, ce qui correspond respectivement soit à une structure hexagonale, groupe d'espace $P6_3/mmc$ soit à une structure rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}m$ selon la notation de Ramsdell [3]. Par exemple, la structure cristalline des composés RM_3 de type $PuNi_3$ peut être construite par un empilement suivant l'axe c de trois blocs de type C et L_1 ($3x[CL_1] = [3R]$). Alors que lorsqu'on a une alternance de type CL_1CL_2 on obtient une maille hexagonale de type $CeNi_3$ ($[CL_1CL_2] = [2H]$). La différence entre les représentations $3R$ et $2H$ en plus de l'empilement, on trouve généralement que le paramètre de maille c est plus grand pour les mailles $3R$, alors que le paramètre a est du même ordre de grandeur.

La description de la maille R_2M_7 rhomboédrique de type Gd_2Co_7 de groupe d'espace $R\bar{3}m$, s'exécute par trois empilements suivant l'axe c de deux blocs C avec un bloc de L_1 ($3x[CCL_1][3R]$), un empilement de type CCL_1CCL_2 permet l'obtention d'une maille R_2M_7 hexagonale de type Ce_2Ni_7 de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($[CCL_1CCL_2] = [2H]$).

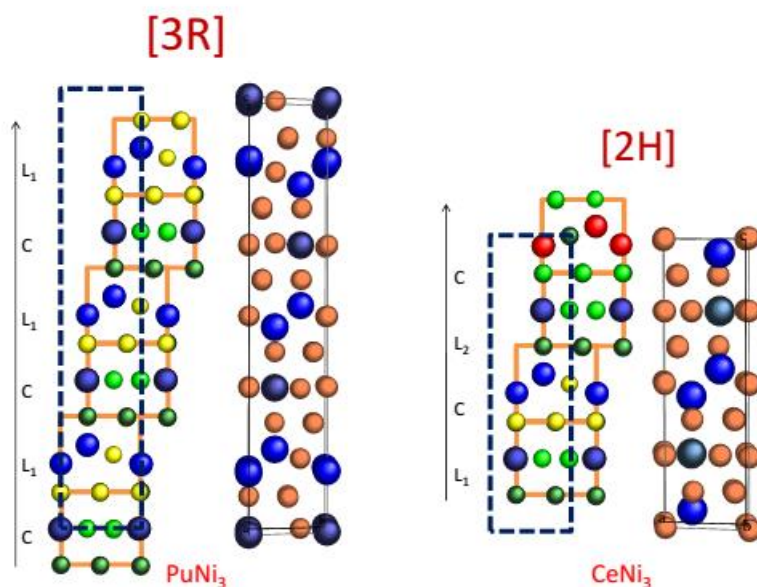


Figure I-6 : Représentation schématique des composés RM_3 en structures rhomboédrique de type $PuNi_3$ et hexagonale de type $CeNi_3$ avec des empilements de RM_5 et RM_2 .

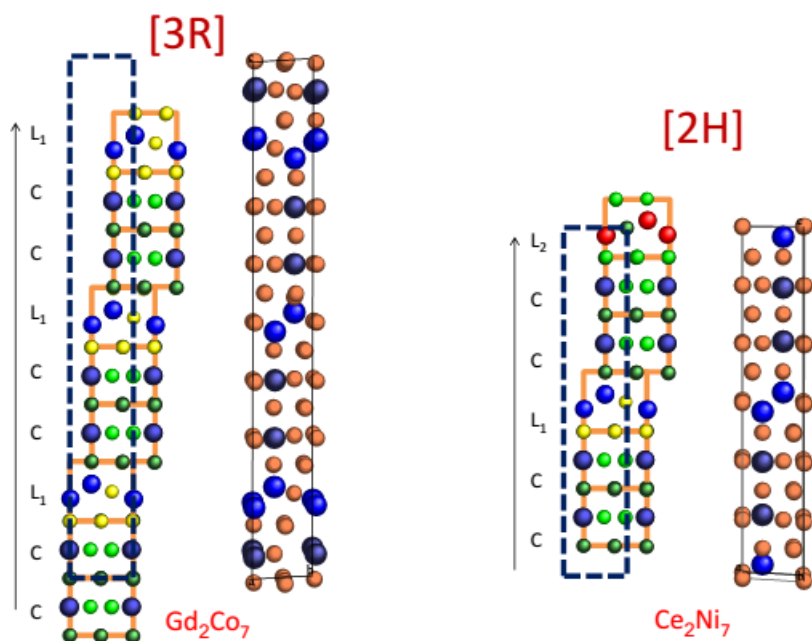


Figure I-7: Représentation schématique des composés R_2M_7 en structures rhomboédrique de type Gd_2Co_7 et hexagonale de type Ce_2Ni_7 avec des empilements de RM_5 et RM_2 .

Pour les intermétalliques RM_n d'une manière générale, l'existence d'un arrangement hexagonal et d'un arrangement rhomboédrique suppose une différence de stabilité entre deux formes allotropiques. Cependant la transformation entre deux structures $2H$ et $3R$ semble être un processus sans diffusion [1]. Les différentes conditions lors d'élaboration de ces composés peuvent favoriser la formation d'une structure au détriment de l'autre. En effet la forme hexagonale est stable à basse température alors que la forme rhomboédrique est obtenue à haute température [4].

I.3. Les alliages à base des composés intermétalliques :

Un effort important est actuellement consacré à l'amélioration de différentes propriétés par la diversité de combinaisons des éléments métalliques ou non-métalliques avec des composés intermétalliques en vue d'élargir la gamme d'utilisation de ces matériaux en fonction des grandeurs physiques (la pression et la température). Plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que les propriétés mécaniques et chimiques peuvent être améliorées par l'addition d'un troisième élément tel que le carbone et le bore.

I.3.1. Les borures ternaires de terres -rares et de métaux de transition

Les borures ternaires de terres -rares et de métaux de transition peuvent devenir d'excellents candidats pour des applications structurales à haute température, en particulier dans le domaine d'automobiles, aviation, des applications aérospatiales et dans le domaine des technologies de l'information et notamment de l'enregistrement, le stockage magnétique ou des aimants permanents.

L'étude des systèmes ternaires $R-M-B$ par Parthé et Chabot [6] et Kuz'ma [7-9] ont permis de dégager un grand nombre de composés. A titre d'exemple, les composés la série des composés ternaires RM_3B_2 a été largement étudiée par Ku et al. [10, 11]. Ces composés adoptent l'arrangement de type $CeCo_3B_2$ et cristallisent dans le groupe d'espace hexagonal $P6/mmm$. C'est le cas du composé $LaIr_3B_2$ et de la série de composés RRh_3B_2 ($R = La - Gd$). Pour les composés RIr_3B_2 ($R = Ce, Nd, Sm, Gd, Lu$ et Sc) et RRh_3B_2 ($R = Tb - Lu$), une distorsion monoclinique à base centrée proche de celle du composé $ErIr_3B_2$ est observée. Le tableau I-1 illustre la répartition des éléments formants les alliages ternaires RM_3B_2 cristallisant dans les structures de type $CeCo_3B_2$ et $ErIr_3B_2$ [12-14].

Tableau I-1. Répartition des éléments formants les alliages ternaires RM_3B_2 cristallisant dans les structures de type $CeCo_3B_2$ et $ErIr_3B_2$.

	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>
<i>Co</i>																	
<i>Ru</i>																	
<i>Rh</i>																	
<i>Os</i>																	
<i>Ir</i>																	

	Type $CeCo_3B_2$		Type $ErIr_3B_2$		Aucun type
--	------------------	--	------------------	--	------------

I.4. Borure de l'intermétallique $LaIr_3$

Le diagramme de phase de système La-Ir -B indique l'existence de deux composés [16]:

- $La(IrB)_4$ se cristallise dans un système tétragonal et appartient au groupe d'espace $P4_2/n$ [17]
- $LaIr_3B_2$ se cristallise dans un système hexagonal et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$ [11].

Au cours de ce travail nous sommes intéressés au borure de l'intermétallique $LaIr_3$, donc on va étudier les deux composés $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$.

I.4.1. Structure cristalline de l'intermétallique $LaIr_3$:

Le composé $LaIr_3$ est observé dans une structure rhomboédrique de type $PuNi_3$, il appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m(166, D_{3d}^5)$ [14]. Le réseau cristallin de $LaIr_3$ peut être décrit par un empilement alternatif de blocs hexagonaux de type $LaIr_5$ et de blocs cubiques de type $LaIr_2$ selon l'axe hexagonal commun. Les positions atomiques (x;y;z) et l'occupation des différentes positions de Wyckoff des composé $LaIr_3$ sont regroupées dans le tableau I-2.

Tableau I-2. L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x;y;z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé $LaIr_3$.

<i>Position de Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>NC</i>
<i>La</i> <i>3a</i>	0	0	0	16
<i>La</i> <i>6c</i>	0	0	0.1414	20
<i>Ir</i> <i>3b</i>	0	0	1/2	12
<i>Ir</i> <i>6c</i>	0	0	0.3336	12
<i>Ir</i> <i>18h</i>	0.5002	0.4998	0.0829	12

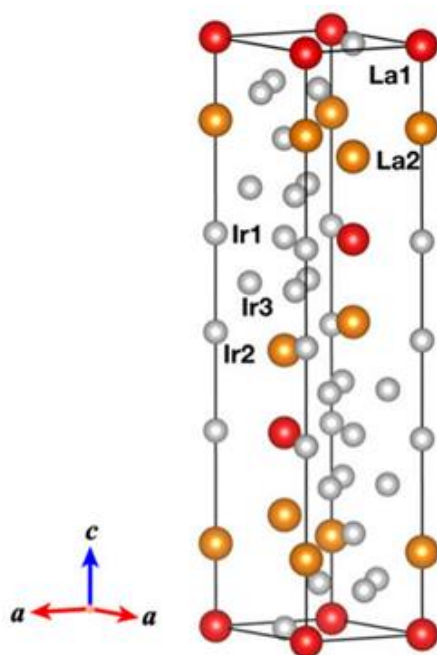


Figure I-8 : Structure cristalline du composé LaIr_3 .

