



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère De L'enseignement Supérieure Et La Recherche Scientifique

**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR**  
**BADJI MOKHTAR UNIVERSITY**

جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté Des Sciences  
Département De Physique

كلية العلوم  
قسم الفيزياء

Année 2025

— 000000 —

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques  $Ir_3TM$  (TM: métaux de transitions) par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

**Option: Physique des matériaux**

Par

**AKEB Yamina**

Soutenue le : 18/11/2025

Devant le Jury suivant :

|                   |                              |       |                                     |
|-------------------|------------------------------|-------|-------------------------------------|
| GHEMID Sebti      | <i>Président</i>             | Prof. | Université Badji Mokhtar - Annaba   |
| BOULECHFAR Rahima | <i>Directeur de thèse</i>    | Prof. | Université 20 Aout 1955-Skikda      |
| CHEMAM Rafik      | <i>Co-Directeur de thèse</i> | Prof. | Université Badji Mokhtar- Annaba    |
| OUMELAZ Fayçal    | <i>Examineur</i>             | MCA   | ENSET -Azzaba Skikda                |
| TOUAM Selma       | <i>Examineur</i>             | MCA   | Université Chadli Bendjedid-El Tarf |
| NEMIRI Ouarda     | <i>Examineur</i>             | MCA   | ENSET -Azzaba Skikda                |

# *Remerciements*

Nous remercions avant tout Allah, le Tout-Puissant, qui nous a accordé la volonté, la patience et la santé, nous permettant ainsi d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au **Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR)** du Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar à Annaba.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude envers Madame le Professeur R. Boulechfar, de l'Université de Skikda, qui m'a chaleureusement accueillie au sein de son équipe scientifique. Je lui suis infiniment reconnaissante pour sa supervision attentive, son soutien technique constant et ses précieux conseils tout au long de cette recherche. Par sa bienveillance, sa simplicité et sa grande compétence scientifique, elle a su m'inspirer et m'accompagner avec bienveillance dans mes travaux.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur le Professeur R. Chemam, Professeur à l'Université de Badji Mokhtar - Annaba, pour le temps qu'il a consacré à ma démarche. Sa gentillesse, son humilité et sa disponibilité permanente ont été d'un grand soutien pour moi.

Je souhaite également saluer et remercier chaleureusement M. S.GHEMID, professeur à l'Université de Badji Mokhtar - Annaba; Mme. O. NEMIRI, MCA à l'Université ENSET -Azzaba Skikda; Mme. S.TOUAM, également MCA à l'Université de Tarf; ainsi que M. F. OUMELAZ, MCA à l'Université ENSET -Azzaba Skikda pour avoir gracieusement accepté d'examiner ce travail.

*Y.AKEB*

## *Dédicace*

*Grâce à mon Dieu,*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes parents,*

*Mon mari et mes petites perles, Abderrahim et*

*Meriem,*

*Mon frère et mes sœurs,*

*La famille de mon mari,*

*Mes amies Aïcha et Fatiha.*

*A tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.*

*AKEB Yamina*

## Résumé

Dans cette thèse, les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermodynamiques des composés intermétalliques  $\text{Ir}_3\text{TM}$  ( $\text{TM} = \text{Sc}, \text{Ti}$  et  $\text{V}$ ) sont présentées dans les phases cubique ( $\text{L1}_2$ ) et hexagonales ( $\text{D0}_{19}$  et  $\text{D0}_{24}$ ). Les simulations ont été réalisées en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en utilisant l'approche de l'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) ainsi que l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA). Cette étude a été réalisée pour la phase cubique  $\text{L1}_2$ , ainsi que les phases hexagonales  $\text{D0}_{24}$  et  $\text{D0}_{19}$ , qui peuvent être apparentées mais diffèrent par la manière dont les couches atomiques sont empilées. Les énergies totales, cohésives et de formation calculées suggèrent que le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  pourrait être stable en phase  $\text{D0}_{24}$ , en raison d'un chevauchement avec la phase  $\text{L1}_2$ , présentant une différence d'énergie totale d'environ 0,026 eV/atome.  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  sont plus stables dans les phases  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{19}$  respectivement. Les résultats des calculs relatifs aux constantes élastiques montrent que les composés étudiés présentent une stabilité mécanique et une dureté supérieure dans la phase cubique par rapport à la phase hexagonale. Cependant,  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  présente la dureté la plus faible en raison de sa relative ductilité, alors qu' $\text{Ir}_3\text{V}$  possède la dureté maximale avec une moindre ductilité. Ces composés montrent une anisotropie élastique, basée sur la surface du module de Young tridimensionnel,  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  ayant la plus forte anisotropie et  $\text{Ir}_3\text{V}$  la plus faible dans la phase  $\text{L1}_2$ . Les calculs de la densité totale d'états (TDOS) révèlent qu' $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  sont stables dans les phases  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{19}$  respectivement, à l'exception du composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , qui pourrait subir une transition martensitique. De plus, le pseudogap pour  $\text{Ir}_3\text{V}$  se rapproche du niveau de Fermi, indiquant que la liaison covalente dans ce composé est plus marquée que dans les autres. Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques sont étudiées et évaluées en fonction des variations de température et de pression, en employant le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme de calcul Gibbs.

**Mots clés:** Stabilité de phase ; Ductilité ; Intermétallique ;  $\text{L1}_2$  ;  $\text{D0}_{19}$  ;  $\text{D0}_{24}$ .

## Abstract

In this thesis, the structural, mechanical, electronic, and thermodynamic properties of the intermetallic compounds  $\text{Ir}_3\text{TM}$  (TM = Sc, Ti, and V) are presented for the cubic ( $L1_2$ ) and hexagonal ( $D0_{19}$  and  $D0_{24}$ ) phases. The simulations were performed based on density functional theory (DFT), using the linearized augmented plane wave (FP-LAPW) approach along with the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA). This study was carried out for the cubic  $L1_2$  phase as well as the hexagonal  $D0_{24}$  and  $D0_{19}$  phases, which primarily differ in their atomic layer stacking arrangements. Calculations of the total energy, cohesive energy, and formation enthalpy indicate that  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  may exhibit stability in the  $D0_{24}$  phase, likely due to the small energy difference (approximately 0.026 eV/atom) between the  $L1_2$  and  $D0_{24}$  structures. In contrast,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  and  $\text{Ir}_3\text{V}$  are found to be more stable in the  $L1_2$  and  $D0_{19}$  phases, respectively. Elastic constants computed for these compounds demonstrate their mechanical stability and indicate greater hardness in the cubic phase compared to the hexagonal phases. Among them,  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  exhibits the lowest hardness, attributed to its relatively higher ductility, whereas  $\text{Ir}_3\text{V}$  displays the highest hardness combined with reduced ductility. The elastic anisotropy of these materials is evident from the three-dimensional Young's modulus surfaces, with  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  exhibits the strongest anisotropy and  $\text{Ir}_3\text{V}$  the weakest in the  $L1_2$  phase. The total density of states (TDOS) calculations reveal that  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  and  $\text{Ir}_3\text{V}$  are stable in their respective  $L1_2$  and  $D0_{19}$  phases, whereas  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  appears prone to a martensitic transformation. Moreover, the pseudogap in  $\text{Ir}_3\text{V}$  is positioned notably close to the Fermi level, suggesting enhanced covalent bonding compared to the other compounds. The quasi-harmonic Debye model, implemented in the Gibbs computational package, was employed to evaluate thermodynamic properties as functions of temperature and pressure.

**Keywords:** Phase stability; Ductility; Intermetallic;  $L1_2$ ;  $D0_{19}$ ;  $D0_{24}$ .

## ملخص

تبحث هذه الدراسة المتعمقة في الخصائص الهيكلية، والميكانيكية، والإلكترونية، والديناميكية الحرارية للمركبات البين فلزية من نوع  $(Ir_3TM)$  حيث  $(TM=Sc, Ti, V)$ . ينصب التركيز على ثلاثة أطوار بلورية رئيسية: الطور المكعب  $(L1_2)$  والطورين السداسيين  $(D0_{19})$  و  $(D0_{24})$ . تستند النتائج المستخلصة عبر النمذجة الحاسوبية الى منهج نظرية الكثافة الدالية (DFT)، ضمن تقريب التدرج المعمم لـ Perdrew- Burke-Ernzerhof (PBE) باستخدام دالة التبادل والترابط (GGA) مع الأخذ بمقاربة الموجة المستوية المكبرة والخطية الكاملة (FP-LAPW). تمحورت هذه الدراسة حول الطور المكعب  $L1_2$ ، جنبًا إلى جنب مع الأطوار السداسية،  $(D0_{19})$  و  $(D0_{24})$ ، التي، رغم تقاربها، تتميز باختلافات في ترتيب طبقاتها الذرية.

تُشير الحسابات المتعلقة بالطاقة الكلية، وطاقة التماسك، وحرارة التكوين إلى أن مركب  $Ir_3Sc$  احتمال أن يكون مستقرًا في الطور  $D0_{24}$ . يُعزى هذا الاستقرار إلى تطابق الطاقة بين الطورين  $L1_2$  و  $D0_{24}$ ، مع وجود فارق طاقة إجمالي ضئيل يقارب  $0.026\text{eV}$  ذرة. على النقيض من ذلك، يُظهر كل من  $Ir_3Ti$  و  $Ir_3V$  استقرارًا أكبر في الأطوار  $L1_2$  و  $D0_{19}$  على التوالي.

فيما يتعلق بالخصائص الميكانيكية، كشفت حسابات الثوابت المرنة عن استقرار ميكانيكي للمركبات الخاضعة للدراسة، بالإضافة إلى امتلاكها صلابة أعلى في الطور المكعب مقارنة بالطور السداسي. ومع ذلك، يُظهر  $Ir_3Sc$  أدنى مستويات الصلابة، مما يعكس مرونته النسبية، بينما يتميز  $Ir_3V$  بأعلى صلابة مصحوبة بمرونة أقل. لوحظ أيضًا أن هذه المركبات تُظهر تباينًا مرئيًا، تم تقييمه بالاستعانة بسطح معامل يونغ ثلاثي الأبعاد، حيث يُبدي  $Ir_3Sc$  أقوى تباين بينما يُظهر  $Ir_3V$  أضعف تباين في الطور  $L1_2$ .

أما عن الخصائص الإلكترونية، تُشير حسابات كثافة الحالات الكلية (TDOS) إلى استقرار  $Ir_3Ti$  و  $Ir_3V$  في الأطوار  $L1_2$  و  $D0_{19}$  على التوالي. الاستثناء الوحيد هو مركب  $Ir_3Sc$ ، الذي قد يخضع لتحول مارتنسيطي. من الملاحظ أيضًا أن فجوة الطاقة لمركب  $Ir_3V$  تقع بالقرب من مستوى فيرمي، مما يُشير إلى أن الروابط التساهمية في هذا المركب تتفوق في شدتها مقارنة بالمركبات المتبقية.

وأخيرًا، تم حساب وتحليل الخصائص الديناميكية الحرارية لهذه المركبات بالتغير مع درجة الحرارة والضغط. أُجريت هذه الحسابات باستخدام نموذج ديبياي شبه التوافقي، بالاستعانة بـ Gibbs.

**العبارات الدلالية:** استقرار الطور، الليونة، المركبات البين فلزية،  $D0_{24}$ ،  $D0_{19}$ ،  $L1_2$ .

# Sommaire

|   |     |
|---|-----|
| Remerciements.....  | i   |
| Dédicace.....   | ii  |
| Résumé.....   | iii |
| Sommaire.....   | vi  |
| Liste des figures.....  | ix  |
| Liste des tableaux.....   | xi  |
| Liste des abréviations.....   | xii |
| <b>Introduction générale</b>  |     |
| Introduction Générale.....  | 1   |
| Bibliographie.....  | 4   |
| <b>Chapitre I : Les intermétalliques</b>  |     |
| I.1. Introduction.....  | 7   |
| I.2. Qu'est-ce qu'un composé intermétallique ?.....   | 7   |
| I.3. Diversité croissante des phases intermétalliques au cours du développement .....                                     | 8   |
| I.3.1. Les phases Hume-Rothery.....   | 8   |
| I.3.2. Les phases de Frank-Kasper (FK).....   | 8   |
| I.3.3. Les phases de Kurnakov.....  | 9   |
| I.3.4. Les phases Zintl.....  | 9   |
| I.3.5. La phase Nowotny.....  | 9   |
| I.3.6. La phase B <sub>2</sub> .....  | 9   |
| I.3.7. La phase L <sub>12</sub> .....   | 9   |
| I.4. Les éléments de transition.....  | 10  |
| I.5. Structures cristallines des composés à base d'iridium (Ir <sub>3</sub> Sc-Ir <sub>3</sub> Ti-Ir <sub>3</sub> V)..... | 10  |
| I.5.1 La structure L <sub>12</sub> .....  | 10  |
| I.5.2. La structure D <sub>019</sub> .....  | 11  |
| I.5.3. La structure D <sub>024</sub> .....  | 12  |
| I.6. Diagramme de phase.....  | 13  |
| I.6.1. Diagramme de phase Sc-Ir.....  | 13  |
| I.6.2. Diagramme de phase Ti-Ir .....   | 15  |
| I.6.3. Diagramme de phase V-Ir.....   | 16  |
| I.7. Les liaisons atomiques.....  | 18  |
| I.7.1. La liaison covalente.....  | 18  |
| I.7.2. La liaison ionique.....  | 18  |
| I.7.3. La liaison métallique.....   | 19  |
| I.8. Applications des intermétalliques.....   | 20  |
| I.9. Conclusion.....  | 21  |
| Bibliographie.....  | 22  |

## Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

|  |    |
|--|----|
| II.1. Introduction.....  | 26 |
| II.2. Le problème multi corps.....   | 27 |
| II.2.1. Approximation de Born Oppenheimer.....                                   | 29 |
| II.2.2. Approximation du champ auto-cohérent.....                                | 31 |
| II.2.2.1. Approximation Hartree .....  | 31 |
| II.2.2.2. Approximation Hartree-Fock.....  | 32 |
| II.2.2.2.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange .....                  | 33 |
| II.2.2.2.2. Problème de la corrélation, trou de Coulomb.....                     | 34 |
| II.3. De Thomas-Fermi à Kohn-Sham : La densité électronique au cœur de la DFT... | 35 |
| II.3.1. L'approximation de Thomas-Fermi.....                                     | 36 |
| II.3.2. L'approximation de Hartree-Fock-Slater ( $X_a$ ).....                    | 36 |
| II.4. Formalisme de la DFT.....  | 37 |
| II.4.1. Densité électronique.....  | 37 |
| II.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (base de la DFT).....                     | 38 |
| II.4.3. Equations de Kohn-Sham.....  | 40 |
| II.4.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....                              | 42 |
| II.4.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....                        | 42 |
| II.4.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....                       | 43 |
| II.5. Conclusion.....  | 44 |
| Bibliographie.....   | 45 |

## Chapitre III La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

|   |    |
|---|----|
| III.1. Introduction.....  | 48 |
| III.2. La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....              | 49 |
| III.3. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)..... | 55 |
| III.3.1. La méthode LAPW régulière.....                               | 55 |
| III.3.2. la méthode LAPW avec des Orbitales Locales (LAPW+LO).....    | 56 |
| III.4 La methode APW + lo.....  | 57 |
| III.4.1 La base APW+lo 'pure'.....                                    | 57 |
| III.4.2. La base mixte LAPW/APW+lo.....                               | 58 |
| III.4.3. APW+lo avec Orbitales Locales (APW+lo+LO).....               | 59 |
| III. 5. Description le détails de calculs du code WIEN2K.....         | 59 |
| III.5.1. Introduction.....  | 59 |
| III.5.2. Le code wien2k.....  | 59 |
| III.5.2.1. Procédure de l'initialisation.....                         | 60 |
| III.5.2.2 Procédure du Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....    | 61 |
| III.5.2.3. Procédure de calcul des propriétés .....                   | 62 |
| III.6. Conclusion.....  | 64 |
| Bibliographie.....  | 64 |

## Chapitre IV

## Résultats & Discussions

|   |           |
|---|-----------|
| <b>IV.1. Introduction.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>IV.2. Méthodes et détails de calculs.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>IV.3. Propriétés structurales et stabilité de phase.....</b>                                     | <b>67</b> |
| <b>IV.3.1 Évaluation de l'énergie totale et de la stabilité des phases .....</b>                    | <b>69</b> |
| <b>IV.3.2. Calculs effectués pour les énergies de cohésion et les enthalpies de formation. ....</b> | <b>71</b> |
| <b>IV.4. Propriétés élastiques et mécaniques.....</b>   | <b>72</b> |
| <b>IV.4.1. Conditions des constantes élastiques dans les critères de stabilité.....</b>             | <b>72</b> |
| <b>IV.4.2. Paramètres mécaniques.....</b>   | <b>74</b> |
| <b>IV.5. Propriétés électroniques.....</b>  | <b>81</b> |
| <b>IV.5.1. Calcul de la densité d'états totales (TDOS)et partielles(PDOS).....</b>                  | <b>82</b> |
| <b>IV.5.2. Analyse de la distribution de la densité de charge électronique.....</b>                 | <b>85</b> |
| <b>IV.5.3. Calcul de la métalicity.....</b>   | <b>86</b> |
| <b>IV.6. Propriétés thermodynamiques.....</b>   | <b>87</b> |
| <b>IV.6.1. Le modèle quasi harmonique de Debye.....</b>   | <b>87</b> |
| <b>IV.6.2. Variations induites par la température et la pression .....</b>                          | <b>88</b> |
| <b>IV.7. Conclusion.....</b>  | <b>91</b> |
| <b>IV.8. Bibliographie.....</b>   | <b>92</b> |

## Conclusion Générale

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| <b>Conclusion Générale.....</b> | <b>99</b> |
|---------------------------------|-----------|

# Liste des figures

## Chapitre I Les intermétalliques

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Figure I.1</b>  | Classification des IMC binaires selon leurs éléments constitutifs.....                | 8  |
| <b>Figure I.2</b>  | Empilement de la structure cristalline $L1_2$ .....                                   | 11 |
| <b>Figure I.3</b>  | Empilement de la structure cristalline $D0_{19}$ .....                                | 11 |
| <b>Figure I.4</b>  | Empilement de la structure cristalline $D0_{24}$ .....                                | 12 |
| <b>Figure I.5</b>  | Diagramme de phase Sc-Ir.....   | 14 |
| <b>Figure I.6</b>  | Diagramme de phases Ti-Ir, calculé par Murray (-----) et analysé par Okamoto (—.....) | 17 |
| <b>Figure I.7</b>  | Diagramme de phases V-Ir.....   | 17 |
| <b>Figure I.8</b>  | Exemple d'une liaison covalente dans une molécule de dichlore ( $Cl_2$ )....          | 18 |
| <b>Figure I.9</b>  | Exemple d'une liaison ionique dans le chlorure de sodium ( $NaCl$ ).....              | 19 |
| <b>Figure I.10</b> | Exemple d'une liaison métallique dans un cristal de sodium ( $Na$ ).....              | 19 |

## Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Figure II.1</b> | Représentation de l'Hamiltonien d'un système à plusieurs corps..... | 29 |
| <b>Figure II.2</b> | Représentation de l'Hamiltonien pour un système de N électrons..... | 30 |
| <b>Figure II.3</b> | Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....                          | 40 |

## Chapitre III La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

|                     |   |    |
|---------------------|---|----|
| <b>Figure III.1</b> | Division d'une cellule unitaire en régions muffin-tin (II) et une région interstitielle (I).....  | 50 |
| <b>Figure III.2</b> | dans a) et b) un grand cercle est tracé pour une valeur arbitraire de $\varphi$ . Les points sur le cercle pour lesquels a) $Y_{m=2}^{\ell=2}$ ou b) $Y_{m=1}^{\ell=2}$ est nul, sont indiqués par des points blancs. Dans a) il n'y a d'autres points pour lesquels $Y_{m=2}^{\ell=2}$ est nul. Dans b) tous les autres points similaires pour $Y_{m=1}^{\ell=2}$ se trouvent sur un cercle horizontal avec $\theta = \pi / 2$ (cercle en pointillés). Dans les deux cas, le nombre de zéros le long du grand cercle est au plus $2\ell$ ..... | 52 |

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Figure III.3</b> | Organigramme de la méthode APW.....  | 54 |
| <b>Figure III.4</b> | Couverture du manuel WIEN2k 23.1 avec les contributeurs et leurs affiliations..... | 60 |
| <b>Figure III.5</b> | Organigramme du code WIEN2k.....   | 63 |

## Chapitre IV

## Résultats & Discussions

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Figure IV. 1</b> | Structures cristallines de $\text{Ir}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ ): (a) $\text{L1}_2$ , (b) $\text{D0}_{19}$ , (c) $\text{D0}_{24}$ . L'élément M est en rouge et les atomes de Ir sont en bleu.....   | 68 |
| <b>Figure IV. 2</b> | Étude de la stabilité des phases $\text{L1}_2$ , $\text{D0}_{19}$ et $\text{D0}_{24}$ des composés $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , $\text{Ir}_3\text{Ti}$ et $\text{Ir}_3\text{V}$ par calculs de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire.....  | 68 |
| <b>Figure IV.3</b>  | Comparaison des propriétés mécaniques des phases $\text{L1}_2$ , $\text{D0}_{19}$ et $\text{D0}_{24}$ pour les composés $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , $\text{Ir}_3\text{Ti}$ et $\text{Ir}_3\text{V}$ comprennent notamment :(a) Module de compressibilité B, (b) module de cisaillement G, (c) module de Young E, (d) coefficient de Poisson $\nu$ , et rapport B/G, (e) Anisotropie élastique A, (f) Dureté Hv..... | 74 |
| <b>Figure IV.4</b>  | Représentation d'un modèle 3D du module de Young pour (a) : $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , (b) : $\text{Ir}_3\text{Ti}$ et (c) : $\text{Ir}_3\text{V}$ dans la phase $\text{L1}_2$ , ainsi que (d) : $\text{Ir}_3\text{V}$ dans la phase $\text{D0}_{19}$ .....  | 81 |
| <b>Figure IV. 5</b> | TDOS pour (a) $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , (b) $\text{Ir}_3\text{Ti}$ et (c) $\text{Ir}_3\text{V}$ dans les phases $\text{L1}_2$ , $\text{D0}_{19}$ et $\text{D0}_{24}$ . La ligne verticale indique le niveau de Fermi, $E_F$ .....   | 82 |
| <b>Figure IV. 6</b> | TDOS et PDOS pour les composés (a) $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , (b) $\text{Ir}_3\text{Ti}$ , et (c) $\text{Ir}_3\text{V}$ dans la phase $\text{L1}_2$ , ainsi que (d) $\text{Ir}_3\text{V}$ dans la phase $\text{D0}_{19}$ .....   | 84 |
| <b>Figure IV.7</b>  | Distribution de la densité de charge électronique selon les plans (100) dans les structures $\text{L1}_2$ et $\text{D0}_{19}$ des composés $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , $\text{Ir}_3\text{Ti}$ et $\text{Ir}_3\text{V}$ .....  | 86 |
| <b>Figure IV. 8</b> | Variation du (a) coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et du (b) rapport (B/G) en fonction de la métallicité.....   | 87 |
| <b>Figure IV. 9</b> | Influence de la température et de la pression sur les propriétés thermodynamiques $\theta_D$ , $C_V$ , $\alpha$ et S dans des conditions normales pour les composés $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , $\text{Ir}_3\text{Ti}$ et $\text{Ir}_3\text{V}$ .....   | 91 |

# Liste des tableaux

## Chapitre I

## Les intermétalliques

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Tableau I.1</b> | Prototypes de données cristallographiques des structures L1 <sub>2</sub> , D0 <sub>19</sub> et D0 <sub>24</sub> ..... | 12 |
| <b>Tableau I.2</b> | Données cristallographiques des phases intermédiaires Sc-Ir .....   | 13 |
| <b>Tableau I.3</b> | Données cristallographiques pour le système Ti-Ir .....   | 15 |

## Chapitre IV

## Résultats & Discussions

|                      |  |    |
|----------------------|--|----|
| <b>Tableau IV. 1</b> | Paramètres de réseau a et c (Å), rapport c/a, module de compressibilité B(GPa) et sa dérivée en fonction de la pression B', énergie de cohésion (E <sub>c</sub> ) et enthalpie de formation (ΔH <sub>f</sub> ) pour les composés Ir <sub>3</sub> Sc, Ir <sub>3</sub> Ti et Ir <sub>3</sub> V dans les phases L1 <sub>2</sub> , D0 <sub>19</sub> et D0 <sub>24</sub> .....  | 70 |
| <b>Tableau IV. 2</b> | Constantes d'élasticités C <sub>ij</sub> (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport B/G, rapport de Poisson ν, et les pressions de Cauchy CP (GPa) pour les structures cubiques et hexagonales (C <sub>12</sub> -C <sub>44</sub> ), ((C <sub>12</sub> -C <sub>66</sub> ) et (C <sub>13</sub> -C <sub>44</sub> )) respectivement, concernant Ir <sub>3</sub> Sc, Ir <sub>3</sub> Ti et Ir <sub>3</sub> V dans les phases L1 <sub>2</sub> , D0 <sub>19</sub> et D0 <sub>24</sub> ..... | 73 |
| <b>Tableau IV. 3</b> | Vitesses des ondes sonores : transversale (v <sub>t</sub> ), longitudinale (v <sub>l</sub> ) et moyenne (v <sub>m</sub> ), température de Debye (Θ <sub>D</sub> ), température de fusion (T <sub>m</sub> ), ainsi que l'indice d'anisotropie universel (A <sup>U</sup> ) pour les composés Ir <sub>3</sub> Sc, Ir <sub>3</sub> Ti et Ir <sub>3</sub> V.....  | 79 |
| <b>Tableau IV. 4</b> | Densité d'état totale TDOS au niveau de Fermi (N <sub>tot</sub> (E <sub>F</sub> ), nombre d'électrons de liaison par atome (n <sub>b</sub> ) et paramètre de métallicité (f <sub>m</sub> ) pour les composés Ir <sub>3</sub> Sc, Ir <sub>3</sub> Ti et Ir <sub>3</sub> V.....  | 83 |
| <b>Tableau IV. 5</b> | Paramètres thermodynamiques d'Ir <sub>3</sub> Sc, Ir <sub>3</sub> Ti et Ir <sub>3</sub> V aux conditions normales de la température et pression: Température de Debye θ <sub>D</sub> (K), capacité calorifique à volume constant C <sub>V</sub> (J/mol.K), coefficient de dilatation thermique α (10 <sup>5</sup> /K) et entropie S (J/mol.K) pour Ir <sub>3</sub> Sc, Ir <sub>3</sub> Ti et Ir <sub>3</sub> V.....  | 89 |

## Listes des abréviations

| Abréviations           | Significations   |
|------------------------|--|
| <b>DFT</b>             | Théorie de la fonctionnelle de densité                         |
| <b>FP-LAPW</b>         | Onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet            |
| <b>LAPW</b>            | Onde plane augmentée linéarisée                                |
| <b>APW</b>             | Onde plane augmentée   |
| <b>GGA</b>             | Approximation du gradient généralisé                           |
| <b>LDA</b>             | Approximation de la densité locale                             |
| <b>PBE</b>             | Perdew-Burke-Ernzerhof   |
| <b>IMC</b>             | Composé intermétallique  |
| <b>KS</b>              | Kohn-Sham  |
| <b>HF</b>              | Hartree-Fock   |
| <b>TF</b>              | Thomas-Fermi   |
| <b>VASP</b>            | Paquet de simulation ab initio de Vienne                       |
| <b>HK</b>              | Hohenberg-Kohn   |
| <b>PW</b>              | Onde plane   |
| <b>PWP</b>             | Potentiel pseudo-ondes planes                                  |
| <b>Xc</b>              | Échange-corrélations   |
| <b>E<sub>Xc</sub></b>  | Énergie d'échange-corrélation                                  |
| <b>DOS</b>             | Densité d'états  |
| <b>T DOS/P DOS</b>     | Densité d'états totale/partielle                               |
| <b>E<sub>F</sub></b>   | Énergie de Fermi   |
| <b>E<sub>g</sub></b>   | Bande interdite  |
| <b>B</b>               | Module de compressibilité                                      |
| <b>B'</b>              | Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité |
| <b>G</b>               | Module de cisaillement   |
| <b>E</b>               | Module de Young  |
| <b>Coe</b>             | Coefficient de Poisson   |
| <b>A<sup>U</sup></b>   | Facteur d'anisotropie universel                                |
| <b>Θ<sub>D</sub></b>   | Température de Debye   |
| <b>v<sub>m</sub></b>   | Vitesse moyenne de propagation                                 |
| <b>v<sub>L</sub></b>   | Vitesse de propagation longitudinale                           |
| <b>v<sub>T</sub></b>   | Vitesse de propagation transversale                            |
| <b>V<sub>eff</sub></b> | Potentiel effectif   |
| <b>V<sub>ext</sub></b> | Potentiel extérieur  |
| <b>FCC</b>             | Cubique à faces centrées                                       |
| <b>hcp</b>             | Hexagonale compacte  |
| <b>a, c</b>            | Paramètres de maille cristalline                               |
| <b>V</b>               | Volume   |
| <b>SG</b>              | Groupe d'espace  |

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>C<sub>ij</sub></b>      | Tenseur des constantes élastiques   |
| <b>MT</b>                  | Métaux de transition  |
| <b>M-T</b>                 | Muffin-Tin  |
| <b>BC</b>                  | Bande de conduction   |
| <b>BV</b>                  | Bande de valence  |
| <b>et al.</b>              | Et autres   |
| <b>PP</b>                  | Potentiel pseudo  |
| <b>K<sub>pt</sub></b>      | Nombre de points-k  |
| <b>VRH</b>                 | Voigt-Reus-Hill   |
| <b>ħ</b>                   | Constante de Planck réduite $1.054571817(44) \times 10^{-34}$ J·s                   |
| <b>m<sub>e</sub></b>       | Masse d'électron $9.1093837015(28) \times 10^{-31}$ kg                              |
| <b>e</b>                   | Charge élémentaire $1.602176634 \times 10^{-19}$ Coulomb                            |
| <b>a<sub>0</sub></b>       | Rayon de Bohr $5.29177210903(80) \times 10^{-11}$ m                                 |
| <b>c</b>                   | Vitesse de la lumière dans le vide  |
| <b>r</b>                   | Vecteur position pour les électrons   |
| <b>R</b>                   | Vecteur position pour les noyaux  |
| <b>t</b>                   | Variable de temps   |
| <b>K</b>                   | Vecteur d'onde  |
| <b>G</b>                   | Vecteur du réseau réciproque  |
| <b>E</b>                   | Énergie   |
| <b>H</b>                   | Hamiltonien d'un système  |
| <b>T<sub>e</sub></b>       | Énergie cinétique des électrons   |
| <b>T<sub>n</sub></b>       | Énergie cinétique des noyaux  |
| <b>V</b>                   | Énergie potentielle Muffin-tin  |
| <b>V<sub>n-n</sub></b>     | Énergie potentielle d'interaction entre les noyaux                                  |
| <b>V<sub>e-e</sub></b>     | Énergie potentielle de répulsion entre les électrons                                |
| <b>V<sub>e-n</sub></b>     | Énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons                                   |
| <b>V<sub>eff</sub></b>     | Potentiel extérieur effectif  |
| <b>V<sub>Hartree</sub></b> | Potentiel de Hartree  |
| <b>V<sub>Xa</sub></b>      | Potentiel local   |
| <b>U<sub>i</sub></b>       | Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal              |
| <b>F<sub>HK</sub></b>      | Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn  |
| <b>Ψ</b>                   | Fonction d'onde exacte d'un système à N particules                                  |
| <b>φ<sub>j</sub></b>       | Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Sham) |
| <b>ε<sub>j</sub></b>       | Valeur propre correspondant à la fonction propre φ <sub>j</sub>                     |

*Introduction*

*Générale*

# Introduction Générale

---

Les composés intermétalliques ont largement contribué à l'avancement de divers domaines technologiques essentiels et sont parmi les phases condensées les plus anciennes et cruciales. Au fil du temps, ils ont suscité un vif intérêt auprès des physiciens, des chimistes et des spécialistes des matériaux [1-8]. Cette classe d'alliages possède de nombreuses applications industrielles, notamment dans les technologies des semi-conducteurs et des supraconducteurs, l'aérospatiale, les équipements de four, les conduites pour l'industrie chimique, le stockage de l'hydrogène, les matériaux magnétiques, les alliages réfractaires et les matériaux à haute résistance [9-13].

De plus, les composés intermétalliques présentent des propriétés physiques et chimiques spécifiques, variant de la métallicité à la non-métallicité, ce qui les rend particulièrement attrayants comme matériaux fonctionnels et structurels pour des applications à haute température. Une sous-classe d'alliages binaires, de formule chimique  $A_3B$ , a été largement étudiée en fonction du nombre d'éléments et de leurs concentrations dans ce composé. En règle générale, l'élément A est un métal, tandis que l'élément B est généralement un élément de transition dans le tableau périodique. Dans notre cas, les composés intermétalliques à base d'iridium, tels que  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$ , présentent un ensemble de caractéristiques remarquables, telles qu'une dureté élevée, un module de compressibilité élevé, une bonne résistance à l'oxydation et à l'ablation, ainsi qu'un point de fusion supérieur à 2200 K. Plus précisément, ces composés fondent respectivement à environ 2667 K [14], 2388 K et 2373 K [15], ce qui les rend particulièrement adaptés à une utilisation à haute température dans des environnements agressifs [16-22].

À travers l'examen de nombreuses études précédentes sur les composés  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$ , il a été constaté que la plupart étaient théoriques à ce jour et ne portaient que sur la phase  $L1_2$ . Pour les composés  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$ , une étude *ab initio* des propriétés élastiques a été réalisée et évaluée par Chen et al. [23], utilisant le code VASP dans le cadre de l'approximation GGA. Sundareswari et al. [24] ont exploré les mêmes composés en appliquant l'approche TB-LMTO

## Introduction Générale

---

pour étudier leurs propriétés électroniques et physiques. Xing et al. [25] ont examiné la stabilité structurale et les enthalpies de formation du composé intermétallique réfractaire  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  par des calculs de densité fonctionnelle locale basés sur les premiers principes. Arıkan et al. [26], en utilisant l'approche des pseudo-potentiels pour le composé  $\text{ScIr}_3$ , ont confirmé la ductilité et la stabilité mécanique à travers le calcul des constantes de rigidité.

Chen et al. [27] se sont intéressés aux propriétés structurales, électroniques, élastiques ainsi qu'aux caractéristiques thermodynamiques sous haute pression. Par ailleurs, Popoola et al. [14] ont mené une analyse des propriétés physiques notamment l'énergie de formation, le module de cisaillement, la densité, la ténacité à la rupture et les températures de fusion, en utilisant la méthode (PAW). Liu et al. [28], quant à eux, ont investigué les propriétés structural, élastique et thermodynamique de  $\text{Ir}_3\text{V}$  sous haute pression, en s'appuyant sur des simulations ab initio au sein de l'approximation GGA

La référence [29] rapporte que  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  ( $L1_2$ ) se forme par une réaction péritectique à  $1980^\circ\text{C}$ , tandis que Goncharuk et al. [30] ont observé une température péritectique plus élevée de  $2253\text{ K}$  pour cette phase. Eremenko et al. [31] ont indiqué que  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  se forme dans la structure cubique  $L1_2$  par une réaction péritectique à  $2315^\circ\text{C}$ . Dans le système binaire Ir-V, la phase  $L1_2$ - $\text{Ir}_3\text{V}$  résulte d'une réaction péritectique à  $2373\text{ K}$  [32]. Toutefois, Hart et al. [33], sur la base de leurs résultats computationnels, ont affirmé que la phase stable dans ce système est la  $\text{D0}_{19}$ .

Bien que certaines études théoriques et expérimentales aient été menées sur ces composés intermétalliques, leurs stabilités de phases et propriétés physiques restent insuffisamment explorées. L'objectif de cette thèse est de combler cette lacune en mettant en lumière les propriétés inexploitées de ces matériaux, tout en fournissant des données de référence pour les recherches futures sur ce groupe encourageant. Une étude approfondie de la stabilité des phases, l'énergie de cohésion et de la formation, ainsi que des caractéristiques électroniques et élastiques, mécaniques et thermodynamiques des composés  $\text{Ir}_3\text{TM}$  (où TM représente Sc, Ti ou V) est également présentée, couvrant les structures cubique et hexagonale. Ces travaux se sont appuyés sur la méthode FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Une discussion des résultats est également présentée, en regard des études antérieures.

## Introduction Générale

---

Pour rendre compte de manière transparente et complète de ces travaux de recherche, le présent manuscrit se structure en quatre chapitres principaux :

- ✚ Le premier chapitre offre un aperçu général des composés intermétalliques, thème central de cette recherche.
- ✚ Le deuxième chapitre, d'un caractère principalement théorique, s'intéresse aux approches d'analyse des solides et présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en mettant en évidence les diverses approximations utilisées.
- ✚ Le troisième chapitre est dédié à l'approche FP-LAPW (ondes planes augmentées linéarisées) ainsi qu'à l'exploitation du code WIEN2k pour les simulations menées dans le cadre de ce travail.
- ✚ Le dernier chapitre est dédié aux résultats obtenus pour les composés intermétalliques étudiés :  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , analysés grâce à l'approche FP-LAPW/DFT implémentée dans le logiciel WIEN2k. Celui-ci comprend une étude de leur stabilité, suivie de l'exploration de leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques et thermodynamiques, le tout exposé et commenté. Enfin, une conclusion générale synthétise les éléments essentiels et met en évidence les résultats les plus marquants.

