

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun-Tiaret-

Faculté des Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par:

ZINE Zeyneb

Pour obtenir le diplôme de

MASTER

Option : Physique des Matériaux

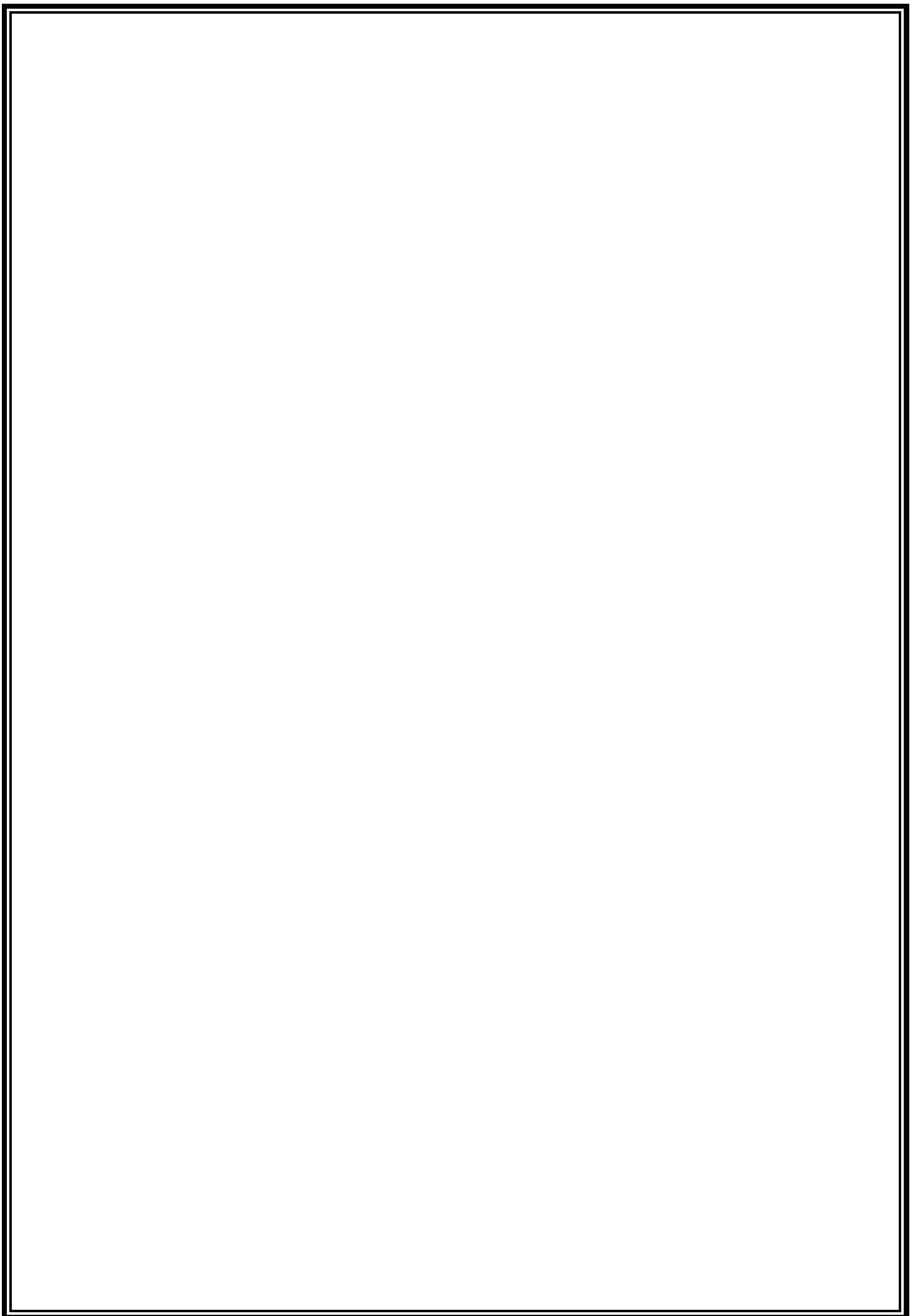
Thème:

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des borures CoB, FeB, Co₂B et Fe₂B

Soutenu le 27 /06/ 2018

Devant le jury composé de:

Mr. BOUADI Mohammed	MCA	President	U. Tiaret
Mr. MEBAREK Bendaoued	MCA	Examineur	U. Tiaret
Mr. RIANE Rabah	Professeur	Encadreur	U. Tiaret



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de la salle d'information du département de physique de la faculté des sciences et de la matière-Université Ibn khaldoun-Tiaret.