I.4.2. Structure cristalline de l'intermétallique LaIr_3B_2 :

Le composé LaIr_3B_2 présente une structure cristalline stable dont le réseau de Bravais est hexagonal de type CeCo_3B_2 [6] avec un groupe d'espace $P6/mmm(191, D_{6h}^1)$. Les sites cristallographiques de LaIr_3B_2 sont indiqués dans le tableau II-3 ainsi que la notation de Wyckoff, les coordonnées et le nombre et le type de voisins. La figure II-9. Illustre la maille élémentaire des phases intermétalliques LaIr_3B_2 .

Tableau I-3. L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x;y;z) et le nombre de coordination (NC) pour le composé LaIr_3B_2 .

Position de Wykcoff		X	Y	z	NC
La	$1a$	0	0	0	16
Ir	$3g$	$1/2$	0	$1/2$	12
B	$2c$	$1/3$	$2/3$	0	12

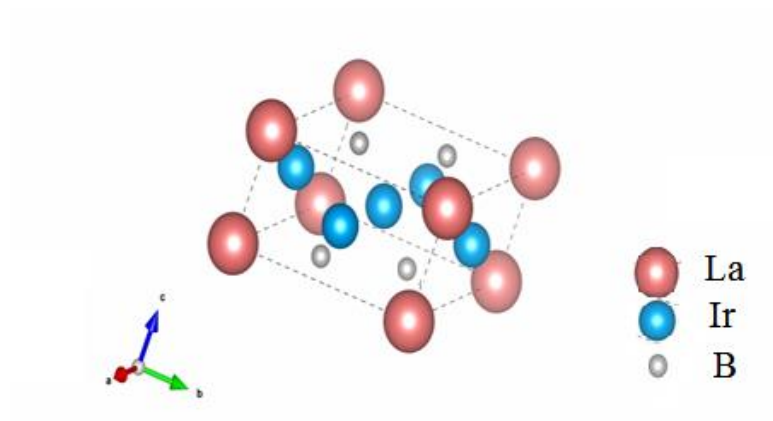


Figure I-9: Structure cristalline du composé LaIr_3B_2 .

Bibliographies

- [1] Buschow, K. H. J. "Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals." *Reports on Progress in Physics* 40.10 (1977): 1179.
- [2] Lemaire, R. "Magnetic properties of the intermetallic compounds of cobalt with the rare earth metals and yttrium." *Cobalt* 33 (1966): 201-211.
- [3] Khan, Y. "The crystal structure of R_5Co_{19} ." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 30.6 (1974): 1533-1537.
- [4] Ramsdell, Lewis S. "Studies on silicon carbide." *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 32.1-2 (1947): 64-82.
- [5] Zhang, Yujing, et al. "Effects of $REFe_2$ on microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets." *Acta Materialia* 128 (2017): 22-30.
- [6] Johnston, David C., and Hans F. Braun. *Systematics of superconductivity in ternary compounds*. Springer US, 1982.
- [7] E. Parthé, B. Chabot, dans : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K. A. Gschneidner, L. Eyring, Amsterdam 113, 1984, 6.
- [8] Yu. B. Kuz'ma, dans: *Crystal Chemistry of Borides*, Vyshcha Shkola Press, Lvov, 1983.
- [9] Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, dans : *Binary and Ternary Systems Containing Boron*, Metall. Moscow 1990.
- [10] P. Rogl, dans : *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K. Gschneidner, L. Eyring, J. Less-Common Met. 13, 1967, 385.
- [11] Zhuravleva, Marina A. *Exploratory synthesis in the quaternary system including rare-earth, transition metal, gallium and a tetrelide using liquid gallium as a solvent*. Michigan State University, 2002
- [12] Ku, H. C., et al. "Superconducting and magnetic properties of new ternary borides with the $CeCo_3B_2$ -type structure." *Solid State Communications* 35.2 (1980): 91-96.
- [13] Salvador, James R. *Molten metal flux synthesis and crystal growth of intermetallic silicides germanides and indides*. Michigan State University, 2004.
- [14] Sologub, O., et al. "Crystal structure of the $CeIr_3$ compound." *Journal of alloys and compounds* 373.1-2 (2004): L5-L7.
- [15] Iyer, Abishek K., et al. "Structural variations, relationships and properties of M_2B metal borides." *Journal of Solid State Chemistry* 270 (2019): 618-635.
- [16] Vorob'ev, V. D., and V. A. Mel'nikova. "X-ray study of the systems iridium--lanthanum and iridium--cerium." *Sov. Phys.-Crystallogr.(Engl. Transl.)*, v. 19, no. 3, pp. 397-399 (1974).
- [17] Hiebl, Kurt, M. J. Sienko, and Peter Rogl. "Magnetic behavior and structural chemistry of RE (Os, Ir) $4B_4$ borides ($RE \equiv$ rare earth)." *Journal of the Less Common Metals* 82 (1981): 21-28.
- [18] Fraczkiwicz, Anna, Anne-Sophie Gay, and Michel Biscondi. "On the boron effect in FeAl (B_2) intermetallic alloys." *Materials Science and Engineering: A* 258.1-2 (1998): 108-114.
- [19] Munroe, P. R., and C. H. Kong. "The effect of ternary additions on vacancy

hardening in near stoichiometric FeAl." *Intermetallics* 4.5 (1996): 403-415.

Chapitre II:

Théorie et méthodologie

II.1. introduction

Les propriétés physiques et chimiques de la matière dans ses formes, atomique, liquide et solide et leurs compréhensions peuvent être décrites par le comportement de ses constituants « électron et noyau » et leurs interactions. Les interactions entre un nombre élevé des électrons donnent naissance à des propriétés des solides. Le calcul de la structure électronique des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier. Elle a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années grâce aux progrès de l'informatique et la puissance de calcul de plus en plus grande des ordinateurs. Pour le calcul des propriétés électroniques, structurales et mécaniques...etc des systèmes les plus complexes en utilisant les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base. Ces derniers modèles ont comme fondement la mécanique quantique et plus précisément l'équation de Schrödinger de plusieurs particules en interaction, et comme le nombre de particules est généralement énorme, ce qui rend la solution de l'équation de Schrödinger impossible, d'autres alternatives ont été proposées pour surmonter cette difficulté. L'une d'elles est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans ce chapitre nous allons présenter les étapes historiques successives du développement des méthodes théoriques qui ont conduit à la formulation de la DFT, passant par les théorèmes de base et les approches traditionnelles. On va exposer aussi comment calculer les différentes propriétés physiques du solide en utilisant la DFPT (Density Functional Perturbation Theory). Finalement on a présenté brièvement le code de calcul utilisé dans ce travail.

II .2.Equation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger [1-4] indépendante du temps :

$$H\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad \text{II-(1)}$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système, $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble $\{r_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{R_I\}$ celles décrivant les noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$. L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad \text{II-(2)}$$

- T_n : l'opérateur de l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_I .

- T_e : représente l'opérateur de l'énergie cinétique des M électrons de masse m_e .
- V_{n-e} : l'opérateur de l'énergie d'attraction noyaux – électrons.
- V_{e-e} : l'opérateur de l'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux).
- V_{n-n} : l'opérateur de l'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux).

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^n \times \sum_{I=1}^N \frac{Z_I k e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J k e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{II-(3)}$$

Avec

- $e = 1.69 \cdot 10^{-19}$ C: charge de l'électron.
- m_e : Masse de l'électron
- M_I : Masse de noyau.
- \vec{r}_i, \vec{r}_j : définissent les positions des électrons
- \vec{R}_I, \vec{R}_J : définissent les positions des noyaux Z
- Z_I, Z_J : nombres atomiques des noyaux

Afin de faciliter les calculs, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international (SI), ces unités sont présentées dans l'annexe 1.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II.1) avec l'Hamiltonien (II.3), est uniquement possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogenoides. Mais dans le cas général des systèmes d'intérêt physique, qui sont le plus souvent poly-atomiques et multi-électroniques, l'équation de Schrödinger indépendante du temps ne peut pas être résolue analytiquement. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à des approximations judicieusement choisies et contrôlées afin d'atteindre une solution approchée.

II.3.Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation **II-(1)** est l'approximation de Born et Oppenheimer faite en 1926 [5]. Cette approximation est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un proton est environ 1800 fois plus grande que la masse d'un électron), donc, leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est donc beaucoup plus lent que celui des électrons. Nous pouvons donc les considérer comme figés à des positions fixes (c'est-à-dire qu'ils sont au repos) et supposer que les électrons sont en équilibre instantané avec eux. Les noyaux peuvent donc être traités adiabatiquement. Cela signifie que les coordonnées électroniques et nucléaires

dans la fonction d'onde à plusieurs corps peuvent être séparées.

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \varphi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \times \varphi_N(\{\mathbf{R}_I\}) \quad \text{II-(4)}$$

Où $\varphi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ est la fonction d'onde électronique et $\varphi_N(\{\mathbf{R}_I\})$ est la fonction d'onde nucléaire.

Ainsi, si les noyaux doivent se reposer, leur énergie cinétique est négligée ($T_n=0$) et l'énergie potentielle des noyaux devient une certaine constante, alors l'Hamiltonien du système peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{II-(5)}$$

Si on remplace les équations **II-(4)** et **II-(5)** dans l'équation **II-(1)**, on obtient :

$$H_e \varphi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E_e \varphi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad \text{II-(6)}$$

Malgré les simplifications considérables de cette approximation, qui permet de séparer le mouvement des électrons de ces noyaux, et donc le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement électronique, il est encore beaucoup trop difficile de résoudre l'équation (II.6). Cela est dû à la présence de le potentiel d'interaction électron-électron, qui est la plus difficile à déterminer. Par conséquent, l'utilisation d'autres approximations complémentaires est essentielle.