# Bibliographie :

---

- [1] M.I. Naher, F. Parvin, A.K.M.A. Islam, S.H. Naqib, Physical properties of niobium-based intermetallics ( $\text{Nb}_3\text{B}$ ; B = Os, Pt, Au): a DFT-based ab initio study, *Eur. Phys.J. B* 91 (11) (2018), <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90388-9>.
- [2] S. Azam, S.A. Khan, S. Goumri-Said, DFT combined to Boltzmann transport theory for optoelectronic and thermoelectric properties investigations for monoclinic metallic selenide,  $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{Se}_7$ , *Optik* 127 (2016) 5472–5478. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.02.073>.
- [3] T. An, F. Qin, Relationship between the intermetallic compounds Growth and the microcracking behavior of lead-free solder joints, *J. Electron. Packag.* 138 (1) (2016), <https://doi.org/10.1115/1.4032349>.
- [4] H.J. Lu, N. Zou, X.S. Zhao, J.Y. Shen, X.G. Lu, Y.L. He, Thermodynamic investigation of the Zr-Fe-Nb system and its applications, *Intermetallics* 88 (2017) 91–100, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.008>.
- [5] Y. Terada, K. Ohkubo, S. Miura, J.M. Sanchez, T. Mohri, Thermal conductivity and thermal expansion of  $\text{L1}_2$  intermetallic compounds based on rhodium, *J. Alloys Compd.* 354 (2023) 202–207, [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(03\)00006-9](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(03)00006-9).
- [6] M. Rajagopalan, M. Sundareswari, Ab initio study of the electronic structure of rhodium based intermetallic compounds under pressure, *J. Alloys Compd.* 379 (2004) 8–15, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.011>.
- [7] Y. Terada, Thermophysical properties of  $\text{L1}_2$  intermetallic compounds of iridium, *Platin. Met. Rev.* 52 (4) (2008) 208–214, <https://doi.org/10.1595/147106708x361321>.
- [8] L. Mohammedi, B. Daoudi, A. Boukraa, Ab-initio structural and electronic properties of the intermetallic compound  $\text{TiFeH}_2$ , *Comput. Condens. Matter* 2 (2015) 11–15, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2014.12.001>.
- [9] M. Khan, H. Ullah, M. Ali, A. Laref, Structural, electronic, elastic, magnetic and optical properties of binary intermetallic compounds  $\text{AB}_3$  (A = Si, Ge, Sn and B = Cr, V, Nb), *Chin. J. Phys.* 59 (2019) 92–109, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.02.015>.
- [10] F. Fang, Z. Chen, D. Wu, H. Liu, C. Dong, Y. Song, D. Sun, Subunit volume control mechanism for dehydrogenation performance of  $\text{AB}_3$ -type superlattice intermetallics, *J. Power Sources* 427 (2019) 145–153, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.072>.
- [11] T. Kohno, H. Yoshida, M. Kanda, Hydrogen storage properties of  $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1})_3$  alloys, *J. Alloys Compd.* 363 (1–2) (2004) 254–257, [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(03\)00429-8](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(03)00429-8).

## Introduction Générale

- [12] J.L. Shay, L.M. Schiavone, E. Buehler, J.H. Wernick, Spontaneous- and stimulated-emission spectra of CdSnP<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 43 (6) (1972) 2805–2810, <https://doi.org/10.1063/1.1661599>.
- [13] H. Kukimoto, Epitaxial growth of wide-gap chalcopyrite materials –current state and future–, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (S3) (1993) 10, <https://doi.org/10.7567/jjaps.32s3.10>.
- [14] A. Popoola, S. Oluyamo, Physical properties of some noble metal compounds from PAW-DFT calculations, *J. Sci. Technol.* 34 (3) (2015) 47, <https://doi.org/10.4314/just.v34i3.6>.
- [15] O.Y. Kontsevoi, Y.N. Gornostyrev, A.J. Freeman, Modeling the dislocation properties and mechanical behavior of Ir, Rh, and their refractory alloys, *JOM* 57 (3) (2005) 43–47, <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0232-9>.
- [16] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, H. Harada, T. Maruko, Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures, *Mettal. Mater. Trans. A* 29 (2) (1998) 537–549, <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0135-9>.
- [17] L.A. Cornish, B. Fischer, R. Völkl, Development of platinum-group-metal superalloys for high-temperature use, *MRS Bull.* 28 (9) (2003) 632–638, <https://doi.org/10.1557/mrs2003.190>.
- [18] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Gu, C. Huang, R. Völkl, H. Harada, Platinum-group-metal-based intermetallics as high-temperature structural materials, *JOM* 56 (9) (2004) 34–39, <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0198-z>.
- [19] V. L Hill, M.J. Malatesta, Investigation of Refractory Composites for Liquid Rocket Engines Final Report, 1970, 1 Oct. 1969–31 Oct. 1970 (No. NASA-CR-119019).
- [20] V.V. Lozanov, N.I. Baklanova, N.V. Bulina, A.T. Titov, New ablation-resistant material candidate for hypersonic applications: synthesis, composition, and oxidation resistance of HfIr<sub>3</sub>-based solid solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (15) (2018) 13062–13072, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01418>.
- [21] N.I. Baklanova, V.V. Lozanov, A.T. Titov, One-step preparation of TaIr<sub>3</sub>-based material and its ablation performance under extreme environmental conditions, *Corros. Sci.* 143 (2018) 337–346, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.044>.
- [22] A. Utkin, I. Batraev, V. Rybin, V. Lozanov, N. Baklanova, Hardness of promising intermetallics obtained by the solid-state reaction of refractory carbides with iridium, *Ceram. International* 45 (2) (2019) 2684–2688, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.182>.
- [23] K. Chen, L.R. Zhao, J.S. Tse, Ab initio study of elastic properties of Ir and Ir<sub>3</sub>X compounds, *J. Appl. Phys.* 93 (5) (2003) 2414–2417, <https://doi.org/10.1063/1.1540742>.

## Introduction Générale

---

- [24] M. Sundaaareswari, M. Rajagopalan, Study of the electronic structure and physical properties of Iridium based intermetallic compounds under pressure, *Int. J. Mod. Phys. B* 19 (31) (2005) 4587–4604, <https://doi.org/10.1142/s0217979205032966>.
- [25] W. Xing, X.Q. Chen, D. Li, Y. Li, C. Fu, S. Meschel, X. Ding, First principles studies of structural stabilities and enthalpies of formation of refractory intermetallics: TM and TM<sub>3</sub> (T = Ti, Zr, Hf; M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), *Intermetallics* 28 (2012) 16–24, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.033>.
- [26] N. Arıkan, A. İyigör, A. Candan, S. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, G. Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX<sub>3</sub> (X= Ir, Pd, Pt and Rh): an ab initio study, *Comp. Mater. Sci.* 79 (2013) 703–709, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.07.041>.
- [27] B. Chen, S. Qi, H. Song, C. Zhang, J. Shen, First-principle investigations on structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of ScX<sub>3</sub>(X = Ir,Pd,Pt and Rh) under high pressure, *Mod. Phys. Lett. B* 29 (32) (2015) 1550201, <https://doi.org/10.1142/s0217984915502012>.
- [28] N. Liu, X. Wang, Y. Wan, First principle calculations of elastic and thermodynamic properties of Ir<sub>3</sub>Nb and Ir<sub>3</sub>V with L1<sub>2</sub> structure under high pressure, *Intermetallics* 66 (2015) 103–110, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.06.024>.
- [29] V. Yeremenko, V. Khorujaya, P. Martsenyuk, The scandium-iridium phase diagram, *J. Alloys Compd.* 204 (1–2) (1994) 83–87, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90075-2).
- [30] L.V. Goncharuk, V.R. Sidorko, V.G. Khoruzhaya, T.Y. Velikanova, Thermodynamic parameters of scandium-iridium compounds <ScIr<sub>3</sub>> and ScIr<sub>2</sub>, *Powder Metall. Met. Ceram.* 39 (1–2) (2000) 55–58, <https://doi.org/10.1007/bf02677442>.
- [31] V.N. Eremenko, T.D. Shtepa, V.G. Sirotenko, Intermediate phases in alloys of titanium with iridium, rhodium, and osmium, *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 5 (6) (1996) 487–490, <https://doi.org/10.1007/bf00775541>.
- [32] S. Miura, K. Ohkubo, Y. Terada, Y. Kimura, Y. Mishima, Y. Yamabe-Mitarai, H. Harada, T. Mohri, Phase equilibria in Ir-rich portion of Ir–Al–X (X: V, Nb and Ta) ternary systems, *J. Alloys Compd.* 395 (2005) 263–271, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.029>.
- [33] G.L.W. Hart, S. Curtarolo, T.B. Massalski, O. Levy, Comprehensive search for new phases and compounds in binary alloy systems based on platinum-group metals, using a computational first-principles approach, *Phys. Rev. X* 3 (4) (2013), <https://doi.org/10.1103/physrevx.3.041035>.
-

# *Chapitre I*

## *Les Intermétalliques*

---

# Chapitre I : Les Intermétalliques

---

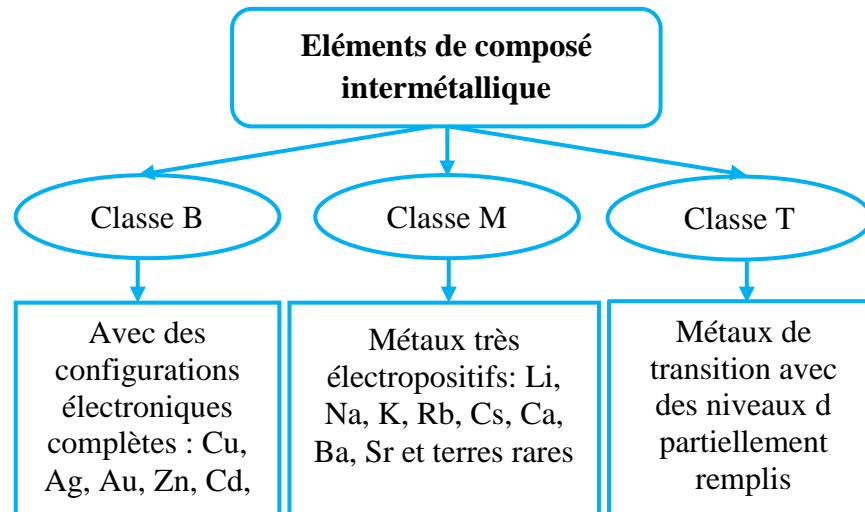
## I.1. Introduction

Les composés intermétalliques représentent une classe de matériaux fascinants, formés par l'association de deux ou plusieurs métaux, qui se distinguent par des propriétés physico-chimiques uniques et diversifiées. Ces phases cristallographiques, souvent ordonnées, diffèrent de celles des métaux constitutifs et sont caractérisées par une stœchiométrie stricte. Les composés intermétalliques jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines technologiques, notamment dans les matériaux à haute performance, les applications aérospatiales, et les systèmes de stockage d'énergie. Ce chapitre explore en détail les différentes phases intermétalliques, leurs structures cristallographiques, et leurs propriétés, en mettant l'accent sur les composés à base d'iridium (Ir). Nous aborderons également les diagrammes de phase des systèmes binaires Sc-Ir, Ti-Ir et V-Ir, afin de comprendre les interactions entre ces éléments et leur influence sur les propriétés des matériaux. Enfin, nous examinerons les applications pratiques de ces composés dans divers secteurs industriels.

## I.2. Qu'est-ce qu'un composé intermétallique ?

Un composé intermétallique est une phase formée par l'association de deux ou plusieurs métaux. Il se distingue par une structure cristallographique unique, généralement ordonnée, différente de celle des métaux constitutifs. Le terme « composé intermétallique » désigne spécifiquement une phase strictement stœchiométrique formée entre deux métaux ou plus, tandis qu'un alliage ne respectant pas cette stœchiométrie est simplement qualifié d'alliage ou de solution solide. Ces phases sont limitées à des plages spécifiques de composition et de température. Les métaux impliqués dans ces composés sont regroupés en trois catégories: classe B, classe M et classe T, comme il est illustré à la [figure I.1](#). Ainsi, le système binaire peut être MM, MB, MT, TT, TB.

Ces classifications permettent de comprendre comment les alliages intermétalliques binaires issus de ces classes offrent des propriétés uniques pour diverses applications industrielles. Par exemple,  $\text{Cu}_3\text{Li}$  (classe B + M) excelle en conductivité thermique, tandis que FeNi (classe M + T) assure une stabilité dimensionnelle, et  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (classe T) supporte les hautes températures, démontrant ainsi l'importance de ces matériaux dans l'innovation technologique moderne



*Figure I.1 Classification des IMC binaires selon leurs éléments constitutifs [1]*

### I.3. Diversité croissante des phases intermétalliques au cours du développement

La formation de multiples phases dans les matériaux intermétalliques résulte d'un processus complexe qui dépend de nombreux facteurs, notamment la composition chimique, la température, la vitesse de refroidissement ainsi que les opérations de traitement thermique subies par le matériau.

#### I.3.1. Les phases Hume-Rothery

Les règles de Hume-Rothery décrivent les conditions favorables à la formation de solutions solides entre éléments métalliques [2]. Ces règles incluent des conditions telles que des rayons atomiques similaires, une compatibilité au niveau des structures cristallines, accompagnée de proximités dans les valeurs de valence et d'électronégativité entre le soluté et le solvant. Au sein des exemples notables, on trouve la structure cubique  $B_2$  ( $\beta$ -laiton, FeAl) et le complexe  $A_{13}$  ( $Zn_3Co$ ,  $Cu_5Si$ ) [3,4].

#### I.3.2. Les phases de Frank-Kasper (FK)

Les phases de Frank-Kasper (FK), souvent considérées comme des quasi-cristaux, se distinguent par leurs structures cristallographiques complexes. Elles sont regroupées en familles telles que  $A_{15}$ , Laves,  $\sigma$  et  $\mu$  [5, 6]. Par exemple, la phase  $A_{15}$  adopte une structure de type  $A_3B$  (comme  $Cr_3Si$ ,  $Nb_3Ge$ ) [7, 8], tandis que les phases de Laves incluent des structures hexagonales et cubiques ( $MgZn_2$ ,  $Cu_2Mg$ ). La phase sigma ( $\sigma$ ), quant à elle, se forme dans une plage d'électron/atome spécifique et est fréquente dans les aciers au chrome. La phase Mu ( $\mu$ ), de stœchiométrie  $A_6B_7$ , présente des structures rhomboédriques ou orthorhombiques.

**I.3.3. Les phases de Kurnakov**

Les phases de Kurnakov résultent de transitions de phase à haute température, modifiant la symétrie cristalline et créant des super-réseaux tels que  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ou  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Leur stabilité nécessite souvent des calculs quantiques pour être prédite avec précision.

**I.3.4. Les phases Zintl**

Les phases Zintl, étudiées par Eduard Zintl, sont des composés de valence présentant des liaisons ioniques, métalliques ou covalentes. Elles se forment par la combinaison entre des éléments des groupes 1 et 2 et des métalloïdes ou métaux de transition.

**I.3.5. La phase Nowotny**

La phase Nowotny se caractérise par une structure cristalline tétragonale où deux sous-réseaux distincts forment une structure en hélice appelée 'cheminée'. Des exemples incluent  $\text{RuGa}_2$  et  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ .

**I.3.6. La phase  $B_2$** 

La phase  $B_2$ , dérivée de la structure  $B_{CC}$ , est fréquemment observée dans les alliages contenant du fer (Fe), du cobalt (Co) ou du nickel (Ni) associés à l'aluminium (Al).

**I.3.7. La phase  $L1_2$** 

La phase  $L1_2$ , dérivée de la structure cristalline  $F_{CC}$ , est présente dans des alliages comme  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et dans les superalliages à base de nickel (Ni). Ces phases jouent un rôle essentiel dans diverses applications technologiques, notamment dans les domaines de l'électronique haute performance, des matériaux à propriétés magnétiques et dans le stockage et le transport d'hydrogène.

**I.4. les éléments de transition**

Les éléments de transition occupent une place centrale dans la classification périodique des éléments. Situés dans le bloc d, entre les blocs s et p, ces éléments, regroupés dans les groupes 3 à 12, se distinguent par leurs propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables.

Leur chimie est d'une richesse exceptionnelle. Ils présentent une large gamme d'états d'oxydation, peuvent établir divers types de liaisons doubles ou triples, et sont capables de former des complexes moléculaires dotés de structures diverses et variées. Ces propriétés en font des matériaux particulièrement précieux, fréquemment utilisés en raison de leur activité catalytique et de leur fonction centrale dans les processus biologiques, en particulier au sein des métalloprotéines. Le fer, parmi ces éléments, se démarque par son abondance naturelle et son utilisation extensive.

La zone d du tableau périodique comprend trois séries de 10 éléments (3d, 4d, 5d), débutant respectivement à la quatrième, cinquième et sixième période. Les métaux de transition sont définis par un remplissage progressif de leur sous-couche électronique d, qui se trouve située en dessous d'une sous-couche s déjà remplie [9]. Leurs configurations électroniques typiques incluent les formes  $3d^n4s^2$ ,  $4d^n5s^2$  et  $5d^n6s^2$ , ce qui permet de les classer en trois grandes catégories. Cependant, certaines exceptions existent dues au demi-remplissage ou au remplissage complet des orbitales d (ex. Cr :  $[\text{Ar}] 3d^54s^1$ , Cu :  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ ). Ces éléments présentent une grande variété de degrés d'oxydation et des propriétés uniques liées à leur configuration électronique.

### **I.5. Structures cristallines des composés à base d'iridium ( $\text{Ir}_3\text{Sc}$ - $\text{Ir}_3\text{Ti}$ - $\text{Ir}_3\text{V}$ )**

Ces dernières années, les composés intermétalliques ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leurs propriétés uniques et leurs applications prometteuses. Formés principalement de deux types d'atomes, ces composés présentent une grande variété des combinaisons chimiques comme AB,  $\text{AB}_2$ ,  $\text{AB}_3$  ou encore  $\text{A}_2\text{B}_7$  peuvent être formées, dans lesquelles l'élément B correspond généralement à un métal de transition, tandis que l'élément A peut être un métal non transitionnel (comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux) ou un autre métal de transition.

Nos travaux se sont concentrés sur les intermétalliques de formule  $\text{A}_3\text{B}$ , tels que  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , reconnus pour leurs propriétés structurales et physiques remarquables. Ces composés binaires associent l'iridium (Ir) en tant qu'élément A à un métal de transition B, comme le scandium (Sc), le titane (Ti) ou le vanadium (V).

Parmi eux, les alliages à base d'iridium se distinguent comme des matériaux particulièrement adaptés aux applications soumises à des conditions extrêmes, grâce à leur point de fusion élevé et à leur remarquable résistance thermique, mécanique à haute température, et leur forte résistance à l'oxydation et à la corrosion [10-12]. Plus précisément, les systèmes binaires  $\text{Ir}_3\text{M}$  (où M = Sc, Ti ou V) adoptent diverses structures cristallines, notamment la structure cubique à faces centrées de type  $\text{L1}_2$  ou les structures hexagonales de type  $\text{D0}_{19}$  et  $\text{D0}_{24}$ , qui seront détaillées dans les paragraphes suivantes:

#### **I.5.1 La structure $\text{L1}_2$**

La structure  $\text{L1}_2$  adopte une configuration cristalline cubique (fcc) de formule chimique  $\text{A}_3\text{B}$ , dont le prototype est  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Elle appartient au groupe d'espace Pm-3m (n° 221). Dans cette configuration, les atomes de M (Sc, Ti ou V) occupent les sommets du réseau cubique, tandis que les atomes d'Ir se placent au centre des faces, comme illustré à la [figure I.2](#) et [tableau I.1](#).

Les atomes Ir et M se répartissent respectivement sur les positions Wyckoff (1a) et (3c), qui correspondent à des sites spécifiques dans le réseau.

Cette structure se caractérise par un empilement de plans de type -ABA- [13]. Le plan A contient à la fois les atomes d'Ir et de M, tandis que le plan B est exclusivement constitué d'atomes d'Ir. Cette disposition particulière confère à la structure  $L1_2$  des propriétés mécaniques et thermiques remarquables, notamment une grande stabilité à haute température, ce qui en fait un candidat idéal pour des applications exigeantes, comme les matériaux structuraux dans l'aérospatiale ou l'énergie.

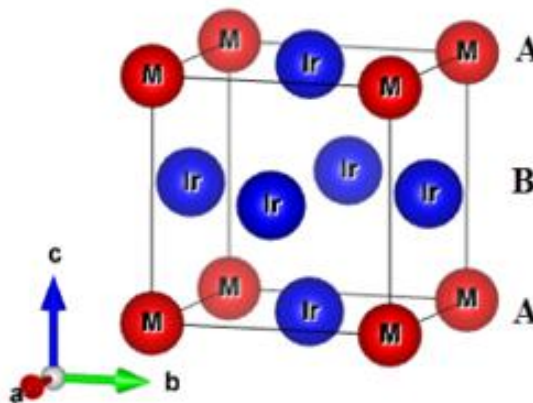


Figure I.2 Empilement de la structure cristalline  $L1_2$

### I.5.2. La structure $D0_{19}$

La structure  $D0_{19}$  correspond à une structure hexagonale compacte (hcp) de type  $Ni_3Sn$ , appartenant au groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (n° 194). Dans cette configuration, les atomes d'iridium (Ir) et les atomes de transition ( $M = Sc, Ti$  ou  $V$ ) occupent respectivement les positions Wyckoff (6h) et (2c). Cette structure présente un empilement de plans de type -AB- le long de l'axe  $[001]$  [13], chaque plan regroupant des atomes d'Ir et de M, comme illustré dans la figure I.3 et le tableau I.1.

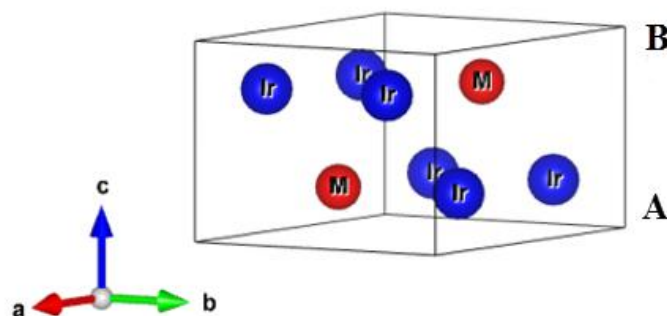


Figure I.3 Empilement de la structure cristalline  $D0_{19}$

I.5.3. La structure  $D0_{24}$ 

La structure  $D0_{24}$  correspond à une structure hexagonale de type dhcp (double hexagonal compact), avec le prototype  $Ni_3Ti$ , et appartient au groupe d'espace  $P63/mmc$  (n° 194). Les atomes d'iridium (Ir) et de métal ( $M = Sc, Ti$  ou  $V$ ) occupent respectivement les positions de Wyckoff suivantes : Ir (2a), Ir (2c), M (6g) et M (6h). Cette structure se caractérise par un empilement [13-14] de plans de type -ABAC-, où chaque plan contient à la fois des atomes d'Ir et de M, comme illustré dans la figure I.4 et le tableau I.1.

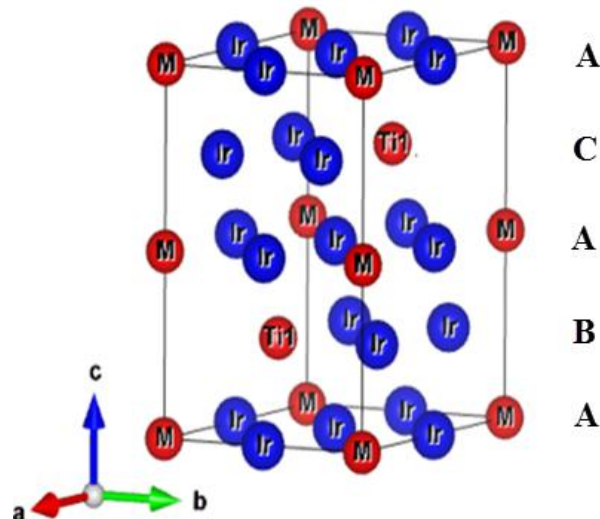


Figure I.4 Empilement de la structure cristalline  $D0_{24}$ .

Tableau I.1. Prototypes de données cristallographiques des structures  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$

| Structure | Prototype | Symbole du groupe d'espace | Numéro du groupe d'espace | Symbole de Pearson | Paramètres de maille  | Positions atomiques de Wyckoff               |
|-----------|-----------|----------------------------|---------------------------|--------------------|---|--|
| $L1_2$    | $Cu_3Au$  | $Pm-3m$                    | 221                       | $cP4$              | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$               | $Au(1a)$ ,<br>$Cu(3c)$                       |
| $D0_{19}$ | $Ni_3Sn$  | $P63/mmc$                  | 194                       | $hP8$              | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | $Sn(2c)$ ,<br>$Ni(6h)$                       |
| $D0_{24}$ | $Ni_3Ti$  | $P63/mmc$                  | 194                       | $hP16$             | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | $Ti(2a)$ , $Ti(2c)$ ,<br>$Ni(6g)$ , $Ni(6h)$ |

## I.6. Diagramme de phase

### I.6.1. Diagramme de phase Sc-Ir

Ce diagramme d'équilibre du système scandium-iridium (Sc-Ir) constitue un outil fondamental pour comprendre les propriétés physico-chimiques et les comportements thermodynamiques des alliages dans ce système binaire. Grâce aux travaux menés par Yeremenko et al. [15], une base solide a été établie pour la construction de ce diagramme, en utilisant des techniques expérimentales avancées telles que la diffractométrie des rayons X, la métallographie, la microsonde et l'analyse thermique différentielle. Voici quelques points clés et observations concernant ce diagramme de phase:

#### Phases intermédiaires identifiées

Cinq phases intermédiaires ont été clairement identifiées dans le système Sc-Ir, chacune avec des structures cristallines et des paramètres de réseau spécifiques (voir le [tableau I.2](#)). Parmi celles-ci, la phase de Laves ScIr<sub>2</sub> (structure de type MgCu<sub>2</sub>) et la phase dérivée du composé équiatomique ScIr (structure de type CsCl) sont particulièrement remarquables en raison de leurs propriétés structurales bien définies. Les autres phases de stœchiométrie, telles que Sc<sub>44</sub>Ir<sub>7</sub>, Sc<sub>57</sub>Ir<sub>13</sub> et Sc<sub>11</sub>Ir<sub>4</sub>, présentent des structures plus complexes et des paramètres de réseau plus grands, ce qui reflète la diversité des interactions entre le scandium et l'iridium.

*Tableau I.2 Données cristallographiques des phases intermédiaires Sc-Ir.*

| Phase intermédiaire               | Groupe d'espace | Type de structure                 | paramètre de réseau (Å) |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------|
| ScIr <sub>3</sub>                 | Pm3m            | Cu <sub>3</sub> Au                | 3.900                   |
| ScIr <sub>2</sub>                 | Fd3m            | MgCu <sub>2</sub>                 | 7.345                   |
| ScIr                              | Pm3m            | CsCl                              | 3.205                   |
| Sc <sub>2</sub> Ir                | Fd3m            | Ti <sub>2</sub> Ni                | 12.290                  |
| Sc <sub>11</sub> Ir <sub>4</sub>  | Fm3m            | Zr <sub>11</sub> Os <sub>4</sub>  | 13.430                  |
| Sc <sub>57</sub> Ir <sub>13</sub> | Pm3             | Sc <sub>57</sub> Rh <sub>13</sub> | 14.350                  |
| Sc <sub>44</sub> Ir <sub>7</sub>  | F43m            | Mg <sub>44</sub> Rh <sub>7</sub>  | 20.750                  |

#### Précision du diagramme de phase

Le diagramme de phase présenté dans la [figure I.5](#) est estimé précis à  $\pm 1\%$  en atomes et  $\pm 20^\circ\text{C}$ , ce qui en fait une référence fiable pour les études ultérieures. Cette précision est cruciale pour les applications pratiques, notamment dans le domaine des matériaux à haute performance, où les propriétés des alliages dépendent fortement de leur composition chimique et de leur microstructure.

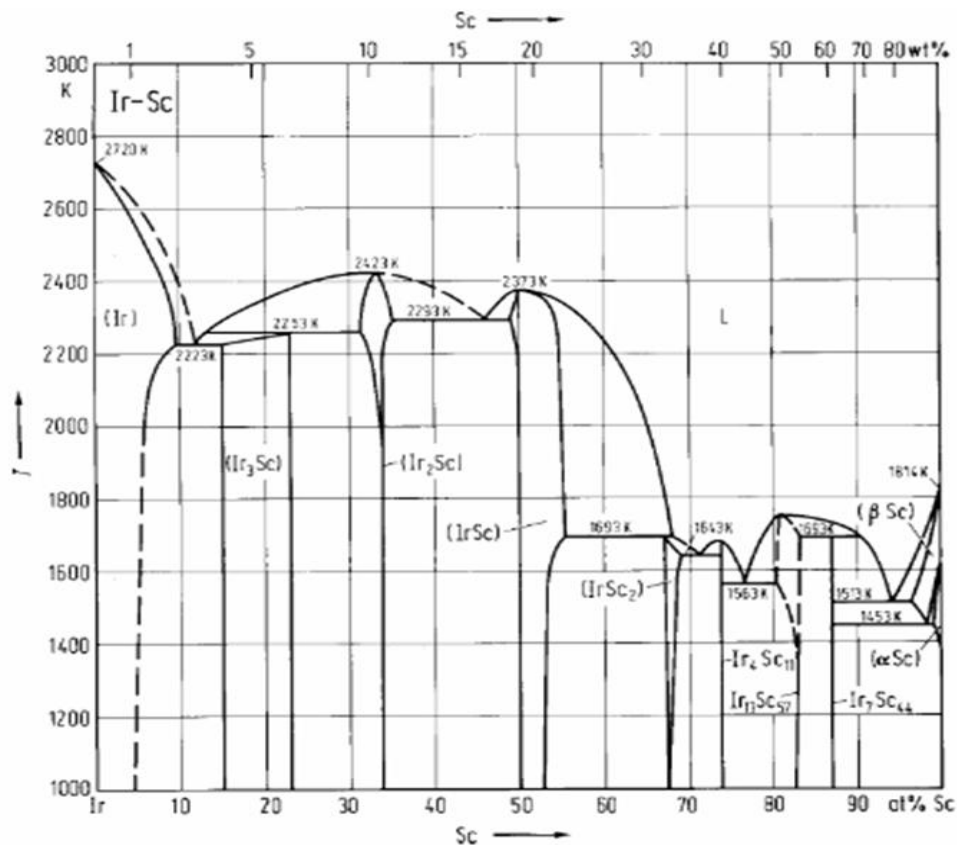


Figure I.5 Diagramme de phases Sc-Ir [15]

### Comportement des phases riches en iridium

Dans la zone riche en iridium (au-delà de 66.7 % en atomes d'Ir), les phases ScIr<sub>2</sub> et ScIr<sub>3</sub> jouent un rôle central. ScIr<sub>2</sub>, qui fond à 2423 K, présente une gamme d'homogénéité étroite dans le domaine subsolide, ce qui en fait un composé à composition fixe en dessous de 1970 K. ScIr<sub>3</sub> (phase ε) résulte d'une réaction péritectique, décrite par  $L + \text{ScIr}_2 \rightarrow \text{ScIr}_3$  à 2253 K. Cette phase présente une large zone d'homogénéité, s'étendant de 77 % à 85 % en atomes d'Ir, ce qui la rend enrichie en iridium par rapport à sa stœchiométrie. Les limites de cette homogénéité varient peu avec la température.

### Solubilité du scandium dans l'iridium

La solubilité du scandium dans l'iridium à l'état solide atteint un maximum de 11 % en atomes à l'eutectique (2223 K), mais diminue rapidement avec la diminution de la température. À température ambiante, le scandium ne se dissout pratiquement pas dans l'iridium, ce qui limite les possibilités de formation de solutions solides à basse température.

## I.6.2. Diagramme de phases du système binaire Ti-Ir

La littérature existante sur les alliages de titane (Ti) et d'iridium (Ir) se concentre principalement sur la caractérisation des structures cristallines des phases solides stables de ce système. Ces données, comprenant les symboles pearson, les groupes d'espace, prototypes et modèles employés, sont synthétisées dans le [tableau I.3](#).

*Tableau I.3 Données cristallographiques pour le système Ti-Ir.*

| Phase                     | Symbole pearson | Groupe d'espace | Prototype          |
|---------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| $\beta$ Ti                | cf2             | Pm3m            | W                  |
| $\alpha$ Ti               | hP2             | Fd3m            | Mg                 |
| Ti <sub>3</sub> Ir        | cP8             | Pm3m            | Cr <sub>3</sub> Si |
| $\gamma$ TiIr             | cP2             | Fd3m            | CsCl               |
| $\beta$ TiIr              | tP2             | Fm3m            | AuCu               |
| $\beta$ TiIr <sub>3</sub> | cP4             | Pm3             | AuCu <sub>3</sub>  |
| Ir                        | cP4             | F43m            | Cu                 |

Le diagramme de phases du système Ti-Ir, étudié par Okamoto [16], révèle trois phases en solution (liquide,  $\alpha$ Ti et  $\beta$ Ti) ainsi que quatre composés intermétalliques (Ti<sub>3</sub>Ir,  $\gamma$ TiIr,  $\beta$ TiIr et TiIr<sub>3</sub>). Les recherches fondamentales sur ce système ont été réalisées dans les travaux antérieurs [17-19]. Parmi celles-ci, la référence [18] a déterminé les points de fusion à l'aide d'analyses thermiques et de techniques de gradient, tandis qu'Eremenko et al. [17] ont utilisé la méthode optique de Pirani-Alterthum pour compléter ces données.

Kandapara et al. [19] ont déterminé que la réaction eutectoïde ( $\beta$ Ti  $\rightarrow$   $\alpha$ Ti + Ti<sub>3</sub>Ir) se produit à 720 °C pour une composition de 5 at.% Ir. Par ailleurs, Junod et al. [20] ont utilisé la diffraction des rayons X pour étudier Ti<sub>3</sub>Ir. Leurs résultats montrent que la région monophasée de Ti<sub>3</sub>Ir s'étend de 25 à 27 at.% Ir à 800 °C. Ils ont également confirmé la présence de la réaction péritectique (L +  $\gamma$ TiIr  $\rightarrow$  Ti<sub>3</sub>Ir).

Eremenko et al. [17] ont observé que Ti<sub>3</sub>Ir présente une gamme d'homogénéité de 73 à 77.4 at.% Ir entre 1500 et 2000 °C. En ce qui concerne TiIr<sub>3</sub>, Croeni et al. [18] et Eremenko et al. [17] ont indiqué, grâce à des observations microstructurales, que ce composé se forme à partir du liquide par une réaction péritectique. Cependant, une divergence notable existe entre les températures péritectiques rapportées : 2115 °C selon Croeni et al. [18], contre 2315 °C selon Eremenko et al. [17].

La solubilité du titane dans l'iridium a été étudiée par divers chercheurs. Croeni et al. [18] ont mesuré une solubilité variant de 10 à 15 at.% Ir entre 1000 et 1850 °C. Eremenko et al. [17] ont affiné ces résultats, précisant une solubilité comprise entre 7.5 et 12.5 at.% Ir dans une plage de température plus large (1500 à 2000 °C).

Pour unifier le diagramme de phases du système Ti-Ir, Murray [21] tient compte des recherches présentées par les références [17–19]. Néanmoins, des recherches plus récentes ont conduit à des révisions significatives. Par exemple, Chen et Franzen [22] ont examiné des alliages de Ti-Ir contenant 35, 45 et 50 at.% Ir en utilisant la diffraction des rayons X à haute température. Leurs résultats, bien qu'en désaccord avec ceux de Murray [21], s'alignent avec les travaux de Raman et al. [23].

Pour les alliages à 45 et 50 at.% Ir, Chen et Franzen [22] ont observé deux phases distinctes : l'une, stable à haute température, possède une structure de type AuCu, tandis que l'autre, stable à basse température, adopte une symétrie orthorhombique, similaire à celle du type NbRu, avec une transition de phase entre ces deux structures. En revanche, l'alliage à 35 at.% Ir adopte une structure de type CsCl, avec un domaine biphasé séparant les phases de type CsCl et AuCu.

Les trois phases identifiées ont été renommées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ TiIr, correspondant respectivement aux phases de basse à haute température. Cependant, les limites précises entre  $\gamma$ TiIr et  $\beta$ TiIr restent mal définies. Plus récemment, Okamoto [16] a réexaminé le diagramme de phases Ti-Ir en intégrant les données de Murray [21] ainsi que celles de Chen et Franzen [22]. La figure I.6 présente la version la plus récente du diagramme de phases Ti-Ir, incluant toutes les données pertinentes.

### I.6.3. Diagramme de phase V-Ir

À l'aide de la diffraction des rayons X, de méthodes métallographiques et de mesures des points de fusion, Giessen et al. [24] ont examiné les équilibres de phase. En tenant compte des résultats rapportés et des informations supplémentaires sur les équilibres de phase autour de 50 % en atomes fournies par Knapton [25], ainsi que par Dwight et al. [26, 27], Smith [28] a élaboré un diagramme de phase évalué, qui a servi de fondement à la figure I.7.

La figure I.7 illustre la partie riche en iridium du système binaire Ir-V, utilisée comme bord binaire pour construire un diagramme de phase ternaire [25]. La principale caractéristique de ce diagramme est l'observation d'un liquide de réaction péritectique  $(L) + (Ir)_{ss} \rightarrow Ir_3V$  à 2373 K. De plus, la région monophasée de la phase  $L1_2$ - $Ir_3V$  s'étend de 22 à 37 % de V, tandis que la limite de solubilité solide de V dans  $(Ir)_{ss}$  est de 14 % à 1923 K. Il est également important de noter la présence d'autres phases intermétalliques telles que  $IrV_2$  et  $IrV_3$ , qui sont représentées dans la figure I.7. Ces phases apparaissent respectivement aux compositions environ 55 at.% et 75 at.% de V.

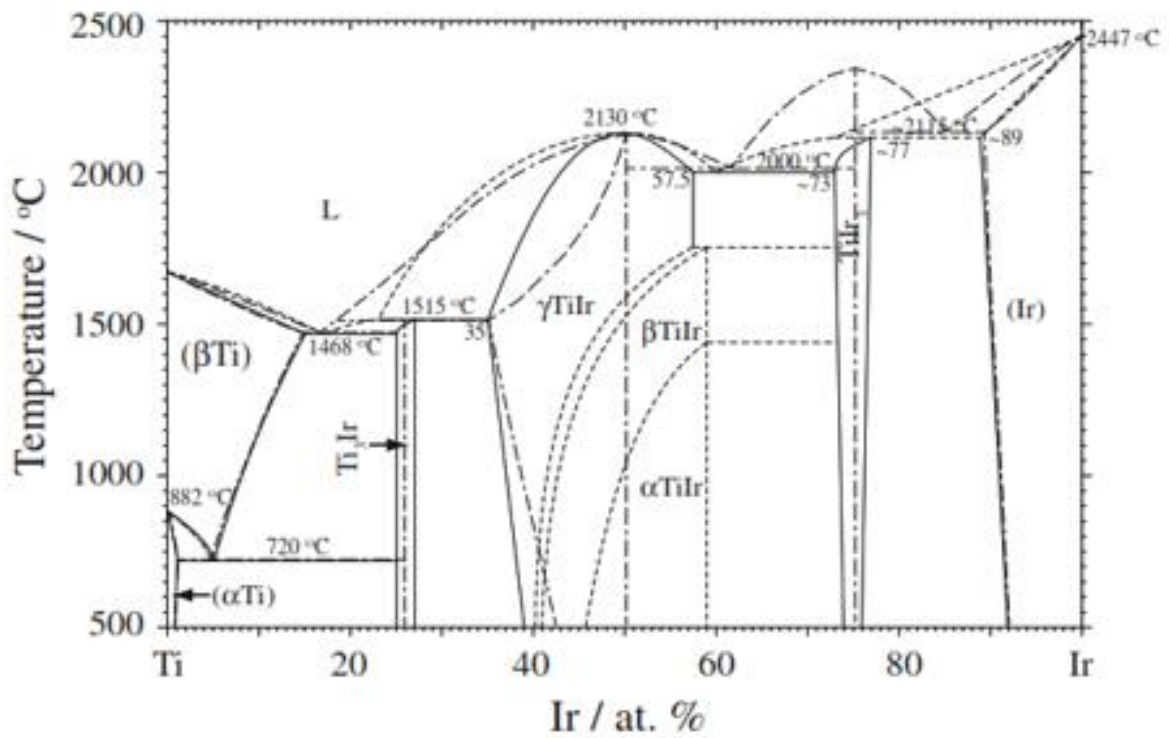


Figure I.6 Diagramme de phases Ti-Ir, élaboré par Murray (-----) [21] et analysé par Okamoto (— · — · —) [16].