Avant tout, nous tenons à remercier **DIEU** tout puissant, De nous avoir accordé la force, le courage, la Volonté et la patience pour achever ce modeste travail de fin d'études de master.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur **Pr.Dr. RIANE Rabah** Professeur à l'Université de Tiaret, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant pour ces qualités humaines et pour sa connaissances scientifiques qui m'ont aidé et à sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je tiens à remercier **Dr.BOUADI Mohammed** , maitre de Conférences à l'Université de Tiaret pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury. J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur **MEBAREK BENDAOUD** , maitre de Conférences à l'Université de Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury Nos sincères remerciements vont également aux Enseignants de spécialité : Mr **BLEARBI** Mr **BERRABAH M^{me} BEN HAWA CHAHRAZADE** Et tous les Enseignants de la Faculté des sciences et de la matière, Université Ibn Khaldoun-Tiaret

Nos remerciements les plus sincères aussi à **M^{me} MERABET NACIRA** pour son soutien

Nous remercions également toutes les personnes qui nous ont aidés, de pré ou de loin pour la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail

À mes chers parents

À ma chère sœur

À mes chers frères

À ma belle famille

À tous ceux qui me sont chers

Liste des Tableaux

	page
Tableau (I.1) : Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de la boruration dans des poudres.....	20
Tableau. (I.2): Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition.....	22
Tableau (I.3): Caractéristique de la phase FeB ,CoB.....	24
Tableau (I.4) : Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer Fe ₂ B et FeB.....	31
Tableau (III.I.1): paramètre du réseau a,b,c module de compression B et sa dérivée B', pour le matériau CoB ,FeB.....	49
Tableau (III.I.2): moment magnetique des materiaux CoB, FeB.....	53
Tableau (III.II.1): paramètre du réseau a,b,c module de compression B et sa dérivée B', pour le matériau Co ₂ B ,Fe ₂ B.....	55
Tableau (III.II.2): moment magnetique des materiaux Co ₂ B et Fe ₂ B.....	58

Liste des Figures

<u>Liste des figures</u>	page
Figure I.1 : Points de curie des phases $Fe_xCo_{1-x}B$ en fonction de la concentration atomique de cobalt.....	24
Figure I. 2 : Variation de a en fonction de la concentration atomique en cobalt.....	24
Figure I. 3 : Variation de b et c en fonction de la concentration atomique en Cobalt.....	25
Figure I.4 : Réseau cristallin de borure de fer.....	26
Figure I.5 : La structure de la phase FeB (projection sur le plan (010).....	26
Figure I. 6 : Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B	27
Figure I.7: La structure de Fe_2B (projection sur le plan cristallographique (001).....	27
Figure I.8 : Le diagramme d'équilibre binaire Fe-B.	28
Figure II.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)...	40
Figure II.2 Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II.....	42
Figure III.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Co dans la structure hexagonal avec l'approximation GGA et LSDA.....	46
Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CoB dans la structure orthorhombique avec l'approximation GGA et LSDA.....	47
Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Co_2B dans la structure orthorhombique avec l'approximation GGA et LSDA.....	48
Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Fe dans la structure cubique avec l'approximation GGA et LSDA.....	51
Figure III.5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du FeB dans la structure orthorhombique avec l'approximation GGA et LSDA.....	52
Figure III.6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Fe_2B dans la structure orthorhombique avec l'approximation GGA et LSDA.....	53
Figure III.7 : Densité d'états totale de Co obtenue par la GGA.....	54
Figure III.8 : Densité d'états totale de CoB obtenue par la GGA.....	55
Figure III.9 : Densité d'états totale de Co_2B obtenue par la GGA.....	56

Liste des Figures

Figure III.10 : Densité d'états totale de Fe obtenue par la GGA.....	60
Figure III.11 : Densité d'états totale de FeB obtenue par la GGA.....	61
Figure III.12 : Densité d'états totale de Fe ₂ B obtenue par la GGA.....	62

Abréviations les plus couramment utilisées

Co :cobalt

B :bore

Fe : fer

DFT ; Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

FP-LAPW ; Fonction d'onde augmentées linéarisées à potentiel total (full potentiel linearized plane wave)

LSDA ; Approximation de la densité de spin local (Local spin density approximation)

GGA ; Generalized gradient approximation

APW : Augmented Plane Wave

MT ; Muffin-Tin

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave

B0 ; Module de compressibilité (Bulkmodulus)