II .4.Approximation de Hartree

Cette approximation a été introduite premièrement par Hartree en 1928 [6], qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante (électrons libres) dans le champ moyen crée par les autres électrons et les noyaux, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin (figure 1-1). La fonction d'onde du système électronique φ_e s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$\varphi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{II-(7)}$$

L'équation **II-(6)** est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$H_H \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{II-(8)}$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$H_H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \times \sum_{I=1}^N \frac{Z_I ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad \text{II-(9)}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le

potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

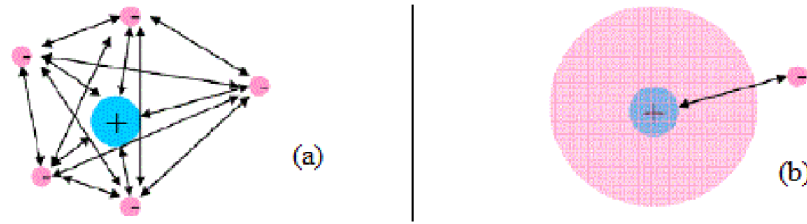


Figure II-1 : Les répulsions électrons- électrons

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations (figure II-1). De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater.

II .5. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [7] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. En 1930, Fock a proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à N électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\varphi_e = \varphi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{II-(10)}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Chaque fonction d'onde φ_i est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale 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.

II .6.Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density functional theory) représente

aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs théoriques pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons.

Cette théorie consiste à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes à partir de la densité électronique. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Hewellyn Thomas [8] et Fermi [9] en 1927, elle a été développée en 1964 par Hohenberg et Kohn [10] et complétée en 1965 par Kohn et Sham [11]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Il est, en effet, attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons (N électrons) celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin.

II .6.1.Théorème de Hohenberg et Kohn

Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

II .6.1.1.Premier théorème

Le premier théorème démontre que l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et elle s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3r + F_{HK}[\rho] \quad \text{II-(11)}$$

$$\text{Avec } F_{HK}[n\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$$

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, il ne dépend pas du potentiel qui agit sur le système. Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte.

II 6.1.2.Deuxième théorème

Le second théorème montre, conformément au principe variationnel, que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$E_0 < E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II-(12)}$$

Où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique exact du système à l'état fondamental.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la

fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle

Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique. Ce problème peut être contourné par des approximations. La plus répandue est celle de Kohn-Sham.

II.6.2.L'approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [11] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues. Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

L'énergie de l'état fondamental du système réel E_0 s'écrit :

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + U_0[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II-(13)}$$

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

T_0 : l'énergie cinétique du système réel.

U_0 : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) : $U_0 = U_{\text{HF}} + U_{\text{ext}}$.

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + U_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II-(14)}$$

Avec : E : la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif.

T : l'énergie cinétique

U_{H} : l'énergie potentielle de Hartree.

U_{ext} : l'énergie potentielle externe.

La soustraction de II-(13) et II-(14) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (U_{\text{HF}} - U_{\text{H}}) \quad \text{II-(15)}$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique exprimée par :

$$U_{\text{C}} = T_0 - T \quad \text{II-(16)}$$

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

$$U_{\text{X}} = -(U_{\text{HF}} - U_{\text{H}}) \quad \text{II-(17)}$$

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

$$U_{\text{XC}} = U_{\text{C}} - U_{\text{X}} \quad \text{II-(18)}$$

En remplaçant II-(18) dans II-(13) on trouve l'expression de l'énergie du système réel :

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] + U_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + U_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II-(19)}$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (équation 2-13) s'écrit :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T + U_H + U_{XC} \quad \text{II-(20)}$$

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 :

$$H_{\text{KS}} = T + U_H + U_{XC} + U_{\text{ext}} \quad \text{II-(21)}$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$H_{\text{KS}}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad \text{II-(22)}$$

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

Le Schéma représenté dans la figure (II-2) décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham, commençant par la description de la densité initiale $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r})$ et déterminant par le calcul des propriétés désirées.

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn-Sham est le terme d'échange corrélation $F_{XC}[n(\mathbf{r})]$. Jusqu'ici, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être calculés à l'exception de ce terme. Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme $F_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ que l'on ne connaît pas dans le cas général.

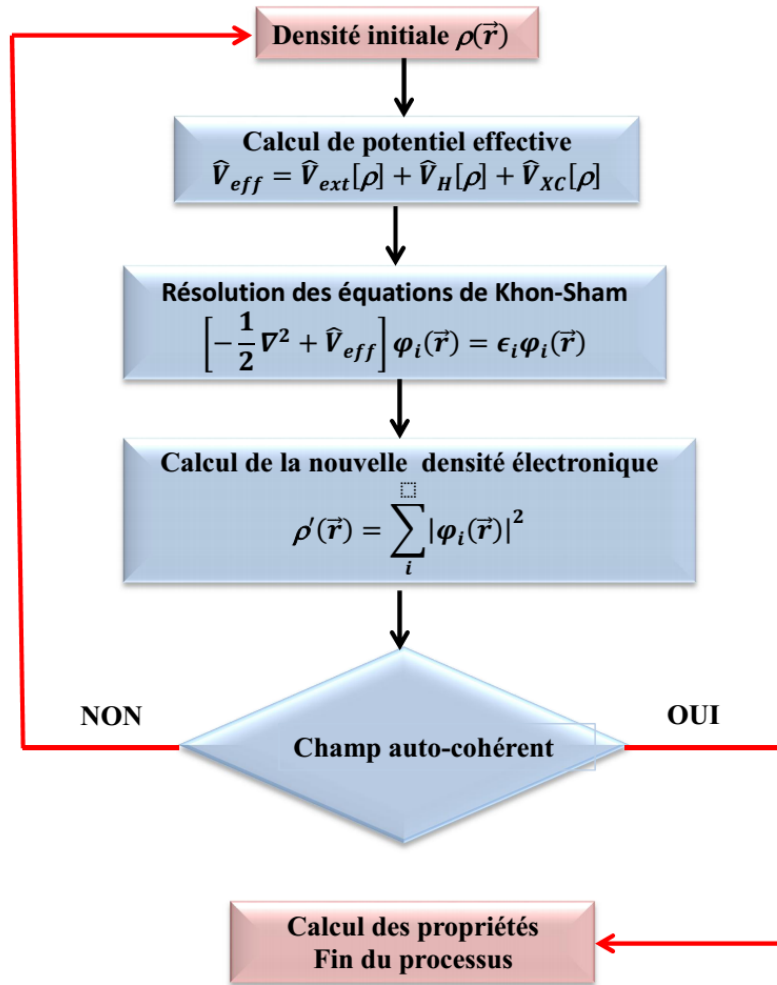


Figure. II-2: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*

II.7. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations. Les équations de KS sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et de l'énergie E si F_{XD} était connue avec précision.

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme F_{XD} :

II .7.2. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [12] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} dépendant faiblement des variations de la densité $\rho(\mathbf{r})$ autour de ce point \mathbf{r} . Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}([\rho(\mathbf{r})]) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{II-(23)}$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité $\rho(\mathbf{r})$. Elle peut-être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant $\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$ au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad \text{II-(24)}$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$, quant à elle, ne peut pas exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Vosko-Wilk-Nussair [14] et Perdew-Zunger [15] à l'aide de calculs Monte-carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monte-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [13].

L'approximation de la densité locale (LDA) donne de bons résultats pour les systèmes où la densité varie lentement. Elle est moins bonne pour les systèmes de densité plus inhomogène, pour cela de nécessaire de rendre plus précise la description de l'énergie d'échange-corrélation afin de pouvoir représenter correctement le système.

II .7.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la (LDA) reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les 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) [16,17], dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II-(25)}$$

Où ε_{xc}^{GGA} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'améliorer les énergies totales et d'allonger et assouplir les liaisons et fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques comparativement à la LDA. Par contre, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local.

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Becke(B88) [18], de Perdew-Wang (PW91) [19] et de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20]. Dans cette étude, nous avons opté pour la forme proposée par Perdew-Burke-Enzerhof (PBE).

Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

II .8. Les méthodes de calcul

II .8.1. Théorème de Bloch et base des ondes planes.

L'un des problèmes majeurs du calcul numérique, pour la résolution des équations Kohn et Sham, est en effet celui de la dimension des systèmes étudiés. Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (fil, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qui est fondamental pour la physique du solide.

Felix Bloch démontra un important théorème qui établit que pour un Hamiltonien périodique, toute fonction propre $\varphi_j^k(\mathbf{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde plane $e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ modulée en amplitude par une fonction $u(\mathbf{r})$ ayant la symétrie de périodicité du réseau : $\varphi_j^k(\mathbf{r}) = u_j^k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$.

Ou \mathbf{K} est vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal. La base d'onde plane est complète et orthonormée et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde planes. La fonction périodique

$u_j^k(\mathbf{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$\varphi_j^k(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} u_j^k(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad \text{II-(26)}$$

Le nombre d'ondes planes dans la base est infini, mais au fur et à mesure que la valeur de l'énergie cinétique augmente, le coefficient $u_j^k(\mathbf{G})$ devient de plus en plus négligeable. Cela permet de ne prendre en compte qu'un nombre fini d'ondes planes dont l'énergie cinétique ne dépasse pas une certaine valeur appelée énergie cinétique de coupure cut-off Energy E_{cut} définie telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}| < E_{\text{cut}} \quad \text{II-(27)}$$

Dans la pratique, E_{cut} déterminée par un test de convergence sur l'énergie totale du système..

II .8.2.Méthode de Pseudopotentiel (PP)

La résolution numérique des équations de Kohn-Sham met en jeu toutes les fonctions d'ondes de tous les électrons du système électronique considéré. Les électrons situés dans le voisinage du noyau d'un atome sont soumis à un fort potentiel de Coulomb et leurs orbitales sont très localisés dans cette région nucléaire. Leur description par les ondes planes est de ce fait une tâche fastidieuse, car nécessitant un nombre d'ondes planes très élevé, et par conséquent très coûteuse numériquement. Le recours aux approximations en vue de résoudre ce problème s'avère indispensable.

II.8.2.a. Approximation du coeur gelé

Dans les matériaux, on peut classer les électrons en deux groupes : Les électrons de coeur, se trouvant à proximité du noyau, et les électrons de valence, localisés hors de la région nucléaire qui sont dans la plupart des cas à l'origine des propriétés physicochimiques des matériaux. Considérés comme fortement liés au noyau, les électrons de coeur ne sont que très peu affectés par l'environnement chimique des solides. De ce fait, on les considère comme gelés autour du noyau. On traite alors le tout formé par les noyaux et les électrons de cœur comme des ions isolés : c'est l'approximation du coeur gelé.