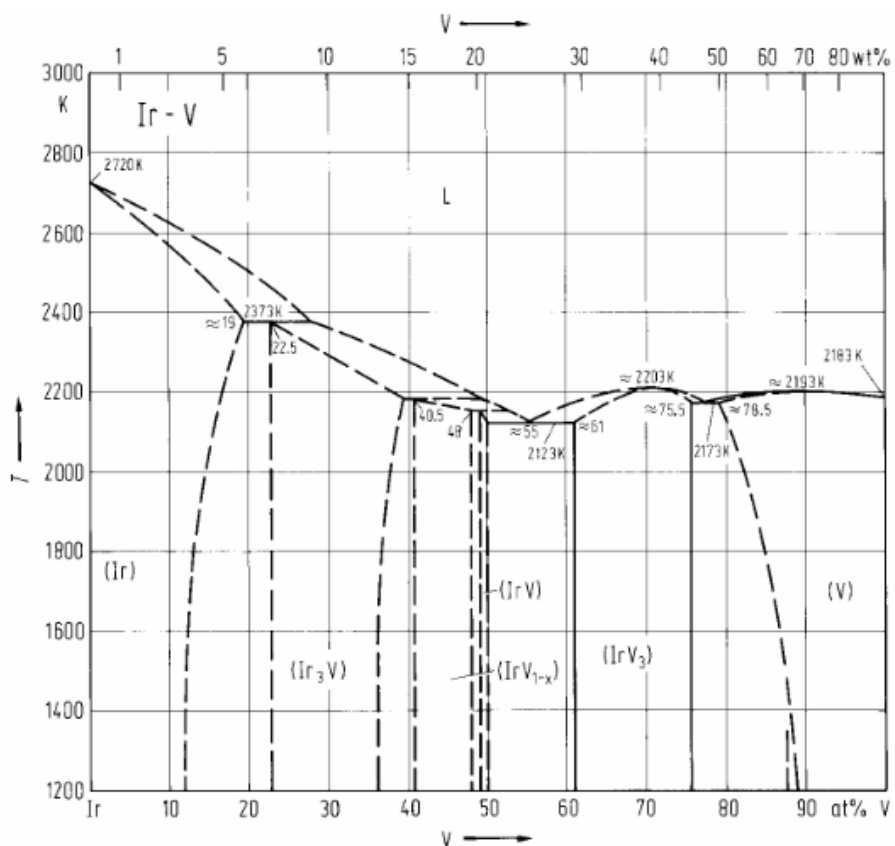
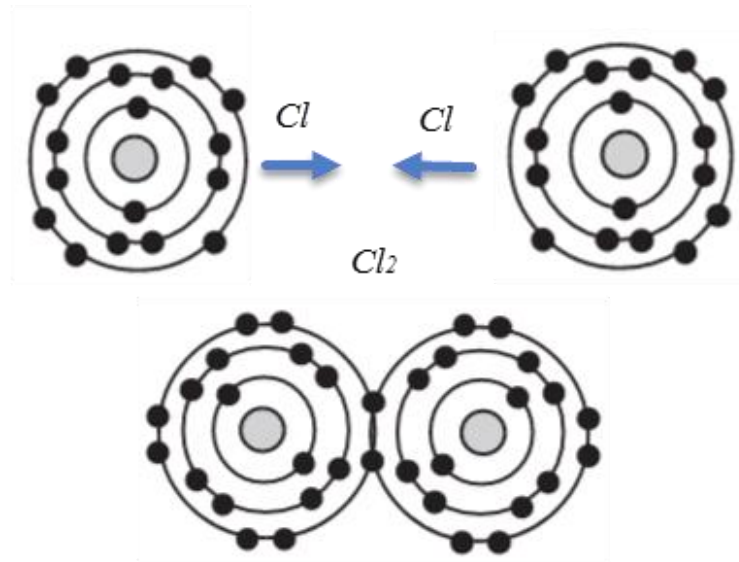


Figure I.7 Diagramme de phases V-Ir

## I.7. Les liaisons chimiques

### I.7.1. La liaison covalente

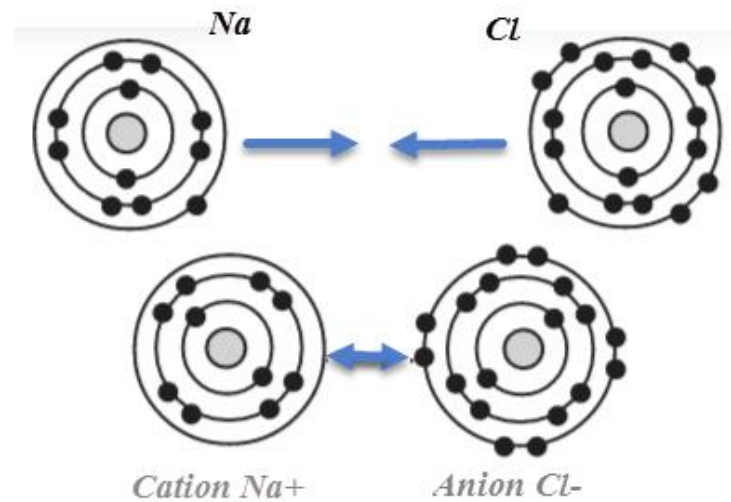
La liaison covalente (voir la [figure I.8](#)) se caractérise par sa forte intensité et son caractère directionnel, résultant du partage de deux électrons de spins antiparallèles entre deux atomes non métalliques. Ce partage permet de compléter leur couche externe, atteignant ainsi une configuration électronique stable. Les électrons partagés occupent la région interatomique, réduisant la répulsion entre les noyaux et stabilisant la liaison. Cette nature directionnelle influence fortement les propriétés des matériaux covalents, comme leur structure cristalline et leur dureté. Elle se rencontre dans des molécules diatomiques comme le chlore ( $\text{Cl}_2$ ), où chaque atome partage un électron pour atteindre un octet stable, ainsi que dans des cristaux covalents comme le diamant, le silicium ou le germanium.



*Figure I.8 Exemple d'une liaison covalente dans une molécule de dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) [30].*

### I.7.2. La liaison ionique

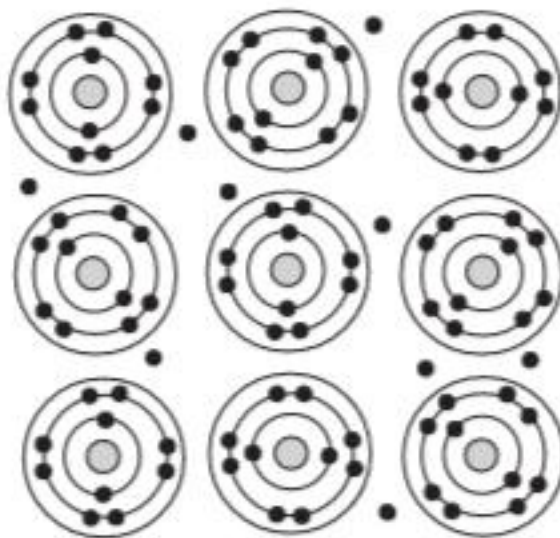
La liaison ionique (voir la [figure I.9](#)) constitue un type de liaison chimique robuste, résultant du transfert d'un ou plusieurs électrons d'un atome à un autre. Ce transfert permet aux deux atomes d'atteindre une configuration électronique stable (généralement une couche externe de 8 électrons, selon la règle de l'octet). L'atome qui perd des électrons devient un cation (charge positive), tandis que celui qui en gagne devient un anion (charge négative). Ces ions de charges opposées s'attirent ensuite par des forces électrostatiques non directionnelles, contrairement aux liaisons covalentes, cette attraction ne dépend pas de l'orientation spatiale des ions, ce qui explique la structure ordonnée des cristaux ioniques.



*Figure I.9* Exemple d'une liaison ionique dans le chlorure de sodium (NaCl) [30].

### 1.7.3. La liaison métallique


La liaison métallique (voir la [figure I.10](#)) provient à la délocalisation des électrons de valence issus des atomes métalliques, créant un nuage d'électrons mobiles. Cette liberté électronique explique les propriétés de conductivité thermique et électrique des métaux. Structuellement, un métal peut être décrit comme un réseau régulier d'ions positifs (cations) maintenus par des interactions électrostatiques avec le nuage d'électrons. Cet agencement cristallin, souvent hautement symétrique (exemple: cubique à faces centrées, hexagonal compact), résulte d'un équilibre entre l'attraction ions/électrons et la répulsion entre ions. La liaison métallique, non directionnelle, permet aux métaux de se déformer sans se rompre.





*Figure I.10* Exemple d'une liaison métallique dans un cristal de sodium (Na) [30].


## I.8. Applications des intermétalliques


Ces matériaux occupent une place importante dans les technologies industrielles de haut niveau, tels que l'aérospatial, l'automobile et l'énergie, en raison de leurs propriétés remarquables. Ils présentent en particulier une forte résistance mécanique, un point de fusion élevé, une bonne stabilité thermique ainsi qu'une excellente résistance à l'oxydation. Parmi les exemples notables, on peut citer les aluminures de titane (TiAl) utilisés dans les turbines et le siliciure de molybdène ( $\text{MoSi}_2$ ) pour les éléments chauffants. Parmi leurs principales applications, on peut citer:


 **Aérospatiale:** Les intermétalliques sont utilisés en raison de leur légèreté, de leur résistance mécanique et de leur stabilité à haute température. Exemple : Les aubes de turbine en TiAl réduisent le poids des moteurs d'avion tout en améliorant l'efficacité. [31].


 **Automobile:** Les intermétalliques à base de titane (TiAl) sont utilisés dans les soupapes de moteurs, les pistons et les composants de systèmes d'échappement pour améliorer l'efficacité énergétique et réduire le poids des véhicules. Exemple : Les soupapes en TiAl permettent une meilleure performance des moteurs à combustion interne [32].


 **Énergie:** Les intermétalliques comme les siliciures de molybdène ( $\text{MoSi}_2$ ) sont utilisés dans les éléments chauffants pour fours à haute température en raison de leur excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion. Exemple: Les éléments chauffants en  $\text{MoSi}_2$  sont utilisés dans les fours industriels pour des températures allant jusqu'à 1800 °C [33].


 **Électronique:** Les intermétalliques à base de terres rares sont utilisés dans divers domaines en raison de leurs propriétés magnétiques exceptionnelles. Exemple : Les aimants NdFeB sont essentiels dans les moteurs des véhicules électriques [34].


 **Industrie chimique:** Les intermétalliques résistants à la corrosion, comme les aluminures de fer (FeAl), sont utilisés dans les réacteurs chimiques, les échangeurs de chaleur et les équipements exposés à des environnements corrosifs. Exemple: Les réacteurs en FeAl sont utilisés pour la production de produits chimiques agressifs [35].

 **Stockage d'hydrogène:** Certains intermétalliques, comme les alliages de lanthane-nickel ( $\text{LaNi}_5$ ), sont utilisés pour le stockage réversible de l'hydrogène en raison de leur capacité à absorber et désorber l'hydrogène de manière efficace. Exemple: Les réservoirs d'hydrogène pour véhicules à pile à combustible utilisent des alliages  $\text{LaNi}_5$  [36].

 **Biomédical:** Les intermétalliques à base de titane (comme  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) sont étudiés pour des applications biomédicales, telles que les implants orthopédiques, en raison de leur biocompatibilité et de leur résistance à la corrosion. Exemple: Les implants en  $\text{Ti}_3\text{Al}$  sont utilisés pour les prothèses articulaires [37].

 **Catalyse:** Certains intermétalliques, comme les zéolithes à base de métaux, sont utilisés comme catalyseurs dans les procédés chimiques industriels. Exemple: Les catalyseurs à base d'intermétalliques sont utilisés dans la pétrochimie [38].

 **Applications militaires et défense:** Les composés intermétalliques sont utilisés dans les structures légères et les pièces de missiles, grâce à leurs propriétés mécaniques élevées et leur faible densité. Tel est le cas de TiAl, qui est employé dans la fabrication de blindages offrant à la fois une protection légère et efficace [39].

 **Énergie nucléaire:** Certains intermétalliques sont étudiés pour leur résistance aux radiations et leur stabilité à haute température dans les réacteurs nucléaires. Exemple: Les alliages à base de zirconium sont utilisés dans les gaines de combustible nucléaire [40].

### I.9. Conclusion

Ce chapitre a permis d'explorer en profondeur les composés intermétalliques, en mettant en lumière leurs structures cristallographiques, leurs propriétés physico-chimiques, et leurs applications technologiques. Les phases intermétalliques, telles que les phases Hume-Rothery, Frank-Kasper, Kurnakov, Zintl et Nowotny, présentent une diversité structurale et des propriétés uniques qui les rendent indispensables dans des domaines tels que l'aérospatiale, l'énergie, et l'électronique. Les composés à base d'iridium, comme  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , ont été particulièrement étudiés pour leurs propriétés exceptionnelles à haute température, leur résistance à l'oxydation et leur stabilité thermique. Les diagrammes de phase des systèmes Sc-Ir, Ti-Ir et V-Ir ont fourni des informations précieuses sur les interactions entre ces éléments et leurs implications sur les propriétés des matériaux. En conclusion, les composés intermétalliques continuent d'offrir des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux innovants, répondant aux défis technologiques actuels et futurs. Les recherches futures pourraient se concentrer sur l'optimisation de ces matériaux pour des applications spécifiques.

## I.10. Bibliographie

- [1] Behera, A. (2021). Alloys based on intermetallic compounds. In *Advanced Materials* (pp. 617–635). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-80359-9\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-030-80359-9_18).
- [2] Michalak, M., & Bytomski, G. (2017). Solid solutions—a Hume-Rothery condition in the context of the set-theoretic notion of binary relation. 17th international multidisciplinary scientific geoconference Sgem, 2017, 301-306. <https://doi.org/10.5593/sgem2017/61>.
- [3] Kocjan, A., Kelhar, L., Gradišek, A., Likozar, B., Žagar, K., Ghanbaja, J., . . . Dubois, J. (2017). Solid solubility in CU5GD1–XCAX system: structure, stability, and hydrogenation. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/9203623>.
- [4] Luo, L., Liu, Y., & Duan, M. (2018). Phase formation of MG-ZN-GD alloys on the MG-Rich corner. *Materials*, 11(8), 1351. <https://doi.org/10.3390/ma11081351>.
- [5] Prasad, B. V. V., & Schmid, M. F. (2011). Principles of virus structural organization. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 17–47. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0980-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0980-9_3).
- [6] Rayment, I., Baker, T. S., & Caspar, D. L. D. (1983). A description of the techniques and application of molecular replacement used to determine the structure of polyoma virus capsid at 22.5 Å resolution. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 39(4), 505–516. <https://doi.org/10.1107/s0108768183002785>.
- [7] Huang, B., Song, C., Liu, Y., & Gui, Y. (2017). Microstructure Characterization and Wear-Resistant Properties Evaluation of an intermetallic composite in Ni–MO–SI system. *Materials*, 10(2), 130. <https://doi.org/10.3390/ma10020130>.
- [8] Demchyna, R., Leoni, S., Rosner, H., & Schwarz, U. (2006). High-pressure crystal chemistry of binary intermetallic compounds. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 221(5–7), 420–434. <https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.5-7.420>.
- [9] Wong, D. P. (1979). Theoretical justification of Madelung’s rule. *Journal of Chemical Education*, 56(11), 714. <https://doi.org/10.1021/ed056p714>.
- [10] Yamabe-Mitarai, Y., Ro, Y., Nakazawa, S., Maruko, T., & Harada, H. (2001). Dislocation structure in Precipitation-Hardened IR-Based binary alloys. *Defect and Diffusion Forum/Diffusion and Defect Data, Solid State Data. Part a, Defect and Diffusion Forum*, 188–190, 171–184. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.188-190.171>.

- [11] Yamabe-Mitarai, Y., Koizumi, Y., Murakami, H., Ro, Y., Maruko, T., & Harada, H. (1997). Rh-base refractory superalloys for ultra-high temperature use. *Scripta Materialia*, 36(4), 393–398. [https://doi.org/10.1016/s1359-6462\(96\)00408-3](https://doi.org/10.1016/s1359-6462(96)00408-3).
- [12] Yamabe-Mitarai, Y., Ro, Y., Harada, H., & Maruko, T. (1998). Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(2), 537–549. <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0135-9>.
- [13] Hagihara, K., Nakano, T., & Umakoshi, Y. (2002). Plastic Deformation Behavior of Ni<sub>3</sub>X(X=Nb, Ti, Sn) Type HCP-Based Intermetallics with the Geometrically Close-Packed Structure. *MRS Proceedings*, 753. <https://doi.org/10.1557/proc-753-bb5.30>
- [14] Hagihara, K., Nakano, T., & Umakoshi, Y. (2003). Plastic deformation behaviour in Ni<sub>3</sub>Ti single crystals with D024 structure. *Acta Materialia*, 51(9), 2623–2637. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(03\)00060-0](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(03)00060-0).
- [15] Yeremenko, V., Khorujaya, V., & Martsenyuk, P. (1994). The scandium-iridium phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 204(1–2), 83–87. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90075-2).
- [16] Okamoto, H. (1992). Ir-Ti (iridium-titanium). *Journal of Phase Equilibria*, 13(3), 329–331. <https://doi.org/10.1007/bf02667568>.
- [17] Eremenko, V.N., and Shtepa, T.D. (1970) Phase Diagram of the Ti-Ir System, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, 6, 198-203.
- [18] Croeni, J. G. (1962). Titanium-iridium Phase Diagram (Vol. 6079). US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- [19] Kandarpa, V., Cornwell, L. R., & Gingerich, K. (1977). X-Ray and Metallographic Study of Ti-Rich Alloys in the Ti-Ir System. *Microstructural Science*, 5, p 383-393.
- [20] Junod, A., Flukiger, R., & Muller, J. (1976). Supraconductivite et chaleur specifique dans les alliages A15 a base de titane. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 37(1), 27–31. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(76\)90175-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(76)90175-x).
- [21] Murray, J. L. (1982). The Ir–Ti (Iridium–Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 3(2), 205–211. <https://doi.org/10.1007/bf02892390>.
- [22] Baihao, C., & Franzen, H. F. (1990). Phase transitions in IrTi<sub>1+x</sub>. *Journal of the Less Common Metals*, 158(1), L11–L16. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90447-r](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90447-r).
- [23] Raman, A., & Schubert, K. (1964). Strukturuntersuchungen in einigen zu T4-T9 homologen und quasihomologen Legierungssystemen. *International Journal of Materials Research (Formerly Zeitschrift Fuer Metallkunde)*, 55(11), 704–710. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1964-551108>.

- [24] Giessen, B., Dangel, P., & Grant, N. (1967). New phases in the vanadium-iridium system and a tentative constitution diagram. *Journal of the Less Common Metals*, 13(1), 62–70. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(67\)90047-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(67)90047-1).
- [25] Knapton, A. G. (1958). An X-ray survey of certain transition-metal systems for sigma-phases. *JOURNAL OF THE INSTITUTE OF METALS*, 87(1), 28-32.
- [26] Dwight, A. E., & Beck, P. E. (1959). CLOSE-PACKED ORDERED STRUCTURES IN BINARY AB<sub>3</sub> ALLOYS OF TRANSITION ELEMENTS. *Trans. Met. Soc. AIME*, 215,976-979.
- [27] Dwight, A. E., & Darby jr, J. B. (1962). USAEC Rep. ANL-6677, 258..
- [28] Smith, J.F. (1990) ., in: "Binary Alloy Phase Diagrams", Second Edition, Vol. 3, T.B. Massalski (editor-in-chief), Materials Information Soc., Materials Park, Ohio.
- [29] Okamoto, H., & Okamoto, H. (2000). Phase diagrams for binary alloys (Vol. 44, pp. 307-356). Materials Park, OH: ASM international.
- [30] Dupeux, M. (2004). Aide-mémoire Science des matériaux. Dunod. (Nouveau tirage corrigé 2005). ISBN : 2-10-005458-9.
- [31] Dimiduk, D. M. (1999). Gamma titanium aluminide alloys: An assessment within the competition of aerospace structural materials. *Materials Science and Engineering: A*, 263(2), 281-288. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01158-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01158-7).
- [32] Kothari, K., Radhakrishnan, R., & Wereley, N. M. (2012). Advances in gamma titanium aluminides and their applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 55, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.04.001>.
- [33] Petrovic, J. J., & Vasudevan, A. K. (1999). Key developments in high temperature structural silicides. *Materials Science and Engineering: A*, 261(1-2), 1-5. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01043-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01043-0).
- [34] Buschow, K. (1988). Chapter 1 Permanent magnet materials based on 3d-rich ternary compounds. In *Handbook of ferromagnetic materials* (pp. 1–129). [https://doi.org/10.1016/s1574-9304\(05\)80076-8](https://doi.org/10.1016/s1574-9304(05)80076-8).
- [35] McKamey, C.G., DeVan, J.H., Tortorelli, P.F. et al. A review of recent developments in Fe<sub>3</sub>Al-based alloys. *Journal of Materials Research* 6, 1779–1805 (1991). <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.1779>.

- [36] Sandrock, G. (1999). A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295, 877–888. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00384-9).
- [37] Geetha, M., Singh, A., Asokamani, R., & Gogia, A. (2008). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [38] Armbruster, M., & Grin, Y. (2011). Intermetallic compounds in catalysis: A versatile class of materials meets the challenge. *Chemical Reviews*, 111(2), 345-362. <https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc220>.
- [39] Stoloff, N. S., & Sikka, V. K. (1996). *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*. Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1215-4>.
- [40] Allen, T., Busby, J., Meyer, M., & Petti, D. (2010). Materials challenges for nuclear systems. *Materials Today*, 13(12), 14–23. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(10\)70220-0](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(10)70220-0).

# *Chapitre II*

## *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT*

---

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

---

### II.1. Introduction

Comment la physique a-t-elle évolué de la description classique du mouvement, telle qu'énoncée par Newton, vers le modèle probabiliste de la mécanique quantique, marquant un tournant majeur dans notre compréhension des lois de la nature, illustré notamment par l'émergence de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ?

La mécanique classique, développée par Newton au XVIIe siècle, décrit le mouvement des objets macroscopiques à l'aide de concepts tels que la force, la masse et l'accélération, selon les lois du mouvement de Newton. Dans cette théorie, les objets suivent des trajectoires déterminées par les forces qui agissent sur eux.

Cependant, à la fin du XIXe siècle et au début du XXe siècle, la mécanique classique a montré ses limites en ne parvenant pas à expliquer certains phénomènes, tels que le rayonnement du corps noir et l'effet photoélectrique. Par exemple, la loi de Rayleigh-Jeans, fondée sur la physique classique, prédisait une « catastrophe ultraviolette » une divergence dans l'intégrale énergétique pour les hautes fréquences, en contradiction avec les observations expérimentales. De même, la mécanique classique ne pouvait pas expliquer pourquoi la lumière, au-delà d'une certaine fréquence, pouvait éjecter des électrons d'un matériau, indépendamment de son intensité.

C'est dans ce contexte que la mécanique quantique a émergé pour expliquer ces anomalies. En 1900, Max Planck [1] introduisit la quantification de l'énergie pour résoudre le problème du rayonnement du corps noir. En 1905, Albert Einstein [2] proposa que la lumière soit composée de quanta d'énergie, appelés photons, fournissant ainsi une explication à l'effet photoélectrique. En 1913, Niels Bohr [3] développa un modèle atomique dans lequel les électrons se déplacent entre des orbites discrètes en absorbant ou en émettant des photons. En 1927, Werner Heisenberg [4] a introduit le principe d'incertitude, stipulant qu'il n'est pas possible de mesurer simultanément de manière exacte la position et la vitesse d'une particule.

C'est en 1926 qu'Erwin Schrödinger [5] formula l'équation d'onde qui porte son nom, devenue un pilier majeur de la mécanique quantique. Cette équation permet de modéliser l'état quantique d'un système et de déterminer les fonctions d'onde des particules. Cependant, elle ne peut être résolue exactement que dans des cas particuliers très simples, comme celui de l'atome d'hydrogène. Dans les systèmes plus complexes, les interactions entre particules rendent impossible la séparation de l'équation en sous-problèmes indépendants, ce qui complique grandement sa résolution. Ainsi, des approches sont nécessaires pour obtenir des résultats fiables.

Nous examinerons les différents niveaux d'approximation utilisés pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le contexte de systèmes complexes. Nous commencerons par une brève présentation de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui repose sur la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. Après cela, nous examinerons de manière détaillée les modèles de Hartree et de Hartree-Fock, en mettant en lumière l'approximation dite «orbitale». La théorie de Hartree-Fock consiste à approximer la fonction d'onde d'un système multiélectronique par un déterminant de Slater, construit à partir d'un ensemble de spinorbitales monoélectroniques orthonormées. Cette approche permet de respecter le principe d'exclusion de Pauli tout en minimisant l'énergie totale du système dans l'espace des fonctions d'onde ainsi construites. Nous suivons également le développement historique de ces approximations, jusqu'à l'émergence de la théorie DFT.

## II.2. Le problème multi corps

Les solides sont constitués de particules chargées positivement, appelées noyaux, et de particules chargées négativement, appelées électrons. L'interaction électromagnétique entre ces particules forme un problème à  $(N+M)$  corps, où  $N$  représente le nombre d'électrons et  $M$  de noyaux. En raison de la légèreté des électrons, ce problème multicorps nécessite l'application de la mécanique quantique pour être résolu. La structure électronique, qui régit les propriétés des matériaux telles que leur stabilité relative, leurs liaisons chimiques, leurs transitions de phase, ainsi que leurs propriétés électroniques, mécaniques, optiques et magnétiques, est entièrement déterminée par la mécanique quantique. L'équation de Schrödinger, dans sa forme stationnaire et exacte, pour un système quantique multicorps, peut s'écrire ainsi:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où:  $H$  est l'opérateur Hamiltonien;  $\Psi$  est la fonction d'onde du système; et  $E$  est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) comprend deux contributions principales : le premier terme correspond à l'opérateur d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, et le deuxième terme représente l'ensemble des interactions électrostatiques – qu'elles soient attractives ou répulsives – entre toutes les particules chargées (électrons et noyaux/ions).

$$\mathcal{H} = T_{\text{cinétique}} + V_{\text{interactions électrostatiques}} = \underbrace{T_n + T_e}_{\text{cinétique}} + \underbrace{V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n}}_{\text{potentielle}}$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.2})$$

L'équation (II.2) montre que l'opérateur Hamiltonien se décompose en deux composantes principales: une contribution cinétique et potentielle. La partie cinétique elle-même est constituée de deux éléments,  $T_n$  associé aux noyaux et  $T_e$  lié aux électrons. En ce qui concerne la contribution potentielle, l'attraction électrostatique entre les électrons et les noyaux, notée  $V_{n-e}$ , a un effet stabilisateur. À l'inverse, les interactions répulsives entre électrons ( $V_{e-e}$ ) ainsi que celles entre noyaux ( $V_{n-n}$ ) contribuent à une instabilité du système. Ces contributions sont décrites comme suit:

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

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m} \quad (\text{II.4})$$

$$V_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.6})$$

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

Où  $\hbar = h / 2\pi$  avec  $h$  étant la constante de Planck,  $m$  et  $M_i$  désignant respectivement les masses des électrons et des noyaux, tandis que  $Z_i$  et  $Z_j$  représentent les charges des noyaux.

La figure II.1 illustre ce concept, où le système étudié est un réseau carré composé de  $M = 9$  noyaux (représentés par des sphères noires) et de  $N$  électrons (représentés par des filaments entrelacés). Les  $N$  électrons sont représentés par un ensemble de filaments entrelacés ou un nuage électronique collectif car ils sont considérés comme indissociables et indiscernables [6].

De nombreuses questions se posent concernant la complexité du problème des interactions à plusieurs corps. Comment simplifier et aborder analytiquement la résolution de l'équation de Schrödinger dans ce contexte ? À ce stade, l'opérateur Hamiltonien inclut  $(N + M)$  particules en interaction. Une approximation couramment utilisée, appelée « approximation de Born-Oppenheimer », est souvent le point de départ de nombreuses méthodes en chimie quantique. Cette approximation simplifie le problème en réduisant le système de «  $N + M$  » à «  $N$  électrons », en considérant les noyaux comme fixes, en tenant compte de la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

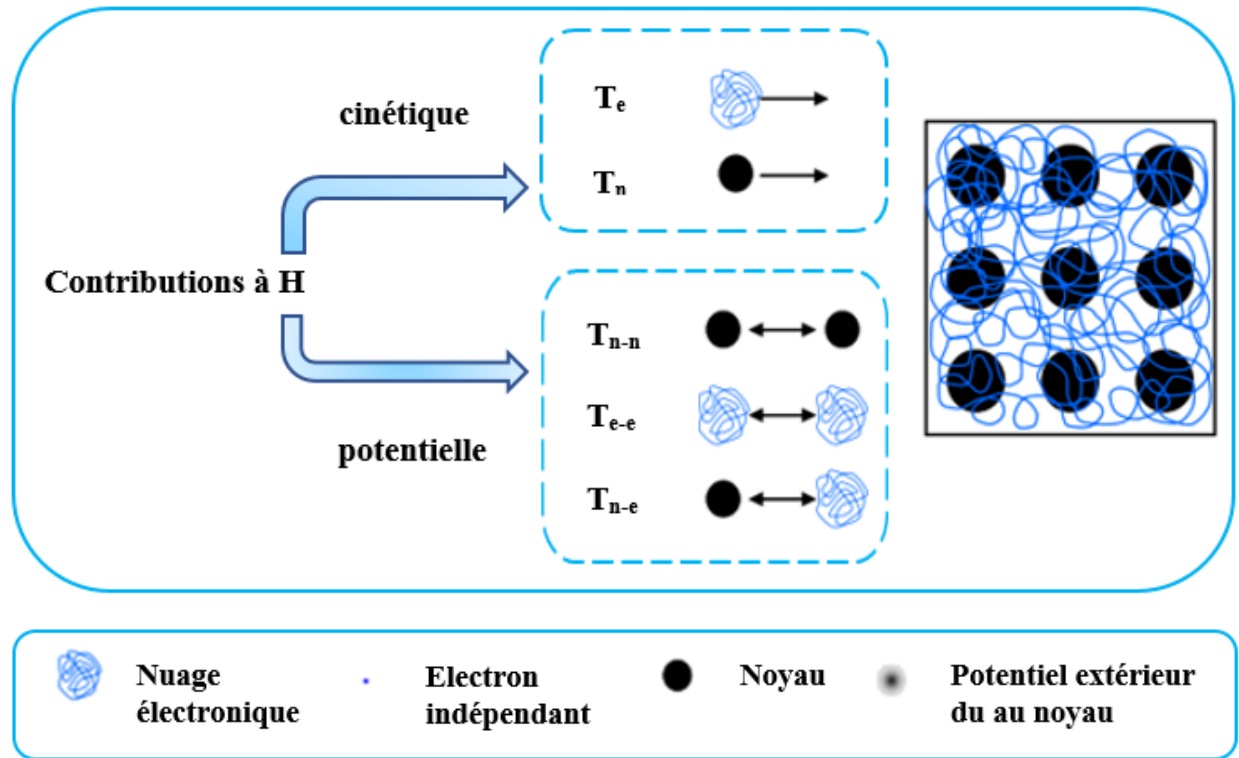
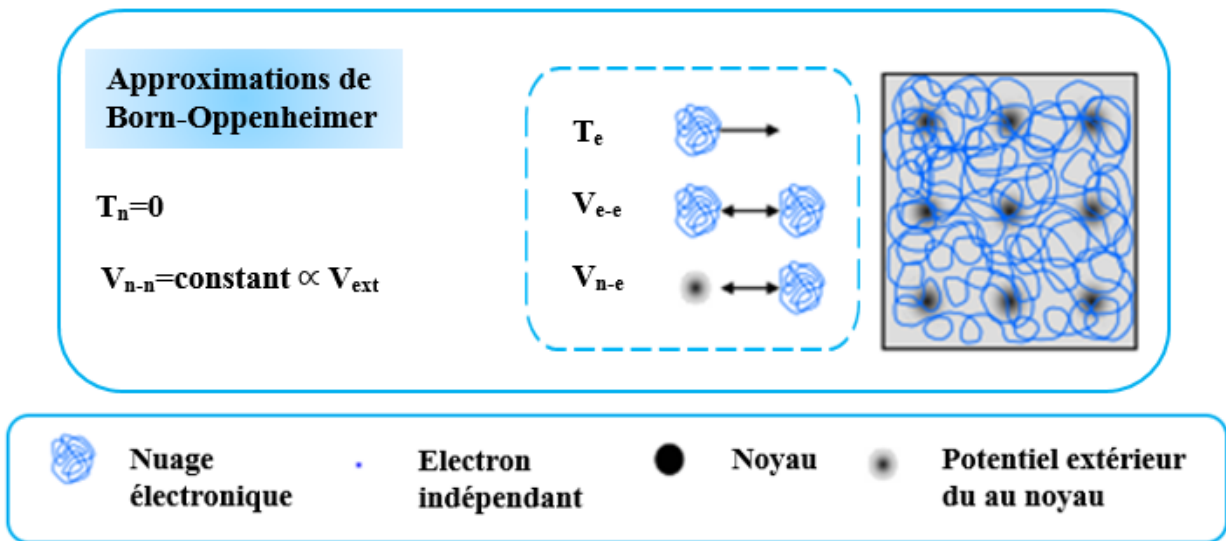


Figure II.1 Représentation de l'Hamiltonien d'un système à plusieurs corps (réseau carré)[6]

### II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, seulement un an après la publication de l'équation de Schrödinger [5], les physiciens Max Born et Julius Robert Oppenheimer [7, 8] ont proposé la première approche adiabatique, communément appelée approximation de Born-Oppenheimer. Elle rend la résolution de l'équation plus facile en prenant en compte la différence significative de masse entre les noyaux et les électrons (environ  $m_e/m_n = 10^{-5}$  dans le cas de l'atome d'hydrogène). Étant donné que les noyaux sont nettement plus massifs que les électrons, ils se déplacent beaucoup plus lentement. En conséquence, les électrons sont généralement considérés comme les éléments principaux dans les processus qui interviennent dans le problème quantique multicorps. Au départ, le mouvement des noyaux étant considéré comme négligeable, leur énergie cinétique  $T_n$  est supposée nulle, et l'énergie potentielle due à la répulsion entre les noyaux  $V_{n-n}$  est considérée comme constante (voir la figure II.2), permettant ainsi de choisir une nouvelle origine des énergies.



*Figure II.2 Représentation de l'Hamiltonien pour un système de N électrons (réseau carré)[6]*

Cette simplification réduit le problème initial, qu'il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système composé de N électrons et M noyaux, ce qui revient finalement à étudier un système de N électrons soumis à un potentiel externe  $v_{\text{ext}}$ , associé aux noyaux (proportionnel à  $V_{n-n}$ ). Après simplification de l'équation, le nouveau Hamiltonien se réduit aux contributions monoélectroniques  $T_e$  et  $V_n$ , et biélectroniques  $V_{e-e}$ , à savoir:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

L'équation de Schrödinger applicable aux électrons peut dès lors être écrite comme suit:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.9})$$

Le problème quantique à plusieurs corps, bien que simplifié par l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer, reste extrêmement complexe. Cette complexité provient notamment des interactions entre les électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impraticable. Pour surmonter cette difficulté, l'approximation de Hartree, qui repose sur l'hypothèse d'électrons indépendants, est l'une des approches les plus notables.

## II.2.2. Approximation du champ auto-cohérent

### II.2.2.1. Approximation Hartree

En 1928, Hartree [9] a proposé l'hypothèse du champ moyen. Cette hypothèse stipule que Chaque électron évolue dans un champ électrique effectif produit par les noyaux et les autres électrons , ce qui décorrèle leur mouvement. La difficulté réside dans la description des électrons en interaction. Par conséquent, cette approximation simplifie le problème des N corps en interaction au cas d'électrons indépendants. Hartree a proposé d'exprimer la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques. De cette manière, la cette fonction prend la forme suivante:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.10})$$

Où  $\Psi$  représente la fonction d'onde globale du système d'électrons.

$r_i$  sont les coordonnées spatiales de l'électron  $i$

$\psi_i(r_i)$  représente la fonction d'onde monoélectronique de l'électron  $i$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.11})$$

Dans ce qui suit, les vecteurs  $r$  expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (II.11), le premier terme représente l'énergie cinétique, tandis que  $V_{eff}(r)$  est le potentiel effectif auquel l'électron est soumis. Ce choix de potentiel est fait de manière à garantir l'existence d'une solution pour l'équation (II.11), selon le principe variationnel.

Le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale. En outre, ce potentiel  $V_{eff}$  doit tenir compte de l'interaction électron-noyau:

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \quad (\text{II.12})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte, et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(r')$ . En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par:

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II.13})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II.14})$$

Il est important de signaler que le terme (II.12) est à un seul centre, en  $r$ , alors que (II.13) est à deux centres, en  $r$ , et  $r'$ . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (II.11) permettent de calculer une nouvelle densité électronique:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

La relation « densité-potentiel » est obtenue par l'équation de Poisson:

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{II.16})$$

où  $V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree en  $r$  et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique.  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique. Bien que l'approximation de Hartree soit une étape utile pour simplifier l'étude des systèmes électroniques, elle ne fournit pas une description complète et précise des systèmes en raison de l'absence des effets d'échange et de corrélation. Cette limitation entraîne une surestimation de la répulsion coulombienne totale et ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de Hartree-Fock, en intégrant ces effets manquants, permet de corriger ces insuffisances.

### II.2.2.2. Approximation Hartree-Fock

En 1930, Fock [10] a amélioré l'approche de Hartree en montrant que celle-ci était incomplète pour décrire un système électronique. La différence entre l'énergie d'un système à plusieurs électrons réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree peut être attribuée à des interactions électroniques manquantes, en particulier l'interaction d'échange. Cet effet est une conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde lorsque les coordonnées de deux électrons sont permutées, ce qui est essentiel pour une description correcte d'un système à  $N$  corps (électrons), comme illustré par l'équation ci-après:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.17})$$

Où  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$  représente la fonction d'onde du système à  $N$  corps. Cette fonction est obtenue par une combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques, puisque les électrons, en tant que fermions (particules de spin demi-entier), doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli. Ce principe impose une antisymétrie de la fonction d'onde lorsque l'on échange deux électrons.