B'; Dérivée du module de compressibilité

TABLE DES MATIERES

Introduction général.....	
Chapitre I Etude bibliographique sur le borure.....	13
I.1 Introduction	13
I.2 principe de boruration.....	13
I.2.1 traitementthermochimique.....	13
I.2.2 traitement de boruration.....	14
I. 3 les différents types de boruration.....	15
I. 3.1 la boruration par voie liquide	15
I.3.1.1 la boruration électrochimique dans sels fondus.....	15
I.3.1.2 la boruration chimique dans des sels fondus.....	15
I.3.2 la boruration par voie gazeuse.....	16
I.3.2.1le diborane (B_2H_6).....	16
I.3.2.2Composés organiques à base du bore	16
I.3.2.3 les halogénures du bore (BF_3 , BCL_3 ou BBr_3).....	16
I.3.3 la boruration par voie solide	16
I.3.3.1 la technique des poudres.....	17
I.3.3.1.1 bore amorphe.....	18
I.3.3.1.2 fer bore.....	18
I.3.3.1.3 carbure de bore.....	18
I.3.3.2 la technique des pates.....	20
I.3.4 la boruration à composants multiples.....	20
I.3.5 les borures dans le métal.....	20
I.4 influence des éléments d'addition sur la boruration	22
I.4.1 fer.....	22
I.4.2 cobalt	22
I.5 Diagramme d'équilibre de borure des métaux de transition.....	25
I.5.1 Structure cristalline des borures de cobalt.....	25
I.5.2 Structure cristalline des borures de fer	26
I.5.2.1 Le borure de fer FeB.....	27
5 Caractéristiques physico-chimiques des borures de fer.....	28
I.6 Mesure de l'épaisseur des couches de borures.....	28
I.7 Caractéristiques des borures CoB, FeB , Fe ₂ B et Co ₂ B.....	30
I.8 Les aspects pratiques de la boruration et ses applications.....	31

TABLE DES MATIERES

I.9 Conclusion.....	
Chapitre II Méthode de calcul	
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité : (DFT)	34
II.1 Introduction	34
II.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	37
II.3 Fonctionnelle théorique (DFT)	37
II.4 Approximations	37
II.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	38
II.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	39
II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule	39
II.6 La méthode FP-LAPW.....	41
II.9 Conclusion	

TABLE DES MATIERES

Chapitre III Résultats et Discussion	
III.1 Introduction	44
III.2 Détails des calculs	45
III. Résultats et discussions	
III.Partie I : Calcul propriétés structurales, électroniques et magnétiques des Monoboride de cobalt et fer CoB et FeB.....	47
III .I.1. Propriétés Structurales de CoB et FeB.....	47
III .I.2. Propriétés électronique de CoB.et FeB.....	48
III .I.3. Propriétés magnétique de CoB et FeB.....	49
III.Partie II : Calcul propriétés structurales, électroniques et magnétiques de diboride de cobalt et fer Co ₂ B et Fe ₂ B.....	50
III .II.1. Propriétés structurales de Co ₂ B et Fe ₂ B	51
III .II.2. Propriétés électronique de Co ₂ B et Fe ₂ B	52
III .II.3. Propriétés magnétique de Co ₂ B et Fe ₂ B	53
Conclusion générale	
References bibliographiques.....	

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Le traitement de surface constitue actuellement l'un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux: résistance à la corrosion, à l'oxydation, à la fatigue sous toutes ses formes (fatigue mécanique, fatigue thermomécanique, fatigue de surface), au frottement et à l'usure. Pour prolonger la durée de vie des matériaux et protéger leurs surfaces, on est appelé à utiliser la boruration qui est une méthode thermo-chimique de durcissement de surface qui peut être appliquée à de nombreux matériaux ferreux, non-ferreux et cermet. Le processus implique la diffusion d'atomes de bore dans le réseau du métal de base et la formation d'un composé de bore interstitiel dur en surface. Le borure de surface peut être sous forme de couche de borure en phase unique ou double. La boruration permet d'obtenir une couche de dureté uniforme à partir de la surface, sur toute la profondeur de la couche diffusée. La dureté est beaucoup plus élevée que celle obtenue via n'importe quel autre processus de durcissement de surface. La combinaison d'une dureté élevée et d'un faible coefficient de frottement améliore les propriétés de résistance à la fatigue, à l'abrasion et à l'usure de la surface. Les autres avantages associés à la boruration sont le maintien de la dureté à température élevée, la résistance à la corrosion dans un environnement acide, la réduction de l'utilisation de lubrifiants et une tendance réduite de soudage à froid.

La boruration est appliquée à la plupart des matériaux ferreux, à l'exception des aciers porteurs d'aluminium et de silicium ; par exemple, les aciers structurels, cémentés, revenus, d'outillage et inoxydables, les aciers coulés, les aciers ductiles et frittés, ainsi que les aciers trempés à l'air. Les matériaux tels que les alliages à base de nickel, les alliages à base de cobalt et le molybdène peuvent également être borurés. L'alliage de nickel peut être boruré sans affecter la résistance à la corrosion, tout en obtenant une surface extrêmement dure et résistante à l'usure.

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique de la boruration solide de deux métaux de transition à savoir le Fer et le Cobalt. Dans cette étude on compte déterminer les propriétés structurales, Electroniques et Magnétiques des borures de Fer (FeB), CoB , Co_2B et Fe_2B par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT).