II.8.2.b. Approche pseudopotentielle

Dans l'approximation du coeur gelé, le potentiel créé par l'ensemble électrons de cœur + noyau, appelé coeur ionique, autour des électrons de valence peut être remplacé par un potentiel effectif appelé pseudopotentiel. Si le potentiel réel s'applique sur des fonctions d'ondes réelles qui décrivent les électrons de valence, le pseudopotentiel agit sur un ensemble

de pseudofonctions d'ondes.

Dans la construction du pseudopotentiel, on fait en sorte qu'il reproduise les fonctions d'ondes réelles tout en respectant le fait que les pseudofonctions qui décrivent les électrons de valence ne présentent pas de noeuds dans la région du coeur dans un rayon donné appelé rayon de coupure et noté r_c . comme le montre la figure (II.3)[21]. L'avantage de cette approche est qu'elle réduit considérablement le nombre d'électrons à prendre en compte dans les équations de Kohn-Sham [21].

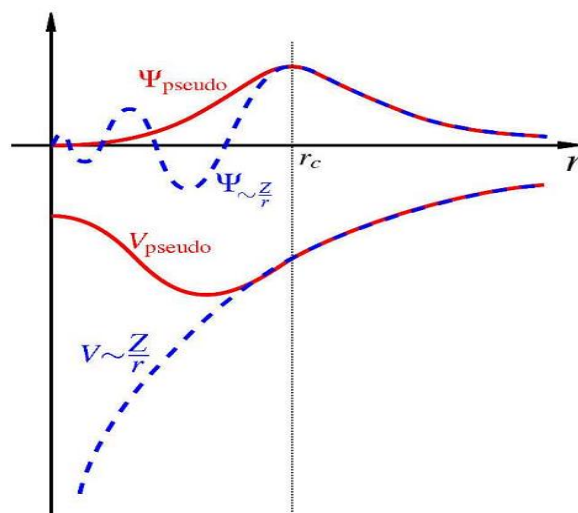


Fig. 2.1: Principe du pseudo-potentiel.

Il y a des pseudopotentiels pour la plupart des éléments du tableau périodique qui ont été calculés par plusieurs groupes de recherches, comme il y a des codes de calcul spécial pour générer ce pseudopotentiel [www.abinit.org]. Dans ce travail on a utilisé le pseudopotentiel de Troullier-Martins [22], généré par le code FHI [23].

Cette méthode de pseudopotentiel à base des ondes planes a de multiples avantages : sa grande précision (car il suffit d'augmenter le nombre d'ondes planes pour qu'elle devienne de plus en plus précise), la facilité pour le calcul des forces et par conséquent l'optimisation des structures, et la fiabilité de ses algorithmes.

II .9.Théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT)

La méthode DFPT est une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [24]. Permet de calculer les réponses du système à des perturbations, elle est basée sur l'extension perturbative de la DFT. La réponse linéaire fournit une manière analytique de calculer le second dérivé de l'énergie totale par rapport à une perturbation

donnée. Selon la nature de cette perturbation, un certain nombre de propriétés peuvent être calculées, par exemple une perturbation en positions ioniques (déplacement atomique) donne la matrice dynamique et les phonons, une perturbation dans le champ magnétique et la réponse est RMN, une perturbation dans les vecteurs unitaires de la maille (déformation) et la réponse est les constantes élastiques, une perturbation dans un champ électrique et la réponse est diélectrique [25] ... etc. Dans ce travail on se limite à deux types de perturbations, la déformation et le déplacement atomique.

Ce nouveau problème est décrit par l'équation de Schrödinger suivante [26] :

$$H(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle \quad \text{II-(26)}$$

Dans la théorie des perturbations le potentiel externe est donné par :

$$V_{\text{ext}}(\lambda) = V_{\text{ext}}^{(0)} + \lambda V_{\text{ext}}^{(1)} + \lambda^2 V_{\text{ext}}^{(2)} + \dots \quad \text{II-(27)}$$

Et la même chose s'applique aux autres quantités physiques X (énergie, densité électronique, la fonction d'onde électronique, ...) [27].

$$X[\lambda] = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad \text{II-(28)}$$

Nous introduisons ici la notation $X^{(n)}$ qui est reliée aux dérivées de la quantité X par rapport à la perturbation λ :

$$X^{(n)} = \left. \frac{1}{n!} \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} \quad \text{II-(29)}$$

La DFPT est implémentée dans le code ABINIT [31] pour calculer la matrice dynamique, les fréquences des phonons, les charges effectives, et les constantes élastiques.

II .9.1.Perturbation dues aux contraintes

Si on applique une contrainte à un solide il subit une déformation. Cette déformation est dite élastique si, en relâchant la contrainte, le solide reprend sa forme d'origine. Si la déformation est suffisamment faible, elle sera linéairement proportionnelle à la contrainte, c'est la loi de Hooke [32], qui est défini grâce aux constantes élastiques.

Dans le cas tridimensionnel, on définit le tenseur de déformation ε_{ij} de la manière suivante : Soit x_i , x_j et x_k les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_i = x_i + u_i$, $X_j = x_j + u_j$ et $X_k = x_k + u_k$ les coordonnées après déformation. E l'énergie et Ω_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par [38] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II-(30)}$$

Où : u déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre ;

i, j et k sont des indices cartésiens.

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{\Omega_0} = \frac{E_0}{\Omega_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad \text{II-(31)}$$

Avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad \text{II-(32)}$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad \text{II-(33)}$$

Donc

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad \text{II-(34)}$$

Et on définit, le tenseur des contraintes :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad \text{II-(35)}$$

On se place près d'un point d'équilibre, l'énergie est minimale :

$$C_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad \text{II-(36)}$$

Donc

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{II-(37)}$$

L'équation **II-(37)** définit la loi de Hooke. Sous une petite déformation, le réseau de Bravais déformé A' est obtenu à partir de réseau initial A par la relation suivante (les matrices A et A' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$A' = (I + \varepsilon)A \quad \text{II-(38)}$$

Où I est la matrice identité.

Ainsi, la loi de Hooke se met sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad \text{II-(39)}$$

Le nombre des constantes élastique C_{ijkl} indépendantes nécessaires à la description du

comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie.

Les constantes élastiques permettent de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastique [33].

II.10.Code de calcul : ABINIT

Tout le travail contenu dans ce mémoire a été effectué en utilisant le code **Abinit** [34], est un code (open source) permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, et la réponse linéaire (DFPT), en utilisant des pseudopotentiels et une base d'ondes planes. Abinit comprend également des options pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, ou de générer la matrice dynamique, charge effective de Born et les tenseurs diélectriques.

Bibliographies

- [1] Schrödinger, Erwin. "Quantisierung als eigenwertproblem." *Annalen der physik* 385.13 (1926): 437-490.
- [2] Schrödinger, Erwin. "Zweite Mitteilung." *Ann. Physik* 79 (1926): 489-527.
- [3] Schrödinger, E. "SCHRÖDINGER 1926E." *Annalen der Physik* 81 (1926): 109.
- [4] Schrödinger, Erwin. "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules." *Physical review* 28.6 (1926): 1049.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457
- [6] Hartree, Douglas R. "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 24. No. 1. Cambridge university press, 1928.
- [7] Fock, Vladimir. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems." *Zeitschrift für Physik* 61 (1930): 126-148.
- [8] Thomas, Llewellyn H. "The calculation of atomic fields." *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Vol. 23. No. 5. Cambridge University Press, 1927.
- [9] Fermi, Enrico. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente." *Zeitschrift für Physik* 48.1-2 (1928): 73-79.
- [10] Fermi, Enrico. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente." *Zeitschrift für Physik* 48.1-2 (1928): 73-79.
- [11] Baerends, E. J. "Perspective on "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" Kohn W, Sham LJ (1965) *Phys Rev A* 140: 133–1138." *Theoretical Chemistry Accounts: New Century Issue* (2001): 265-269.
- [12] Perdew, John P., K. Burke, and M. Ernzerhof. "Perdew, burke, and ernzerhof reply." *Physical Review Letters* 80.4 (1998): 891.
- [13] Ceperley, D. M., and B. J. Alder. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation." *Phys. Rev. Lett* 45 (1980): 566-5
- [14] Vosko, Seymour H., Leslie Wilk, and Marwan Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis." *Canadian Journal of physics* 58.8 (1980): 1200-1211.

- [15] Perdew, John P., and Alex Zunger. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems." *Physical Review B* 23.10 (1981): 5048.
- [16] Becke, Axel D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* 38.6 (1988): 3098.
- [17] Langreth, David C., and M. J. Mehl. "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties." *Physical Review B* 28.4 (1983): 1809.
- [18] Becke, Axel D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* 38.6 (1988): 3098.
- [19] Perdew, John P., P. Ziesche, and H. Eschrig. "Electronic structure of solids' 91." (1991).
- [20] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [21] Perdew, John P., P. Ziesche, and H. Eschrig. "Electronic structure of solids' 91." (1991).
- [22] Troullier, Norman, and José Luís Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." *Physical review B* 43.3 (1991): 1993.
- [23] Fuchs, Martin, and Matthias Scheffler. "Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory." *Computer Physics Communications* 119.1 (1999): 67-98.
- [24] Baroni, Stefano, et al. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory." *Reviews of modern Physics* 73.2 (2001): 515.
- [25] <http://www.sers.york.ac.uk/~mijp1/teaching/grad-FPMM/practical-classes/MS-ABINIT - guid>.
- [26] Banerjee, Arup, and Manoj K. Harbola. "Application of density-functional perturbation theory to calculate nonlinear polarizabilities of helium-like systems." *Pramana* 49 (1997): 455-460.
- [27] Fernández, Pablo, Andrea Dal Corso, and Alfonso Baldereschi. "Polarized Wannier functions: ab-initio study of the dielectric properties of silicon and gallium arsenide." *arXiv preprint cond-mat/9805281* (1998).
- [28] DeCicco, P. D., and F. A. Johnson. "The quantum theory of lattice dynamics. IV." *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 310.1500 (1969): 111-119.