### II.2.2.2.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

L'antisymétrie des fonctions d'onde des fermions conduit directement au principe d'exclusion de Pauli. Elle impose une corrélation entre les mouvements des électrons ayant le même spin, ce qui se traduit par une répulsion effective dans l'espace. En conséquence, ces électrons tendent à occuper des régions distinctes de l'espace, que nous supposons sphérique à titre d'approximation, entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles. Cette région, appelée trou de Fermi, correspond à une sphère de densité électronique constante, équivalente à la charge d'un électron. Dans cet espace vide entourant l'électron, une charge équivalente à  $\left[+\frac{1}{2}e\right]$  est exclue. Ce vide qui entoure l'électron dans ses déplacements, reflète ainsi l'effet d'échange. Sur le plan énergétique, cela entraîne une diminution de l'énergie électrostatique de Coulomb, une réduction quantifiée par ce qu'on appelle l'énergie d'échange :  $E_{\text{éch}}$ . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment.  $E_{\text{éch}}$  est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock ( $H_F$ ). L'approximation de Hartree-Fock est à la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, qu'elles soient semi-empiriques, ce qui explique son succès durable dans ce domaine depuis plusieurs décennies [11]. Comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à  $N$  électrons est décrite par un produit de fonctions monoélectroniques, tout en prenant en compte l'antisymétrie due à l'échange des électrons. Cependant, cette antisymétrie ne peut pas être obtenue simplement avec le produit de fonctions comme celui présenté dans l'équation (II.10). Pour intégrer l'antisymétrie, on remplace les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [12], noté  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , qui est défini par:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.18})$$

Ce déterminant est composé de fonctions d'onde monoélectroniques, antisymétrisées par des permutations des coordonnées  $r_i$  avec des facteurs  $\pm 1$ , afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli (voir l'équation (II.17)). En appliquant une procédure variationnelle, la fonction optimale obtenue satisfait les équations de Hartree-Fock:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_H(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_N(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \left[ \int \frac{d^3r'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \cdot \psi_i(\mathbf{r}') \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

L'équation de Hartree-Fock (II.19) se distingue de celles de Hartree par l'ajout du terme d'échange (le dernier terme avant le signe égal). Ce terme, sous sa forme intégrale, introduit une non-linéarité en  $\psi_i$ , ce qui accroît considérablement la complexité des calculs. Ainsi, l'inclusion de l'effet d'échange rend les calculs de type Hartree-Fock particulièrement difficiles à réaliser pour des systèmes au-delà de simples ensembles de petites molécules.

#### II.2.2.2.2. Problème de la corrélation, trou de Coulomb

Nous avons expliqué l'interaction d'échange comme résultant d'une séparation spatiale des électrons possédant le même spin, autrement dit entre les configurations ( $\uparrow\uparrow$ ) ou ( $\downarrow\downarrow$ ), phénomène mis en évidence par le trou de Fermi. Cependant, que se passe-t-il dans le cas des électrons ayant des spins opposés, c'est-à-dire  $\uparrow$  et  $\downarrow$  ?

Dans l'approximation de Hartree-Fock, rien n'empêche les électrons de se trouver dans la même région de l'espace. Ils se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants, ce qui leur permet de pénétrer le trou d'échange de Fermi. Cette approche entraîne un traitement asymétrique des paires d'électrons de même spin par rapport à celles de spins opposés. Par conséquent, les corrélations entre électrons sont mal prises en compte, même si des méthodes HF plus récentes cherchent à les extrapoler à partir de calculs de dynamique moléculaire. Selon ce qui a été formulé précédemment, la contribution à l'énergie totale liée à la corrélation ( $E_{corr}$ ) est définie comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique ( $E_{exacte}$ ) et l'énergie calculée selon la méthode de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ , calculs non relativistes):

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (\text{II.20})$$

Étant donné que l'énergie de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) est toujours supérieure à l'énergie exacte, la quantité de correction d'énergie ( $E_{corr}$ ) est donc négative. De la même façon qu'on introduit le concept de « trou d'échange » (ou trou de Fermi) pour empêcher que deux électrons ayant des spins parallèles ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) occupent la même région de l'espace ; conformément au principe d'exclusion de Pauli ; il est nécessaire de considérer un « trou de corrélation » dans le cas d'électrons de spins opposés ( $\uparrow\downarrow$ ).

En effet, les interactions coulombiennes entre électrons induisent une corrélation dans leurs mouvements respectifs. Intuitivement, ce trou de corrélation devrait être plus étroit que le trou d'échange, puisque, dans ce cas, la contrainte imposée par le principe de Pauli ne s'applique plus.

-Néanmoins, nous considérerons un trou global résultant des effets combinés d'échange et de corrélation, excluant:

- les électrons de même spin (par l'effet d'échange).
- et ceux de spin opposé (par effet de corrélation).

Nous avons précédemment noté que l'approximation de Hartree considère le système sans les effets d'échange et de corrélation. En tenant compte de ces deux effets dans un terme que nous qualifierons d'énergie d'échange-corrélation ( $E_{XC}$ ), nous pouvons exprimer l'énergie totale exacte que nous souhaitons atteindre comme suit:

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC} \quad (\text{II.21})$$

En considérant que la variable est la densité électronique  $\rho$ , qui dépend de la position  $r$ , on peut écrire l'expression de l'énergie telle qu'elle est définie dans (DFT):

$$E_{exacte}[\rho(\mathbf{r})] = E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.22})$$

La tâche de la DFT est donc de déterminer la meilleure fonctionnelle possible pour représenter  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ .

### II.3. De Thomas-Fermi à Kohn-Sham : La densité électronique au cœur de la DFT

Le principe fondamental de la (DFT) consiste à exprimer l'énergie totale d'un système électronique en tant que fonction de sa densité électronique. Bien que cette idée trouve ses origines dans les travaux précurseurs de L. H. Thomas [13] et E. Fermi [14], c'est la formulation rigoureuse des théorèmes de Kohn et Sham [15] qui a apporté la validation théorique nécessaire, établissant ainsi la DFT comme un cadre essentiel pour la modélisation des systèmes quantiques. On peut observer que la densité électronique est fonction uniquement des trois coordonnées d'espace, ou, dans les cas où l'on distingue les spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$ , de six coordonnées au total, ce qui permet de modéliser des systèmes possédant des propriétés magnétiques.

### II.3.1. L'approximation de Thomas-Fermi

La DFT trouve ses racines dans le modèle de Thomas-Fermi, développé en 1927 par Llewellyn Thomas [13] et Enrico Fermi [14]. Ce modèle constitue une première véritable approche de la DFT, où toutes les contributions à l'énergie totale des électrons, qu'elles soient cinétiques ou électrostatiques, sont exprimées en fonction de la densité électronique. La théorie de Thomas-Fermi divise le système inhomogène en petits volumes élémentaires  $d^3r$  ou implicitement  $dv$ , au sein desquels les électrons se comportent comme un gaz homogène de densité constante. Dans ce contexte, le potentiel effectif  $v_{eff}$  décrivant une interaction biélectronique peut s'exprimer de la manière suivante:

$$v_{eff} = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{II.23})$$

où  $v_{ext}$  représente le potentiel dû à l'action des noyaux, défini par:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{nuc}}{|\mathbf{r}|} \quad (\text{II.24})$$

et  $v_{ee}(r_1, r_2)$  correspond à l'effet électrostatique exercé par les électrons en  $r_2$  sur ceux en  $r_1$ , défini par:

$$v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.25})$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient principalement du terme de répulsion interélectronique  $v_{ee}$ , dont le calcul est particulièrement délicat. Afin de contourner cette difficulté, ils ont proposé de remplacer ce terme par une intégrale de Coulomb, représentant l'interaction entre deux distributions de densité électronique:

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.26})$$

Cela représente une avancée par rapport au terme direct de Hartree (Equation II.13). Cependant, cette approche ne fournit pas de solution complète, car  $J_{12}[\rho]$  ne prend pas en compte l'influence réciproque des positions instantanées des électrons, c'est-à-dire les effets d'échange et de corrélation.

### II.3.2. L'approximation de Hartree-fock-slater ( $X_\alpha$ )

Selon Slater, en 1951 [16], la méthode  $X_\alpha$  est considérée comme le précurseur des approches modernes fondées sur la DFT. Son objectif principal était de simplifier les calculs liés à la contribution de l'échange non local dans les équations de Hartree-Fock (HF). La méthode  $X_\alpha$  remplace cette interaction d'échange non locale par une forme locale.

Cette approche se traduit par une expression simplifiée de l'énergie d'échange  $E_{x\alpha}$ , généralement formulée comme suit:

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\int\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}\right) \quad (\text{II.27})$$


Où  $\rho$  : est la densité électronique.


$\alpha$  : est le paramètre empirique ajusté pour améliorer l'exactitude de l'approximation.

Ce paramètre  $\alpha$  a été ajusté empiriquement pour chaque atome [17-19], avec des valeurs typiques comprises entre 0,7 et 0,8 pour la majorité des éléments. Toutefois, dans le cas du gaz d'électrons homogène, la théorie prévoit une valeur exacte de 2/3 [20]. La méthode  $X\alpha$ , développée par Slater [16], permet d'exprimer l'énergie ainsi que le potentiel effectif en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , en introduisant une dépendance proportionnelle à la puissance 1/3 de cette densité. Le potentiel, connu sous le nom de potentiel de Kohn-Sham-Gaspàr [20], est défini par:

$$V_x(\mathbf{r}) = -\frac{2}{3}6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho(\mathbf{r})\right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.28})$$

Cette expression (Equation (II.28)) met en lumière deux aspects clés:

 Premièrement, la simplicité de ce potentiel comparé à la méthode de Hartree-Fock, en raison de son caractère local.

 Deuxièmement, selon les démonstrations de Gubanov [21], ce potentiel intègre une partie de la corrélation, ce qui lui confère un avantage par rapport à la méthode HF.

Considérée comme une forme préliminaire de la DFT, Cette approche a permis de réaliser des calculs sur des systèmes physiques concrets, comme les métaux ou les alliages magnétiques, avec des temps de calcul adaptés aux capacités des ordinateurs des décennies 1960-1970. Les méthodes DFT décrites par la suite s'appuient sur l'idée que l'énergie totale d'un système peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. Toutefois, cette hypothèse n'a été solidement justifiée qu'en 1964, grâce à la formulation fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Hohenberg et Kohn [22].

## II.4. Formalisme de la DFT

### II.4.1. Densité électronique

La DFT se distingue par le fait que l'énergie d'un système est déterminée exclusivement par sa densité électronique. Pour un système composé de  $N$  électrons, décrit par une fonction d'onde  $\psi$ , la densité électronique, notée  $\rho$ , exprime la probabilité de localiser l'un quelconque des  $N$  électrons

dans un volume  $d^3r$  autour d'une position donnée  $r$ . Cette probabilité est calculée sans tenir compte du spin de l'électron ni des positions des  $N-1$  autres électrons. Aussi appelée densité de probabilité, elle est définie par l'expression suivante:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (\text{II.29})$$

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction strictement positive, dépend uniquement des trois coordonnées spatiales  $(x, y, z)$ . Elle s'annule à l'infini et lorsqu'elle est intégrée sur l'ensemble de l'espace, elle donne  $N$ , le nombre total d'électrons:

$$\begin{cases} \iiint \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \\ \lim_{r \rightarrow +\infty} \rho(\vec{r}) = 0 \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Où  $N$  est le nombre total d'électrons dans le système considéré.

L'idée principale est de mettre en évidence que la densité électronique contient toute l'information nécessaire pour caractériser un système atomique. De nombreuses tentatives ont été faites pour développer un formalisme quantique basé sur cette grandeur, comme les approches de Thomas-Fermi et  $X\alpha$ . Cependant, c'est à Hohenberg et Kohn que l'on doit l'élaboration d'un formalisme exact, sans approximation, structuré autour de deux théorèmes fondamentaux.

#### II.4.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn (base de la DFT)

La DFT s'appuie sur deux théorèmes essentiels formulés par Hohenberg et Kohn en 1964 [22].

Ces derniers établissent qu'il existe une correspondance fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental d'un système et sa densité électronique associée.



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

Soit :  $E = E[\rho(r)]$

Ce premier théorème de Hohenberg-Kohn établit une relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur, lequel est généré par les noyaux atomiques. Ce théorème démontre qu'à une densité électronique  $\rho(r)$  donnée correspond un unique potentiel extérieur  $v_{ext}(r)$ , à une constante près. Autrement dit, la densité électronique détermine entièrement le potentiel extérieur.

La [figure II.3](#) illustre cette relation en présentant deux façons d'appréhender un système atomique: soit à travers les noyaux, représentés par le potentiel extérieur, soit en tenant compte du nuage électronique, représenté par la densité électronique. Ces deux approches sont intimement liées, chacune étant le reflet de l'autre.

Puisque  $\rho$  fixe également le nombre d'électrons, il en résulte que la densité électronique  $\rho(r)$  détermine de manière unique la fonction d'onde ainsi que toutes les propriétés électroniques du système. En reprenant le raisonnement utilisé lors de l'exposition du principe variationnel, il est possible d'introduire la densité électronique  $\rho$  comme variable de départ définissant le nombre d'électrons  $N$ , ainsi que le potentiel extérieur via les termes  $Z\alpha$  (charge nucléaire) et  $R\alpha$  (position des noyaux):

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ , exprimée sous la forme  $E = E[\rho(r)]$ . Cette fonctionnelle peut être réécrite en séparant les parties dépendantes du système (à savoir  $N$  et  $v_{\text{ext}}$ ) de celles qui en sont indépendantes:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \quad (\text{II.31})$$

Avec

$$V_{n-e}[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.32})$$

Où :


$T_e[\rho(r)]$  : la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

$V_{e-e}[\rho(r)]$  : le potentiel d'interaction représentant l'interaction entre les électrons.

$V_{\text{ext}}[\rho]$  : le potentiel externe représentant l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Les deux premiers termes de l'équation (II.31) sont combinés en une fonctionnelle universelle  $F_{\text{HK}}$ , qui est indépendante du potentiel externe.

Afin de vérifier le postulat, ou deuxième théorème, de Hohenberg et Kohn, selon lequel toutes les propriétés d'un système moléculaire peuvent être déterminées à partir de la densité électronique correspondant à son état fondamental.

 **Théorème 2:** *La fonctionnelle de l'Energie totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental .*

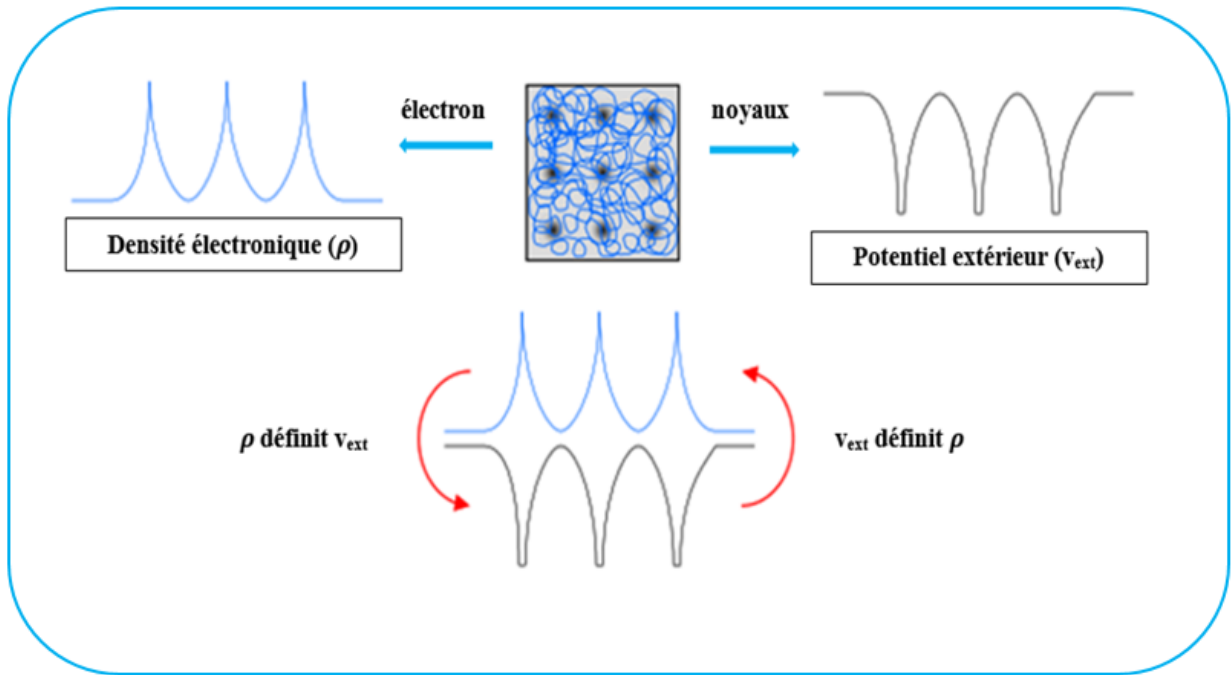
Selon ce théorème, l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle. De plus, la densité qui minimise l'énergie totale correspond à celle de l'état fondamental. En d'autres termes, l'énergie totale du système respecte le principe variationnel appliqué à la densité électronique.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.33})$$

Reste à déterminer  $F_{HK}[\rho]$ . Formellement:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.34})$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.35})$$



**Figure II.3** Premier théorème de Hohenberg et Kohn [6].

L'expression analytique de la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(r)]$  étant inconnue, il est impossible d'appliquer directement le théorème de Hohenberg-Kohn. Pour surmonter cette difficulté, Kohn et Sham ont proposé un formalisme qui repose sur le fait que l'énergie cinétique exacte d'un système non interactif est relativement facile à calculer.

### II.4.3. Équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [15] ont introduit une approche ingénieuse permettant de mettre en œuvre le théorème établi précédemment par Hohenberg et Kohn [22]. Leur idée consiste à modéliser le système d'électrons interagissant à l'aide de particules non interactives se déplaçant dans un potentiel effectif bien choisi. Ce potentiel est déterminé de manière à ce que la densité électronique

calculée dans ce modèle fictif coïncide exactement avec celle du système réel. Leur méthode s'est avérée plus adéquate car le seul terme nécessitant une approximation est le terme d'échange-corrélation, qui constitue la plus petite contribution à l'énergie totale. Comme les expressions de  $T$  et de  $V_{e-e}$  n'étaient pas connues, Kohn et Sham [15, 23] ont proposé les séparations suivantes:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + (T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]) \quad (\text{II.36})$$

$$= T_S[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.37})$$

Avec:  $T_S[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction;  $V_c[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock. De même, on a:

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = E_H[\rho(\mathbf{r})] + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]) \quad (\text{II.38})$$

$$= V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_X[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.39})$$

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie de Hartree, ou encore l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron qui s'écrit:

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{II.40})$$

Et  $V_X[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

Finalement, la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  se divise en trois parties:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.41})$$

$$\text{Avec } E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \{V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]\} + \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{II.42})$$

Où, l'expression  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  est appelée « énergie d'échange-corrélation ».

Dans cette approche, les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour le système fictif sans interaction sont bien connues. La fonctionnelle de l'énergie totale du système peut être formulée comme indiqué dans l'équation (II.35):

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.43})$$

Tel que:

$T_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ : la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons sans interaction;  
 $E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})]$ : la fonctionnelle de l'énergie d'interaction coulombienne répulsive entre les électrons (terme de Hartree);  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ : la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.44})$$

En appliquant le principe variationnel, l'équation (II.44) devient:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.45})$$

Les équations de KS peuvent être réécrites comme suit:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.46})$$

$$\text{Avec } V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.47})$$

$$\text{Avec } \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.48})$$

Ou  $V_{eff}(\mathbf{r})$ : Le potentiel effectif ; et  $V_{XC}$ : est le potentiel d'échange-corrélation

Kohn et Sham ont proposé une équation permettant de décrire la densité électronique d'un système composé de  $N$  électrons sans interaction mutuelle. Cette densité est calculée en additionnant les contributions des orbitales moléculaires occupées:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad (\text{II.49})$$

#### II.4.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La méthode de Kohn-Sham n'offre pas d'expression analytique explicite pour la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ , qui est essentielle à la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique et à la détermination précise de la densité électronique dans un système à  $N$  électrons. Cette fonctionnelle intègre les effets des interactions électroniques. En l'absence d'une expression exacte, on utilise notamment l'approximation de la densité locale (LDA) ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA).

##### II.4.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'Approximation de la Densité Locale (LDA) [24] repose sur l'idée que certains systèmes, comme les solides, peuvent être modélisés comme un gaz d'électrons uniforme, en considérant localement les effets d'échange et de corrélation. Cette approche part du principe que la densité électronique change lentement en fonction de la position  $\mathbf{r}$  et demeure localement uniforme. Elle s'exprime par:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.50})$$

Où :  $\epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité totale uniforme  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette énergie est décomposée en contributions distinctes d'échange et de corrélation

$$\epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_X^{hom}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_C^{hom}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.51})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [25]:

$$\epsilon_X^{hom}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.52})$$

Les calculs de Monte Carlo quantique effectués par Ceperley et Alder [26] ont permis d'obtenir des valeurs précises de  $\epsilon_C^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ , et la littérature actuelle propose également diverses paramétrisations numériques et analytiques, dont celle de Hedin et Lundqvist [27] est particulièrement bien connue. Ainsi, le potentiel d'échange et de corrélation associé devient:

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.53})$$

Les équations de Kohn-Sham peuvent alors être exprimées comme suit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-e}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.54})$$

Ou

$$-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.55})$$

#### II.4.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA présente plusieurs limitations, car elle suppose que la densité électronique est homogène. Or, dans la réalité, la densité électronique des systèmes atomiques et moléculaires est inhomogène et varie en fonction de la position. Pour prendre en compte cette variation spatiale, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été développée. Cette approche exprime la fonctionnelle d'échange-corrélation en fonction non seulement de la densité, mais aussi de son gradient (la dérivée première).

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.56})$$

où  $f_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})]$  est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  et son gradient  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ .

Avec:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.57})$$

Les résultats obtenus avec l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) sont généralement plus précis que ceux issus de la LDA (Local Density Approximation), notamment en ce qui concerne l'estimation de l'énergie totale, de l'énergie d'atomisation et des barrières énergétiques. En règle générale, la GGA permet de réduire les erreurs liées aux calculs des énergies de cohésion, offrant ainsi une meilleure représentation des systèmes étudiés. De plus, les calculs du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique donnent des résultats comparables entre la LDA et la GGA.

Les fonctionnelles GGA les plus couramment utilisées comprennent celles développées par Perdew et Wang (GGA-PW) [28] ainsi que par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [29]. Ces fonctionnelles sont essentielles pour obtenir des résultats précis dans les calculs DFT. Parmi les fonctionnelles d'échange GGA les plus populaires, on trouve celles de Perdew–Wang (PW86) [30], Becke (B88) [31] et Perdew–Wang (PW91) [32]. En ce qui concerne les fonctionnelles de corrélation, celles de Lee, Yang, Parr (LYP) [33], Perdew (P86) [34] et Perdew–Wang (PW91) [32] figurent également parmi les plus utilisées.

## II.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté les fondements théoriques de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en partant des limites des chronologies des approximations pour la résolution des équations de Schrödinger jusqu'à l'émergence de la DFT dans les années 1960.

Les équations de Kohn-Sham ont ensuite permis de rendre cette approche pratiquement applicable grâce à l'introduction d'un système fictif non-interagissant, réduisant ainsi la complexité des calculs. La fonctionnelle d'échange-corrélation, bien que restant une approximation, est au cœur de la méthode avec des formulations couramment utilisées comme LDA et GGA.

Aujourd'hui, la DFT est devenue un outil essentiel pour étudier les propriétés électroniques des matériaux et molécules, offrant un bon compromis entre précision et coût computationnel pour des systèmes de taille modérée.

## II.6. Bibliographie

- [1] Planck, M. (1901). Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Annalen Der Physik*, 309(3), 553–563. <https://doi.org/10.1002/andp.19013090310>.
- [2] Einstein, A.: The Photon. (2003). In Princeton University Press eBooks (pp. 380–382). <https://doi.org/10.1515/9781400889167-052>.
- [3] Bohr, N. (1913). I. On the constitution of atoms and molecules. *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 26(151), 1–25. <https://doi.org/10.1080/14786441308634955>.
- [4] Heisenberg, W. (1927). uber den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *The European Physical Journal A*, 43(3–4), 172–198. <https://doi.org/10.1007/bf01397280>.
- [5] Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen Der Physik*, 385(13), 437–490. <https://doi.org/10.1002/andp.19263851302>.
- [6] Xavier R. Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes. *Matériaux*. Université de Nantes, 2001. Français.NNT.
- [7] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927b). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*, 389(20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [8] Hagedorn, G. A., & Joye, A. (2007c). Mathematical analysis of Born-Oppenheimer approximations. *Proceedings of Symposia in Pure Mathematics*, 203–226. <https://doi.org/10.1090/pspum/076.1/2310204>.
- [9] Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110. <https://doi.org/10.1017/s0305004100011919>.
- [10] Fock, V. (1930). ?Selfconsistent field? mit Austausch for Natrium. *The European Physical Journal A*, 62(11–12), 795–805. <https://doi.org/10.1007/bf01330439>.
- [11] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [12] Slater, J. C. (1929). The Theory of Complex Spectra. *Physical Review*, 34(10), 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/physrev.34.1293>.
- [13] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542–548. <https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>.
- [14] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *The European Physical Journal A*, 48(1–2), 73–79.

- <https://doi.org/10.1007/bf01351576>.
- [15] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965b). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [16] Slater, J. C. (1951b). A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81(3), 385–390. <https://doi.org/10.1103/physrev.81.385>.
- [17] Schwarz, K. (1972). Optimization of the Statistical Exchange Parameter for the Free Atoms H through Nb. *Physical Review. B, Solid State*, 5(7), 2466–2468. <https://doi.org/10.1103/physrevb.5.2466>.
- [18] Seminario, J. M., & Politzer, P. (1995). Modern Density Functional Theory - A Tool for Chemistry. *Theoretical and computational chemistry*. [https://doi.org/10.1016/s1380-7323\(05\)x8029-3](https://doi.org/10.1016/s1380-7323(05)x8029-3).
- [19] Kohn, W., & Vashishta, P. (1983). General Density Functional Theory. In Springer eBooks (pp. 79–147). [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0415-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0415-7_2).
- [20] Gáspár, R. (1954). Über eine Approximation des Hartree-Fock'schen Potentials Durch eine Universelle Potentialfunktion. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 3(3–4), 263–286. <https://doi.org/10.1007/bf03156228>.
- [21] Gubanov, V. A., Liechtenstein, A. I., & Postnikov, A. V. (1992). Magnetism and the Electronic Structure of Crystals. Springer series in solid-state sciences. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-84411-9>.
- [22] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964b). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [23] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994, ISBN 0-7923-9421-7.
- [24] Sahni, V. (1995). Physical Interpretation of Electron Correlation in the Local-Density Approximation. In NATO ASI series. Series B: Physics (pp. 217–233). [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9975-0\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9975-0_10).
- [25] Dirac, P. a. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376–385. <https://doi.org/10.1017/s0305004100016108>.
- [26] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566–569. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>.
- [27] Hedin, L., & Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 4(14), 2064–2083. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/14/022>.

- [28] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 45(23), 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/physrevb.45.13244>.
- [29] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply: *Physical Review Letters*, 80(4), 891. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.80.891>.
- [30] Perdew, J. P., & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 33(12), 8800–8802. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8800>.
- [31] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review. A, General Physics*, 38(6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/physreva.38.3098>.
- [32] Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 54(23), 16533–16539. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.16533>
- [33] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 37(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785>.
- [34] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 33(12), 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8822>.

# *Chapitre III*

## *La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW*


---


## Chapitre III : La Méthode Des Ondes Planes Augmentées Linéarisées FP-LAPW


---

### III.1. Introduction

Le calcul des propriétés physiques des matériaux s'appuie sur un ensemble d'outils variés, allant des approches classiques aux techniques de la mécanique quantique. Ces outils, désormais disponibles pour les chercheurs en physique, chimie ou biologie, se répartissent en trois types principaux en fonction de l'exploitation des données empiriques ou des informations fondamentales:

 Les approches empiriques s'appuient entièrement sur des données expérimentales pour effectuer les calculs.


 Les méthodes semi-empiriques combinent quant à elles des résultats expérimentaux avec des paramètres théoriques ou fondamentaux.

 Les techniques *ab-initio* se basent uniquement sur des principes fondamentaux, sans recours à des données expérimentales. Bien que ces calculs exigent beaucoup de ressources computationnelles, leur principal avantage réside dans le fait qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale.


Les techniques *ab-initio* décrites (LMTO, FP-LAPW, PW-PP) reposent sur la résolution des équations de Kohn-Sham et offrent une approche efficace pour déterminer avec fiabilité les propriétés électroniques et structurales des matériaux en utilisant différentes représentations du potentiel et des bases d'ondes. Ces équations sont résolues de manière auto-cohérente pour obtenir les propriétés électroniques d'un système. Les méthodes *ab-initio* spécifiques mentionnées incluent:


#### 1. LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals)

 Utilise des orbitales muffin-tin linéarisées, adaptées aux calculs de structures de bandes.

 Divise l'espace en sphères autour des noyaux et en régions interstitielles pour représenter le potentiel.

#### 2. FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves)

 Utilise des ondes planes augmentées linéarisées pour une grande précision dans les structures électroniques complexes.

 Traite le potentiel de manière complète, combinant ondes planes et fonctions locales pour capturer les effets proches du noyau.

### 3. PW-PP (Plane Waves / Pseudo-potential)

📖 Utilise des ondes planes comme base et des pseudo-potentiels pour simplifier les interactions noyau-électron.

📖 Simplifie les calculs tout en maintenant une bonne précision, idéale pour les systèmes périodiques comme les cristaux.

La méthode du pseudo-potentiel, bien qu'efficace, pour décrire les interactions électroniques dans de nombreux matériaux, présente des limitations près du noyau, où des informations fines sur la densité électronique, comme les champs hyperfins ou les excitations des niveaux profonds, deviennent cruciales. Dans ces cas, un calcul 'tout électron' (*all-electron*) est nécessaire pour capturer avec précision les interactions proches du noyau. Cela impose l'utilisation d'une base sans pseudo-potentiel pour une représentation fidèle de la fonction d'onde électronique. La méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals) répond à cette exigence en utilisant des fonctions d'ondes locales autour des noyaux, mais elle peut induire des biais en raison de l'approximation des orbitales dans les sphères de muffin-tin et du manque de traitement précis dans les régions interstitielles. Pour surmonter cette limitation, des alternatives comme la méthode FP-LAPW, qui évite l'approximation muffin-tin en considérant un potentiel total, sont souvent privilégiées, offrant ainsi une meilleure précision, en particulier pour les matériaux présentant des variations complexes de densité électronique dans les régions interstitielles.

La première méthode que nous aborderons est celle des ondes planes augmentées (APW). Bien que cette méthode, telle qu'elle a été initialement introduite, soit aujourd'hui obsolète, il est utile de la présenter avant d'examiner ses successeurs, tels que LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), LAPW+LO (LAPW with Local Orbitals) et APW+LO (APW with Local Orbitals).

#### III.2. La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Les idées à la base de l'approche APW sont très similaires à celles introduisant le pseudo-potentiel. En 1937, J. C. Slater [1] propose la méthode APW afin d'introduire l'approximation muffin-tin. Dans la région éloignée du noyau, les électrons sont plus ou moins libres et sont décrits par des ondes planes. Près du noyau, les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques. L'espace est donc divisé en deux régions (voir [Figure III.1](#)): autour de chaque atome se trouvent des sphères ( $S_\alpha$ ,  $S_\beta$ ) de rayons ( $R_\alpha$ ,  $R_\beta$ ), souvent appelées « sphères muffin-tin ». La partie de l'espace occupée par ces sphères constitue la région muffin-tin (*II*), tandis que l'espace extérieur aux sphères est appelé région interstitielle (*I*).

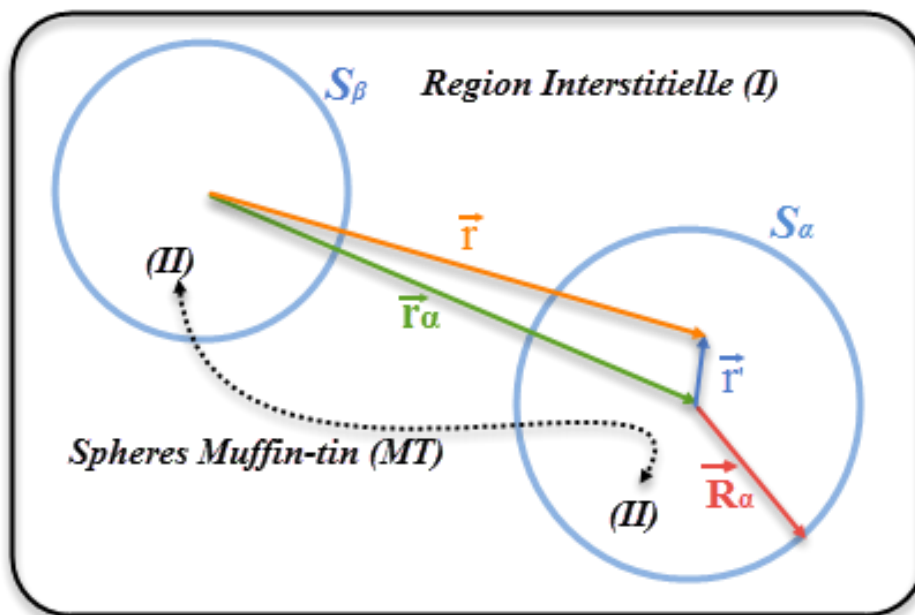


Figure III.1 Division d'une cellule unitaire en régions muffin-tin (II) et une région interstitielle (I).

Une onde plane augmentée (APW) utilisée dans le développement de  $\Psi_{\vec{k}}^n$  est définie comme suit:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(\vec{r}', E) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\vec{R}_{\alpha}$  est le rayon de la sphère Muffin-Tin,  $V$  est le volume de la cellule unitaire.

$\vec{r}, \vec{k}, \vec{K}$ : sont respectivement le vecteur de position, d'onde et du réseau réciproque. La base La position à l'intérieur des sphères est donnée par rapport au centre de chaque sphère selon la relation suivante: notations vectorielles ( $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$ ) (voir figure III.1)

où  $\vec{r}$  est la position générale d'un point dans le système,  $\vec{r}_{\alpha}$  est la position du centre de la sphère associée à l'atome  $\alpha$ ,  $\vec{r}'$  st la position relative à l'intérieur de la sphère centrée sur  $\vec{r}_{\alpha}$ .  $Y_m^{\ell}$  sont les harmoniques sphériques. Et les  $A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  sont des paramètres encore indéterminés, tout comme  $E$ .  $u_{\ell}^{\alpha}$  sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome  $\alpha$  libre, et ceci à l'énergie  $E$ .

Pour un atome libre réel, la condition aux limites stipule que la fonction  $u_p^\alpha(r, E)$  doit tendre vers zéro lorsque  $r$  tend vers l'infini ( $r \rightarrow \infty$ ). Cela restreint le nombre d'énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $u_p^\alpha$  peut être obtenue. Cependant, étant donné que cette condition aux limites n'est pas applicable dans ce contexte, il est possible de trouver une solution numérique pour n'importe quelle valeur de  $E$ . Par conséquent, les  $u_p^\alpha$  elles-mêmes ne correspondent pas à quelque chose de physique, mais cela n'a pas d'importance: ils font simplement partie d'une fonction de base, et non de la fonction propre recherchée. Et parce qu'elles sont proches de ce à quoi ressemblera réellement la fonction propre dans cette région du cristal, ils remplissent très efficacement leur rôle de fonction de base.

Une fonction propre ne peut être discontinue sous peine de voir son énergie cinétique mal définie. Ainsi, il est impératif que l'onde plane à l'extérieur de la sphère corresponde à la fonction à l'intérieur sur toute la surface de la sphère (en valeur, sans considération de la pente). Une onde plane oscille selon une direction unique ; comment peut-elle alors correspondre à une fonction basée sur des harmoniques sphériques couvrant toute la surface d'une sphère ? Pour comprendre cette correspondance, il est nécessaire de développer l'onde plane en harmoniques sphériques centrées autour de l'origine de la sphère de l'atome  $\alpha$  :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{\ell,m} i^\ell j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}'|) Y_m^{\ell*}(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}) Y_m^\ell(\hat{r}') \quad (\text{III.2})$$

Où  $j_\ell(x)$  est la fonction de Bessel d'ordre  $\ell$ .

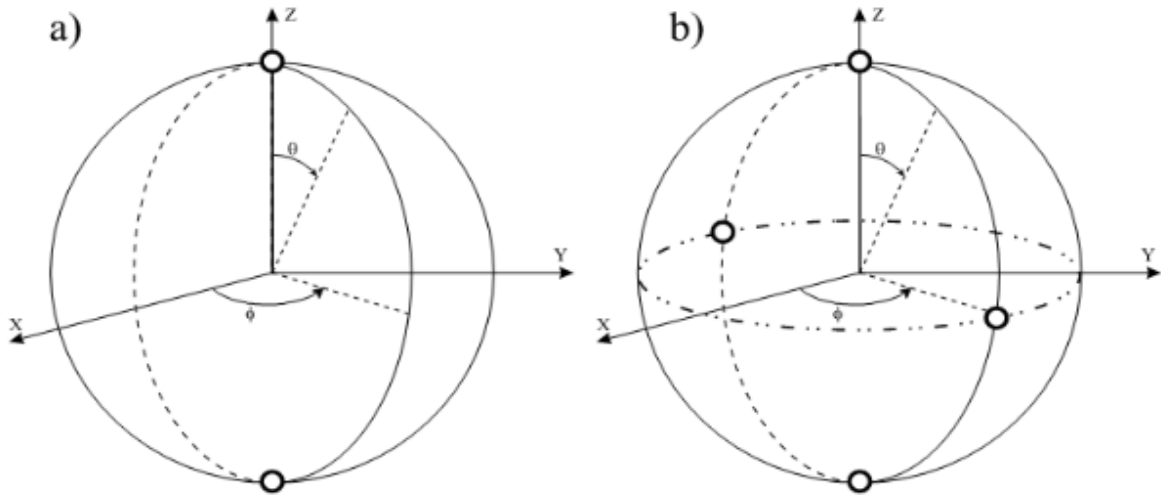
Pour que l'équation (III.2) soit égale à la partie  $\ell m$  de l'équation (III.1) à la limite de la surface de la sphère (où  $r' = R\alpha$ ), nous obtenons :

$$A_{\ell,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^\ell e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_p^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}|R_\alpha) Y_m^{\ell*}(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}) \quad (\text{III.3})$$

Les paramètres  $A_{\ell,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  sont ainsi définis de façon unique, à l'exception de  $E$  qui reste indéterminé. En principe, l'équation (III.2) contient une infinité de termes, ce qui nous obligerait à utiliser un nombre infini de  $A_{\ell,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  pour obtenir une correspondance. En pratique, nous devons tronquer à une valeur maximale  $\ell_{\max}$ .