Introduction Générale

Cette étude est structurée en trois chapitres:

- Le premier chapitre fait l'objet d'une recherche bibliographique à travers laquelle on présente le principe de la boruration, les types de boruration, les connaissances fondamentales et pratiques nécessaires.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les bases de la méthode de calcul représenté par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), dans le cadre de la théorie de la DFT
- Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

I.1 Introduction :

Les alliages métalliques sont très utilisés dans le domaine industriel. Ces alliages présentent des insuffisances remarquables dont la corrosion, l'usure et la fatigue.

Afin de résoudre ces problèmes, plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des surfaces de ces alliages sur le plan mécanique, physico-chimique.

C'est pourquoi, un traitement de surface par boruration, la nitruration, est appliquée pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel.

Les TMB (borures de métaux de transition) obtenus ont les points de fusion élevés, sont très durs, et possèdent une conductivité électrique thermique.

Ils affichent une résistance considérable à l'oxydation dans l'air.

Ces propriétés rendent le TMB le plus utile dans la technologie moderne.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents types de boruration et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches borurées.

Un bref rappel sera donné sur les diagrammes d'équilibre des mon et diborures de Fer et de cobalt (FeB), (CoB), Co_2B et Fe_2B .

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique de la boruration solide de deux métaux de transition à savoir le fer et le cobalt.

I.2 Principe de boruration.

La boruration est un traitement thermochimique des métaux ferreux, qui résulte en une surface de Borure de Fer très dure et résistante à l'usure.

La boruration peut se faire soit par

I.2 .1 Traitement thermochimique

Un traitement thermochimique est un traitement thermique effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique du métal de base, par échange avec ce milieu.

Dans le cas de ces traitements, les éléments mis en jeu (le bore, le fer, le carbone, l'azote) pour enrichir la couche superficielle du métal sont apportés par des milieux qui peuvent être solides (ciments), liquides (bain de sels), gazeux.

La boruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés.

Ce procédé comprend quatre étapes :

- Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à l'état atomique à partir d'une source en bore ;
- Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption ;
- Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;
- Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

I.2.2 Le traitement de boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermochimique, qui se fait dans le domaine de températures (800-1050°C) durant des temps allant de 0,5 à 10 h en utilisant un agent borurant qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [1].

La boruration a fait l'objet de plusieurs applications industrielles telles que : le traitement des pièces employées dans l'industrie pétrolière, l'automobile, Vannes, robinets et Mines. La boruration est aussi réalisable sur des substrats à base de métaux de transition tels que : nickel, cobalt, molybdène, tantale, tungstène et titane [2-3].

Ce traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore.

I.3. Les différents types de boruration

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies :

I.3.1 La boruration par voie liquide:

Pour ce type de boruration, le traitement du matériau métallique se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface du matériau traité nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration [4]

I.3.1.1 La boruration électrochimique dans des sels fondus :

Pour ce type de traitement, les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétra borate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax) et le tétrafluoroborate de potassium KBF_4

La composition chimique de bain électrolytique est choisie en fonction de température d'utilisation. par exemple, les électrolyses à base de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont utilisées dans l'intervalle de température 850-1050°C, tandis que les électrolytes à base KBF_4 sont utilisés dans la gamme de température de 600-850°C.

Dans les deux cas, la boruration électrolytique donne lieu à des couches borures de type biphasé ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$).

I.3.1.2 La boruration chimique dans des sels fondus :

La boruration chimique s'effectue dans un bain de sels fondus

Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre le matériau traité et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration.

La source de bore est le plus souvent constituée de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax). cependant l'agent réducteur peut être un carbure (B_4C ou Sic), un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe-Si, Fe-Mn ...).

On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins chimiques des couches borures. ce qui réduit les coutes du traitement de boruration. selon la composition chimique du bain, le temps de traitement et la température de boruration, on peut soit obtenir une couche monophasée (MTB) ou bien biphasée (MT_2B)

I.3.2 La boruration par voie gazeuse :

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

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

I .3.2.1 Le diborane (B₂H₆)

Le mélange de diborane-hydrogène (B₂H₆-H₂) permet d'obtenir des couches de borure de qualité satisfaisante. En raison de la toxicité et de l'inflammabilité du diborane, ce procédé est moins utilisé dans l'industrie.

I .3.2.2 Composés organiques à base du bore :

Les composés les plus utilisés sont le triméthyl de bore (CH₃)₃B et le triéthyl de bore (C₂H₅)₃B, Ces composés sont très riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traité, ce qui conduit à des couches borures de qualité réduite.

I .3.2.3 Les halogénures du bore (BF₃, BCl₃ ou BBr₃)

La boruration avec les halogénures du bore s'accompagne d'une corrosion importante des surfaces des pièces traitées. Ce qui engendre de couches borurées moins compactes et présentant des porosités.