-
- [29] Pick, Robert M., Morrel H. Cohen, and Richard M. Martin. "Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation." *Physical Review B* 1.2 (1970): 910.
- [30] Born, Max, and W. Heisenberg. "Zur quantentheorie der molekeln." *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten* (1985): 216-246.
- [31] Russell, Bertrand. *The analysis of matter*. Taylor & Francis, 2022
- [32] Sadd, M. H. "Elasticity Theory, Applications, and Numerics Elsevier." (2005).
- [33] Nye, John Frederick. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.
- [34] Gonze, Xavier, et al. "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties." *Computer Physics Communications* 180.12 (2009): 2582-2615.

Chapitre III:
Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus sur l'étude des propriétés physiques telles que les propriétés structurales, élastiques et électroniques des deux composés LaIr_3 et LaIr_3B_2 dans le but de créer un support théorique pour une investigation expérimentale en future et une éventuelle application. Compte tenu des données expérimentales concernant les paramètres structuraux disponibles dans la littérature et par un calcul ab initio nous avons investigué les résultats des différentes propriétés physiques fondamentales citées ci-dessus.

III.2. Détails numériques

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé les ondes planes comme une base pour le développement des orbitales de Kohn Sham et l'interaction entre les électrons et les ions est décrite par le pseudo-potential à norme conservée proposé par Hamann et al. [1]. La mise en œuvre a été réalisée dans le code de calcul ABINIT [2,3].

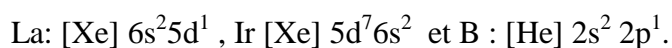
Pour les deux structures que nous allons étudier, le rayon de coupure de la base d'ondes planes utilisé pour les fonctions d'onde sera fixé à 60 Hartree. Cette valeur a été déterminée en effectuant une étude de convergence sur la valeur de l'énergie totale, de manière à garantir une précision de 10^{-6} Hartree. Elle est relativement élevée pour un calcul s'effectuant dans l'approche pseudo-potential.

En ce qui concerne l'échantillonnage des points k de l'espace réciproque, nous avons utilisé le maillage standard de Monkhorst et Pack [4]. La zone de Brillouin de la cellule pour la structure rhomboédrique (LaIr_3) sera discrétisée en utilisant une grille de $(8 \times 8 \times 8)$ points et pour la structure hexagonale (LaIr_3B_2), en utilisant une grille de $(6 \times 6 \times 8)$.

Les pseudo-potentiels qu'on a utilisés sont les pseudo-potentiels à norme conservée de Fritz, Haber, et Institute (FHI) [5]. Les fichiers de pseudo-potential ont été téléchargés sur le site internet de ABINIT à partir du tableau officiel de pseudo-potentiels fournie [2].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA)[6], l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans la forme de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[7].

Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les trois atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit :



Les réponses aux déplacements atomiques à la déformation sont calculées en utilisant la méthode de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [8, 9, 10, 11,

12], implémentée dans le code ABINIT.

III.3. Propriétés structurales

La compréhension profonde des propriétés physiques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la détermination des propriétés structurales est une première étape très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, mécaniques, etc...).

Les deux structures LaIr_3 et LaIr_3B_2 sont optimisées, en variant la position des atomes à l'intérieur de la maille et le paramètre de la maille de manière à minimiser l'énergie totale. Ce minimum est traduit par une structure dans laquelle les forces agissant sur les atomes et les composantes du tenseur de contraintes de la maille sont nulles. Il est alors possible de réaliser un processus de minimisation automatisé basé sur les forces et les contraintes en même temps. Parmi les algorithmes de minimisation implémentés dans ABINIT, nous avons utilisé dans ce travail celui de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [13]. Du point de vue numérique, nous avons considéré que les forces sont nulles lorsqu'on dépasse au-dessous le seuil de 0.001 eV/Å alors que les contraintes sont minimisées pour un seuil de 0.002 GPa.

Les résultats obtenus en utilisant les deux approches GGA et LDA sont rassemblés dans le tableau (III.1) ainsi que d'autres valeurs expérimentales pour la comparaison.

Tableau III.1 : Les paramètres des réseaux calculés par les deux approches pour LaIr_3 et LaIr_3B_2 avec d'autres valeurs expérimentales.

<i>Matériau</i>	<i>Méthode</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>Exp</i>
LaIr_3 (Å)	$a = b = c$	8.89	9.25	9.04 ^[a]
LaIr_3B_2 (Å)	$a = b$	5.24	5.65	5.54 ^[b]
	c	3.01	3.18	3.11 ^[b]

^aRéf.[14]; ^bRéf.[15].

Le tableau (III.1) montre un parfait accord entre nos valeurs des paramètres de réseaux pour les deux matériaux, calculées soit par la GGA ou LDA, et les valeurs expérimentales[14,15]. Il se trouve que la GGA donne des paramètres de réseaux très

proches de ceux de l'expérience comparé à la LDA.

III.4. Les propriétés mécaniques

III.4. 1. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques (C_{ij}) sont des paramètres essentiels qui décrivent la réponse d'un matériau à une contrainte macroscopique appliquée et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En outre, ces constantes peuvent fournir des informations sur la stabilité d'un matériau dans une phase donnée, sur sa ductilité, sa dureté, ou sa rigidité.

Le calcul des constantes élastiques des composés LaIr_3 et LaIr_3B_2 nous permet d'étudier leur stabilité mécanique en vérifiant les critères de stabilité mécanique bien connus dits de Born [16], et de déduire quelques grandeurs physiques liées aux constantes élastiques décrivant le comportement mécanique des matériaux.

Les critères de stabilité mécanique diffèrent d'un système cristallin à un autre comme suit [17] :

- Le système rhomboédrique elle possède six constants élastiques indépendants :

$$C_{\text{Rhémbo}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{pmatrix}$$

$$\text{On a } C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 \text{ et } C_{65} = C_{14}.$$

Les critères de stabilité de Born nécessaires et suffisants pour ce système sont donnés par les équations suivants [16]:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{33} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0 \end{array} \right.$$

- Le système hexagonal est caractérisé par cinq constants élastiques indépendants

$$C_{hexa} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

avec $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$

Les Trois conditions nécessaires et suffisantes suivantes pour la stabilité mécanique dans le cas hexagonal [16] :

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}| \\ 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0 \end{cases}$$

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les constantes élastiques à partir des méthodes du premier principe. Dans ce travail, Nous avons utilisé une méthode détaillée dans les références [9-10] basée sur la réponse linéaire à des perturbations dues à la contrainte qui peut être calculée dans le cadre de la DFPT [11-12] implémentée dans le code ABINIT [3].

Les valeurs obtenues des constantes élastiques de LaIr_3 et LaIr_3B_2 à pression nulle pour les deux approximations (GGA, LDA) sont présentées dans le **tableau (III-2)** :

Tableau (III-2) : Les constantes élastiques calculées (C_{ij} (GPA)) de LaIr_3 et LaIr_3B_2 à pression nulle

Matériau	Méthode	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
LaIr₃	LDA	356.5	408.7	105.03	99.51	157.44	146.28	7.329
	GGA	318.1	364.6	96.96	91.92	134.25	120.9	6.82
	LDA	519.42	403.99	183.34	193.87	131.8	183.33	-
LaIr₃B₂	GGA	478	391.17	171.87	180.43	117.26	150.6	-

L'analyse de ces résultats indique que :

- Les constantes élastiques calculées par GGA, LDA de LaIr_3 et LaIr_3B_2 , satisfont aux critères de Born [16], indiquant que les deux matériaux sont mécaniquement stables.

- Les valeurs de C_{11} et C_{33} sont supérieures aux autres constantes élastiques, indiquant la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

Il est important de souligner qu'à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique des constantes élastiques pour LaB_4 , donc on considère ces résultats des constantes élastiques comme une base de référence pour d'autre calcul. Cependant, le très bon accord entre nos résultats obtenus via trois méthodes de calculs différentes confirme la fiabilité de nos résultats obtenus pour les constantes élastiques.

III.4. 2. Modules élastiques polycristallins

Les constantes élastique C_{ij} sont estimées à partir des calculs de premiers principes pour les monocristaux. Mais généralement, les propriétés élastiques polycristallines ont une valeur d'application pratique plus élevée. Typiquement, les modules élastiques peuvent caractériser la dureté des matériaux. Le module de compressibilité B des matériaux reflète sa résistance au changement de volume. Le module de cisaillement G décrit sa résistance au changement de forme. Ils peuvent être estimés en utilisant l'approximation de Hill [18] à partir des constantes élastiques monocristallines, et ils peuvent être obtenus à partir des équations suivantes :

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

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

où les indices V et R se réfèrent respectivement aux approximations de Voigt [19] et Reuss [20] qui représentent les limites supérieures et inférieures des modules mécaniques pour un matériau polycristallin.

- Pour les cristaux rhomboédriques, ils sont donnés par:

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}],$$

$$1/B_R = (2C_{11} + C_{33}) + 2(C_{12} + 2C_{13}),$$

$$5G_V = \left[(2C_{11} + C_{33}) - (C_{12} + 2C_{13}) + 3 \left(4C_{44} + \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right) \right],$$

$$\frac{15}{G_R} = 4(2C_{11} + C_{33}) - 4(C_{12} + 2C_{13}) + 3(2C_{44} + C_{66})$$

- Pour les structures hexagonaux, ils sont donnés par:

$$B_V = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right]$$

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

$$G_V = \frac{1}{30} [7C_{11} - 5C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44}]$$

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

- Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont considérés comme les paramètres importants pour les applications industrielles, qui peuvent être calculés en utilisant le module de cisaillement G et le module de compressibilité B . Ils sont donnés par les équations suivantes [18] :

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

$$\nu = \frac{2B - 2G}{2(3B + G)}$$

- La dureté est une autre propriété mécanique qui est étroitement liée à la rigidité des matériaux. Elle est définie comme la résistance d'un matériau à la déformation permanente telle que l'indentation, l'usure et l'abrasion. Pour estimer la dureté de LaB_6 , nous avons appliqué le modèle de Chen [21] pour calculer la dureté de Vickers H_V donnée comme suit:

$$H_V = 2 \left(\left(\frac{G}{B} \right)^2 G \right)^{0.585} - 3$$

Nos résultats de calcul des modules d'élasticités de LaIr_3 et LaIr_3B_2 obtenus à partir des constantes élastiques pour les deux approximations (GGA et LDA) sont listés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Le module de compressibilité (B(GPa)), le module de cisaillement (G(GPa)), le module de Young (E(GPa)), le rapport B/G , coefficient de poisson ν , la dureté de Vickers (H_V) de LaIr_3 et LaIr_3B_2 .