Quel serait un choix raisonnable ? Pour une valeur donnée de  $\ell_{\max}$ ,  $Y_m^{\ell_{\max}}(\theta, \phi)$  peut avoir au maximum  $2\ell_{\max}$  nœuds le long d'un grand cercle (c'est-à-dire  $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$  pour tout  $\phi$  fixé) de sphère  $\alpha$  (voir Figure III.2). En termes de nœuds par unité de longueur, cela correspond à  $2\ell_{\max}/(2\pi R_\alpha) = \ell_{\max}/(\pi R_\alpha)$ . Si une onde plane devait correspondre à cela, il devrait y avoir des ondes planes avec au moins un nombre similaire de nœuds par unité de longueur disponibles.

L'onde plane avec la période la plus courte  $2\pi/K_{\max}$  a  $2/(2\pi/K_{\max}) = K_{\max}/\pi$  nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes ( $K_{\max}$ ) et pour les fonctions angulaires ( $\ell_{\max}$ ) présentent une qualité similaire à condition que le nombre de nœuds par unité de longueur soit uniforme. La limite (*cut-off*) pour les ondes planes ( $K_{\max}$ ) et pour les fonctions angulaires ( $\ell_{\max}$ ) sont de qualité comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique. Ceci établit la condition suivante:  $R_{\alpha}K_{\max} = \ell_{\max}$ . Cela permet de choisir un  $\ell_{\max}$  approprié pour une valeur donnée de  $K_{\max}$ . Une valeur finie de  $\ell_{\max}$  implique que, pour chaque APW, l'adaptation sur la sphère muffin-tin n'est pas exacte, mais suffisamment bonne pour être utilisée. Il n'est pas utile d'augmenter  $\ell_{\max}$  au-delà de ce que la condition  $R_{\alpha}K_{\max}$  nécessite, car cela pourrait entraîner un comportement instable aux limites de la sphère. Par conséquent, il est également évident maintenant que les rayons des sphères muffin-tin pour les différents atomes ne devraient pas être trop différents: sinon, il n'existerait pas de valeur appropriée pour  $\ell_{\max}$  pour chaque atome.



**Figure III.2** dans a) et b) un grand cercle est tracé pour une valeur arbitraire de  $\phi$ . Les points sur le cercle pour lesquels a)  $Y_{m=2}^{\ell=2}$  ou b)  $Y_{m=1}^{\ell=2}$  est nul, sont indiqués par des points blancs. Dans a) il n'y a d'autres points pour lesquels  $Y_{m=2}^{\ell=2}$  est nul. Dans b) tous les autres points similaires pour  $Y_{m=1}^{\ell=2}$  se trouvent sur un cercle horizontal avec  $\theta = \pi/2$  (cercle en pointillés). Dans les deux cas, le nombre de zéros le long du grand cercle est au plus  $2\ell$ .

$$\text{Rappel: } Y_{m=2}^{\ell=2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi} \quad \text{et} \quad Y_{m=1}^{\ell=2} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin^2\theta \cos\theta e^{2i\phi}$$

En ce point, on peut comprendre la nature d'une onde plane augmentée (APW)  $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ , décrite dans l'équation III.1. Il s'agit d'une fonction oscillante qui parcourt la maille unitaire. Chaque fois qu'elle rencontre un atome sur son chemin, son comportement oscillatoire simple se transforme en quelque chose de plus complexe à l'intérieur de la sphère muffin-tin de cet atome. Néanmoins, les valeurs de la fonction à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère correspondent harmonieusement. Cette correspondance est gérée par un ensemble de coefficients  $\sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}} 2\ell_{\max} + 1$  notés  $A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ . Les coefficients  $A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont différents pour chaque atome (L'atome détermine  $\alpha$ , l'onde plane augmentée (APW) considérée détermine  $\vec{k}$  et  $\vec{K}$ , tous les  $\ell$  jusqu'à  $\ell_{\max}$  sont présents, avec les valeurs correspondantes de  $m$ ).

À première vue, il semble que nous puissions utiliser les APW comme ensemble de base, et procéder de la même manière que pour l'ensemble de base des ondes planes afin de déterminer les coefficients  $c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}}$  dans l'expansion de la fonction propre recherchée. Cependant, cela ne fonctionne pas. Nous n'avons pas encore fixé le paramètre  $E$ . Il s'avère que pour décrire avec précision un état propre  $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  avec les APW, il est nécessaire de fixer  $E$  égal à la valeur propre (ou énergie de bande)  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  de cet état. Or, c'est précisément ce que nous cherchons à déterminer ! Nous sommes donc contraints de débiter avec une valeur estimée pour  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  et de la prendre comme  $E$ .

À présent, nous pouvons déterminer les APW, construire les éléments de la matrice hamiltonienne et de chevauchement (les APW ne sont pas orthogonaux). L'équation séculaire est ensuite établie, et notre estimation initiale de  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  devrait être une de ses racines. Habituellement, ce n'est pas le cas, donc une seconde estimation est nécessaire. En raison de ce nouvel  $E$ , les APW doivent être déterminés, de même que tous les éléments de la matrice. À l'aide d'algorithmes de recherche de racines, ce processus d'itération se poursuit jusqu'à ce qu'une racine par exemple  $\epsilon_{\vec{k}}^{n=1}$  soit identifiée. Ensuite, l'ensemble de la procédure recommence pour  $\epsilon_{\vec{k}}^{n=2}$  et ainsi de suite (voir la figure III. 3 pour un organigramme de la méthode APW).

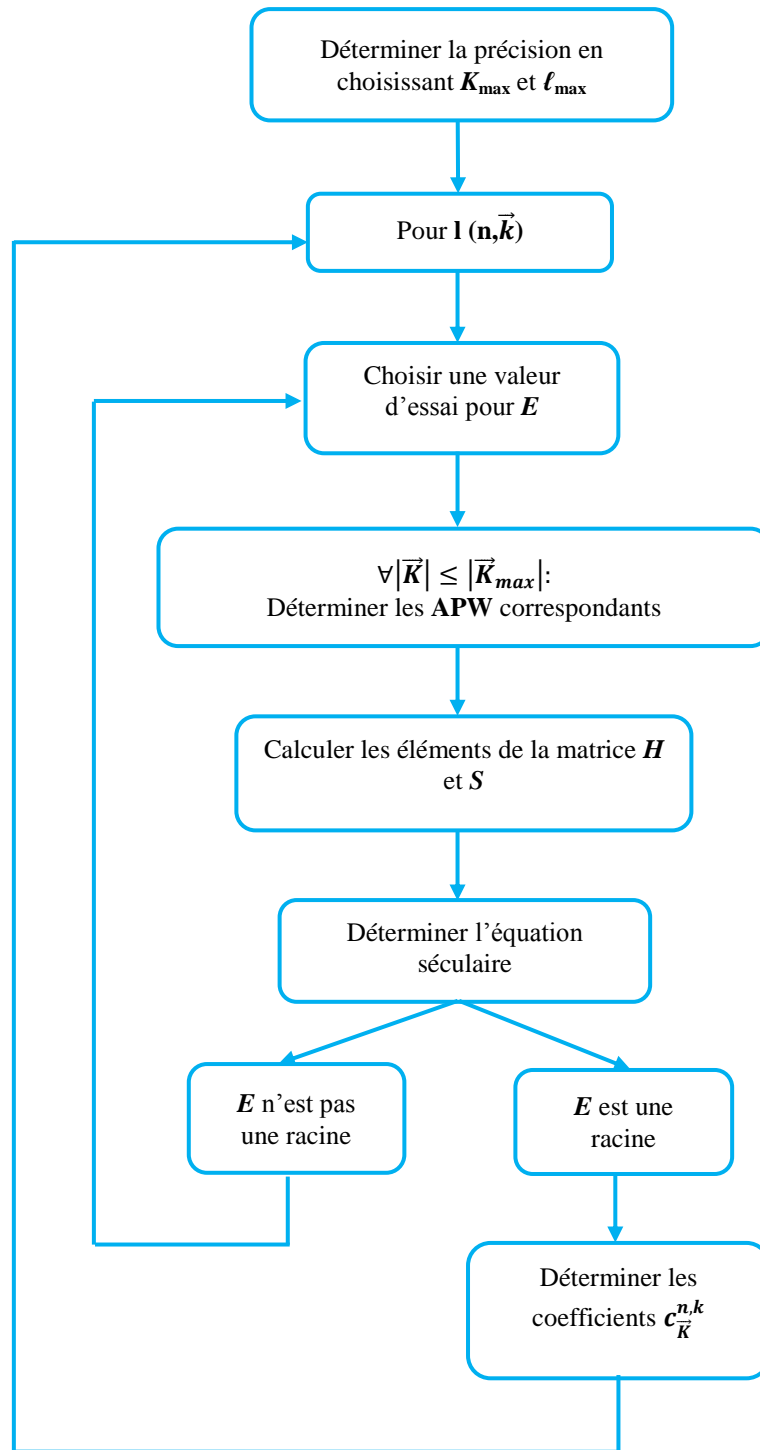


Figure III.3 Organigramme de la méthode APW

### III.3. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

#### III.3.1. La méthode LAPW régulière

Une difficulté fondamentale de la méthode APW réside dans la nécessité de construire les fonctions  $u_\ell^\alpha(r', E)$  en se basant sur l'énergie propre  $E = \epsilon_{\vec{k}}^n$  de l'état recherché, qui n'est pas connue initialement. Il serait très avantageux de pouvoir déterminer directement  $u_\ell^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n)$  à partir de quantités déjà connues. C'est précisément ce que permet la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Une fois  $u_\ell^\alpha$  calculée à une énergie donnée  $E_0$ , nous pouvons utiliser un développement en série de Taylor (Equation III.4) pour estimer ces fonctions à des énergies proches de  $E_0$ .

$$u_\ell^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n) = u_\ell^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_\ell^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{u_\ell^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2 \quad (\text{III.4})$$

En substituant les deux premiers termes de l'expansion dans les APW pour une énergie  $E_0$  fixée, on obtient la définition d'une LAPW. Cependant, cela introduit une contrainte: la différence d'énergie ( $E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n$ ) est inconnue, ce qui nécessite l'introduction d'un  $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  indéterminé.

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell m} (A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_0) + (B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_0) Y_m^\ell(\hat{r}')) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Pour déterminer  $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  et  $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ , il faut que la fonction à l'intérieur de la sphère soit égale en valeur et en pente à l'onde plane à la frontière de la sphère. Cela peut être réalisé en imposant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée radiale à la frontière de la sphère. Cela conduit à un système de deux équations à deux inconnues permettant de déterminer les coefficients. L'équation III.5 n'est pas encore la définition finale d'un LAPW. Supposons que nous voulions décrire un état propre  $\Psi_{\vec{k}}^n$  qui a principalement un caractère p ( $\ell = 1$ ) pour l'atome  $\alpha$ . Cela signifie que dans son développement en termes de LAPW, les coefficients  $A_{(\ell=1)m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  sont importants. Il est donc avantageux de choisir  $E_0$  près du centre de la bande  $p$ . De cette manière, le terme  $O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2$  dans l'équation III.4 restera de petite amplitude, et il est tout à fait permis de le négliger après le terme linéaire.

Nous pouvons appliquer ce raisonnement pour chaque  $\ell$  physiquement important (états  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ , c'est-à-dire jusqu'à  $\ell=3$ ) et pour chaque atome. Ainsi, plutôt que de choisir un  $E_0$  universel, il est préférable d'utiliser un ensemble de valeurs bien choisies  $E_{1,\ell}^\alpha$  jusqu'à  $\ell = 3$ . Pour des valeurs de  $\ell$  plus élevées, une valeur fixe peut être conservée. La définition finale d'un LAPW est alors :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell m} (A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \mathbf{u}_{\ell}^{\alpha}(\mathbf{r}', E_{1, \ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{\mathbf{u}}_{\ell}^{\alpha}(\mathbf{r}', E_{1, \ell}^{\alpha})) Y_{\ell}^m(\hat{\mathbf{r}}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Avec  $E_{1, \ell}^{\alpha}$  fixé, les fonctions de base peuvent être calculées une fois pour toutes. La même procédure que celle utilisée pour l'ensemble de base d'ondes planes peut maintenant être appliquée. Une seule diagonalisation produira  $P$  énergies de bande distinctes pour ce vecteur d'onde  $\vec{k}$ . La précision d'un ensemble de base d'ondes planes a été déterminée par  $K_{\max}$ . Pour l'ensemble de bases APW ou LAPW, il est acceptable d'appliquer le même critère. L'exactitude d'un ensemble de bases d'ondes planes est définie par  $K_{\max}$ . Bien qu'il soit possible d'appliquer le même critère aux ensembles de bases APW ou LAPW, une mesure plus appropriée pour évaluer l'exactitude dans ce contexte est le produit  $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$ , qui correspond au produit du plus petit rayon de muffin-tin et de  $K_{\max}$ . Voici pourquoi cette approche est préférable : Si le plus petit rayon de boîte à muffins est augmenté, le point le plus proche qu'une onde plane peut atteindre autour d'un noyau s'éloigne du noyau. La partie de la fonction d'onde qui n'a plus besoin d'être décrite par des ondes planes présente généralement un comportement très abrupt, plus abrupt que nulle part ailleurs dans la région interstitielle (où elle était la plus proche du noyau). Moins d'ondes planes suffisent pour décrire les parties restantes et plus lisses de la fonction d'onde.

On peut réduire  $K_{\max}$ , et une règle pratique est que le produit  $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$  doit rester constant pour garantir une précision comparable. Réduire  $K_{\max}$  entraîne une diminution de la taille des matrices. Comme la diagonalisation de matrices est très coûteuse, augmenter  $R_{\alpha}^{\min}$  peut significativement réduire le temps de calcul. Cependant  $R_{\alpha}^{\min}$  ne doit pas être trop grand, car les harmoniques sphériques ne conviennent pas pour décrire les fonctions d'onde dans les régions éloignées des noyaux.

### III.3.2. La méthode LAPW avec des Orbitales Locales (LAPW+LO)

Lors de la partition de l'espace en région interstitielle et sphères MT, le critère utilisé est de séparer les états de cœur et les états de valence. Il n'a pas encore été précisé quels états électroniques sont calculés avec la méthode LAPW. Considérons, à titre d'illustration, l'orbitale 1s de Fe dans Fe bcc. L'électron 1s est fortement lié au noyau (-514 Ry) et se comporte presque exactement comme s'il se trouvait dans un atome de Fe libre. Un tel état électronique est un état de cœur. Les états de cœur, qui ne sont pas directement impliqués dans les liaisons chimiques avec d'autres atomes, doivent être confinés à l'intérieur de la sphère de muffin-tin. Les états qui fuient hors de la sphère de muffin-tin sont des états de valence.

Les états de valence jouent un rôle dans la liaison chimique et sont considérés lors de l'élaboration de la base LAPW. Les états de cœur sont traités comme ceux des atomes libres, tout en étant également influencés par le potentiel des états de valence. Il peut arriver que deux états ayant le même  $\ell$  mais des  $n$  (numéros quantiques principaux) différents soient tous deux des états de valence. Par exemple, le fer centré sur le corps (bcc Fe) possède un état de valence  $4p$  à 0,2 Ry en dessous du niveau de Fermi  $E_F$  et un état de valence  $3p$  à 4,3 Ry en dessous de  $E_F$ , qui n'est pas confiné au noyau. Ces états bas sont appelés états semi-cœur.

Maintenant, la question est de savoir comment choisir dans cette situation l'énergie  $E_{1,(\ell=1)}^{Fe}$ .

Le problème est résolu en introduisant des "orbitaux locaux" (LO), définis comme suit:

$$\phi_{\alpha,LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ (A_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(\vec{r}', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,LO} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(\vec{r}', E_{1,\ell}^{\alpha}) + C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(\vec{r}', E_{2,\ell}^{\alpha})) Y_{\ell}^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où :  $E_{1,\ell}^{\alpha}$ : une valeur d'énergie appropriée pour l'état le plus élevé en énergie parmi les deux états de valence (l'état  $4p$  dans notre exemple) ;

$E_{2,\ell}^{\alpha}$ : une valeur d'énergie à laquelle l'état de valence inférieur atteint son maximum.

Comme les orbitales locales LO ne sont pas connectées aux ondes planes dans la région interstitielle, elles n'ont pas de dépendance en  $\vec{k}$  ou  $\vec{K}$ . Les coefficients  $A_{\ell m}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{\ell m}^{\alpha,LO}$ , et  $C_{\ell m}^{\alpha,LO}$  sont déterminés en exigeant que les LO soient :

- normalisées,
- nulles à la limite de la sphère R (muffin tin) et aient une pente nulle à R.

Si l'on ajoute des orbitales locales pour les états p et d de chaque atome, l'ensemble de base augmente de  $3 + 5 = 8$  fonctions par atome, ce qui n'est pas beaucoup.

### III.4 La méthode APW+lo

#### III.4.1 La base APW+lo 'pure'

La méthode APW présentait un inconvénient majeur lié à la dépendance en énergie de sa base de fonctions. Ce problème a été résolu dans l'approche LAPW+LO grâce à une augmentation de la taille de la base, rendue possible par la linéarisation et l'ajout d'orbitales locales supplémentaires. En revanche, la méthode APW+lo propose une base indépendante de l'énergie, dont la taille reste comparable à celle utilisée dans la méthode APW classique. Cette base est constituée de deux types de fonctions distinctes.

1) Le premier type est celui des APW, qui possède un ensemble d'énergies fixes  $E_{1,\ell}^\alpha$ :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} (A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \mathbf{u}_{\ell}^{\alpha}(\mathbf{r}', E_{1,\ell}^{\alpha}) Y_m^{\ell}(\hat{\mathbf{r}}')) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Les méthodes APW seules ne suffisent pas à établir un bon ensemble de bases, car le choix des énergies fixes ne permet pas, en principe, de donner une bonne description des fonctions propres du cristal. L'ensemble de bases APW est complété par un second type de fonctions, appelées "orbitales locales lo" (ces orbitales locales n'ont aucun rapport avec les orbitales locales "LO" utilisées dans la méthode LAPW pour résoudre le problème des états de valence avec un  $\ell$  égal et des  $n$  différents). Ici, nous désignerons ces orbitales locales par "lo":

$$\phi_{\alpha,lo}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ (A_{\ell m}^{\alpha,lo} \mathbf{u}_{\ell}^{\alpha}(\mathbf{r}', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,lo} \dot{\mathbf{u}}_{\ell}^{\alpha}(\mathbf{r}', E_{1,\ell}^{\alpha})) Y_m^{\ell}(\hat{\mathbf{r}}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

2) On considère le même ensemble d'énergies  $E_{1,\ell}^{\alpha}$  pour les lo's que pour les APW's correspondants. Les coefficients  $A_{\ell m}^{\alpha,lo}$  et  $B_{\ell m}^{\alpha,lo}$  sont fixés par normalisation et par la condition que les lo's doivent être nuls à la frontière de la sphère de muffin-tin. Les APW's ainsi que les lo's sont continues à cette frontière, mais leurs premières dérivées sont discontinues.

Pour obtenir des résultats précis avec la méthode APW+lo, il est nécessaire d'utiliser un ensemble de bases dont la taille est comparable à celle de la méthode APW. Par exemple, dans la méthode APW+lo, un  $K_{\max} \approx 3,5 \text{ au}^{-1}$  correspond à environ 130 ondes planes, ce qui est inférieur à la méthode LAPW+LO où un  $K_{\max} \approx 4 \text{ au}^{-1}$  donne environ 200 ondes planes.

### III.4.2. La base mixte LAPW/APW+lo

Il y a deux raisons pour lesquelles la base LAPW nécessite un  $K_{\max}$  plus grand que la base APW+lo. Ce sont :

- la présence d'états de valence  $d$  et  $f$ .
- la présence d'atomes dans la maille dont les sphères MT sont beaucoup plus petites que celles des autres sphères MT.

Dans les deux cas, on utilise les APW+lo pour les états problématiques et les LAPW pour tous les autres états. Cette approche s'avère efficace pour les raisons suivantes. L'utilisation d'un APW+lo pour un état signifie que l'on ajoute  $2\ell + 1$  lo par atome. Cela rend un ensemble de bases APW+lo beaucoup plus grand pour le même  $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$  que l'ensemble de bases LAPW. Cependant, cela est compensé par le fait qu'un  $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$  plus faible est nécessaire pour obtenir

des résultats précis. Un ensemble de bases mixte LAPW/APW+lo s'avère être la meilleure approche.

### III.4.3. APW+lo avec Orbitales Locales (APW+lo+LO)

Pour les fonctions de base APW+lo, le même problème avec les états semi-cœur se manifeste comme décrit dans III.3.2 (LAPW+LO). Il sera résolu de la même manière : en ajoutant des Orbitales Locales (LO). La définition d'une orbitale locale pour APW+lo est :

$$\phi_{\alpha,LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ (A_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(\vec{r}', E_{1,\ell}^{\alpha}) + C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(\vec{r}', E_{2,\ell}^{\alpha})) Y_{\ell}^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

En comparaison avec le LO pour LAPW, il n'y a pas de dérivée de  $u_{\ell}^{\alpha}$  ici. Les coefficients  $A_{\ell m}^{\alpha,LO}$  et  $C_{\ell m}^{\alpha,LO}$  sont fixés en exigeant que le LO soit normalisé et qu'il prenne une valeur nulle (plutôt qu'une pente nulle) à la frontière de la sphère.

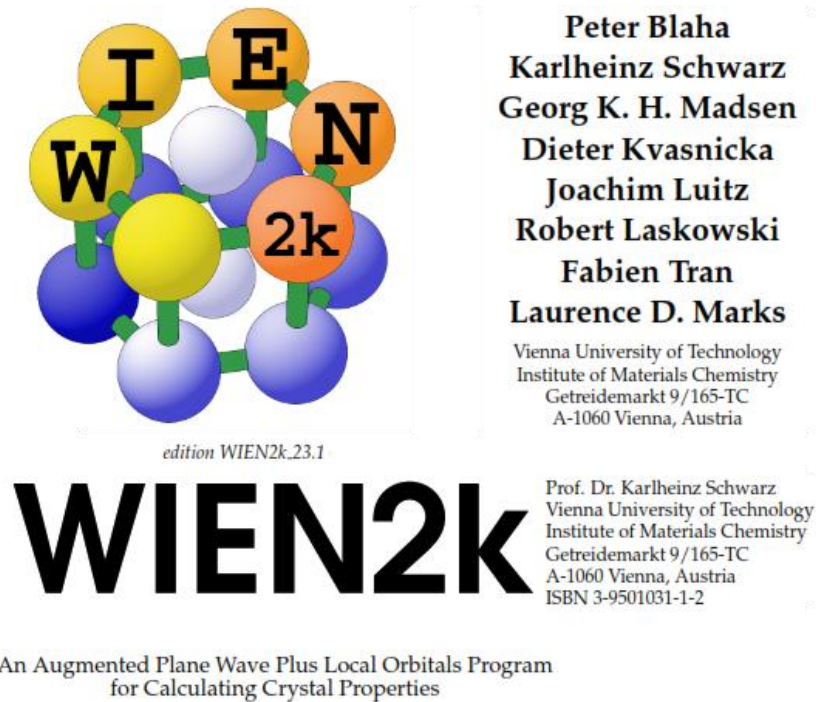
## III. 5. Description les détails de calculs du code WIEN2K

### III.5.1. Introduction

Les calculs ab initio sont exécutés à l'aide de FP LAPW [2] dans le contexte DFT [3,4]. Il existe de nombreux codes de calcul basés sur la DFT, tels que VASP [5], ABINIT [6], Quantum ESPRESSO [7], CASTEP [8-10], Dmol3 [11], CRYSTAL [12], GAUSSIAN [13], et BigDFT [14]. Dans le cadre de notre étude, nous avons opté pour l'utilisation du code de calcul WIEN2K [15].

### III.5.2. Le code WIEN2k

Les calculs présentés dans ce mémoire ont été effectués en utilisant l'implémentation de la méthode FP-LAPW disponible dans le package WIEN2k. [15], qui représente une réalisation aboutie de cette méthode. Développée par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs (voir Figure III.4), la première version, appelée WIEN95, a été publiée en 1995. Depuis l'an 2000, les versions sont connues sous le nom de WIEN2k.




**Figure III.4** Couverture du manuel WIEN2k 23.1 avec les contributeurs et leurs affiliations


Le code WIEN2k [15] est composé d'un ensemble de fonctions et de sous-programmes principalement écrits en Fortran, avec certaines parties en C. Il utilise les unités atomiques, où les distances sont exprimées en Bohr ( $1 a_0 = 0,529177 \text{ \AA}$ ) et les énergies en Rydberg ( $1 \text{ Ry} = 13,601468 \text{ eV}$ ). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2k sont liés par le C-SHELL SCRIPTS. Il a été employé pour traiter divers problèmes, notamment le calcul du gradient du champ électrique [16], l'étude des systèmes supraconducteurs à haute température [17], des minéraux [18], des molécules [19], des surfaces de métaux de transition [20], ainsi que des oxydes non ferromagnétiques [21]. Pour plus de détails, nous présentons ci-après (Figure III.5) le déroulement du calcul WIEN2k, qui se divise en trois étapes :


### III.5.2.1. Procédure d'initialisation


Pour évaluer les propriétés d'un matériau, il est nécessaire de générer les données initiales dans le fichier, par exemple « name.struct » comprenant les paramètres de réseau, la structure cristalline, les positions atomiques, les rayons Muffin-Tin, les opérations de symétrie, etc.


Un calcul auto-cohérent (SCF) nécessite d'abord la configuration du code de calcul. Cette configuration peut être effectuée automatiquement via le script « init\_lapw » ou manuellement en exécutant successivement les programmes mentionnés, selon une série d'instructions comme suit:


 **NN:** Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les voisins les plus proches et les positions équivalentes (afin de garantir l'absence de chevauchement des sphères), ainsi que de déterminer le rayon atomique de chaque sphère.


 **SGROUP:** Détermine les points de symétrie et le groupe d'espace (space group) de la structure définie.

 **SYMMETRY:** Ce programme identifie les opérations de symétrie du groupe spatial de la structure, et déduit le groupe ponctuel pour chaque site atomique et calcule les matrices des opérations de rotation associées.

 **INSTGEN LAPW:** Permet de définir la polarisation de spin pour chaque atome, ce qui est crucial dans les calculs en spins polarisés, notamment pour les systèmes antiferromagnétiques. Dans ces cas, il est nécessaire d'inverser le spin des atomes AFM et/ou de fixer celui des atomes non magnétiques.


 **LSTART:** Génère les densités électroniques des atomes libres et détermine le traitement des différentes orbitales dans les calculs de structure de bande. On sélectionne, par exemple, la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92) ou les méthodes 13 et 14 (GGAs de Perdew et *al.* 96 et Perdew et *al.* 92). Ce sous-programme exige également une énergie de coupure (cut-off) pour séparer les états de cœur et de valence, généralement fixée à  $-6,0$  Ry [15].


 **KGEN:** Détermine le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin.


 **DSART:** Génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.


### III.5.2.2. Procédure du Calcul auto-cohérent (Self-Consistent)


Une fois l'initialisation du calcul terminée et toutes les entrées nécessaires pour le cycle SCF créées, le processus est lancé et répété jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être lancé avec la commande de ligne `run_lapw`, comprend cinq sous-programmes [15]:

 **LAPW0 (POTENTIEL) :** Le sous-programme calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb ( $V_C$ ) et du potentiel d'échange-corrélation ( $V_{xc}$ ), en utilisant la densité électronique totale en entrée. LAPW<sub>0</sub> divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et effectue le calcul numérique du potentiel d'échange-corrélation sur une grille [15].

 **LAPW1 (BANDES):** Ce sous-programme calcule l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces résultats sont enregistrés dans le fichier `cas.vector`) à l'aide d'une méthode de diagonalisation, cette dernière étant la principale consommatrice de temps de calcul [15].

 **LAPW2 (RHO):** Ce sous-programme utilise le fichier cas.vector pour calculer l'énergie de Fermi et l'expansion des densités électroniques de valence, comprenant celles à l'intérieur de chaque sphère MT (représentées par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimées par une série de Fourier).


 **LCORE:** Ce sous-programme est utilisé pour effectuer des calculs dans la partie sphérique du potentiel atomique afin de déterminer les états électroniques associés à cette région.

 **MIXER:** Ce sous-programme permet d'ajouter les densités d'électrons du cœur, des états semi-cœurs (dont l'essentiel de la charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique, bien que quelques pourcents se trouvent à l'extérieur) et des états de valence, afin de produire la nouvelle densité totale [15], qui sera utilisée lors de l'itération suivante.


En général, le processeur consacre seulement une petite fraction de son temps à l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER, tandis que la majeure partie du temps d'exécution est consacrée aux sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [15].


### III.5.2.3. Procédure de calcul des propriétés

Grâce au code WIEN2k, le calcul auto-cohérent (SCF) permet d'obtenir diverses propriétés physiques, telles que l'énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS), la structure des bandes électroniques, la densité de charges, ainsi que les constantes élastiques. Ces propriétés sont calculées à l'aide des programmes suivants :

 **OPTIMISE :** Détermine l'énergie totale en fonction du volume, ce qui permet de calculer le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée

 **TETRA :** Calcule densité d'états totale et partielle.

 **SPAGHETTI :** Calcule la structure de bandes à partir des valeurs propres générées par LAPW1.

 **OPTIC :** calcule les propriétés optiques.

 **XSPEC :** Calcule les structures des spectres d'absorption et d'émission des rayons X.

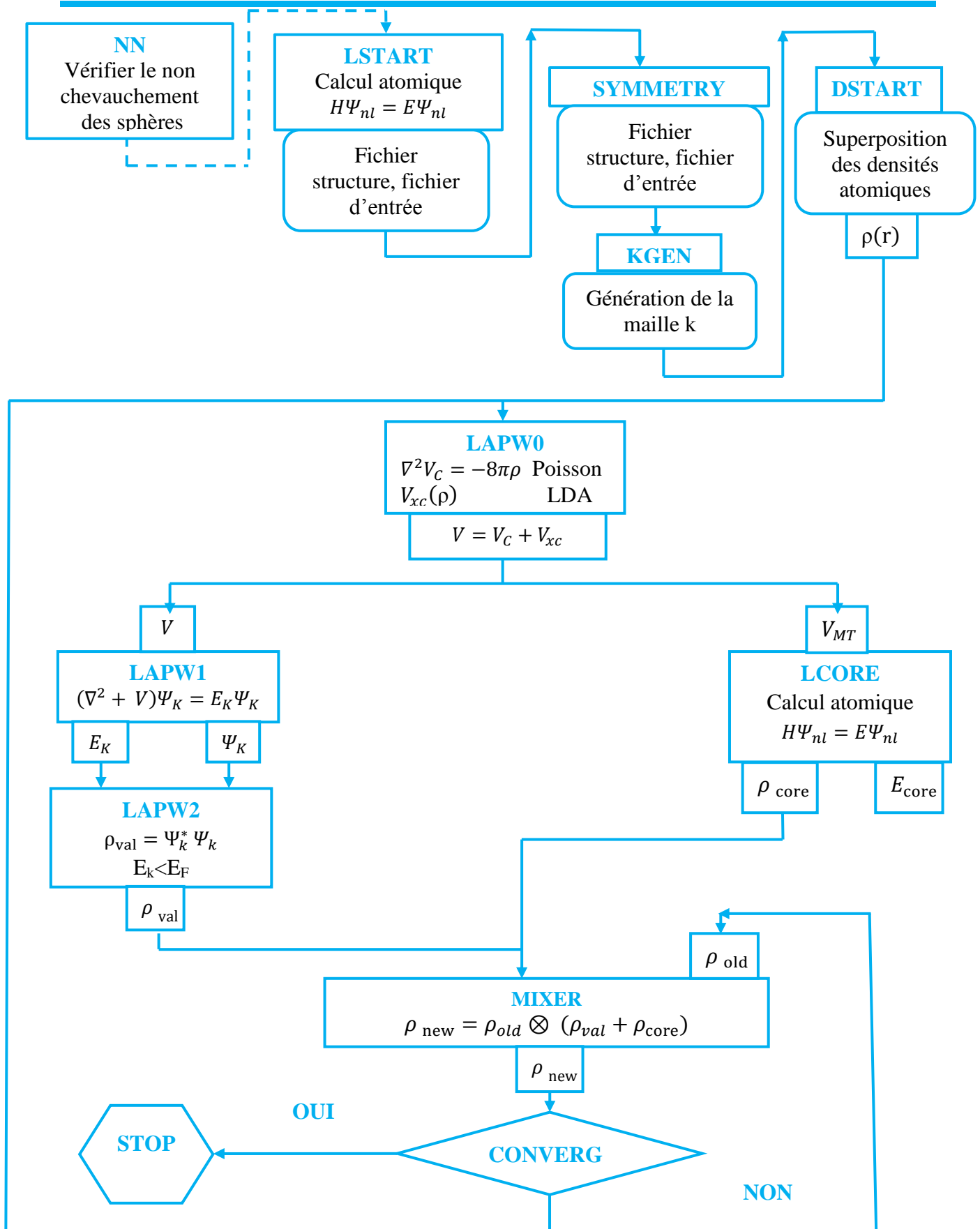


Figure III.5 Organigramme du code wien2k

### III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit brièvement les approches ab initio, telles que LMTO, FP-LAPW et PW-PP, qui reposent sur des types de potentiels différents : muffin-tin, tout-potentiel et pseudo-potentiel, respectivement. Nous avons ensuite détaillé la méthode FP-LAPW à travers ses évolutions successives (APW, LAPW, LAPW+LO, APW+lo), avant de conclure par la présentation du code de calcul Wien2k.

### III.7. Bibliographie

- [1] Slater, J. C. (1951). A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81(3), 385–390. <https://doi.org/10.1103/physrev.81.385>.
- [2] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review. B, Solid State*, 12(8), 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.
- [3] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [4] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [5] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 54(16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>.
- [6] Gonze, X., Beuken, J., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G., . . . Allan, D. (2002). First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 25(3), 478–492. [https://doi.org/10.1016/s0927-0256\(02\)00325-7](https://doi.org/10.1016/s0927-0256(02)00325-7).
- [7] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., . . . Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [8] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045–1097. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.64.1045>.
- [9] Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(11), 2717–2744. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>

- [10] Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I. J., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 220(5–6), 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [11] Delley, B. (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1), 508–517. <https://doi.org/10.1063/1.458452>.
- [12] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco and M. Lunnell, CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Italy, and CLRC Daresbury Laboratory, U.K. (2010).
- [13] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Pople, J. A. Gaussian 03, revision C. 02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.(b) Frisch, MJ et al.
- [14] Genovese, L., Ospici, M., Deutsch, T., Méhaut, J., Neelov, A., & Goedecker, S. (2009). Density functional theory calculation on many-cores hybrid central processing unit-graphic processing unit architectures. *The Journal of Chemical Physics*, 131(3). <https://doi.org/10.1063/1.3166140>.
- [15] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K. H., & Marks, L. D. (2020d). WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7). <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [16] Dufek, P., Blaha, P., & Schwarz, K. (1995). Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of  $^{57}\text{Fe}$ . *Physical Review Letters*, 75(19), 3545–3548. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.75.3545>.
- [17] Schwarz, K., Ambrosch-Draxl, C., & Blaha, P. (1990). Charge distribution and electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3$ . *Physical Review. B, Condensed Matter*, 42(4), 2051–2061. <https://doi.org/10.1103/physrevb.42.2051>.
- [18] Winkler, B., Blaha, P., & Schwarz, K. (1996). Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *American Mineralogist*, 81(5–6), 545–549. <https://doi.org/10.2138/am-1996-5-602>.
- [19] Kohler, B., Wilke, S., Scheffler, M., Kouba, R., & Ambrosch-Draxl, C. (1996). Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN. *Computer Physics Communications*, 94(1), 31–48. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00139-5](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00139-5).
- [20] Kohler, B., Ruggerone, P., Wilke, S., & Scheffler, M. (1995). Frustrated H-Induced Instability of  $\text{Mo}(110)$ . *Physical Review Letters*, 74(8), 1387–1390. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.74.1387>.
- [21] Wang, X., Weiss, W., Shaikhutdinov, S., Ritter, M., Petersen, M., Wagner, F., . . . Scheffler, M. (1998). The Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. *Physical Review Letters*, 81(5), 1038–1041. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.81.1038>.

# *Chapitre IV*

*Résultats*

*&*

*Discussions*

# Chapitre IV : Résultats & Discussions


## IV.1. Introduction


Ce chapitre est dédié à l'exploration des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse sur les composés intermétalliques  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ . Ces derniers seront présentés, analysés et comparés aux données existantes de manière détaillée et rigoureuse, afin d'enrichir leur compréhension. L'étude se concentre sur leur stabilité, ainsi que sur leurs propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermodynamiques, examinées dans différentes configurations cristallines (cubique  $L1_2$  et hexagonales  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ ). Les investigations reposent sur des calculs ab initio effectués avec la méthode FP-LAPW, implémentée dans le logiciel WIEN2k, en utilisant l'approximation PBE-GGA. Les paramètres retenus et les étapes méthodologiques seront explicités pour clarifier l'analyse.


## IV.2. Méthodes et détails de calculs

Les calculs ab-initio présentés dans cette thèse ont été obtenus au moyen de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [1], dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. Ces calculs ont été réalisés en utilisant le code informatique WIEN2k [3], qui intègre cette approche, reconnu comme l'un des codes de simulation les plus rapides et fiables. Le potentiel d'échange-corrélation est déterminé en utilisant la méthode PBE-GGA (Perdew, Burke et Ernzerhof-Generalized Gradient Approximation) [4]. Pour assurer la convergence, la fonction de base a été élargie jusqu'à une valeur maximale du produit  $RMT \times Kmax$  égale à 9,0 où RMT désigne le rayon minimal des sphères de Muffin-Tin et Kmax correspond à la norme maximale du vecteur d'onde dans le réseau réciproque utilisé pour le développement en ondes planes.

Les valeurs de RMT, exprimées en unités de Bohr ( $1 \text{ Bohr} = 0,529177 \text{ \AA}$ ), représentent les rayons des sphères associées aux atomes dans les composés que nous étudions sont les suivantes pour chaque phase:

 Pour la phase  $L1_2$  : 2,41 ; 2,29 (Ir, Sc); 2,42; 2,30 (Ir, Ti); 2,40; 2,28 (Ir, V).