I .3.3 La boruration par voie solide :

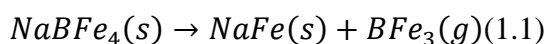
Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide, la boruration avec du bore amorphe permet d'avoir des couches minces et poreuses, les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de ferrobore et les poudres des carbures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

Les mélanges de poudre de compositions chimique ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [2] :

- 5% B₄C ,90% Sic, 5% NaBF₄
- 5% B₄C ,90% Sic, 5% KBF₄
- 50% B₄C, 45% Sic, 5% KBF₄
- 85% B₄C ,5% Na₂CO₃
- 84% B₄C, 16% Na₂B₄O₇

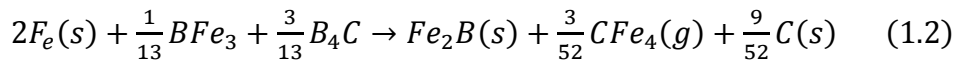
Le mécanisme de boruration par voie solide est régi par les réactions chimiques suivantes :

Au début du traitement, l'activation NaBF₄ se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.1)

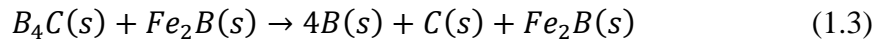


Le gaz BF₃ ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans acier et le carbure de bore B₄C suivant la réaction chimique (1.2)

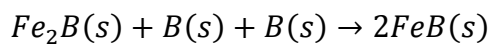
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BORURATION



Le carbure B_4C se décompose au contact du borure Fe_2B à la température de $600C^\circ$ selon la réaction chimique (1.3)



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche Fe_2B en direction du substrat. Le borure FeB peut aussi se former si la concentration en bore est de 16,23% en masse, selon la réaction chimique (1.4) :



Lors que la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borure est formée uniquement de Fe_2B , pour limiter la formation de la couche FeB, on utilise en générale un diluant inerte qui est le carbure de silicium (SiC).

I.3.3.1 La technique des poudres

En raison de sa simplicité et propreté des matériaux obtenus, la boruration par la technique des poudres est la plus utilisée dans le domaine industriel, Les pièces sont placées dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration (Bore amorphe, Ferro bore) et introduites dans des fours à moufle [5-6]. Les avantages importants de ce processus sont [6-7]:

- Une manipulation facile.
- La possibilité de changer la composition de la poudre.
- Le besoin d'équipement très simple.

Les poudres les plus utilisées sont :

I.3.3.1.1 Bore amorphe

Le bore amorphe active plus la surface que le bore cristallin. Avec le bore amorphe des Couches plus épaisses peuvent être produites, le bore amorphe augmente la boruration et des couches biphasées peuvent être produites. Cette méthode est abandonnée Actuellement car le bore amorphe est d'un coût relativement élevé [5-8].

I.3.3.1 .2 Ferrobore

Les couches borures obtenues avec le ferrobore sont techniquement de mauvaise qualité parce qu'elles sont la plupart du temps de type K [20] (Voir la figure 2.4).

Cette morphologie particulière a été attribuée à l'action du silicium présent en tant qu'impureté dans le ferrobore (environ 1%).

Pour l'usage industriel le ferrobore n'est pas disponible avec la pureté nécessaire.

Le ferrobore très pur ne peut être fabriqué industriellement [7]. Autrement les

Couches dégénérées du type K (Voir la figure 2.4) sont inutilisables dans l'industrie [9].

I.3.3.1.3 Carbure de bore

Il est possible d'employer le carbure de bore dans la boruration. Le carbure de bore est actuellement disponible sur le marché, par qualités consistantes à un prix relativement bas et en quantité suffisante [5]. Les longues durées et les températures élevées de traitement avec le carbure de bore ont produit des couches biphasées, composées de Fe_2B et de FeB [10].

Les paramètres de boruration et la composition chimique des mélanges recommandés pour la technique des poudres sont rassemblés dans le tableau (I.1)

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BORURATION

**Tableau (I.1) : Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration
Utilisés dans la technique de la boruration dans des poudres.[11]**

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Épaisseur de la couche borurée (µm)	Borures Obtenus
100% B amorphe dans une atmosphère de H ₂	850-900	2-5	30-130	FeB+Fe ₂ B
75% B amorphe+25% Al ₂ O ₃	950-1050	2-5	45-330	FeB+Fe ₂ B
33% B amorphe + 65% Al ₂ O ₃ +2% NH ₄ Cl	850-900	2-5	100	FeB+Fe ₂ B
100%B ₄ C	950-1000	2-6	50-300	FeB+Fe ₂ B
98-99%B ₄ C+1-2% AlF ₂	800-1000	2-6	60-300	FeB+Fe ₂ B
Ekabor 1, Ekabor 2, Ekabor 3	900	4-12	100-200	FeB+Fe ₂ B Ou FeB ₂

I.3.3.2 La technique des pâtes :

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des matériaux. Les matériaux à traiter sont couverts d'une pâte à base du bore, puis chauffés dans un four sous une atmosphère d'argon. Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore.