Matériau	Méthode	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	B/G	E	ν	H_V
LaIr_3	LDA	224.63	224.13	224.38	106.69	105.49	106.1	2.11	274	0.29	9.78
	GGA	194.76	194.41	194.59	121.13	85.761	88.3	2.2	230.3	0.3	7.93
$\text{La Ir}_3\text{B}_2$	LDA	271.08	269.83	270.46	175.07	169.32	172.2	1.57	426.2	0.22	21
	GGA	242.67	241.85	242.26	166.74	164	165.4	1.46	404.2	0.22	22.5

Les valeurs du module de Young E et dureté H_V rapportées dans le tableau (4.4) démontrent que LaIr_3B_2 est plus rigide et plus dure que LaIr_3 .

Le rapport du module de compressibilité sur le module de cisaillement (B/G) a été proposé pour estimer le comportement fragile ou ductile des matériaux [22]. Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, tandis que B représente la résistance à la rupture. Une grande valeur du rapport B/G est associée à une ductilité, tandis que, une faible valeur correspond à la nature fragile. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragile est d'environ $1,75$; si $B/G > 1,75$ le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau se comporte d'une manière fragile. Nous pouvons voir dans le tableau (III.3) que le rapport (B/G) pour LaIr_3 est supérieur à $1,75$, ce qui signifie que LaIr_3 est un matériau ductile. Par contre la valeur de (B/G) pour LaIr_3B_2 est inférieur à $1,75$, ce qui indique que ce matériau est de nature fragile.

De l'autre côté, le coefficient de Poisson ν dont sa valeur donne une idée sur le type de liaison chimique. Pour les matériaux covalents, la valeur typique de ν est de l'ordre $0,1$, pour les matériaux ioniques ν est typiquement de l'ordre $0,25$ et pour les matériaux métalliques ν est environ $0,33$ [23].

Les valeurs calculées du coefficient de Poisson à pression nulle, ν est estimé à $0,3$ et ($0,21$) respectivement pour LaIr_3 et LaIr_3B_2 suggérant que la liaison chimique est plutôt d'un caractère métalliques pour LaIr_3 et mixte ionique - covalente pour LaIr_3B_2 .

En général, on voit que la présence de l'atome de bore contribue de manière significative dans l'amélioration des propriétés mécaniques de LaIr_3 : la dureté et la rigidité, par contre, il diminue la leur ductilité.

Les propriétés mécaniques obtenues pour les deux matériaux (LaIr_3 et LaIr_3B_2) sont considérées purement prédictives car aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible dans la littérature. A cet effet, nos résultats permettent de combler le manque d'informations sur ces composés

III.4. 3. L'anisotropie élastique

Pour montrer l'anisotropie élastique du deux matériaux (LaIr_3 et LaIr_3B_2), on a utilisé la représentation à trois dimension (3D) de la surface des modules élastiques selon les axes cristallographiques X, Y, Z . Dans notre étude on a tracé la surface 3D du module de young E et celle de la compressibilité linéaire β .

La dépendance directionnelle du module de young E ainsi que celle de la compressibilité linéaire β des deux matériaux (LaIr_3 et LaIr_3B_2) sont données par les équations suivantes [24].

Structure rhomboédrique

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + l_3^4 S_{11} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2S_{13} + S_{44}) + 2l_2 l_3 (3l_1^2 - l_2^2) S_{14}$$

$$\beta = \frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) l_3^2$$

Structure hexagonale

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + l_3^4 S_{11} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2S_{13} + S_{44})$$

$$\beta = \frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) l_3^2$$

Où, l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs correspondants aux axes X, Y et Z respectivement, et les S_{ij} sont les compliances élastiques obtenues à partir du tenseur inverse des constantes élastiques.

Pour une structure cristalline isotrope, la représentation des surfaces à 3D présente une forme sphérique, et toute déviation de la forme sphérique reflète le contenu de l'anisotropie élastique. Les constructions des surfaces à 3D ainsi que les sections transversales du module de Young E et de compressibilité linéaire β pour les deux structures du composé LaIr_3 et LaIr_3B_2 sont illustrées sur les Figures (III-1 à III-4). A partir de ces figures, les surfaces 3D et 2D représentent le module de Young et la compressibilité linéaire β des composés LaIr_3 et LaIr_3B_2 qui s'écartent largement de la forme sphérique, ce qui signifie que ces composés sont anisotropes selon le module de Young et la compressibilité linéaire β .

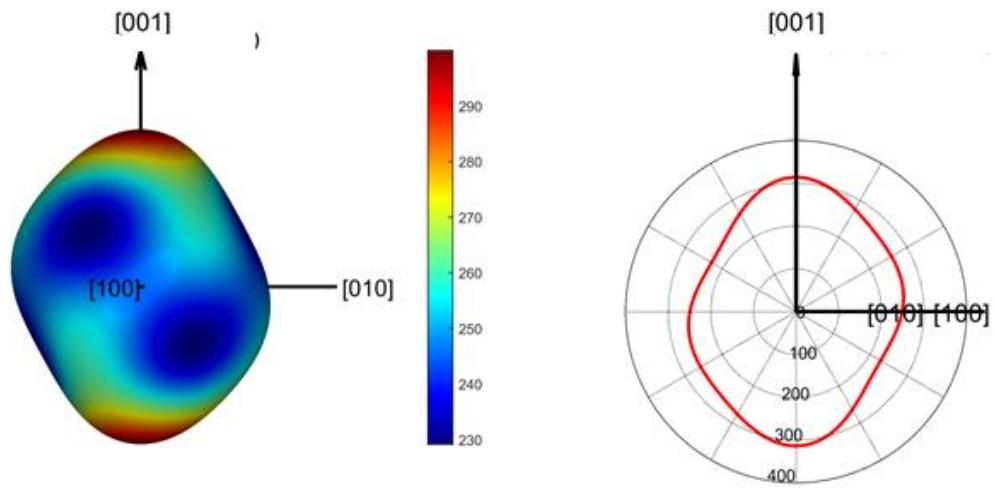


Figure (III-1): Surfaces 3D et 2D du module de Young (E) du composé $LaIr_3$.

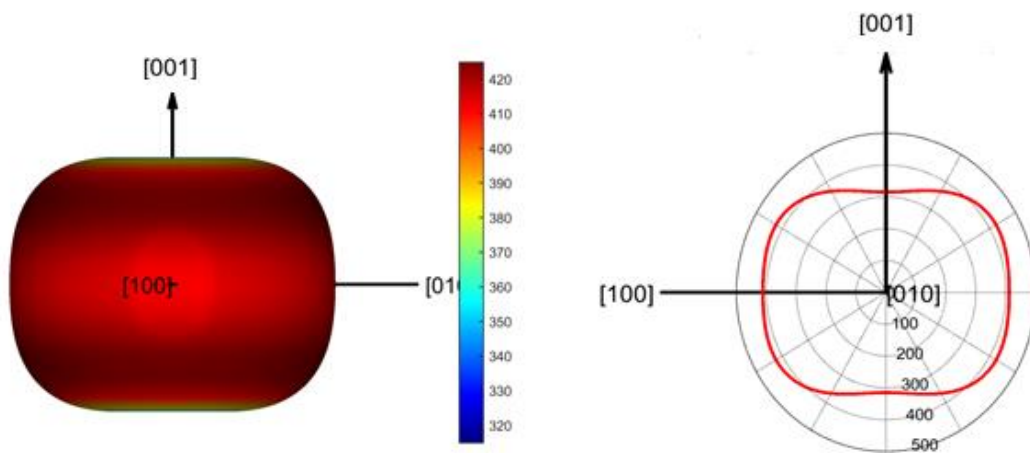


Figure (III-2): Surfaces 3D et 2D du module de Young (E) du composé $LaIr_3B_2$.

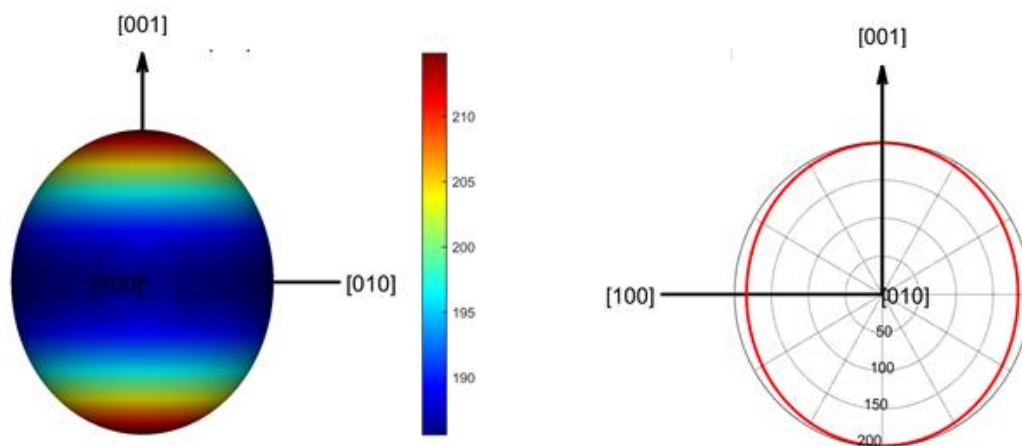


Figure (III-3): Surfaces 3D de la compressibilité linéaire β du composé $LaIr_3$.