 Pour la phase  $D0_{19}$  : 2,41; 2,28 (Ir, Sc); 2,41; 2,29 (Ir, Ti); 2,39; 2,25 (Ir, V).

 Pour la phase  $D0_{24}$  : 2,41; 2,29 (Ir, Sc); 2,42; 2,30 (Ir, Ti); 2,39; 2,27 (Ir, V).

Il est crucial de préciser que l'intégrale sur la partie irréductible de la zone de Brillouin est calculée en utilisant la méthode des points k spéciaux de Monkhorst-Pack [5], avec respectivement 120, 112 et 76 points pour les phases  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$  lors de l'initialisation du champ auto-consistant (SCF).

La densité de charge est développée en utilisant une analyse de Fourier jusqu'à  $G_{\max} = 12 \text{ Ry}^{1/2}$ , tandis que les harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin sont prises avec un moment angulaire de  $l_{\max} = 10$ . Le critère de convergence de l'énergie totale a été laissé à sa valeur par défaut de  $10^{-4} \text{ Ry}$ . Les propriétés structurales sont obtenues en ajustant l'énergie totale  $E$  et le volume de la cellule  $V$  à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [6].

Par ailleurs, les caractéristiques élastiques et mécaniques des composés étudiés, notamment les constantes élastiques  $C_{ij}$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le facteur d'anisotropie  $A$ , sont déterminées au moyen du code IRelast approprié [7], intégré dans le code WIEN2k, en utilisant l'approximation PBE-GGA pour la phase stable  $L1_2$ . Les configurations électroniques pour l'Ir ( $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^7$ ), le Sc ( $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$ ), le Ti ( $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ ) et le V ( $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ ) sont examinées. Les effets thermiques sont analysés à l'aide de l'outil Gibbs [8], qui s'appuie sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Ce modèle, suffisamment polyvalent, permet de déterminer tous les paramètres thermodynamiques en combinant les données d'énergie et de volume obtenues.

### IV.3. Propriétés structurales et stabilité de phase

Afin d'examiner les propriétés physiques des composés intermétalliques à base d'iridium,  $\text{Ir}_3\text{M}$  ( $M : \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ ), nous avons utilisé trois structures différentes :

- la structure cubique  $L1_2$  (prototype:  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , groupe d'espace :  $\text{Pm-}3m$ , N° 221).
- la structure hexagonale  $\text{D0}_{19}$  (prototype:  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ , groupe d'espace :  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , N° 194).
- la structure hexagonale  $\text{D0}_{24}$  (prototype :  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , groupe d'espace :  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , N° 194).

Les structures cristallines des phases  $\text{D0}_{19}$ ,  $\text{D0}_{24}$  et  $L1_2$  sont illustrées à la [figure IV.1](#). Dans la structure  $L1_2$ , les atomes  $M$  et  $\text{Ir}$  occupent respectivement les sites 1a (0, 0, 0) et 3c (0, 1/2, 1/2). Pour la structure  $\text{D0}_{19}$ , les atomes  $M$  sont situés aux positions 2c (1/3, 2/3, 3/4), tandis que les atomes  $\text{Ir}$  se trouvent aux sites 6h (0,16667 ; 0,33333 ; 1/4). Et concernant la structure  $\text{D0}_{24}$ , les atomes  $M$  occupent les sites 2a (0, 0, 0) et 2c (1/3, 2/3, 3/4), tandis que les atomes  $\text{Ir}$  se trouvent aux positions 6g (1/2, 0, 0) et 6h (0,16667 ; 0,33333 ; 1/4).

La présente étude a employé l'approche FP-LAPW, fondée sur la DFT, à l'aide du code Wien2k [3], avec le GGA selon la forme de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [4].

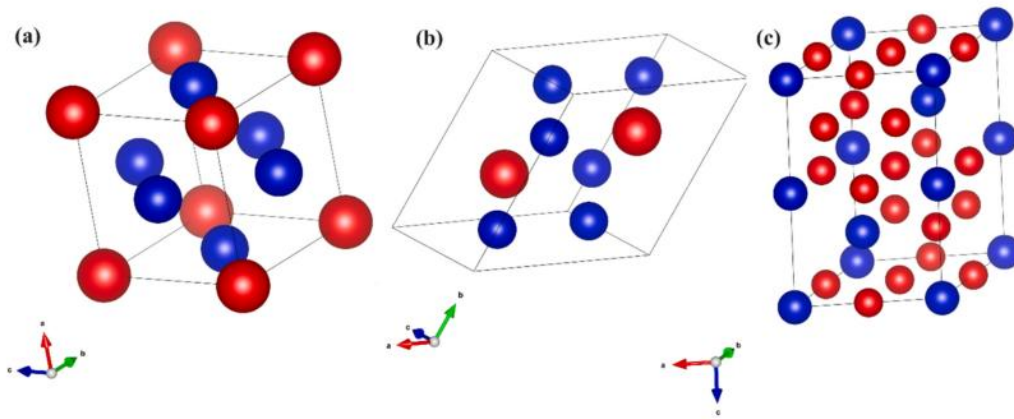


Figure IV.1 : Structures cristallines de  $Ir_3M$  ( $M = Sc, Ti, V$ ): (a)  $L1_2$ , (b)  $D0_{19}$ , (c)  $D0_{24}$ . L'élément  $M$  est en rouge et les atomes de  $Ir$  sont en bleu.

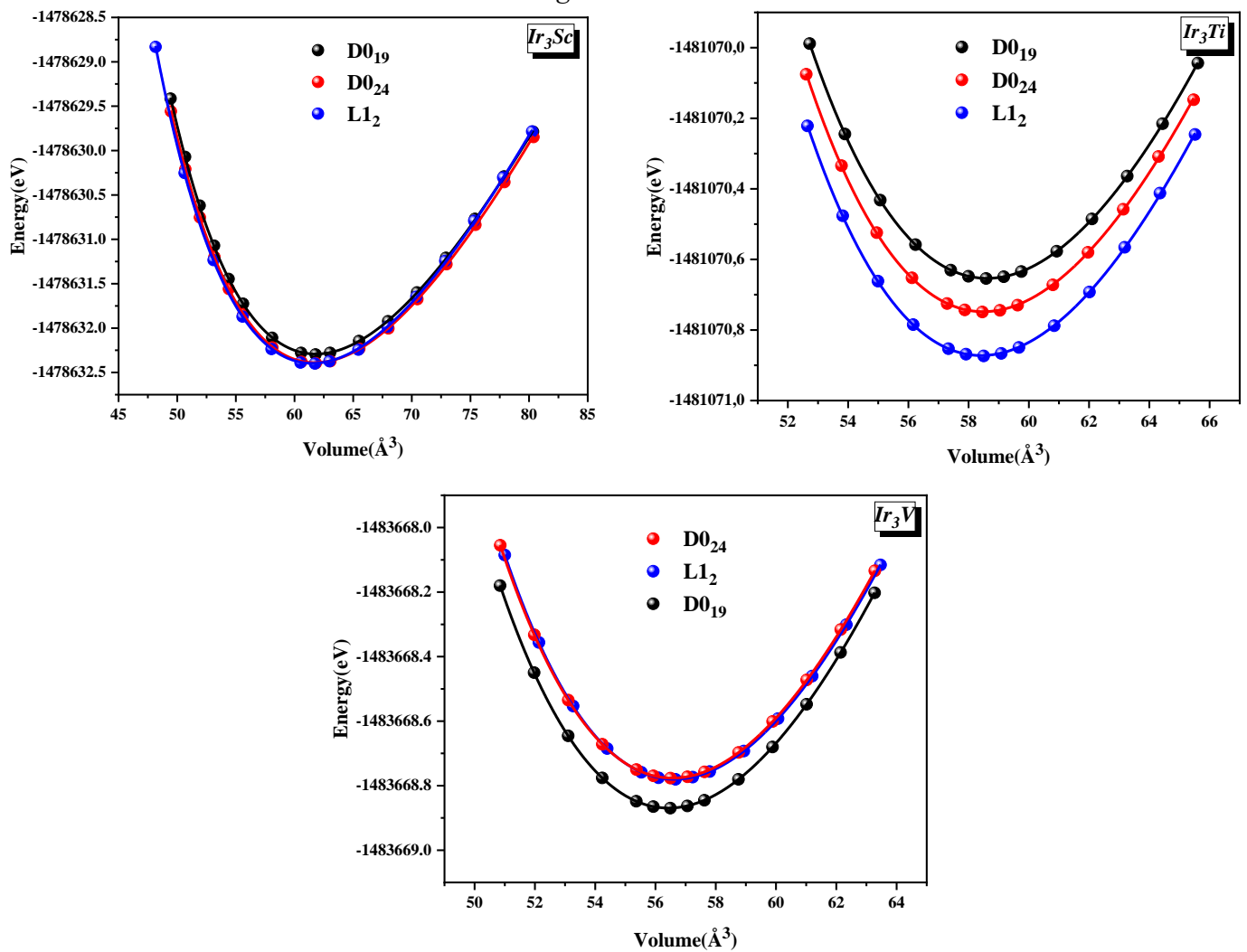


Figure IV.2 : Étude de la stabilité des phases  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$  des composés  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$  par calculs de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire.

### IV.3.1 Évaluation de l'énergie totale et de la stabilité des phases

En utilisant l'équation d'état de Murnaghan [6] pour ajuster les courbes associées, qui s'indique en général de la manière suivante:

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

Avec:

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{IV.2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.3})$$

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (\text{IV.4})$$

Où  $V_0$ ,  $E_0$ ,  $B$ , et  $B'$  correspondent respectivement le volume d'équilibre statique de la maille primitive, l'énergie totale par maille primitive à l'état d'équilibre, le module de compressibilité, et sa dérivée par rapport à la pression à température constante.

Les deux paramètres structuraux, les énergies totales ( $E$ ) et les volumes cellulaires ( $V$ ) des trois composés ont été optimisés afin de déterminer leurs propriétés à l'état fondamental dans toutes les configurations considérées. La [figure IV.2](#) présente les courbes d'énergie totale des composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  dans les structures  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ , en fonction du volume de la cellule unitaire. La [figure IV.2](#) montre que les courbes varient d'un composé à l'autre, indiquant ainsi une stabilité structurale distincte au sein de la série de composés. Pour le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , les courbes d'énergie des structures  $L1_2$  et  $D0_{24}$  se chevauchent, avec une différence d'énergie d'environ 0,026 eV/atome. En revanche, pour  $\text{Ir}_3\text{Ti}$ , la différence entre les structures  $L1_2$  et  $D0_{24}$  ( $D0_{19}$ ) est respectivement d'environ 0,124 (0,219) eV/atome. Pour  $\text{Ir}_3\text{V}$ , la structure  $D0_{19}$  est plus stable que les structures  $L1_2$  et  $D0_{24}$ . Les courbes d'énergie totale de  $L1_2$  et  $D0_{24}$  se chevauchent, et à l'équilibre, la différence d'énergie entre  $D0_{19}$  et  $L1_2$  ( $D0_{24}$ ) est d'environ 0,089 (0,093) eV/atome.

Le [tableau IV.1](#) rassemble les valeurs obtenues pour les paramètres structuraux du réseaux cristallin ( $a$ ,  $c$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) ainsi que sa dérivée première par rapport à la pression ( $B'$ ), l'énergie de cohésion ( $E_c$ ) et l'enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ ) de l'ensemble des composés étudiés dans les phases  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ , ainsi que d'autres données théoriques et expérimentales disponibles. Pour tous les composés, les résultats dans la phase cubique  $L1_2$  montrent une bonne concordance avec les données théoriques [9-14] et expérimentales [15-17] rapportées dans la littérature.

**Tableau IV.1** : Paramètres de réseau  $a$  et  $c$  (Å), rapport  $c/a$ , module de compressibilité  $B$ (GPa) et sa dérivée en fonction de la pression  $B'$ , énergie de cohésion ( $E_c$ ) et l'enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ ) pour les composés  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$  dans les phases  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ .

| Phase                   | Methode                 | a(Å)  | c(Å)  | c/a   | B(Gpa)  | B'    | $E_c$ (Kj/mol) | $\Delta H_f$ (Kj/mol) |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|---------|-------|----------------|-----------------------|
| <b>Ir<sub>3</sub>Sc</b> |                         |       |       |       |         |       |                |                       |
| <b>L1<sub>2</sub></b>   | Ce travail <sup>a</sup> | 3,952 | -     | -     | 237,322 | 4,733 | -254,549       | -54,673               |
|                         | Calc. <sup>b</sup>      | 3,952 | -     | -     | 258,73  | 5,15  | -              | -                     |
|                         | Exp. <sup>c</sup>       | 3,9   | -     | -     | -       | -     | -              | -                     |
|                         | Calc. <sup>d</sup>      | 3,958 | -     | -     | -       | -     | -              | -                     |
| <b>D0<sub>19</sub></b>  | Ce travail <sup>a</sup> | 5,617 | 4,526 | 0,806 | 240,511 | 4,598 | -251,565       | -51,689               |
| <b>D0<sub>24</sub></b>  | Ce travail <sup>a</sup> | 5,604 | 9,055 | 1,616 | 248,921 | 4,087 | -253,924       | -54,048               |
| <b>Ir<sub>3</sub>Ti</b> |                         |       |       |       |         |       |                |                       |
| <b>L1<sub>2</sub></b>   | Ce travail <sup>a</sup> | 3,882 | -     | -     | 296,869 | 4,850 | -306,489       | -69,957               |
|                         | Calc. <sup>e</sup>      | 3,919 | -     | -     | -       | -     | -              | -                     |
|                         | Exp. <sup>f</sup>       | 3,843 | -     | -     | -       | -     | -              | -                     |
|                         | Calc. <sup>g</sup>      | 3,827 | -     | -     | 334,700 | -     | -              | -                     |
|                         | Calc. <sup>h</sup>      | 3,876 | -     | -     | -       | -     | -              | -68,8                 |
|                         | Exp. <sup>i</sup>       | 3,856 | -     | -     | -       | -     | -              | -                     |
| <b>D0<sub>19</sub></b>  | Ce travail <sup>a</sup> | 5,525 | 4,432 | 0,802 | 287,933 | 4,938 | -301,234       | -64,679               |
| <b>D0<sub>24</sub></b>  | Ce travail <sup>a</sup> | 5,504 | 8,913 | 1,619 | 284,78  | 4,46  | -303,514       | -66,960               |
|                         | Calc. <sup>h</sup>      | 5,503 | 8,888 | -     | -       | -     | -              | -66                   |
| <b>Ir<sub>3</sub>V</b>  |                         |       |       |       |         |       |                |                       |
| <b>L1<sub>2</sub></b>   | Ce travail <sup>a</sup> | 3,841 | -     | -     | 322,406 | 4,555 | -336,256       | -47,8                 |
|                         | Calc. <sup>e</sup>      | 3,850 | -     | -     | 329,16  | -     | -              | -                     |
|                         | Exp. <sup>f</sup>       | 3,812 | -     | -     | -       | -     | -              | -                     |
|                         | Calc. <sup>g</sup>      | 3,794 | -     | -     | 385,4   | -     | -              | -                     |
|                         | Calc. <sup>j</sup>      | 3,852 | -     | -     | 336,9   | 4,766 | -              | -                     |
| <b>D0<sub>19</sub></b>  | Ce travail <sup>a</sup> | 5,464 | 4,370 | 0,8   | 320,829 | 4,325 | -338,420       | -49,956               |
| <b>D0<sub>24</sub></b>  | Ce travail <sup>a</sup> | 5,441 | 8,815 | 1,62  | 308,408 | 4,694 | -336,179       | -47,715               |

<sup>a</sup> Ce travail: FP-LAPW, PBE-GGA.

<sup>b</sup> Ref [13]: USPP, PBE-GGA.

<sup>c</sup> Ref [15]: Exp.

<sup>d</sup> Ref [12]: USPP, PBE-GGA.

<sup>e</sup> Ref [9]: USPP, PBE-GGA.

<sup>f</sup> Ref [16]: Exp.

<sup>g</sup> Ref [10]: TB-LMTO, LDA.

<sup>h</sup> Ref [11]: PAW, GGA.

<sup>i</sup> Ref [17]: Exp.

<sup>j</sup> Ref [14]: USPP,PBE-GGA.

### IV.3.2. Calculs effectués pour les énergies de cohésion et les enthalpies de formation

Ces deux énergies des trois phases (L1<sub>2</sub>, D0<sub>19</sub> et D0<sub>24</sub>) sont utilisées pour évaluer la stabilité structurelle et la capacité d'alliage en fonction de l'énergie totale, conformément à [18].

$$E_{coh}^{Ir_3M} = \left(\frac{1}{4}\right) [E_{tot}^{Ir_3M} - 3E_f^{Ir} - E_f^M] \quad (IV.5)$$

$$\Delta H^{Ir_3M} = \left(\frac{1}{4}\right) [E_{tot}^{Ir_3M} - 3E_{bulk}^{Ir} - E_{bulk}^M] \quad (IV.6)$$

$E_{coh}^{Ir_3M}$  and  $\Delta H^{Ir_3M}$ : Énergie de cohésion et l'enthalpie de formation du composé Ir<sub>3</sub>M sont présentées respectivement.

$E_{tot}^{Ir_3M}$ : Énergie totale du composé intermétallique Ir<sub>3</sub>M à l'état de configuration d'équilibre.  $E_f^{Ir}$ ,  $E_f^M$ : Énergies des atomes libres Ir et M.

$E_{bulk}^{Ir}$ ,  $E_{bulk}^M$ : énergies totales des éléments Ir et M à l'état de volume.

Ici, le Sc et le Ti possèdent une structure hexagonale compacte (hcp), le V a une structure cubique centrée (cc), et l'Ir a une structure cubique à faces centrées (fcc). Les composés Ir<sub>3</sub>M présentent des enthalpies de formation négatives dans chaque phase, suggérant qu'ils sont chimiquement stables et faciles à synthétiser. Il est bien établi que des enthalpies de formation plus faibles correspondent à une plus grande capacité d'alliage [19, 20]. D'après le [tableau IV.1](#), les capacités d'alliage des trois composés se classent comme suit : Ir<sub>3</sub>Ti > Ir<sub>3</sub>Sc > Ir<sub>3</sub>V.

En outre, pour les composés Ir<sub>3</sub>Sc et Ir<sub>3</sub>Ti, l'énergie de cohésion de la structure cubique L1<sub>2</sub> étant inférieure à celle des structures hexagonales D0<sub>19</sub> et D0<sub>24</sub>, cela indique que la structure L1<sub>2</sub> correspond à la configuration la plus stable. En effet, la stabilité d'une phase est généralement caractérisée par une énergie de cohésion négative dont la valeur la plus élevée [21], est en accord avec les données expérimentales [15, 22].

Expérimentalement, le composé Ir<sub>3</sub>V se forme également dans la phase L1<sub>2</sub> [23]. Cependant, nos résultats de simulations indiquent que la structure hexagonale D0<sub>19</sub> est la phase stable, un constat également confirmé par Hart et al. [24]. Néanmoins, des efforts de recherche supplémentaires sont nécessaires pour étudier ce composé en détail. À notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur les structures hexagonales (D0<sub>19</sub>, D0<sub>24</sub>), en particulier en dehors du composé Ir<sub>3</sub>Ti mentionné dans la réf. [11]. Par conséquent, nos résultats théoriques sur la stabilité structurelle des composés étudiés sont inédits et peuvent servir de référence pour les recherches futures.

#### IV.4. Propriétés élastiques et mécaniques

##### IV.4.1. Conditions des constantes élastiques dans les critères de stabilité

Il est important de noter que les paramètres élastiques fournissent des informations essentielles pour comprendre le comportement mécanique des cristaux, notamment leur stabilité, leur dureté et leurs caractéristiques de liaison. Dans le cas des structures cubiques comme  $L1_2$ , seules trois constantes élastiques existent :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  [25]. La détermination de ces constantes suit l'approche énergétique décrite par Stadler et al. [26]. D'autre part, les structures hexagonales nécessitent cinq constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  [27].

Dans ce travail, les constantes élastiques  $C_{ij}$  des composés intermétalliques  $Ir_3M$  avec  $M$  (Sc, V, Ti) dans les structures  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$  ont été calculées à l'aide du programme IRelast intégré dans le package WIEN2k [7], avec l'approximation PBE-GGA [4].

Le [tableau IV.2](#) présente les valeurs calculées ainsi que les résultats théoriques précédents. Tout d'abord, nous constatons que toutes les valeurs de  $C_{11}$  obtenues sont positives, ce qui démontre la stabilité thermodynamique de ces composés [28]. En outre, la comparaison entre les constantes élastiques calculées et les données théoriques disponibles révèle un bon accord. Plus précisément, les résultats obtenus pour  $Ir_3Sc$  présentent une cohérence avec les valeurs théoriques rapportées dans la littérature [9, 12-14]. Cette cohérence est également observée pour  $Ir_3Ti$  et pour la phase  $L1_2-Ir_3V$  [9, 14, 29]. Il convient de souligner qu'aucune donnée expérimentale ou théorique relative aux constantes élastiques des phases  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$  n'est disponible dans la littérature, ce qui empêche toute comparaison dans ces cas. Enfin, selon les règles de Born [27, 30], les critères de stabilité mécanique pour les systèmes cubiques et hexagonaux reposent respectivement sur les conditions suivantes [31] :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0,$$

*et*

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

Le [tableau IV.2](#) illustre que le calcul des constantes élastiques,  $C_{ij}$ , respecte les critères de stabilité énoncés précédemment. Ces résultats confirment ainsi que les trois composés des structures cristallines examinées sont mécaniquement stables.

**Tableau IV.2 :** Constantes d'élasticités  $C_{ij}$  (GPa), module de compressibilité  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), rapport  $B/G$ , rapport de Poisson  $\nu$ , et les pressions de Cauchy  $CP$  (GPa) pour les structures cubiques et hexagonales ( $C_{12}-C_{44}$ ), ( $C_{12}-C_{66}$ ) et ( $C_{13}-C_{44}$ ) respectivement, concernant  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$  dans les phases  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ .

| composé                      | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $B$    | $G$    | $E$    | $B/G$ | $\nu$ | $CP$            | $H_v$ |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|-------|-------|-----------------|-------|
| <b>Ir<sub>3</sub>Sc</b>      |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| <b>L1<sub>2</sub></b>        |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 361,73   | 207,06   | -        | -        | 183,72   | 258,62 | 129,84 | 333,67 | 1,99  | 0,28  | 23,34           | 13,18 |
| Calc. <sup>b</sup>           | 353,52   | 192,25   | -        | -        | 168,53   | 263,40 | 133,37 | 338,88 | 1,84  | 0,27  | 23,72           |       |
| Calc. <sup>c</sup>           | 351,29   | 212,24   | -        | -        | 183,37   | 258,59 | 124,32 | 321,44 | -     | -     | 28,87           |       |
| <b>D0<sub>19</sub></b>       |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 393,89   | 189,53   | 158,02   | 429,18   | 90,07    | 247,57 | 102,77 | 270,83 | 2,41  | 0,32  | 87,85<br>67,65  | 9,00  |
| <b>D0<sub>24</sub></b>       |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 420,18   | 161,62   | 167,79   | 457,07   | 80,56    | 254,40 | 108,25 | 284,41 | 2,35  | 0,31  | 32,34<br>87,23  | 9,60  |
| <b>Ir<sub>3</sub>Ti</b>      |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| <b>L1<sub>2</sub></b>        |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 452,03   | 218,29   | -        | -        | 229,65   | 296,20 | 175,12 | 438,86 | 1,69  | 0,25  | -10,91          | 19,61 |
| Calc. <sup>d</sup>           | 584,52   | 226,65   | -        | -        | 281,48   | 345,94 | 240,5  | 585,7  | -     | 0,218 | -54,83          | -     |
| Calc. <sup>e</sup>           | 445,4    | 222,7    | -        | -        | 236,2    | 296,9  | 174,6  | 438,1  | 1,7   | -     | -               | -     |
| <b>D0<sub>19</sub></b>       |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 518,19   | 170,90   | 144,66   | 561,19   | 125,86   | 279,75 | 157,90 | 398,70 | 1,77  | 0,26  | -2,75<br>18,8   | 17,29 |
| <b>D0<sub>24</sub></b>       |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 535,15   | 170,56   | 166,45   | 565,55   | 130,57   | 293,58 | 161,67 | 409,78 | 1,82  | 0,27  | -11,74<br>35,88 | 17,10 |
| <b>Ir<sub>3</sub>V</b>       |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| <b>L1<sub>2</sub></b>        |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 531,90   | 217,28   | -        | -        | 264,41   | 322,15 | 214,69 | 527,00 | 1,5   | 0,227 | -47,13          | 25,96 |
| Calc. <sup>d</sup>           | 560,69   | 213,39   | -        | -        | 281,33   | 329,16 | 238,3  | 575,8  | -     | 0,208 | -67,94          | -     |
| Calc. <sup>f</sup>           | -        | -        | -        | -        | -        | 336,9  | 228,5  | 559,1  | 1,47  | 0,22  | -               | -     |
| Calc. <sup>e</sup>           | 544,00   | 210,5    | -        | -        | 262,9    | 321,7  | 232    | 561,3  | 1,39  | -     | -               | -     |
| <b>D0<sub>19</sub></b>       |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 581,11   | 188,18   | 186,34   | 667,02   | 135,24   | 327,30 | 174,00 | 443,43 | 1,88  | 0,274 | -8,29<br>51,10  | 17,30 |
| <b>D0<sub>24</sub></b>       |          |          |          |          |          |        |        |        |       |       |                 |       |
| Présent travail <sup>a</sup> | 620,14   | 179,25   | 168,66   | 643,63   | 169,93   | 324,11 | 201,24 | 500,20 | 1,61  | 0,24  | -41,20<br>-1,27 | 22,88 |

<sup>a</sup> **Présent travail:** FP-LAPW, PBE-GGA.

<sup>b</sup> Ref [12]: USPP, PBE-GGA.

<sup>c</sup> Ref [13]: USPP, PBE-GGA.

<sup>d</sup> Ref [9]: USPP, PBE-GGA.

<sup>e</sup> Ref [29]: USPP, PBE-GGA.

<sup>f</sup> Ref [14]: USPP, PBE-GGA.

## IV.4.2. Paramètres mécaniques

La figure IV.3 présente une analyse comparative sous forme d'histogrammes pour plusieurs paramètres mécaniques clés des composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  dans les phases cristallines  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ . Ces paramètres incluent:

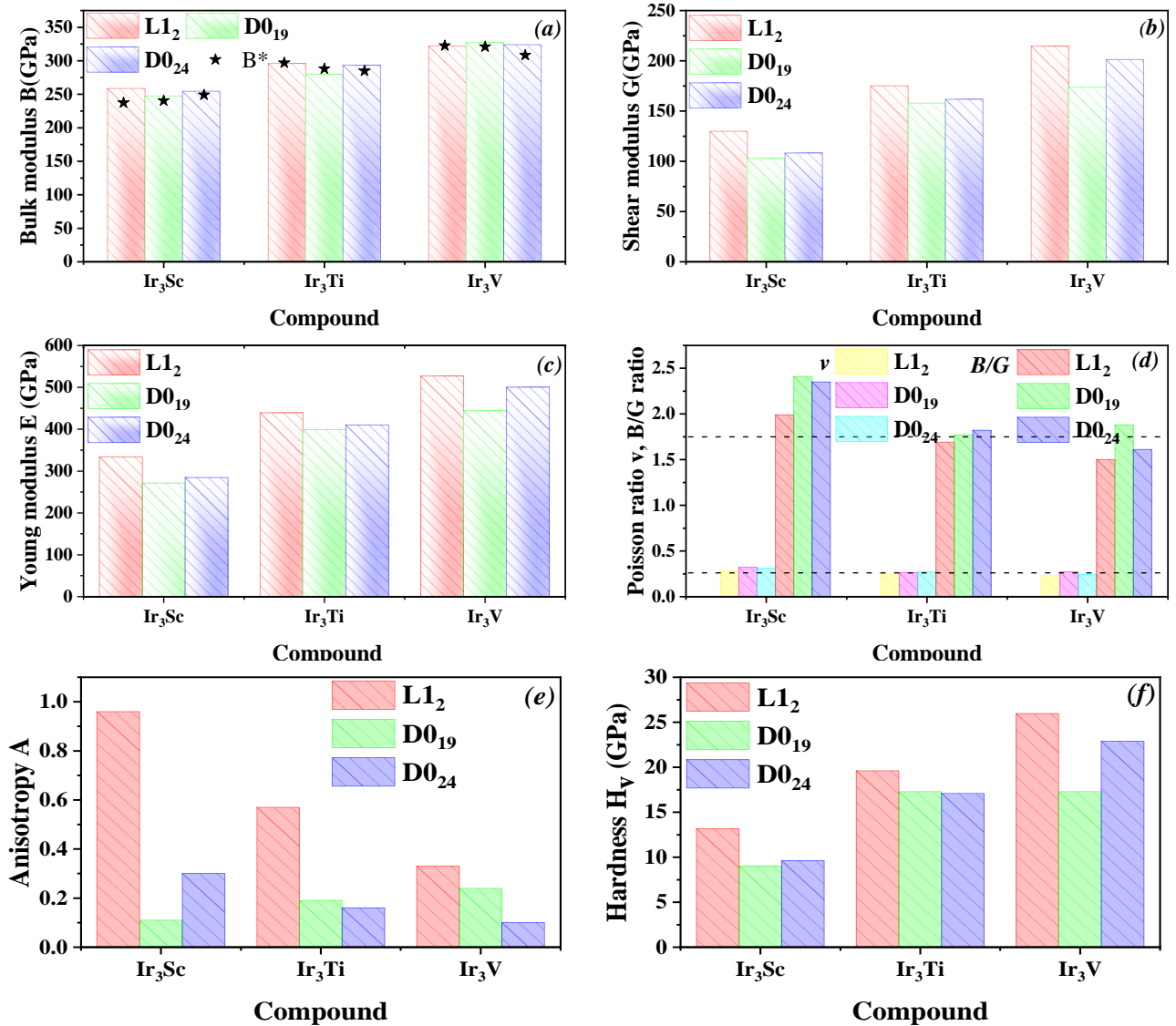


Figure IV.3 : Comparaison des propriétés mécaniques des phases  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$  pour les composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  comprennent notamment : (a) Module de compressibilité B, (b) module de cisaillement G, (c) module de Young E, (d) coefficient de Poisson  $\nu$ , et rapport B/G, (e) Anisotropie élastique A, (f) Dureté  $H_v$ .

#### Module de compressibilité B

En appliquant l'approche Voigt-Reuss-Hill (VRH) [32-34], le calcul du module de compressibilité B peut s'effectuer à partir des constantes élastiques grâce à la formule suivante:

Pour les phases cubiques,

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (IV.7)$$

$$\text{avec: } B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (IV.8)$$

Et pour les phases hexagonales,

$$B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (IV.9)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (IV.10)$$

Où  $B_V$  et  $B_R$  désignent respectivement le module de compressibilité selon Voigt et Reuss. Le module de compressibilité  $B$ , déterminé à l'aide de l'énergie totale, s'accorde bien avec celui obtenu en utilisant les constantes élastiques  $C_{ij}$ . Par ailleurs, pour chaque composé, les valeurs de  $B$  pour les trois structures sont très proches (Figure IV.3(a)). L' $\text{Ir}_3\text{Sc}$  présente la plus grande compressibilité par rapport aux autres composés, tandis que l' $\text{Ir}_3\text{V}$  est le moins compressible en raison de la valeur élevée de son module de compressibilité à travers les différentes phases.

#### Le module de cisaillement $G$

Le module de cisaillement caractérise la capacité d'un matériau à résister aux déformations. [35]. Pour les phases cubiques (équation (IV.12) et (IV.13)) et hexagonales (équation (IV.14) à (IV.16)), le module de cisaillement moyen est calculé selon le schéma de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill comme suit:

$$G = \frac{(G_R + G_V)}{2} \quad (IV.11)$$

Pour les phases cubiques

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

$$G_V = \frac{C_{11} - (C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (IV.13)$$

Et pour les phases hexagonales

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (IV.14)$$

$$G_R = \frac{5[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{6B_V C_{44}C_{66} + 2[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \quad (IV.15)$$

$$\text{Avec: } C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (IV.16)$$

Comme le montre le [tableau IV.2](#), le module de cisaillement de chaque composé est en accord avec les calculs théoriques. La [figure IV.3\(b\)](#) révèle que les valeurs les plus élevées de  $G$  sont observées pour  $L1_2$ - $Ir_3V$ , soulignant une liaison directionnelle plus marquée entre les atomes [\[36\]](#). De plus, les valeurs de  $G$  pour la structure  $L1_2$  sont supérieures à celles des structures  $D0_{24}$  et  $D0_{19}$  pour les composés  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$ , et  $Ir_3V$ .

### Le rapport B/G

En outre, une analyse comparative révèle que le module de compressibilité est systématiquement supérieur au module de cisaillement pour tous les composés étudiés, ce qui indique que le module de cisaillement limite la stabilité mécanique [\[37\]](#). Par ailleurs, le rapport  $B/G$  joue un rôle essentiel dans l'évaluation de la ductilité ainsi que de la fragilité des matériaux, ce qui est souvent associé au critère mécanique énoncé par Pugh [\[38\]](#). Cette dernière affirmation stipule qu'une valeur de 1,75 constitue une valeur critique pour le rapport ( $B/G$ ), signifiant que si  $B/G < 1,75$ , le composé est fragile ; sinon, il est classé comme ductile. D'après le [tableau IV.2](#), on constate que le composé  $Ir_3Sc$  est ductile. Ces résultats concordent bien avec les données rapportées précédemment [\[12\]](#). En revanche, nos calculs révèlent que les composés cubiques  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$  sont fragiles, et leurs valeurs sont confirmées par les références [\[14, 29\]](#). Ces composés deviennent ductiles dans la phase hexagonale,  $D0_{19}$ - $D0_{24}$ - $Ir_3Ti$  et  $D0_{19}$ - $Ir_3V$ , comme le montre la [figure IV.3\(d\)](#).

### Module de Young E

Le module de Young définit la ténacité du matériau ; il s'exprime par:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV.17})$$

En examinant le [tableau IV.2](#), nous concluons qu' $Ir_3V$  est plus rigide que les autres composés, avec une valeur de 527 contre 333 et 438,86 pour  $Ir_3Sc$  et  $Ir_3Ti$  dans la phase  $L1_2$ . Par ailleurs, tous les composés de la phase cubique  $L1_2$  sont plus rigides que ceux de la phase hexagonale  $D0_{24}$  et  $D0_{19}$  ([Figure IV.3\(c\)](#)).

### Coefficient de Poisson $\nu$

La valeur du coefficient de Poisson permet d'évaluer la stabilité mécanique d'un cristal lorsqu'il est soumis à un effort de cisaillement; il est donné par:

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{IV.18})$$

Cela offre des détails précieux sur la nature des forces centrales de liaison, variant entre 0,25 et 0,5 [39, 40], et distingue la fragilité de la ductilité par une valeur critique de 0,26. Par conséquent, un matériau présente un comportement ductile si  $\nu$  est supérieur à 0,26 ; dans le cas contraire, il se comporte de manière fragile [41]. Les composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  présentent les mêmes caractéristiques de ductilité et de fragilité dans toutes les phases. En se basant sur les calculs du rapport B/G mentionnés et en examinant les valeurs du coefficient de Poisson  $\nu$  illustrées dans la [figure IV.3\(d\)](#), le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  est ductile dans toutes les structures.  $\text{Ir}_3\text{V}$  est plus fragile qu' $\text{Ir}_3\text{Ti}$  ( $\nu = 0,25$ ) dans la phase  $L1_2$ . Dans la phase hexagonale, les phases  $\text{D0}_{19}$ - $\text{D0}_{24}$ - $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{D0}_{19}$ - $\text{Ir}_3\text{V}$  se comportent de manière ductile. De plus, les forces interatomiques sont centrales dans toutes les phases, sauf dans les phases  $L1_2$  et  $\text{D0}_{24}$  pour le composé  $\text{Ir}_3\text{V}$ , où  $\nu < 0,25$ .

#### Pressions de Cauchy

Les caractéristiques de liaison déterminent la ductilité et la fragilité des systèmes cubique et hexagonal, tels que les phases  $L1_2$ ,  $\text{D0}_{19}$  et  $\text{D0}_{24}$ , et peuvent être expliquées à l'aide des pressions de Cauchy  $C_P$  ( $C_{12}-C_{11}$ ) [42], ( $C_{12}-C_{66}$ ) et ( $C_{13}-C_{44}$ ) [43]. Une pression de Cauchy positive ( $C_P$ ) indique une liaison métallique de caractère ductile, tandis qu'une valeur négative désigne une liaison directionnelle avec un caractère angulaire et une nature fragile. De plus, Jamal et al. [44] prédisent que les liaisons ioniques sont plus dominantes lorsque  $C_P$  est positif, tandis que les liaisons covalentes deviennent plus dominantes dans le cas contraire. Comme indiqué dans le [tableau IV.2](#), la pression de Cauchy calculée révèle une nature ductile pour le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , et un aspect fragile pour  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  dans la phase  $L1_2$ . En revanche, pour les systèmes hexagonaux,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  ( $\text{D0}_{19}$ ) (2,75 ; 18,8),  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  ( $\text{D0}_{24}$ ) (11,74 ; 35,88) et  $\text{Ir}_3\text{V}$  ( $\text{D0}_{19}$ ) (8,29 ; 51,10) présentent une nature mixte [45].

#### Dureté $H_V$

La dureté constitue une mesure physique fondamentale, indiquant les caractéristiques élastiques et plastiques d'un matériau. La prédiction de la dureté Vickers ( $H_V$ ) pour les composés polycristallins  $\text{Ir}_3\text{M}$  est réalisée à l'aide de l'expression fournie dans la référence [46]:

$$H_V = 0,92K^{1,137}G^{0,708} \quad (\text{IV.19})$$

avec  $K = G/B$ . La dureté calculée est présentée dans le [tableau IV.2](#) et illustrée dans la [figure IV.3\(f\)](#). On peut conclure que tous les composés sont plus durs dans la phase cubique que dans la phase hexagonale.

Ainsi, la dureté de  $\text{Ir}_3\text{M}$  se classe comme suit :  $\text{Ir}_3\text{V} > \text{Ir}_3\text{Ti} > \text{Ir}_3\text{Sc}$ , cet ordre est similaire à celui observé pour les modules de compressibilité, Young et de cisaillement, comme illustré sur les figures IV.3(a), (b), (c). Cependant, le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  présente la dureté  $H_V$  la plus basse en raison de sa ductilité relative ( $B/G > 1,75$  et  $\nu > 0,26$ ). En revanche, le composé  $\text{Ir}_3\text{V}$  possède la dureté  $H_V$  maximale (25,96 GPa) avec une faible ductilité (indiquée par des valeurs de  $B/G < 1,75$  et un coefficient de Poisson  $\nu < 0,26$ ).