Les pâtes de boruration se composent :

- ✓ D'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, Ferro bore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluor borate) et un diluant (alumine ou carbure de silicium).
- ✓ D'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

I.3.4 Boruration à composants multiples

Le procédé consiste à introduire dans la surface simultanément ou consécutivement, le bore et un ou plusieurs éléments métalliques (chrome, vanadium, titane, silicium et aluminium), cette technique permet d'obtenir des couches superficielles ayant une dureté (jusqu'à 5000HV), une tenue à l'usure et une résistance à la corrosion supérieures à celles des couches borurées simples [8]. Cette technique peut être réalisée dans des sels fondus à base de borax ou dans des poudres auxquelles on incorpore les éléments métalliques choisis.

I.3.5 Les borures dans le métal

La boruration a fait l'objet de plusieurs applications industrielles telles que : le traitement des pièces employées dans l'industrie pétrolière et l'automobile. Ce procédé de boruration peut être effectué sur les alliages ferreux (aciers et fontes) et les alliages non ferreux.

La boruration est aussi réalisable sur des substrats à base de métaux de transition tels que : nickel, cobalt, molybdène, tantale, tungstène et titane. Le tableau I.2 montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de micro dureté lors de la boruration de certains métaux de transition.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BORURATION

Tableau.I.2 : Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [12]

Substrat	Phases présentes	Valeurs de micro dureté
Fer	FeB	1900-2100
	Fe ₂ B	1800-2000
Cobalt	CoB	1850
	Co ₂ B	1500-1600
Nickel	Ni ₄ B ₃	1600
	Ni ₂ B	1500
	Ni ₃ B	900
Molybdène	Mo ₂ B	1660
	MoB ₂	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB ₂	3370
Tungstène	W ₂ B	2700
	WB	2700
	W ₂ B ₅	2700
Niobium	Nb ₂ B ₂	2600-3000
	NbB ₄	2600-3000
Tantale	Ta ₂ B	3200-3500
	TaB ₂	2500

I. : Influence des éléments d'addition sur la boruration:

La présence des éléments de d'alliage (comme le fer, cobalt) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées [13]. De ce fait ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration.

1. Fer

- les premiers travaux sur les borures de fer remontent à MOISSAN[14] ,[15] BINEFT de JASSONEIX signale [16] et [17] l'existence de trois borures de fer Fe_2B , FeB , FeB_2 . WEVER et MULER ont fait une étude par l'analyse thermique[18] . L'existence de borures de fer Fe_2B et FeB a été confirmée par l'analyse cristalline aux rayons X en particulier par les travaux de BJURSTROM et ARNFELT .HAGG, HENDICKS et KOSTING [19] ont déterminé respectivement la structure de Fe_2B et FeB

2. Cobalt

Etude de structure et magnétique :

Les solutions solides (Fe, Co) B riches en fer préparées vers $750C^\circ$.

Les borures FeB et CoB représentent une suite de solutions solides continues de structure orthorhombique. Ces phases sont ferromagnétique pour le borure de Fer (FeB) et paramagnétique dans la région de CoB .

La continuité de structure avec la substitution progressive de cobalt au fer se traduit par la courbe de variation de point de curie et les courbes de variation des paramètres cristallins en fonction de la concentration atomique en cobalt (figure 1, 2 et 3)

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BORURATION

- **Tableau (I.3): caractéristique de la phase FeB ,CoB[21]**

Concentration atomique en cobalt	Point de curie	Paramètres cristallins[A]		
		A	B	C
FeB	309C°	5,501	4,058	2,948
4,6	289C°			
14,3	236C°			
22,7	179C°	5,462	4,038	2,962
26,3	169C°			
32,0	130C°			
45,3	75C°	5,415	4,017	2,980
53,4	-1C°			
59,9	-51C°			
65,8	-98C°	5,364	3,997	3,000
83,9		5,307	3,977	3,024
CoB		5,246	3,958	3,046