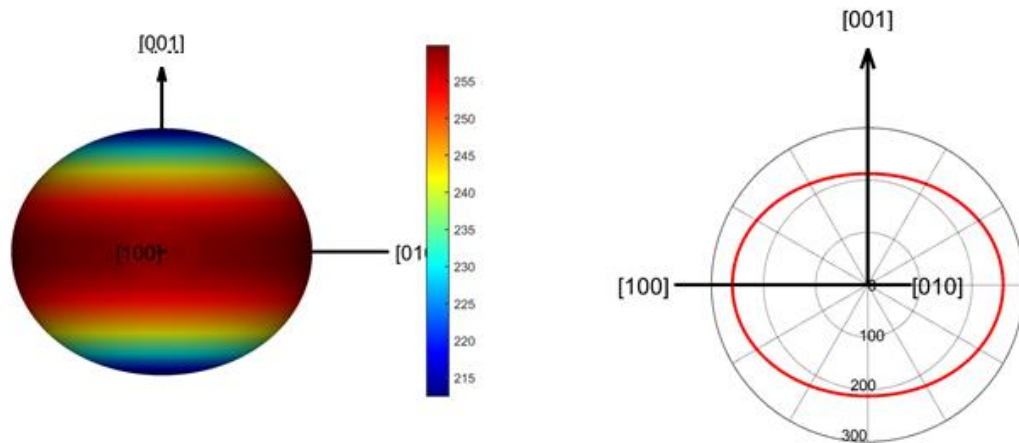


Figure (III-4) : Surfaces 3D et 2D de la compressibilité linéaire β du composé $LaIr_3B_2$.

III.5. Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'état partielle et totale PDOS et TDOS qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation des électroniques d'un matériau.

Sur les deux figures III-5 et III-7, nous montrons les spectres de structure de bandes électroniques des composés $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$ suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée aux structures rhomboédrique et hexagonale respectivement, calculées à pression nulle avec les paramètres de maille obtenue par la méthode GGA. Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale, est pris pour $E_F = 0 \text{ eV}$.

On remarque une ressemblance dans leur structure de bandes. Les bandes de valence et de conduction chevauchent entre elles, ceci explique le caractère métallique dans les deux composés.

Pour mieux analyser les propriétés électroniques, nous avons représenté sur la Figure III-6 et II-8, les densités d'états totales et partielles obtenues par l'approximation GGA, montrant la contribution électronique de chaque atome pour les deux composés ($LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$).

Nous pouvons voir sur la figures III-6 que la densité d'états est divisé en trois régions en -dessous du niveau de Fermi: la première se trouve du côté des énergies les plus basses et s'étale entre (-18 et -16) eV. Elle est caractérisée par la présence des états s-La qui forment un pic intense. La deuxième région est située entre (-7.5 et -1.5) eV compose des états 5d de Ir, qui donne la liaison covalente Ir-Ir. La troisième région comprise entre -

1.5 eV et le niveau de Fermi, cette région est dominé principalement des états 5d de Ir, avec une distribution des électrons de l'état 5d de La, ce indique une liaison covalente entre La-Ir. Au-dessus du niveau de Fermi (la bande de conduction), cette région est dominé principalement des états 5d de La et 5d de Ir, qui ce indique une l'hybridation forte qui existe entre les états 5d-Ir et 5d-La (liaison métallique).

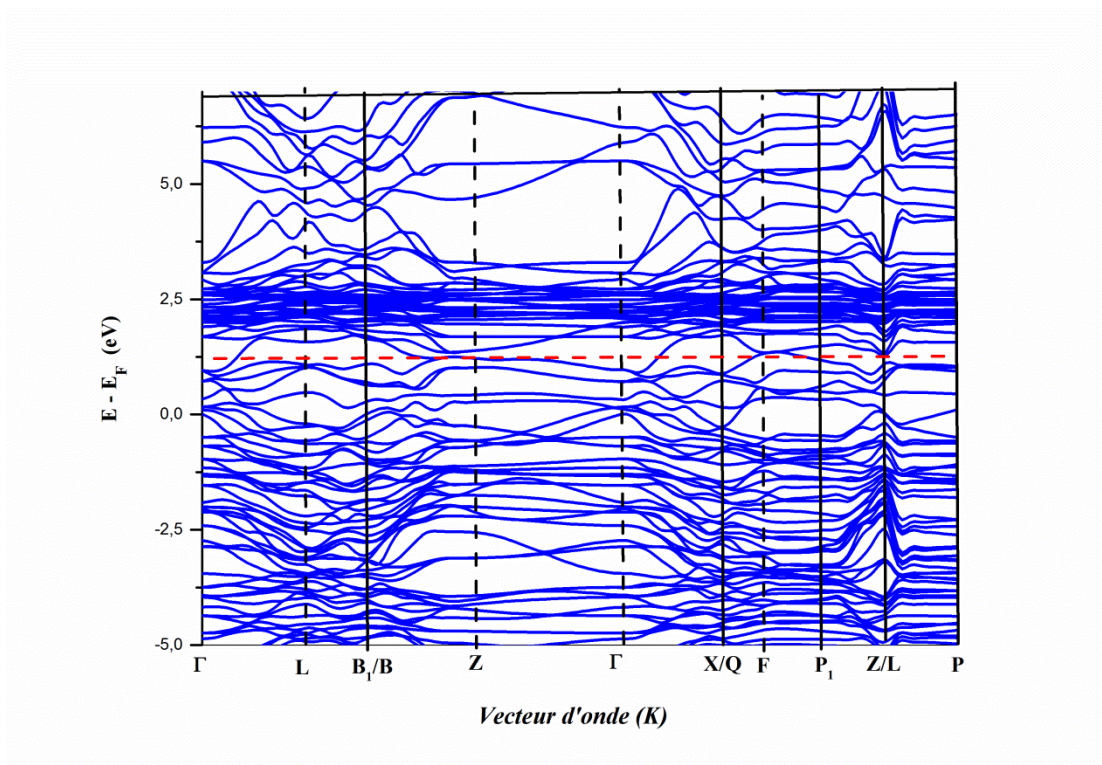


Figure (III-5) : Structure de bandes d'énergie obtenues du composé $LaIr_3$ (à $P = 0$ GPa)

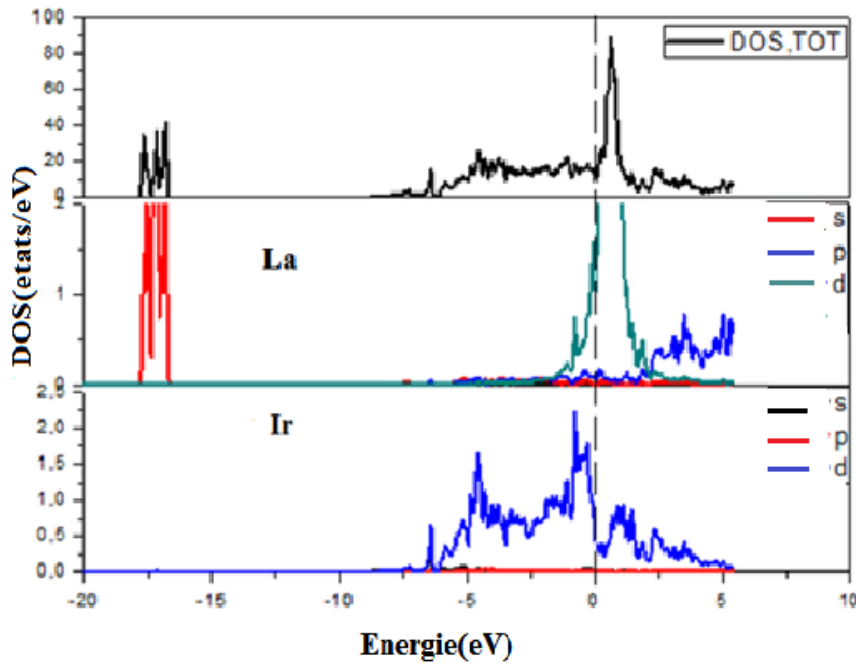


Figure (III-6) : La densité d'état totale et partielle de LaIr_3

Pour le composé LaIr_3B_2 , la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) de La, Ir et B sont représentées sur la figure III-8. En-dessous de niveau de Fermi, on peut remarquer un pic correspondant aux états s-La au voisinage de -16eV. La région entre -12 à -8 eV est dominée par les états 2s de B. L'intervalle [-8 à -5 eV] est composé des états 2p-B, ce indique la liaison entre ces états. Pour la région de -5 à -2eV est formée principalement des états 5d-Ir et 2p- B, cette hybridation implique le caractère covalent de la liaison B-Ir. La région située entre -2 eV jusqu'au le niveau d'énergie de Fermi, provient principalement 5d de Ir avec une contribution modérée provenant des états 2p -B et 5d- La, qui donne des liaisons covalente La-Ir et B-Ir.

La bande de conduction (au-dessus du niveau de Fermi) est dominé principalement des états 5d- Ir et 5d-Ce et partiellement des états 2p-B, les états 5d de Ir et 5d de La ont perdu leurs électrons, ce qui implique un caractère métallique de la liaison La-Ir.

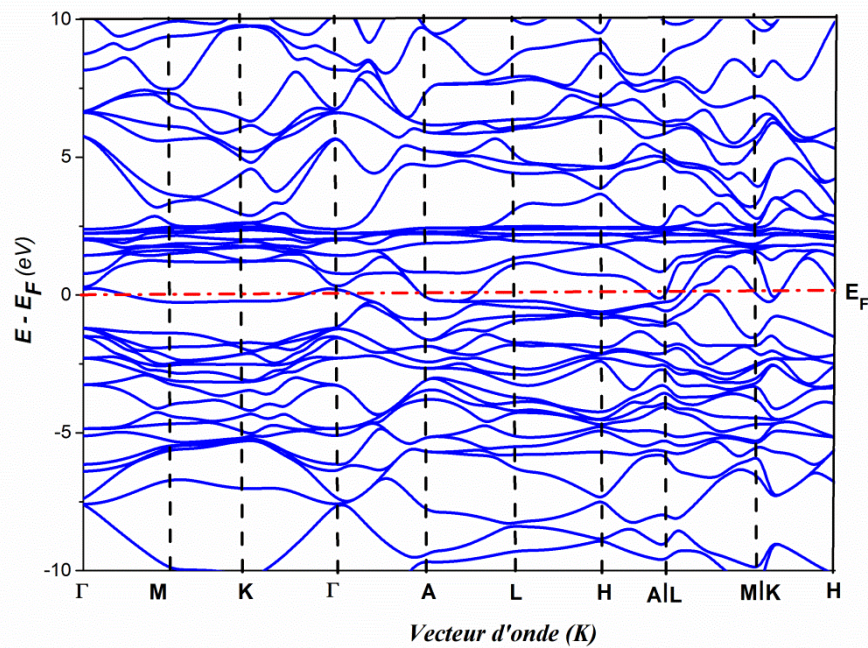


Figure (III-7) : Structure de bandes d'énergie obtenues du composé $LaIr_3B_2$ (à $P = 0$ GPa)