#### ✚ La température de Debye $\theta_D$

La température de Debye  $\theta_D$  se déduit de la vitesse moyenne du son  $v_m$  à l'aide de l'équation suivante:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{IV.20})$$

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{IV.21})$$

$$v_l = \left( \frac{B+0,75G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.22})$$

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.23})$$

où  $h$  représente la constante de Planck,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $n$  le nombre d'atomes par unité de cellule,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $\rho$  la densité,  $M$  la masse molaire de la cellule, tandis que  $v_m$ ,  $v_l$  et  $v_t$  correspondent respectivement aux vitesses moyennes du son, ainsi qu'aux vitesses longitudinales et transversales.

#### ✚ La température de fusion $T_m$

Les formules empiriques approximatives sont fréquemment utilisées pour estimer la température de fusion des substances solides dans les systèmes cubiques (équation (IV.24)) et hexagonal (équation (IV.25)) [47, 48].

$$T_m = [553K + (5,91K/GPa)C_{11}] \pm 300K \quad (\text{IV.24})$$

$$T_m = 354K + (4,50K/GPa)[1/3(2C_{11} + C_{33})] \pm 300K \quad (\text{IV.25})$$

Le paramètre thermique de Debye  $\theta_D$ , les célérités des ondes sonores (comprenant les vitesses transversale  $v_t$ , longitudinale  $v_l$  et moyenne  $v_m$ ), ainsi que la température de fusion  $T_m$  calculées sont citées dans le tableau IV.3. Le composé  $\text{Ir}_3\text{V}$  présente la plus haute température de Debye, soit 461,80 K, ce qui suggère que l' $\text{Ir}_3\text{V}$  possède une conductivité thermique plus élevée que l' $\text{Ir}_3\text{Sc}$  et l' $\text{Ir}_3\text{Ti}$ . À notre connaissance, il n'existe pas d'études théoriques ou expérimentales pour comparaison, à l'exception de l' $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , pour lequel Arikan et al. [12] ont mentionné une valeur de 411,380 K pour  $\theta_D$ , ce qui révèle une nuance comparativement à notre valeur de (371,51 K). ils convient également de noter que les températures de fusion des intermétalliques étudiés ( $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,

Ir<sub>3</sub>Ti et Ir<sub>3</sub>V) en structure cubique sont respectivement de 2690,83 ; 3224,50 et 3696,53 K, ce qui indique qu'ils fondent à des températures élevées. La phase L1<sub>2</sub>-Ir<sub>3</sub>V, avec un T<sub>m</sub> élevé, présente des liaisons plus fortes et une bonne conductivité thermique. Par ailleurs, le T<sub>m</sub> calculé pour l'Ir<sub>3</sub>Sc correspond bien à celui déduit du diagramme de phase [15, 49] ainsi qu'à la valeur théorique [50], tandis que pour l'Ir<sub>3</sub>Ti et l'Ir<sub>3</sub>V, nos valeurs de T<sub>m</sub> sont supérieures aux valeurs expérimentales [51, 23] et théoriques [52].

**Tableau IV.3** : Vitesses des ondes sonores : transversale ( $v_t$ ), longitudinale ( $v_l$ ) et moyenne ( $v_m$ ), température de Debye ( $\Theta_D$ ), température de fusion ( $T_m$ ), ainsi que l'indice d'anisotropie universel ( $A^U$ ) pour les composés Ir<sub>3</sub>Sc, Ir<sub>3</sub>Ti et Ir<sub>3</sub>V.

| Composé                 | Methode                      | $v_t$   | $v_l$   | $v_m$   | $\Theta_D$ | T <sub>m</sub> (+/-300K) | A <sup>U</sup> |
|-------------------------|------------------------------|---------|---------|---------|------------|--------------------------|----------------|
| <b>Ir<sub>3</sub>Sc</b> |                              |         |         |         |            |                          |                |
| <b>L1<sub>2</sub></b>   | Présent travail <sup>a</sup> | 2786,80 | 5081,76 | 3106,94 | 371,51     | 2690,83                  | 0,96           |
|                         | Calc. <sup>b</sup>           | -       | -       | -       | 411,38     | -                        | -              |
|                         | Calc. <sup>c</sup>           | -       | -       | -       | -          | 2667                     | -              |
|                         | Exp. <sup>d</sup>            | -       | -       | -       | -          | 2253                     | -              |
| <b>D0<sub>19</sub></b>  | Présent travail <sup>a</sup> | 2481,15 | 4799,81 | 2777,68 | 331,98     | 3291,16                  | 0,11           |
| <b>D0<sub>24</sub></b>  | Présent travail <sup>a</sup> | 2540,99 | 4876,76 | 2843,20 | 340,29     | 3472,22                  | 0,30           |
| <b>Ir<sub>3</sub>Ti</b> |                              |         |         |         |            |                          |                |
| <b>L1<sub>2</sub></b>   | Présent travail <sup>a</sup> | 3143    | 5466,3  | 3490,58 | 424,95     | 3224,50                  | 0,57           |
|                         | Calc. <sup>e</sup>           | -       | -       | -       | -          | 2388                     | -              |
|                         | Exp. <sup>f</sup>            | -       | -       | -       | -          | 2315 °C                  | -              |
| <b>D0<sub>19</sub></b>  | Présent travail <sup>a</sup> | 2986,61 | 5262,71 | 3320,60 | 404,07     | 4147,53                  | 0,19           |
| <b>D0<sub>24</sub></b>  | Présent travail <sup>a</sup> | 3018,82 | 5357,25 | 3358,38 | 408,957    | 4233,66                  | 0,16           |
| <b>Ir<sub>3</sub>V</b>  |                              |         |         |         |            |                          |                |
| <b>L1<sub>2</sub></b>   | Présent travail <sup>a</sup> | 3416,83 | 5751,92 | 3783,48 | 465,52     | 3696,53                  | 0,33           |
|                         | Calc. <sup>e</sup>           | -       | -       | -       | -          | 2373                     | -              |
|                         | Exp. <sup>g</sup>            | -       | -       | -       | -          | 2373                     | -              |
| <b>D0<sub>19</sub></b>  | Présent travail <sup>a</sup> | 3071,22 | 5506,29 | 3419,5  | 421,17     | 4668,79                  | 0,24           |
| <b>D0<sub>24</sub></b>  | Présent travail <sup>a</sup> | 3303,07 | 5667,30 | 3663,95 | 451,27     | 4791,80                  | 0,1            |

<sup>a</sup> Présent travail: FP-LAPW, PBE-GGA. <sup>d</sup>: Ref [49]: Exp.

<sup>g</sup>: Ref [23]: Exp.

<sup>b</sup>: Ref [12]: USPP, PBE-GGA.

<sup>e</sup>: Ref [52]: FP-LAPW

<sup>c</sup>: Ref [50]: PAW, GGA.

<sup>f</sup>: Ref [51]:Exp.

### Indice d'anisotropie $A^U$

L'anisotropie élastique des matériaux est très critique pour les applications pratiques. Dans ce travail, l'indice anisotrope universel ( $A^U$ ), applicable à toutes les structures cristallines, résulte des calculs effectués à partir des équations présentées ci-après [53]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (IV.26)$$

où  $G_V$ ,  $G_R$ ,  $B_V$  et  $B_R$  désignent respectivement les bornes de Voigt et de Reuss pour les modules de cisaillement (G) et de compressibilité (B). la déviation observée du degré d'anisotropie universel  $A^U$  par rapport à zéro indique l'ampleur de l'anisotropie du matériau. Les valeurs calculées de  $A^U$  pour l'ensemble des composés des structures sélectionnées sont présentées dans le [tableau IV.3](#). Comme illustré dans la [figure IV.3\(e\)](#), on constate que toutes les phases sont anisotropes, avec  $L1_2$ - $Ir_3Sc$  présentant un degré d'anisotropie élastique plus élevé, tandis que  $L1_2$ - $Ir_3V$  affiche le plus faible.

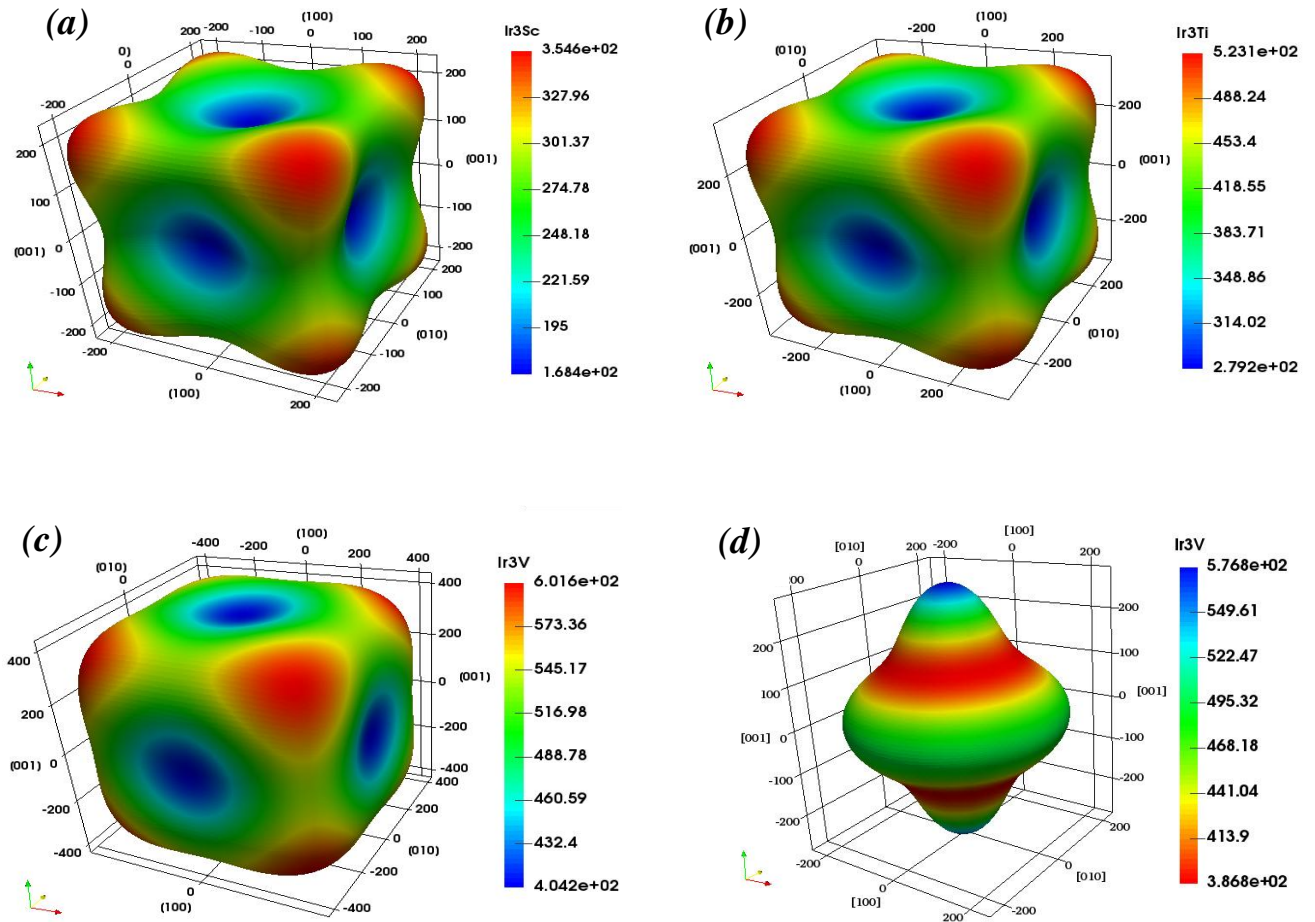
Une description précise de l'anisotropie élastique nécessite que le module d'Young présente une dépendance tridimensionnelle le long des directions cristallines. Pour les matériaux parfaitement isotropes, la forme de la surface 3D du module d'Young est sphérique. Cependant, cette sphère subit une distorsion, dont le degré de déformation correspond à l'anisotropie. De plus, la symétrie du tenseur des constantes élastiques conduit à une surface du module d'Young axialement symétrique pour la phase hexagonale. Par conséquent, l'expression suivante représente le module d'Young réciproque [54] pour les cristaux cubiques et hexagonaux:

$$1/E = S_{11} + 2(S_{11} - S_{12} - 0,5S_{44})(n_1^2n_2^2 + n_1^2n_3^2 + n_2^2n_3^2) \quad (IV.27)$$

$$1/E = (1 - n_3^2)S_{11} + n_3^4S_{33} + n_3^2(1 - n_3^2)(2S_{13} + S_{44}) \quad (IV.28)$$

Dans le système de coordonnées sphériques, les grandeurs  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  correspondent aux cosinus des angles directeurs, tandis que les termes  $S_{ij}$  désignent les coefficients de la matrice de souplesse exprimant les propriétés élastiques du matériau. Le module de Young en surface est représenté pour chacun des composés étudiés est présenté dans la [figure IV.4](#). Les contours de chaque graphique, exprimés en GPa, montrent l'amplitude du module de Young à différentes orientations. Un examen plus attentif de la [figure IV.4](#) révèle que ces contours de surface s'éloignent de la sphéricité, signalant ainsi une nature anisotrope. De plus, le degré d'anisotropie est considérable pour le composé  $Ir_3Sc$ , tandis qu'il est moins prononcé pour le composé  $L1_2$ - $Ir_3V$ . En ce qui concerne la phase  $Ir_3V$ - $D0_{19}$ , la surface du module de Young est axialement symétrique et présente moins d'anisotropie par rapport à celle de  $Ir_3V$ - $L1_2$ .

Enfin, nous constatons une relation entre la forme du module de Young et l'indice d'anisotropie.



**Figure IV.4 :** Représentation d'un modèle 3D du module de Young pour (a) :  $Ir_3Sc$ , (b) :  $Ir_3Ti$  et (c) :  $Ir_3V$  dans la phase  $L1_2$ , ainsi que (d) :  $Ir_3V$  dans la phase  $D0_{19}$ .

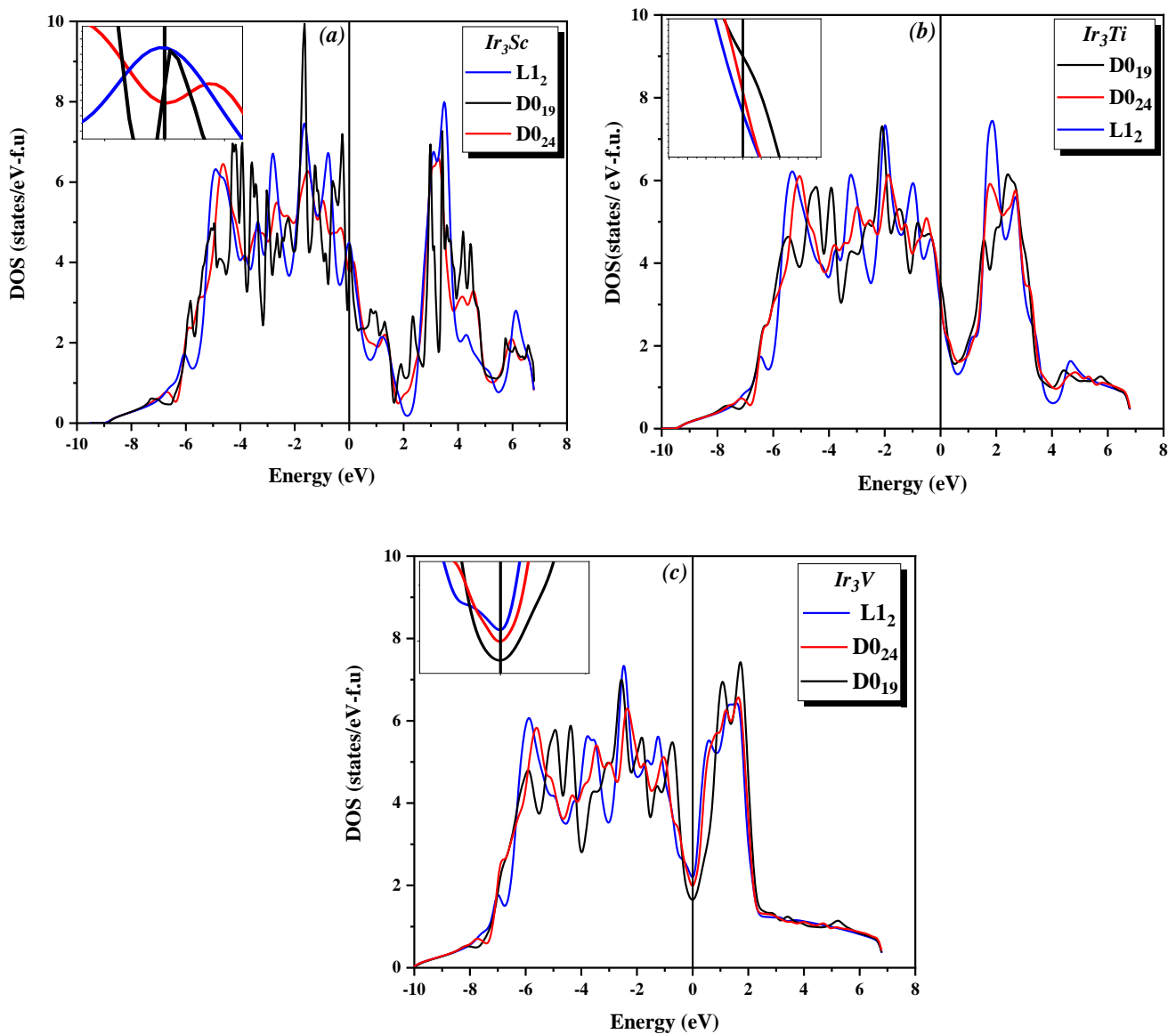
#### IV.5. Propriétés électroniques

Dans cette partie, Nous détaillons les calculs relatifs aux densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), accompagnés d'une analyse des densités de charge électronique. Ces résultats visent à fournir une compréhension approfondie de la structure électronique des composés étudiés, en mettant en évidence leurs propriétés électroniques fondamentales et leur distribution spatiale. Dans cette section, les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que les densités de charge électronique, sont calculées pour mieux comprendre la structure électronique des composés étudiés.

### IV.5.1. Calcul de la densité d'états totales ( TDOS)et partielles(PDOS)

Les résultats des calculs de la densité d'états électroniques totale (TDOS) en fonction de l'énergie sont représentés sur la [figure IV.5](#) pour les composés intermétalliques  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , explorant leur stabilité électronique dans différentes phases cristallines. Les structures analysées incluent notamment  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ , permettant ainsi une comparaison détaillée de leurs propriétés électroniques.

Il a été démontré qu'il existe une relation entre la densité totale d'états au niveau de Fermi notée  $N_{\text{tot}}(E_F)$  et la stabilité de phase au sein des composés intermétalliques [\[55, 56\]](#). Effectivement, la stabilité semble atteindre son maximum lorsque  $N_{\text{tot}}(E_F)$  atteint sa valeur minimale. Par conséquent, le [tableau IV.4](#) compile la densité totale d'états au niveau de Fermi  $N_{\text{tot}}(E_F)$  ainsi que le nombre d'électrons liants par atome ( $n_b$ ).



**Figure IV.5 :** TDOS pour (a)  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , (b)  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et (c)  $\text{Ir}_3\text{V}$  dans les phases  $L1_2$ ,  $D0_{19}$  et  $D0_{24}$ . La ligne verticale indique le niveau de Fermi,  $E_F$ .

**Tableau IV.4** : Densité d'état totale TDOS au niveau de Fermi ( $N_{\text{tot}}(E_F)$ ), nombre d'électrons de liaison par atome ( $n_b$ ) et paramètre de métallicité ( $f_m$ ) pour les composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ .

| Composé                                  | Phase     | $N_{\text{tot}}(E_F)$ | $n_b$             | $f_m$ |
|--|-----------|-----------------------|-------------------|-------|
| <b><math>\text{Ir}_3\text{Sc}</math></b> | $L1_2$    | 4,47 <sup>a</sup>     | 7,48 <sup>a</sup> | 0,27  |
|  |           |                       | 7,49 <sup>c</sup> |       |
|  | $D0_{19}$ | 4,00 <sup>a</sup>     | 7,50 <sup>a</sup> | 0,22  |
| <b><math>\text{Ir}_3\text{Ti}</math></b> | $D0_{24}$ | 3,77 <sup>a</sup>     | 7,50 <sup>a</sup> | 0,17  |
|  | $L1_2$    | 2,98 <sup>a</sup>     | 7,77 <sup>a</sup> | 0,15  |
|  |           | 2,45 <sup>b</sup>     |                   |       |
|  | $D0_{19}$ | 3,49 <sup>a</sup>     | 7,78 <sup>a</sup> | 0,16  |
|  | $D0_{24}$ | 3,17 <sup>a</sup>     | 7,77 <sup>a</sup> | 0,16  |
| <b><math>\text{Ir}_3\text{V}</math></b>  | $L1_2$    | 2,20 <sup>a</sup>     | 8 <sup>a</sup>    | 0,09  |
|  |           | 2,12 <sup>b</sup>     |                   |       |
|  | $D0_{19}$ | 1,65 <sup>a</sup>     | 7,98 <sup>a</sup> | 0,07  |
|  | $D0_{24}$ | 1,99 <sup>a</sup>     | 8,01 <sup>a</sup> | 0,08  |

<sup>a</sup> Ce travail: FP-LAPW, PBE-GGA.

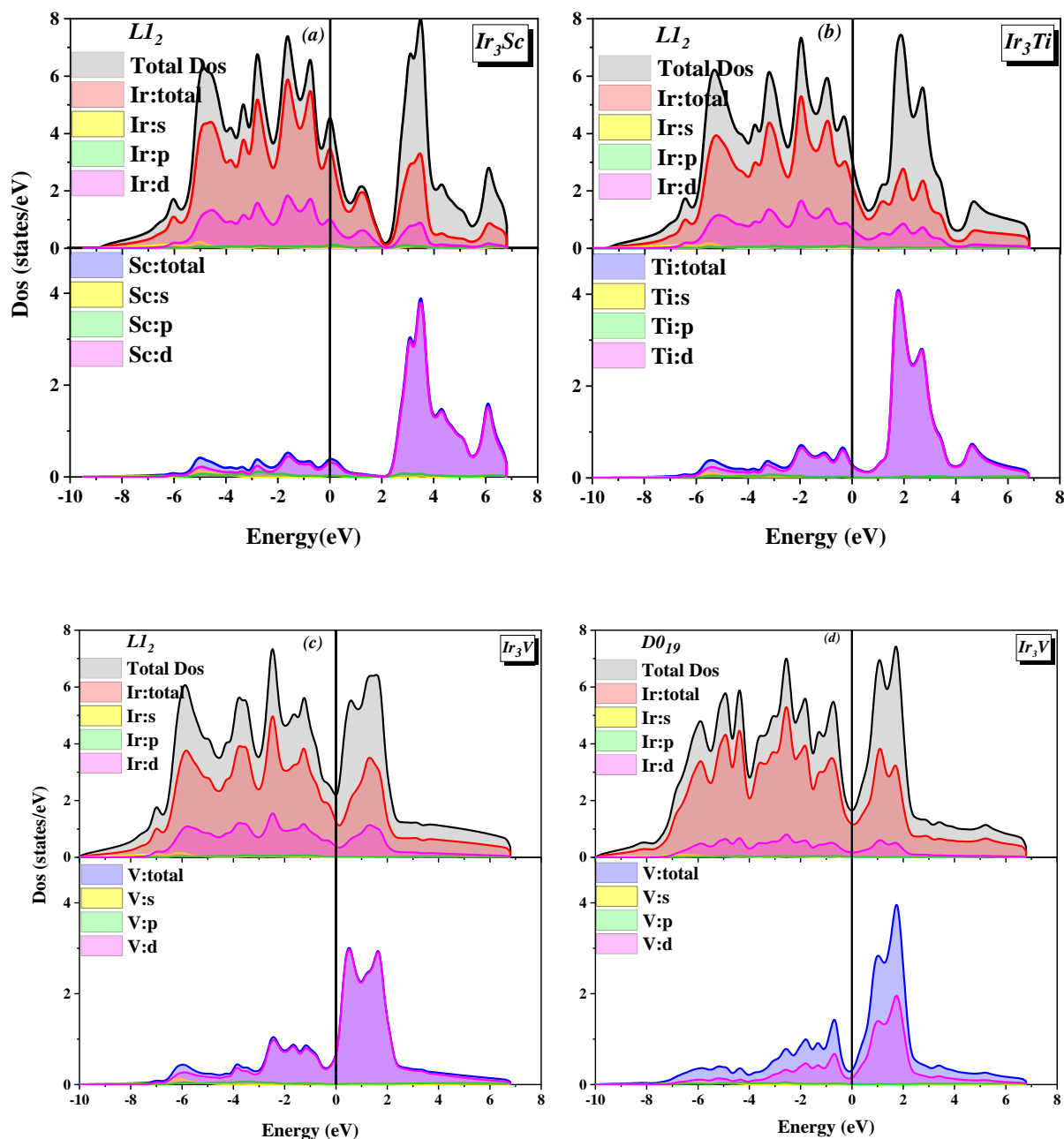
<sup>b</sup> Ref [10]: TB-LMTO, LDA.

<sup>c</sup> Ref [13]: USPP, PBE-GGA.

D'après la [figure IV. 5](#) et le [tableau IV.4](#), on peut observer que la valeur minimale du paramètre  $N_{\text{tot}}(E_F)$  a été trouvée dans les phases  $D0_{24}$ ,  $L1_2$  et  $D0_{19}$ , avec respectivement 3,77, 2,98 et 1,65 états par eV par cellule unitaire pour  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ .

Nous remarquons que la stabilité des phases  $L1_2$  et  $D0_{19}$  est partagée entre les calculs de densité d'états totale et d'énergie pour les composés  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , respectivement. En revanche, pour le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , un changement est observé, c'est-à-dire que la faible valeur de  $N_{\text{tot}}(E_F)$  correspond à la phase métastable  $D0_{24}$ , ce qui est incohérent avec les calculs d'énergie totale ; la phase  $L1_2$  est celle qui est stable (voir [figure IV.2](#) et [tableau IV.1](#)).

Selon les recherches théoriques rapportées dans les références [57, 58], lorsque la valeur inférieure de  $N_{\text{tot}}(E_F)$  correspond à la phase métastable et que les courbes des énergies totales se superposent à des volumes étendus, le composé pourrait subir une transformation martensitique. Ainsi, le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  pourrait connaître une transition martensitique ( $D0_{24} \rightarrow L1_2$ ). La valeur de  $N(E_F)$  pour  $\text{Ir}_3\text{V}$  et  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  dans la phase  $L1_2$  est presque conforme aux calculs théoriques publiés [10]. On peut également conclure qu' $\text{Ir}_3\text{V}$  est le composé le plus stable en raison de sa plus faible valeur de  $N_{\text{tot}}(E_F)$ . La [figure IV.6](#) illustre les densités d'états totales et partielles tracées pour les composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ . Les états (d) se précipitent de manière significative pour tous les atomes, tandis que la contribution des états (s, p) est minimale. De plus, la densité d'états pour tous les composés révèle une suppression près ou à la valeur de Fermi, nommée pseudo-gap.



**Figure IV.6 :** TDOS et PDOS pour les composés (a)  $Ir_3Sc$ , (b)  $Ir_3Ti$ , et (c)  $Ir_3V$  dans la phase  $LI_2$ , ainsi que (d)  $Ir_3V$  dans la phase  $D0_{19}$ .

L'émergence de ce pseudo-gap résulte probablement de l'hybridation d-d prononcée, favorisant le développement de liaisons covalentes directionnelles robustes au sein de ces composés [59-64]. Par conséquent, il est plausible de déduire que les composés étudiés présentent une fragilité [65]. De plus, le nombre d'électrons de liaison par atome ( $n_b$ ) dans la région de liaison est de 7,48, 7,77 et 7,98 pour  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$ , respectivement.

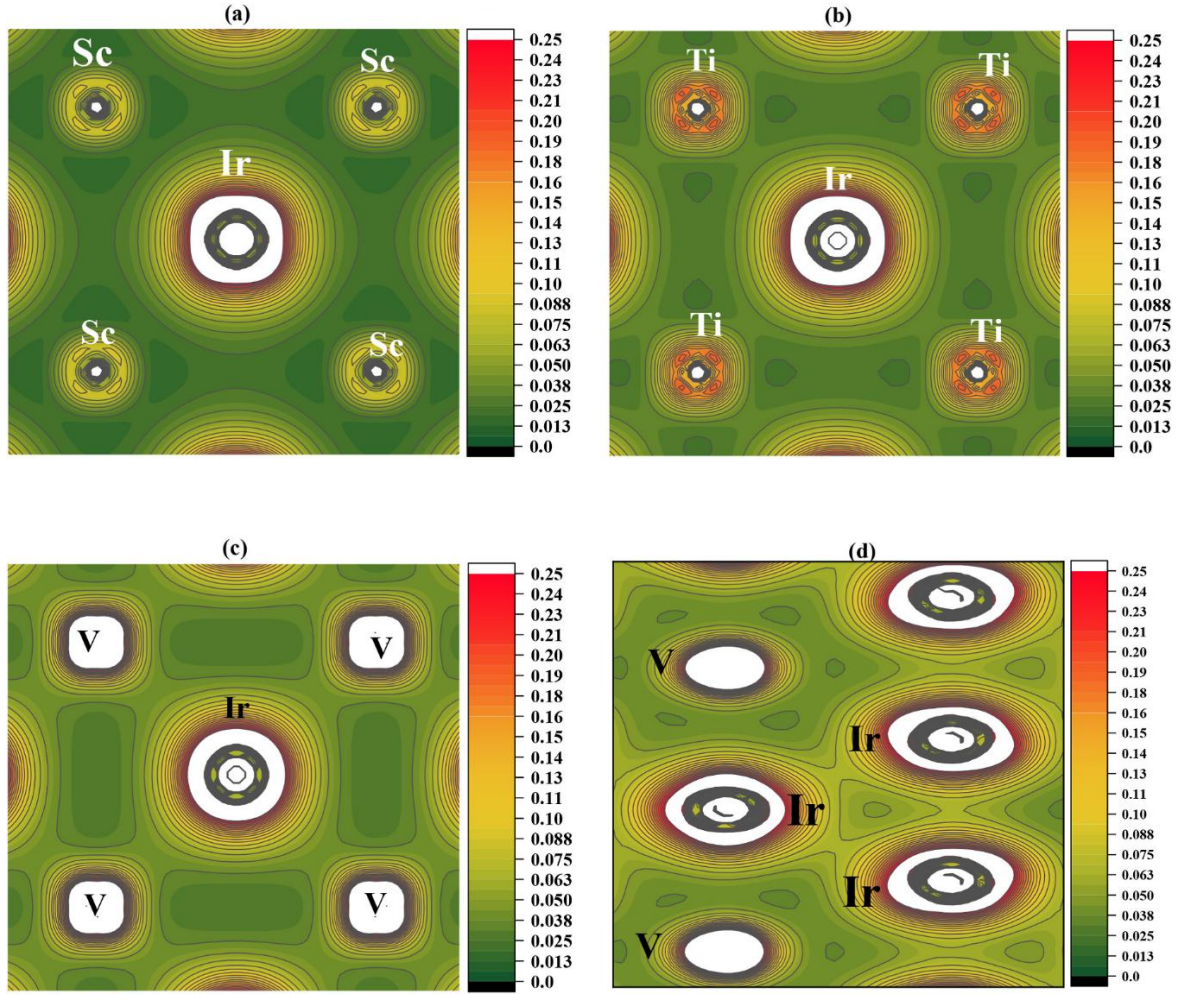
Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques sur le nombre d'électrons de liaison ( $n_b$ ) pour  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , à l'exception d' $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , dont la valeur s'aligne bien avec la littérature [13]. D'autre part, un nombre plus élevé d'électrons de liaison indique des interactions plus fortes entre les charges et une meilleure stabilité structurelle des composés [66-68]. Nos valeurs de  $n_b$  suivent l'ordre suivant :  $\text{Ir}_3\text{V} > \text{Ir}_3\text{Ti} > \text{Ir}_3\text{Sc}$ , et ce résultat soutient les constatations sur l'énergie cohésive rapportées dans le [tableau IV.1](#). De plus, dans les composés intermétalliques, la stabilité structurelle peut être évaluée en se basant sur la position de l'énergie de Fermi ainsi que sur celle du pseudogap observés dans le graphique de la densité d'états [69, 70]. Nous pouvons également observer qu'avec l'augmentation de  $n_b$ , le pseudogap se rapproche du niveau de Fermi. Pour  $\text{Ir}_3\text{V}$ , il tombe exactement sur le niveau de Fermi ([Figure IV.5](#)), indiquant que la liaison covalente dans ce composé est plus forte que dans les autres composés ; ainsi,  $\text{Ir}_3\text{V}$  est le plus stable, ce qui concorde totalement en cohérence avec les points abordés dans la section précédente.

#### IV.5.2. Analyse de la distribution de la densité de charge électronique

Afin d'acquérir une meilleure compréhension du comportement de liaison des composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , nous avons analysé et représenté la distribution de la densité de charge électronique dans le plan (100). Le tracé des contours de la densité de charge de valence montre une répartition principalement sphérique autour de chaque atome. Par ailleurs, l'observation d'une densité de charge significative dans les régions interstitielles indique la présence d'une liaison métallique. En outre, les électrons de valence sont partagés entre les atomes d'Ir et de Sc/Ti/V, ce qui indique l'existence d'une liaison covalente directionnelle. Notre déduction est que la nature des liaisons au sein des composés étudiés se compose d'un mélange de liaisons métalliques et covalentes.

La [figure IV.7\(b\)](#) et [\(c\)](#) montrent de fortes liaisons covalentes pour les composés  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , respectivement. À la différence du composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , qui présente des liaisons covalentes faibles entre les atomes d'Ir et de Sc, la phase  $\text{L1}_2\text{-Ir}_3\text{V}$  possède une force de liaison supérieure à celle des autres composés, ce qui en fait un composé structurellement plus stable.

Le type de liaison chimique est le principal facteur qui influence les caractéristiques élastiques du matériau, et la présence de liaisons covalentes réduit la ductilité du matériau. Par conséquent,  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ , qui ne présente pas de covalence, est le composé le plus ductile par rapport à  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ . Ainsi, la densité de charge montre qu' $\text{Ir}_3\text{V}$  est le composé le plus stable, dur et fragile. Ces résultats concordent bien avec les prévisions des calculs de constantes élastiques mentionnées dans la partie précédente.



**Figure IV.7 :** Distribution de la densité de charge électronique selon les plans (100) dans les structures  $L1_2$  et  $DO_{19}$  des composés  $Ir_3Sc$ ,  $Ir_3Ti$  et  $Ir_3V$ .

### IV.5.3. Calcul de la métallicité

La métallicité  $f_m$  est un paramètre fondamental utilisé pour caractériser les propriétés électroniques des matériaux, notamment dans le domaine des métaux et alliages. Ce concept reflète la proportion d'électrons excités thermiquement par rapport à la densité totale des électrons de valence dans le matériau. Mathématiquement, la métallicité est définie comme le rapport entre la concentration des électrons excités thermiquement  $n_m$  et la concentration totale des électrons de valence  $n_e$ . Comme indiqué par l'équation (IV.29) [71], cette expression peut être reformulée comme suit:

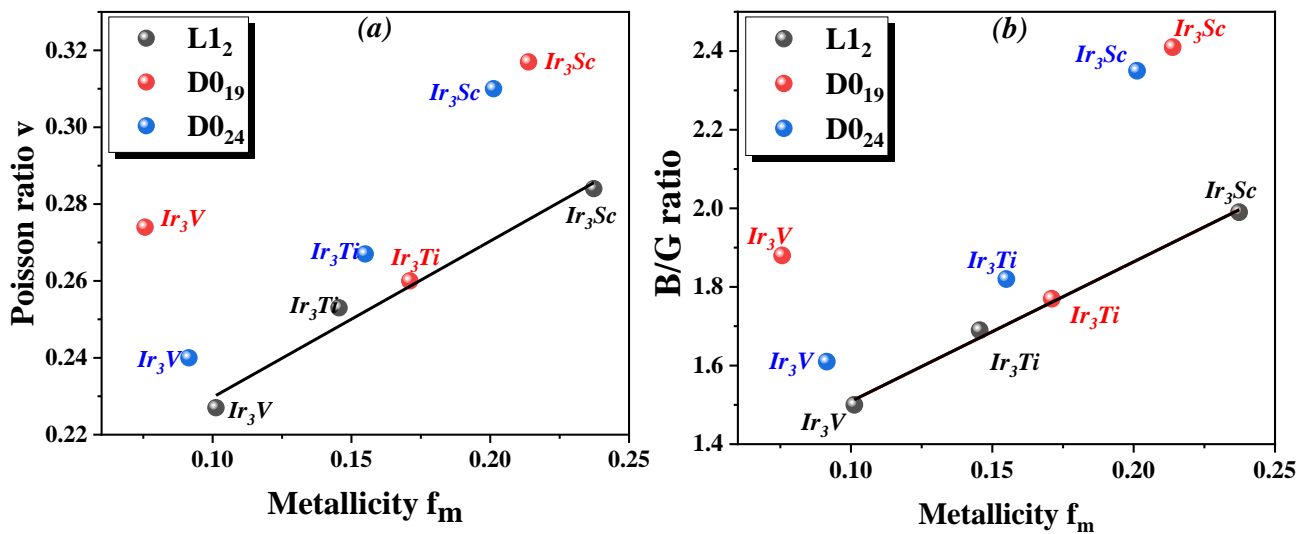
$$f_m = \frac{n_m}{n_e} = \frac{k_B T N_{tot}(E_F)}{n_e} = \frac{0,026 N_{tot}(E_F)}{n_e} \quad (IV.29)$$

$$\text{avec : } n_e = \frac{N}{V_{cell}}, \quad T = 300 \text{ K} \quad (IV.30)$$

où  $D_f$  désigne la densité d'états au niveau de Fermi,  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  représente la température. Le symbole  $n_b$  indique le nombre total d'électrons de valence, tandis

que  $V_{\text{cell}}$  correspond au volume de la cellule unitaire.

Les valeurs  $n_e$  et  $n_m$  désignent respectivement la densité des électrons de valence au sein de la cellule et aux électrons excités thermiquement. La métallicité est calculée et détaillée dans le [tableau IV.4](#), à partir duquel on peut observer que  $f_m$  augmente selon la séquence suivante:  $\text{Ir}_3\text{Sc} > \text{Ir}_3\text{Ti} > \text{Ir}_3\text{V}$ . Par conséquent,  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  présente la plus forte métallicité, ce qui implique que ce composé possède une meilleure ductilité par rapport à  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ , c'est-à-dire que ces deux derniers sont moins ductiles (plus fragiles). Ces résultats sont conformes à la ductilité et à la fragilité estimées À l'aide du coefficient de poisson ainsi que le rapport de B/G listées dans le [tableau IV.2](#).