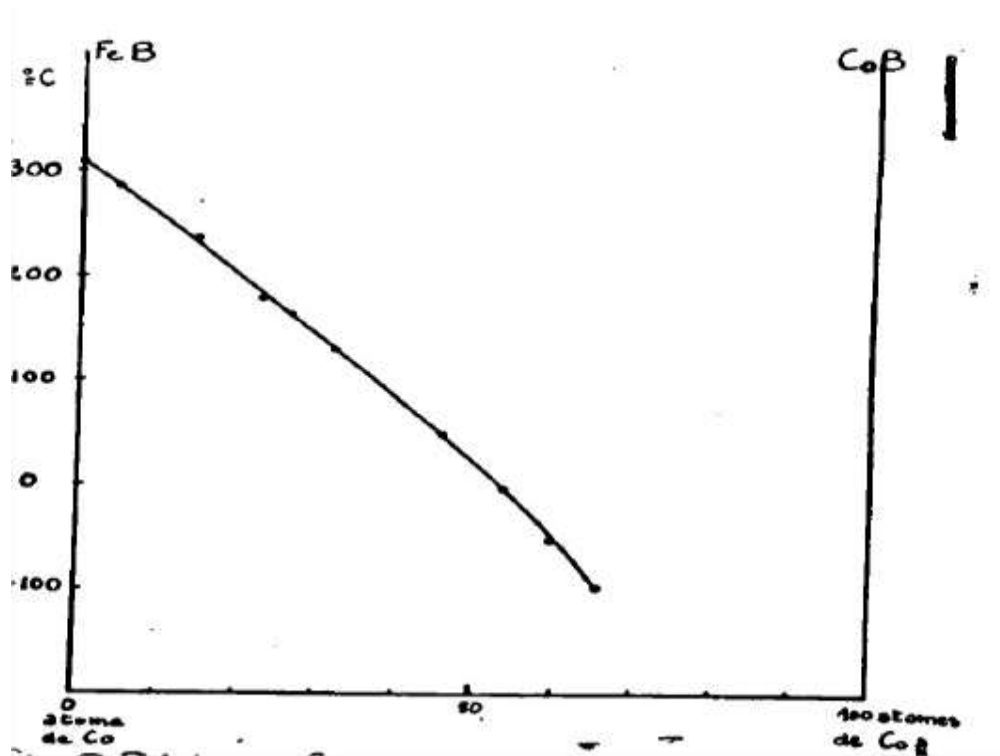


Figure 1.1: Points de curie des phases $Fe_xCo_{1-x}B$ en fonction de la concentration atomique de cobalt[22]

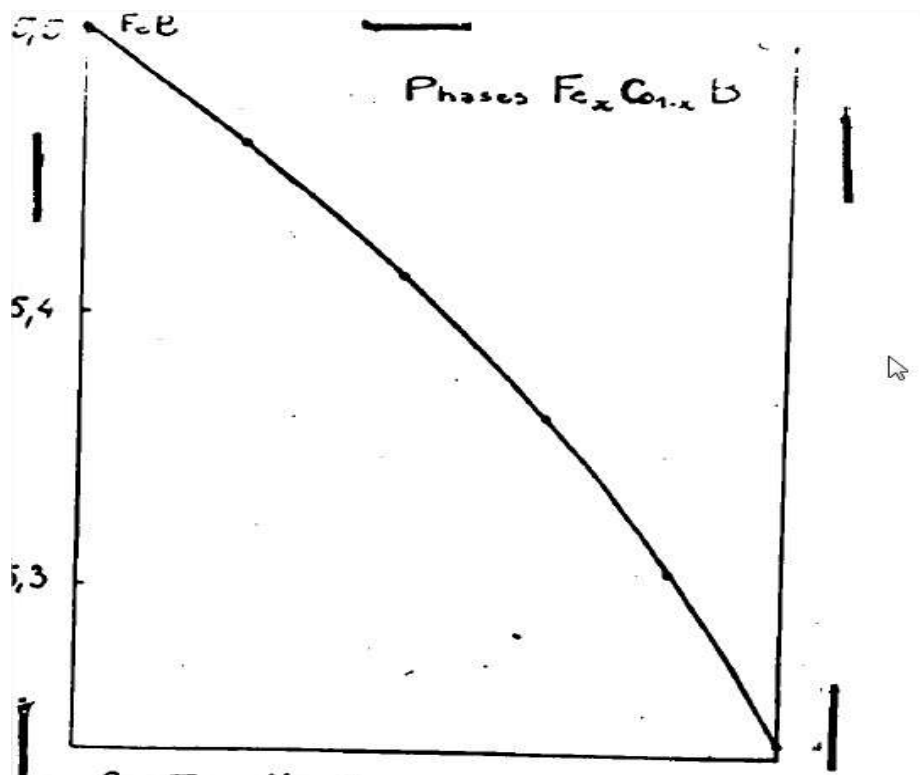
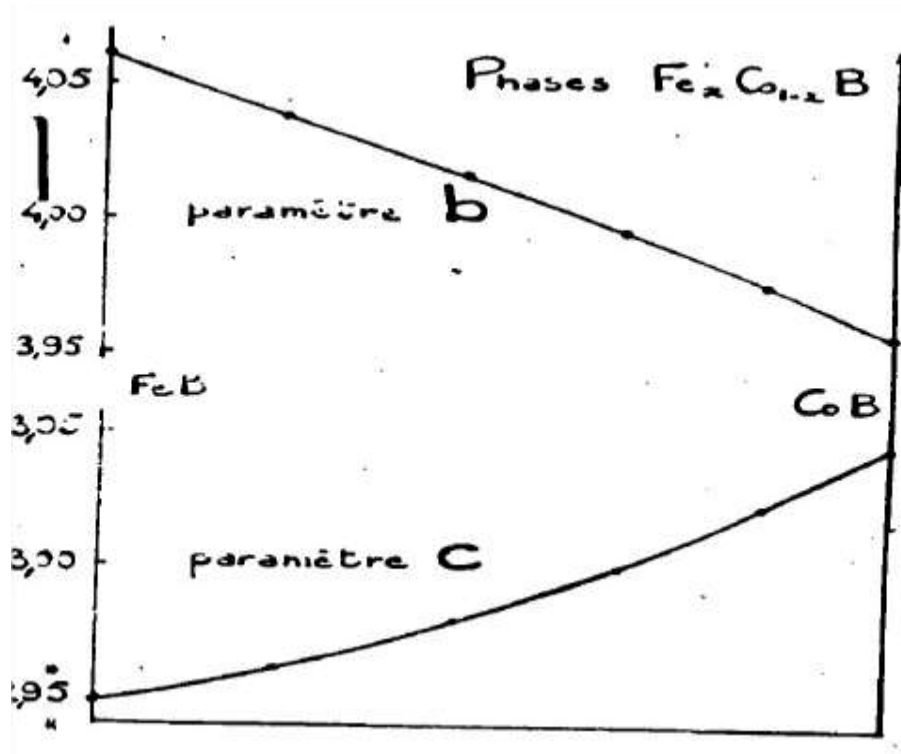