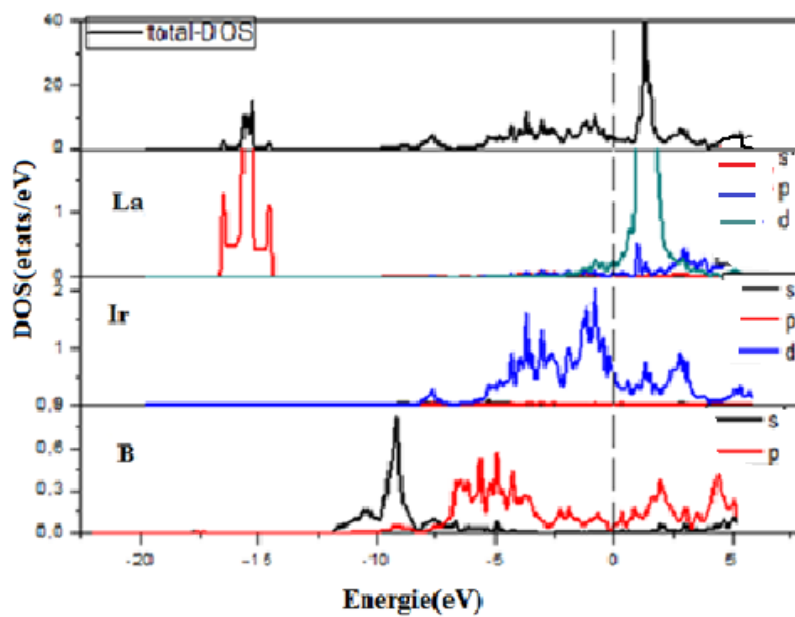


Figure (III-8) : La densité d'état totale et partielle de $CeIr_3B_2$.

Bibliographies

- [1] Hamann, D. R. "Generalized norm-conserving pseudopotentials." *Physical Review B* 40.5 (1989): 2980.
- [2] Gonze, Xavier, et al. "The ABINIT project: Impact, environment and recent developments." *Computer Physics Communications* 248 (2020): 107042.
- [3] Gonze, Xavier, et al. "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties." *Computer Physics Communications* 180.12 (2009): 2582-2615
- [4] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13.12 (1976): 5188.
- [5] Fuchs, Martin, and Matthias Scheffler. "Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory." *Computer Physics Communications* 119.1 (1999): 67-98.
- [6] Ceperley, David M., and Berni J. Alder. "Ground state of the electron gas by a stochastic method." *Physical review letters* 45.7 (1980): 566.
- [7] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [8] Baroni, Stefano, Paolo Giannozzi, and Andrea Testa. "Green's-function approach to linear response in solids." *Physical review letters* 58.18 (1987): 1861.
- [9] Gonze, Xavier, and J-P. Vigneron. "Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids." *Physical Review B* 39.18 (1989): 13120.
- [10] Gonze, Xavier, and J-P. Vigneron. "Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids." *Physical Review B* 39.18 (1989): 13120.
- [11] Gonze, Xavier, and Changyol Lee. "Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory." *Physical Review B* 55.16 (1997): 10355.
- [12] Gonze, Xavier, Douglas C. Allan, and Michael P. Teter. "Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory." *Physical Review Letters* 68.24 (1992): 3603.
- [13] Fischer, Thomas H., and Jan Almlöf. "General methods for geometry and wave function optimization." *The Journal of Physical Chemistry* 96.24 (1992): 9768-9774.
- [14] Vorob'ev, V. D., and V. A. Mel'nikova. "X-ray study of the systems iridium--lanthanum and iridium--cerium." *Sov. Phys.-Crystallogr.(Engl. Transl.)*, v. 19, no. 3, pp. 397-399 (1974).
- [15] Ku, H. C., et al. "Superconducting and magnetic properties of new ternary borides with the CeCo₃B₂-type structure." *Solid State Communications* 35.2 (1980): 91-96.
- [16] Born, Max. "On the stability of crystal lattices. I." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 36. No. 2. Cambridge University Press, 1940.

- [17] Mouhat, Félix, and François-Xavier Coudert. "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems." *Physical review B* 90.22 (2014): 224104.
- [18] Nadeau, J. C. "Discussion:" A Note on the Effective Lamé Constants of a Polycrystalline Aggregate of Cubic Crystals"(Lubarda, VA, 1998, ASME J. Appl. Mech., 65, pp. 769-770)." *Journal of applied mechanics* 66.2 (1999): 577-578.
- [19] Voigt, W. "Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig Germany." (1928).
- [20] Reuss, A. J. Z. A. M. M. "Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals." *Z. Angew. Math. Mech* 9 (1929): 49-58.
- [21] Zhang, Run-Sen, and Jin-Wu Jiang. "The art of designing carbon allotropes." *Frontiers of Physics* 14 (2019): 1-17.
- [22] Pugh, S. F. "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals." *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45.367 (1954): 823-843.
- [23] Frantsevich, Ivan Nikitich. "Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators." *Reference book* (1982).
- [24] Nye, John Frederick. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.

Conclusion

Conclusion

Les borures des composés intermétalliques à base de terres rares et métaux de transition ont attiré beaucoup l'attention de la communauté scientifique au cours de cette dernière décennie, dans le champ théorique et expérimental, sont considérés comme des candidats potentiels pour des applications structurales au vu de leurs excellentes propriétés physiques et mécaniques telle que la résistance élevée à haute température, une faible densité, la température de point de fusion élevée et une bonne résistance à la corrosion.

A cet effet, nous avons choisi de travailler avec la méthode du pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé (DFPT) pour étudier les propriétés structurales, mécaniques, et électroniques des composés LaIr_3 et LaIr_3B_2 , en utilisant deux types d'approximations pour l'énergie d'échange et de corrélation, telles que LDA et GGA.

Les valeurs calculées pour les paramètres de maille en utilisant les deux méthodes GGA et LDA s'accordent parfaitement avec les données expérimentales, et il se trouve que la GGA donne des paramètres de réseau très proches de ceux de l'expérience comparé à la LDA.

Nous avons calculé les constants élastiques de nos matériaux. Nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces composés pour faire la comparaison. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le module de cisaillement, le module de Young, le facteur B/G, le coefficient de Poisson ainsi que la dureté. La ductilité ou fragilité de ces composés et l'anisotropie mécanique sont prédites.

L'analyse de la densité d'états (DOS) donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différents atomes dans les bandes d'énergie.

Nous souhaitons avoir réussi de donner une idée globale sur les différentes propriétés des deux composés (LaIr_3 et LaIr_3B_2). En raison de l'absence de données expérimentales et de calculs théoriques concernant les propriétés élastiques de ces composés, ce travail sera une contribution que nous espérons importante dans la littérature et un premier pas pour l'étude d'autres propriétés que nous avons pas traité comme les propriétés dynamiques dopage par un autre matériau de transition.

Annexe 1

Tableau II-1: Les unités atomiques utilisées en DFT.

<i>Grandeurs</i>	<i>Symbole ou expression en SI</i>	<i>Valeur en SI</i>	<i>Unité atomique (u.a)</i>
<i>Masse de l'électron</i>	m_e	$9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$	1 u. a
<i>Charge de l'électron</i>	e	$-1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	1 u. a
<i>Longueur (rayon de Bohr)</i>	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$	$1 \text{ u.a} = 1\text{Bohr}$
<i>Force</i>	$F = \frac{E_0}{a_0}$	$8,2387 \times 10^{-8} \text{ N}$	$1 \text{ u. a} = 1\text{Hartree/Bohr}$
<i>Energie</i>	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4,3597 \times 10^{-18} \text{ J}$	$1 \text{ u.a} = 1 \text{ Hartree}$
<i>Action</i>	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1,0546 \times 10^{-34} \text{ J. s}$	1 u. a

Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$ ont été étudiées via la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW) basée sur la DFT et la DFPT, en utilisant les deux approximations (GGA et LDA) implémentée dans le code ABINIT. Les paramètres du réseau obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec les données expérimentales. Le calcul des constantes élastiques, les modules d'élasticité (B, G et E) et le coefficient de poisson (ν) montrant que les deux composés sont mécaniquement stables, anisotropes. L'analyse des bandes d'énergie et les densités d'états des composés binaires $LaIr_3$ et $LaIr_3B_2$ montrent le caractère métallique de ces matériaux.

Mots Clés: Borure des intermétalliques, DFT, ABINIT, propriétés élastiques et électroniques.

Abstract

In this work, the structural, elastic and electronic properties of the compounds $LaIr_3$ and $LaIr_3B_2$ were studied employing the pseudo-potentials and plane waves (PP-PW) method based on DFT and DFPT, performed with the two approximations (GGA and LDA), implemented in the ABINIT code. The obtained lattice constants for the two compounds are in good agreement with the experimental data. The calculation of the elastic constants, the moduli of elasticity (B, G and E) and the Poisson's ratio (ν) showing that the two compounds are mechanically stable and anisotropic. The analysis of the energy bands and the state densities of the compounds $LaIr_3$ and $LaIr_3B_2$ show the metallic character of these materials.

Keywords: Intermetallic boride, DFT, ABINIT, elastic and electronic Properties.

ملخص

في هذا العمل ، تمت دراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية للمركبات $LaIr_3$ و $LaIr_3B_2$ باستخدام التقريبات أشباه الكمون والموجات المستوية (PP-PW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT و DFPT ، أجريت بالتقديرات GGA،LDA ، وهذا في برنامج ABINIT. تتوافق الثوابت الشبكية التي تم حسابها للمركبين بشكل جيد مع البيانات التجريبية والنظرية. يوضح حساب الثوابت المرنة ومعاملات المرونة (E، G، B) نسبة بواسون (ν) أن المركبين مستقران ميكانيكيًا ومتباين و تحليل نطاقات الطاقة وكثافة الحالة للمركبات $LaIr_3$ و $LaIr_3B_2$ تظهر الطابع المعدني لهذه المواد .

الكلمات المفتاحية: بوريد المركبات الفلزية البينية ، DFT ، ABINIT ، الخصائص مرونة و الخصائص الكترونية.