**Figure IV. 8 :** Variation du (a) coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et du (b) rapport (B/G) en fonction de la métallicité.

Afin d'éclairer la relation existant entre la ductilité et la métallicité, la [figure IV.8](#) présente l'évolution du rapport B/G ainsi que celle du coefficient de Poisson  $\nu$  en fonction de la métallicité  $f_m$  pour les trois composés ayant des structures L1<sub>2</sub>, D0<sub>19</sub> et D<sub>24</sub>. Les rapports B/G et  $\nu$  augmentent avec l'accroissement de  $f_m$  (dans l'ordre :  $\text{Ir}_3\text{Sc} > \text{Ir}_3\text{Ti} > \text{Ir}_3\text{V}$ ) pour toutes les phases, tandis que, pour la phase stable L1<sub>2</sub>, la variation est relativement linéaire. Ainsi, on peut conclure qu'un composé avec une métallicité plus élevée présente la plus grande ductilité.

## IV.6. Propriétés thermodynamiques

### IV.6. 1. Le modèle quasi harmonique de Debye

Les caractéristiques thermodynamiques, évaluées à l'aide du modèle quasi-harmonique de

Debye, sont analysées à l'aide du code de calcul Gibbs [8, 72-74]. Ces caractéristiques comprennent la température de Debye ( $\theta_D$ ), la capacité thermique ( $C_V$ ), le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) ainsi que l'entropie ( $S$ ), évaluées pour des plages de température ( $T$ ) et de pression ( $P$ ) respectivement comprises entre 0 et 1200 K et de 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa, respectivement. Dans ce code, la fonction de Gibbs hors d'équilibre  $G^*(V;P;T)$  peut être représentée comme suit:

$$G^*(V;P;T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V);T) \quad (\text{IV.31})$$

Où  $E(V)$  est définie comme l'énergie totale par unité de cellule.,  $P_V$  est considéré comme une constante dans le cas de la pression hydrostatique, et  $A_{vib}((\theta_D(V);T)$  représente l'énergie libre vibrationnelle de Helmholtz, qui s'écrit ainsi:

$$A_{vib}((\theta_D(V);T) = nkT \times \left\{ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left[ 1 - \exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{IV.32})$$

Où  $n$  correspond au nombre d'atomes par unité de cellule,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\theta_D$  représente la température de Debye, et l'intégrale mentionnée  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  est celle introduite dans le modèle de Debye.

#### IV.6.2. Variations induites par la température et la pression

La [figure IV.9](#) montre clairement la variation des caractéristiques  $\theta_D$ ,  $C_V$ ,  $\alpha$  et  $S$  induite par les changements de température et de pression, ainsi qu'une comparaison entre tous les composés pour chaque paramètre à la fois dans la phase  $L1_2$  et entre les deux phases du composé  $\text{Ir}_3\text{V}$ . Il est important de noter que pour tous les composés étudiés, le theta de Debye  $\theta_D$  reste constant entre 0 et 100 K, et subit ensuite une diminution linéaire à partir du 100 K lorsque la température croît ([Figure IV.9\(a\)](#)), tout en s'accroissant avec une pression en augmentation ([Figure IV.9\(b\)](#)).

En complément, à une pression de 5 GPa,  $\theta_D$  atteint une valeur de 453 K dans les deux phases  $L1_2$  et  $D0_{19}$  d' $\text{Ir}_3\text{V}$ . La capacité calorifique  $C_V$ , représentée dans la [figure IV.9\(c\)](#), augmente rapidement à basse température ( $T < 500$  K) mais plus lentement au-delà de 500 K. Au-dessus de cette valeur ( $T > 500$  K), elle atteint la saturation, soit la limite de Dulong-Petit ( $C_V = 3nN_A k_B = 3 nR \approx 99,774 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [75], ce qui indique l'élimination des effets anharmoniques sur la capacité calorifique, où  $n$  représente le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  le nombre d'Avogadro, et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

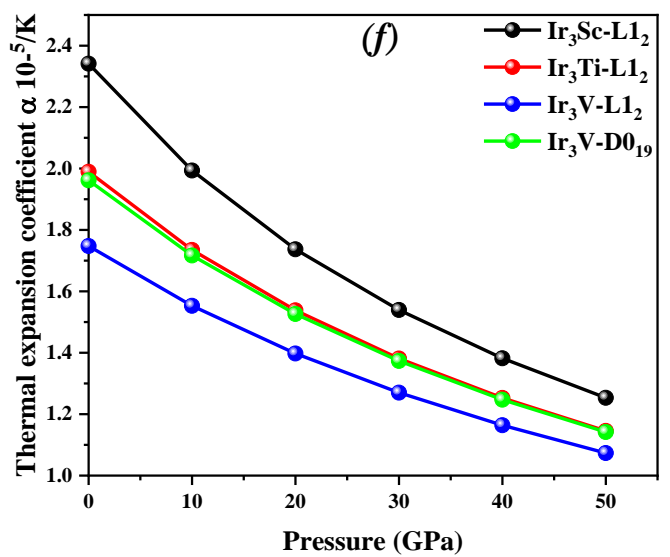
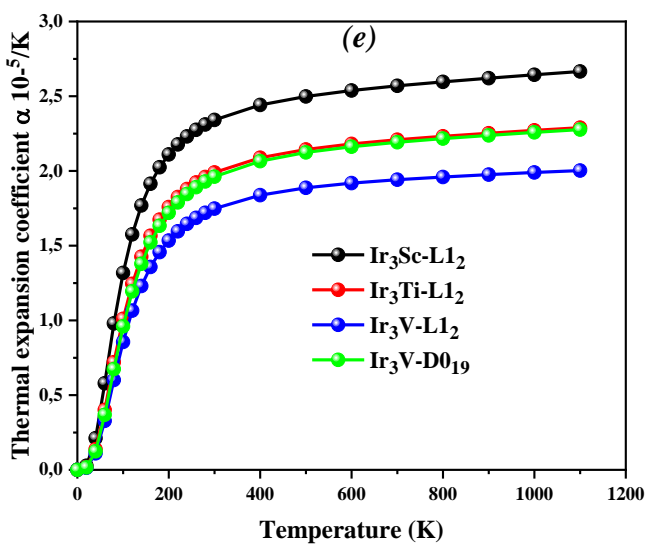
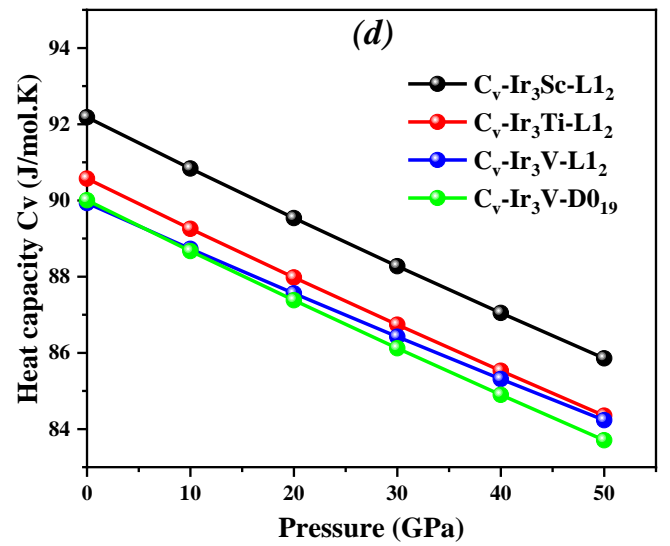
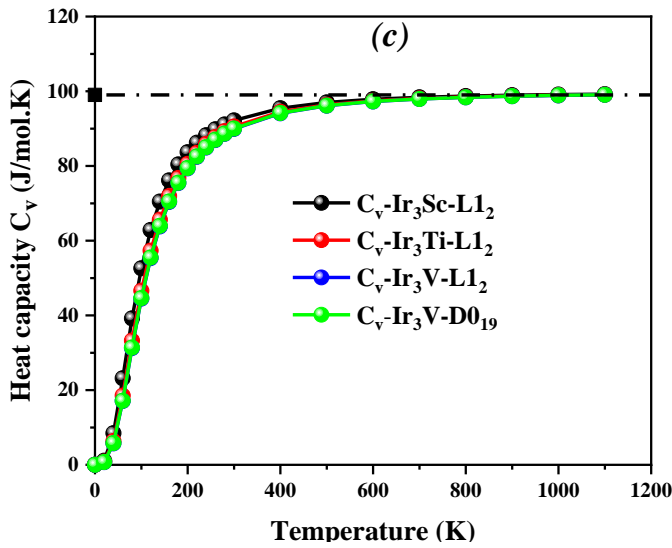
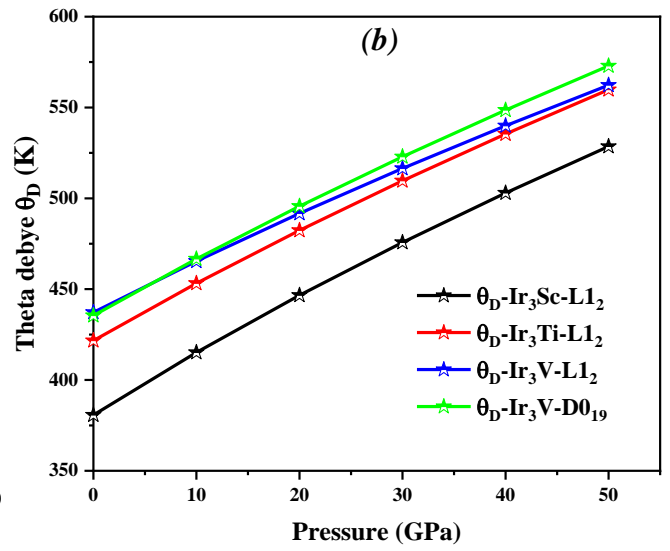
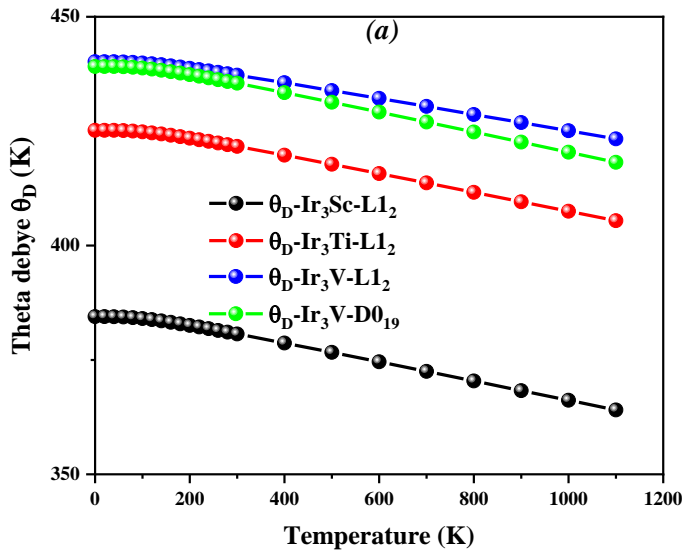
La figure IV.9(d) montre qu'en augmentant la pression,  $C_v$  diminue. D'après la figure IV.9(e), Le coefficient  $\alpha$  montre une croissance accentuée dès que la température passe sous les 300 K environ, puis plus progressivement au-delà. Cela indique que  $\alpha$  subit une variation négligeable en dessous de 300 K et diminue sous l'effet de la pression croissante, comme l'illustre la figure IV.9(f). On peut également observer que  $\alpha$  du composé Ir<sub>3</sub>Sc est supérieur à celui des autres composés aux mêmes température et pression. D'après la figure IV.9(g), l'entropie  $S$  croît rapidement avec l'augmentation de la température, le composé Ir<sub>3</sub>Sc affichant une croissance plus rapide que Ir<sub>3</sub>Ti et Ir<sub>3</sub>V. De plus,  $S$  reste identique pour le composé Ir<sub>3</sub>V dans les phases L1<sub>2</sub> et D0<sub>19</sub>.

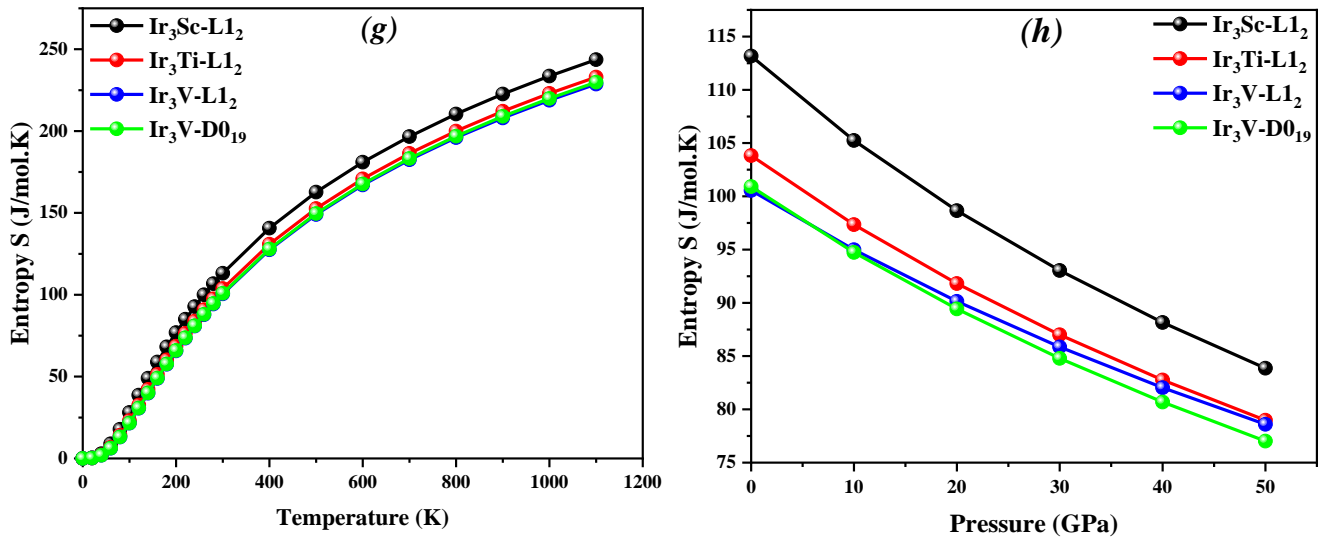
Enfin,  $S$  diminue avec l'augmentation de la pression (Figure IV.9(h)). En conclusion, la pression a un effet plus marqué sur  $\theta_D$ , tandis que  $C_v$ ,  $\alpha$  et  $S$  sont principalement influencés par des températures et pressions normales, le tableau IV.5 indique que nos calculs de la température de Debye  $\theta_D$ , qui sont respectivement de 380,68 K, 421,68 K et 437,23 K, concordent bien avec les valeurs obtenues à partir des relations de vitesse du son, soit 371,51 K, 424,95 K et 465,52 K pour Ir<sub>3</sub>Sc, Ir<sub>3</sub>Ti et Ir<sub>3</sub>V.

**Tableau IV.5 :** Paramètres thermodynamiques d'Ir<sub>3</sub>Sc, Ir<sub>3</sub>Ti et Ir<sub>3</sub>V aux conditions normales de la température et pression: Température de Debye  $\theta_D$  (K), capacité calorifique à volume constant  $C_v$  (J/mol.K), coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  ( $10^5/K$ ) et entropie  $S$  (J/mol.K) pour Ir<sub>3</sub>Sc, Ir<sub>3</sub>Ti et Ir<sub>3</sub>V.

| Compound                | $\theta_D$ | $\theta_D^a$ | $C_v$     | $\alpha$ | $S$        |
|-------------------------|------------|--------------|-----------|----------|------------|
| <b>Ir<sub>3</sub>Sc</b> |            |              |           |          |            |
| L1 <sub>2</sub>         | 380,6<br>8 | 371,5<br>1   | 92,1<br>8 | 2,34     | 113,1<br>7 |
| <b>Ir<sub>3</sub>Ti</b> |            |              |           |          |            |
| L1 <sub>2</sub>         | 421,6<br>8 | 424,9<br>5   | 90,5<br>7 | 1,99     | 103,8<br>2 |
| <b>Ir<sub>3</sub>V</b>  |            |              |           |          |            |
| L1 <sub>2</sub>         | 437,2<br>3 | 465,5<br>2   | 89,9<br>3 | 1,75     | 100,5<br>6 |
| D0 <sub>19</sub>        | 435,4<br>7 | 421,1<br>7   | 90        | 1,96     | 100,9<br>2 |

<sup>a</sup>: Notre résultat provenant du calcul mécanique.





**Figure IV.9 :** Influence de la température et de la pression sur les propriétés thermodynamiques  $\theta_D$ ,  $C_v$ ,  $\alpha$  et  $S$  dans des conditions normales pour les composés  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$ .

#### IV.7. Conclusion

Ce chapitre s'est consacré en détail à l'étude de la stabilité, au calcul des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermodynamiques des composés intermétalliques  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  dans les phases  $\text{L1}_2$ ,  $\text{D0}_{19}$  et  $\text{D0}_{24}$ , grâce à des calculs ab initio via la méthode FP-LAPW (WIEN2k, PBE-GGA). Les résultats révèlent des différences marquées, notamment une stabilité accrue pour la phase  $\text{L1}_2$  de  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  et  $\text{Ir}_3\text{Ti}$ , et  $\text{D0}_{19}$  pour  $\text{Ir}_3\text{V}$ , ainsi qu'une ductilité variable ( $\text{Ir}_3\text{Sc}$  ductile,  $\text{Ir}_3\text{V}$  fragile).

Les propriétés électroniques montrent un pseudo-gap indiquant des liaisons covalentes, tandis que les paramètres thermodynamiques confirment une forte dépendance à la température. Ces observations, en accord avec certaines données théoriques, soulignent des comportements distincts. Elles ouvrent des perspectives pour des études expérimentales approfondies sur les applications technologiques de ces composés.

## IV.8. Bibliographies

- [1] Andersen, O. K. (1975, October 15). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.
- [2] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964, November 9). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [3] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K. H., & Marks, L. D. (2020, February 19). WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7). <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [4] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996, October 28). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [5] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976, June 15). Special points for Brillouin zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>.
- [6] Murnaghan, F. D. (1944, September 15). The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244–247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- [7] Jamal, M., Bilal, M., Ahmad, I., & Jalali-Asadabadi, S. (2018, February). IRelast package. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 569–579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.139>.
- [8] Blanco, M., Francisco, E., & Luaña, V. (2004, March). GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1), 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>.
- [9] Chen, K., Zhao, L. R., & Tse, J. S. (2003, March 1). Ab initio study of elastic properties of Ir and Ir<sub>3</sub>X compounds. *Journal of Applied Physics*, 93(5), 2414–2417. <https://doi.org/10.1063/1.1540742>.
- [10] SUNDARESWARI, M., & RAJAGOPALAN, M. (2005, December 20). STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE IRIDIUM BASED INTERMETALLIC COMPOUNDS UNDER PRESSURE. *International Journal of Modern Physics B*, 19(31), 4587–4604 <https://doi.org/10.1142/s0217979205032966>.
- [11] Xing, W., Chen, X. Q., Li, D., Li, Y., Fu, C., Meschel, S., & Ding, X. (2012, September). First-principles studies of structural stabilities and enthalpies of formation of refractory intermetallics: TM and TM<sub>3</sub> (T = Ti, Zr, Hf; M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). *Intermetallics*, 28, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.033>.

- [12] Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Charifi, Z., Baaziz, H., & Uğur, G. (2013, November). Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX<sub>3</sub> (X=Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study. *Computational Materials Science*, 79, 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.07.041>
- [13] Chen, B., Qi, S., Song, H., Zhang, C., & Shen, J. (2015, November 30). First-principle investigations on structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of ScX<sub>3</sub>(X = Ir,Pd,Pt and Rh) under high pressure. *Modern Physics Letters B*, 29(32), 1550201. <https://doi.org/10.1142/s0217984915502012>.
- [14] Liu, N., Wang, X., & Wan, Y. (2015, November). First principle calculations of elastic and thermodynamic properties of Ir<sub>3</sub>Nb and Ir<sub>3</sub>V with L12 structure under high pressure. *Intermetallics*, 66, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.06.024>.
- [15] Yeremenko, V., Khorujaya, V., & Martsenyuk, P. (1994, February). The scandium-iridium phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 204(1–2), 83–87. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90075-2).
- [16] Yamabe, Y., Koizumi, Y., Murakami, H., Ro, Y., Maruko, T., & Harada, H. (1996, July). Development of Ir-base refractory superalloys. *Scripta Materialia*, 35(2), 211–215. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00109-1](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00109-1).
- [17] Raman, A., & Schubert, K. (1964, November 1). Strukturuntersuchungen in einigen zu T4-T9 homologen und quasihomologen Legierungssystemen. *International Journal of Materials Research*, 55(11), 704–710. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1964-551108>.
- [18] Trad Khodja, A., Boulechfar, R., Meradji, H., Akeb, Y., Chemam, R., Ghemid, S., Omran, S. B., Khenata, R., & Wang, X. (2020, November). Phase stability, mechanical, electronic, magnetic and optical properties of tetragonal and cubic M<sub>3</sub>V (M: Pd, Pt) structures. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 100, 107651. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2020.107651>.
- [19] Zhou, D., Liu, J., Xu, S., & Peng, P. (2012, January). Thermal stability and elastic properties of Mg<sub>2</sub>X (X = Si, Ge, Sn, Pb) phases from first-principle calculations. *Computational Materials Science*, 51(1), 409–414. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.012>.
- [20] Zhou, D., Liu, J., Xu, S., & Peng, P. (2014, April). First-principles investigation of the binary intermetallics in Mg–Al–Sr alloy: Stability, elastic properties and electronic structure. *Computational Materials Science*, 86, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.01.007>.
- [21] Sahu, B. (1997, September). Electronic structure and bonding of ultralight LiMg. *Materials Science and Engineering: B*, 49(1), 74–78. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(97\)00068-8](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(97)00068-8).

- [22] Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H., & Baker, H. (1986, January 1). Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International(OH).
- [23] Miura, S., Ohkubo, K., Terada, Y., Kimura, Y., Mishima, Y., Yamabe-Mitarai, Y., Harada, H., & Mohri, T. (2005, May). Phase equilibria in Ir-rich portion of Ir–Al–X (X: V, Nb and Ta) ternary systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 395(1–2), 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.029>.
- [24] Hart, G. L. W., Curtarolo, S., Massalski, T. B., & Levy, O. (2013, December 30). Comprehensive Search for New Phases and Compounds in Binary Alloy Systems Based on Platinum-Group Metals, Using a Computational First-Principles Approach. *Physical Review X*, 3(4). <https://doi.org/10.1103/physrevx.3.041035>.
- [25] Wang, G. (2015). Ab initio prediction of the mechanical properties of alloys (Doctoral dissertation, KTH Royal Institute of Technology).
- [26] Stadler, R., Wolf, W., Podloucky, R., Kresse, G., Furthmüller, J., & Hafner, J. (1996, July 15). Ab initio calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi<sub>2</sub> by pseudopotential and all-electron techniques. *Physical Review B*, 54(3), 1729–1734. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.1729>.
- [27] Mouhat, F., & Coudert, F. X. (2014, December 5). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90(22). <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.224104>.
- [28] Upadhyay, K., Subhash, G., & Spearot, D. (2019, March). Thermodynamics-based stability criteria for constitutive equations of isotropic hyperelastic solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 124, 115–142. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.09.038>.
- [29] Bai, X., Li, Y., Fang, X., Zheng, Q., Song, Y., Chong, X., Feng, J., Liu, Q., & Gao, Y. (2022, August). Mechanical properties of the novel L12-Ir<sub>3</sub>Z ultra-high temperature alloys (Z =Ti, V, Zr, Nb, Hf and Ta). *Journal of Alloys and Compounds*, 912, 165244. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165244>.
- [30] Mattesini, M., Ahuja, R., & Johansson, B. (2003, November 18). Cubic Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A class of hard materials. *Physical Review B*, 68(18). <https://doi.org/10.1103/physrevb.68.184108>.
- [31] Zeng, X., Peng, R., Yu, Y., Hu, Z., Wen, Y., & Song, L. (2018, October 17). Pressure Effect on Elastic Constants and Related Properties of Ti<sub>3</sub>Al Intermetallic Compound: A First-Principles Study. *Materials*, 11(10), 2015. <https://doi.org/10.3390/ma11102015>.
- [32] Hill, R. (1952, May 1). The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349–354. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>.

- [33] Voigt, W. (1889). Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annalen Der Physik*, 274(12), 573–587. <https://doi.org/10.1002/andp.18892741206>.
- [34] Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *ZAMM - Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik*, 9(1), 49–58. <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>.
- [35] Chen, K., Zhao, L. R., Rodgers, J., & Tse, J. S. (2003, October 15). Alloying effects on elastic properties of TiN-based nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(21), 2725–2729. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/021>.
- [36] Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson, B., Wills, J., & Eriksson, O. (1998, November 1). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 84(9), 4891–4904. <https://doi.org/10.1063/1.368733>.
- [37] Naher, M. I., Parvin, F., Islam, A. K. M. A., & Naqib, S. H. (2018, November). Physical properties of niobium-based intermetallics (Nb<sub>3</sub>B; B = Os, Pt, Au): a DFT-based ab-initio study. *The European Physical Journal B*, 91(11). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90388-9>.
- [38] Pugh, S. (1954, August). 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), 823–843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [39] Ma, X. G., Liang, P., Miao, L., Bie, S. W., Zhang, C. K., Xu, L., & Jiang, J. J. (2009, July 6). Pressure-induced phase transition and elastic properties of TiO<sub>2</sub> polymorphs. *Physica Status Solidi (B)*, 246(9), 2132–2139. <https://doi.org/10.1002/pssb.200945111>.
- [40] Fu, H., Li, D., Peng, F., Gao, T., & Cheng, X. (2008, December). Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures. *Computational Materials Science*, 44(2), 774–778. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.05.026>.
- [41] Lewandowski \*, J. J., Wang, W. H., & Greer, A. L. (2005, February). Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*, 85(2), 77–87. <https://doi.org/10.1080/09500830500080474>.
- [42] Pettifor, D. G. (1992, April). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials Science and Technology*, 8(4), 345–349. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>.
- [43] Zeng, X., Peng, R., Yu, Y., Hu, Z., Wen, Y., & Song, L. (2018, October 17). Pressure Effect on Elastic Constants and Related Properties of Ti<sub>3</sub>Al Intermetallic Compound: A First-Principles Study. *Materials*, 11(10), 2015. <https://doi.org/10.3390/ma11102015>.
- [44] Jamal, M., Sarvestani, N. K., Yazdani, A., & Reshak, A. H. (2014, October 20). Mechanical and thermodynamical properties of hexagonal compounds at optimized lattice parameters from two-dimensional search of the equation of state. *RSC Adv.*, 4(101), 57903–57915. <https://doi.org/10.1039/c4ra09358e>.
- [45] Ouadha, I., Rached, H., Azzouz-Rached, A., Reggad, A., & Rached, D. (2020, June). Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds (Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Computational Condensed Matter*, 23, e00468. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00468>.

- [46] Tian, Y., Xu, B., & Zhao, Z. (2012, July). Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 33, 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>.
- [47] Fine, M., Brown, L., & Marcus, H. (1984, September). Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scripta Metallurgica*, 18(9), 951–956. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90267-9](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90267-9).
- [48] Mao, P., Yu, B., Liu, Z., Wang, F., & Ju, Y. (2015, March 19). First-principles investigation on mechanical, electronic, and thermodynamic properties of Mg<sub>2</sub>Sr under high pressure. *Journal of Applied Physics*, 117(11). <https://doi.org/10.1063/1.4915339>.
- [49] Goncharuk, L. V., Sidorko, V. R., Khoruzhaya, V. G., & Velikanova, T. Y. (2000, February). Thermodynamic parameters of scandium-iridium compounds <ScIr<sub>3</sub>> and ScIr<sub>2</sub>. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39(1–2), 55–58. <https://doi.org/10.1007/bf02677442>.
- [50] Popoola, A., & Oluyamo, S. (2015, April 10). Physical properties of some noble metal compounds from PAW-DFT calculations. *Journal of Science and Technology (Ghana)*, 34(3), 47. <https://doi.org/10.4314/just.v34i3.6>.
- [51] Eremenko, V. N., Shtepa, T. D., & Sirotenko, V. G. (1966, June). Intermediate phases in alloys of titanium with iridium, rhodium, and osmium. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 5(6), 487–490. <https://doi.org/10.1007/bf00775541>.
- [52] Kontsevoi, O. Y., Gornostyrev, Y. N., & Freeman, A. J. (2005, March). Modeling the dislocation properties and mechanical behavior of Ir, Rh, and their refractory alloys. *JOM*, 57(3), 43–47. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0232-9>.
- [53] Ranganathan, S. I., & Ostoja-Starzewski, M. (2008, August 1). Universal Elastic Anisotropy Index. *Physical Review Letters*, 101(5). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.101.055504>.
- [54] Hao, P., Chen, P., Deng, L., Li, F., Yi, J., Şopu, D., Eckert, J., Tao, J., Liu, Y., & Bao, R. (2020, May). Anisotropic elastic and thermodynamic properties of the HCP-Titanium and the FCC-Titanium structure under different pressures. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 3488–3501. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.086>.
- [55] Xu, J. H., Oguchi, T., & Freeman, A. J. (1987, September 15). Solid-solution strengthening: Substitution of V in Ni<sub>3</sub>Al and structural stability of Ni<sub>3</sub>(Al,V). *Physical Review B*, 36(8), 4186–4189. <https://doi.org/10.1103/physrevb.36.4186>.
- [56] Hong, T., Watson-Yang, T. J., Freeman, A. J., Oguchi, T., & Xu, J. H. (1990, June 15). Crystal structure, phase stability, and electronic structure of Ti-Al intermetallics: TiAl<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 41(18), 12462–12467. <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.12462>.

- [57] Ravindran, P., & Asokamani, R. (1994, July 1). Electronic structure, phase stability, equation of state, and pressure-dependent superconducting properties of  $Zr_3Al$ . *Physical Review B*, 50(2), 668–678. <https://doi.org/10.1103/physrevb.50.668>.
- [58] Khenioui, Y., Boulechfar, R., Maazi, N., & Ghemid, S. (2018, June 5). FP-LAPW investigation of  $Al_3(Sc_{1-x}Ti_x)$  alloys properties in L12 and D022 structures. *International Journal of Modern Physics B*, 32(14), 1850167. <https://doi.org/10.1142/s0217979218501679>.
- [59] Xu, J. H., & Freeman, A. J. (1990, June 15). Phase stability and electronic structure of  $ScAl_3$  and  $ZrAl_3$  and of Sc-stabilized cubic  $ZrAl_3$  precipitates. *Physical Review B*, 41(18), 12553–12561. <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.12553>.
- [60] Vegard, L. (1921, January). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome. *Zeitschrift FÜR Physik*, 5(1), 17–26. <https://doi.org/10.1007/bf01349680>.
- [61] Mao, Z., Chen, W., Seidman, D., & Wolverton, C. (2011, May). First-principles study of the nucleation and stability of ordered precipitates in ternary Al–Sc–Li alloys. *Acta Materialia*, 59(8), 3012–3023. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.041>.
- [62] Nakamura, M., & Kimura, K. (1991, January 1). Elastic constants of  $TiAl_3$  and  $ZrAl_3$  single crystals. *Journal of Materials Science*, 26(8), 2208–2214. <https://doi.org/10.1007/bf00549190>.
- [63] Hu, W. C., Liu, Y., Li, D. J., Zeng, X. Q., & Xu, C. S. (2013, October). Mechanical and thermodynamic properties of  $Al_3Sc$  and  $Al_3Li$  precipitates in Al–Li–Sc alloys from first-principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 427, 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.06.038>.
- [64] Chen, D., Chen, Z., Wu, Y., Wang, M., Ma, N., & Wang, H. (2014, August). First-principles investigation of mechanical, electronic and optical properties of  $Al_3Sc$  intermetallic compound under pressure. *Computational Materials Science*, 91, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.05.007>.
- [65] Fu, C. L. (1990, May). Electronic, elastic, and fracture properties of trialuminide alloys:  $Al_3Sc$  and  $Al_3Ti$ . *Journal of Materials Research*, 5(5), 971–979. <https://doi.org/10.1557/jmr.1990.0971>.
- [66] Fu, C., Wang, X., Ye, Y., & Ho, K. (1999, February). Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of  $Mo_5Si_3$  by first-principles calculation. *Intermetallics*, 7(2), 179–184. [https://doi.org/10.1016/s0966-9795\(98\)00018-1](https://doi.org/10.1016/s0966-9795(98)00018-1).
- [67] Tao, X., Jund, P., Colinet, C., & Tedenac, J. C. (2009, September 8). Phase stability and physical properties of  $Ta_5Si_3$  compounds from first-principles calculations. *Physical Review B*, 80(10). <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.104103>.

- [68] Wang, X. B., Tian, D. C., & Wang, L. L. (1994, November 14). The electronic structure and chemical stability of the AB<sub>2</sub>-type transition-metal diborides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(46), 10185–10192. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/46/034>.
- [69] Ravindran, P., & Asokamani, R. (1997, July). Correlation between electronic structure, mechanical properties and phase stability in intermetallic compounds. *Bulletin of Materials Science*, 20(4), 613–622. <https://doi.org/10.1007/bf02744780>.
- [70] Hong, T., Watson-Yang, T. J., Guo, X. Q., Freeman, A. J., Oguchi, T., & Xu, J. H. (1991, January 15). Crystal structure, phase stability, and electronic structure of Ti-Al intermetallics:Ti<sub>3</sub>Al. *Physical Review B*, 43(3), 1940–1947. <https://doi.org/10.1103/physrevb.43.1940>.
- [71] Chen, D., Geng, J., Wu, Y., Wang, M., & Xia, C. (2019, February 18). Insight into Physical and Thermodynamic Properties of X<sub>3</sub>Ir (X = Ti, V, Cr, Nb and Mo) Compounds Influenced by Refractory Elements: A First-Principles Calculation. *Crystals*, 9(2), 104. <https://doi.org/10.3390/cryst9020104>.
- [72] N. Arıkan, The first-principles study on Zr<sub>3</sub>Al and Sc<sub>3</sub>Al in L1<sub>2</sub> structure, *J. Phys.Chem. Solids* 74 (2013) 794–798.
- [73] M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, Effect of alloying on elastic properties of ZrN based transition metal nitride alloys, *Surface and Coatings Technology* 255 (2014) 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.048>.
- [74] S. Goumri-Said, M.B. Kanoun, Theoretical investigations of structural, elastic, electronic and thermal properties of Damiaoite PtIn<sub>2</sub>, *Comput. Mater. Sci.* 43 (2008) 243–250, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.10.009>.
- [75] A.T. Petit, P.L. Dulong, Research on some important points of the theory of heat, *Ann. Chem. Phys.* 10 (1981) 395.


*Conclusion*


*Générale*


# Conclusion Générale


Au travers de cette investigation, nous nous sommes concentrés sur l'évaluation des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermodynamiques des composés intermétalliques  $\text{Ir}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  dans les phases cubique  $L1_2$  et hexagonales ( $D0_{19}$ ,  $D0_{24}$ ).

Cette recherche s'appuie sur des simulations ab initio en utilisant l'approche FP-LAPW et l'approximation PBE-GGA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k. Ces computations révèlent plusieurs résultats significatifs.

 Il a été établi que tous les composés n'affichent pas la même stabilité en termes d'énergie totale et d'enthalpie de formation. Les calculs indiquent que les phases les plus stables sont  $L1_2\text{-Ir}_3\text{Sc}$ ,  $L1_2\text{-Ir}_3\text{Ti}$  et  $D0_{19}\text{-Ir}_3\text{V}$ . Par ailleurs,  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  présente un chevauchement entre les phases  $L1_2$  et  $D0_{24}$ , avec une différence d'énergie totale avoisinant 0,026 eV/atome.

 La stabilité mécanique de nos composés est confirmée par les constantes élastiques calculées. De plus, les résultats du coefficient de Poisson et du rapport B/G indiquent des tendances similaires en termes de ductilité et de fragilité. Par ailleurs, tous les composés présentent une plus grande dureté dans la phase cubique que dans la phase hexagonale. La dureté, les modules de cisaillement et d'élasticité se classent ainsi :  $\text{Ir}_3\text{V} > \text{Ir}_3\text{Ti} > \text{Ir}_3\text{Sc}$ . Cependant,  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  possède la dureté Vickers (Hv) la plus basse, ce qui s'explique par sa relative ductilité. À l'inverse, le composé  $\text{Ir}_3\text{V}$  présente la dureté Vickers la plus élevée (25,96 GPa), témoignant d'une faible ductilité. Des caractéristiques anisotropes similaires se manifestent dans la surface 3D du module de Young de ces alliages. Parmi eux, l'anisotropie élastique de  $L1_2\text{-Ir}_3\text{Sc}$  est la plus marquée, tandis que celle de  $L1_2\text{-Ir}_3\text{V}$  est la plus faible.

 Les calculs de densité d'états totaux révèlent que, contrairement aux calculs d'énergie totale, le composé  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  présente une phase métastable  $D0_{24}$  avec une faible valeur de  $N_{\text{tot}}(E_F)$ , tandis que la phase stable est identifiée comme  $L1_2$ . Cette correspondance suggère la possibilité d'une transition martensitique dans  $\text{Ir}_3\text{Sc}$  ( $D0_{24} \rightarrow L1_2$ ). En revanche,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ir}_3\text{V}$  montrent une stabilité dans les phases  $L1_2$  et  $D0_{19}$ , respectivement. Par ailleurs,  $\text{Ir}_3\text{V}$  s'impose comme le composé le plus stable, ce qui est confirmé par sa valeur minimale de  $N_{\text{tot}}(E_F)$ . L'analyse de la densité de charge révèle un caractère de liaison mixte, combinant des liaisons métalliques et covalentes.

 L'analyse des propriétés thermodynamiques montre que la pression agit principalement sur la température de Debye ( $\theta_D$ ), alors que la capacité calorifique ( $C_V$ ), le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) et l'entropie (S) sont dominés par l'effet de la température.

## Conclusion Générale

---

En somme, les travaux présentés dans cette thèse contribuent à une meilleure compréhension des propriétés fondamentales des matériaux intermétalliques riches en iridium. Ces données fournissent une base solide pour comprendre les propriétés fondamentales de ces matériaux et ouvrent des perspectives intéressantes pour leur application potentielle dans divers domaines technologiques, tels que l'électronique avancée, les matériaux à haute résistance mécanique ou encore les systèmes thermodynamiques complexes. Les résultats obtenus invitent à poursuivre les recherches pour explorer davantage les potentialités de ces matériaux dans des applications pratiques.