Figure I.2 : variation de a en fonction de la concentration atomique en cobalt[23]



FigureI. 3 : variation de b et c en fonction de la concentration atomique en cobalt[23]

I.4 Diagramme d'équilibre de borure des métaux de transition

4.1 Structure cristalline des borures de cobalt

Puisque les atomes de bore diffusent dans le visage centré structure cubique du cobalt, il était crucial d'analyser le cobalt propriétés de la matrice. La constante de réseau de la cellule élémentaire est 0,3544 nm [8], alors que la distance entre deux voisins les atomes, est de 0,2506 nm. La structure contient deux types de sites: tétraédrique et octaédrique, comme indiqué dans le tableau 3. Analyser les rayons des atomes de cobalt et de bore comme les rayons des deux types de sites, nous pouvons conclure que la diffusion à travers les sites octaédriques est plus probable.

Il y a quatre sites octaédriques dans chaque cellule élémentaire du Système cubique à faces centrées (A1). Autour de chaque site, il y a atomes de six nœuds disposés sur la

sphère avec le rayon $R = \frac{a}{2}$

4.2 Structure cristalline des borures de fer

1. Le borure de fer FeB

La structure des borures de fer à été étudiée pour la première fois par KIESSLING et al. [24]

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique

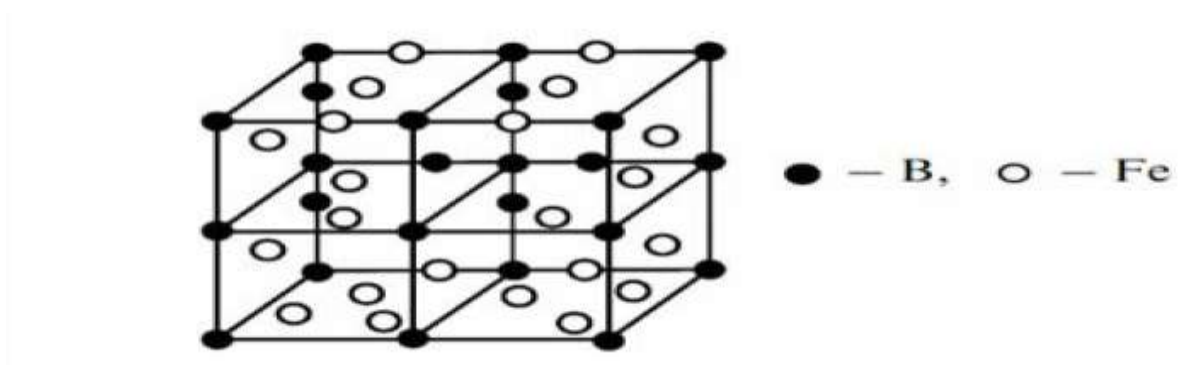


Figure I.4 : réseau cristallin de borure de fer[25]

La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et quatre atomes de bore. Ces derniers occupent les centres de prismes trigonaux, on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zig comme le montre la figure 1.4 la distance inter atomique B-B est de l'ordre de 0,177nm

Les paramètres de maille de phase FeB ont les valeurs suivantes

$$a = 0,4053 \text{ nm}$$

$$b = 0,5495 \text{ nm}$$

$$c = 0,2946 \text{ nm}$$

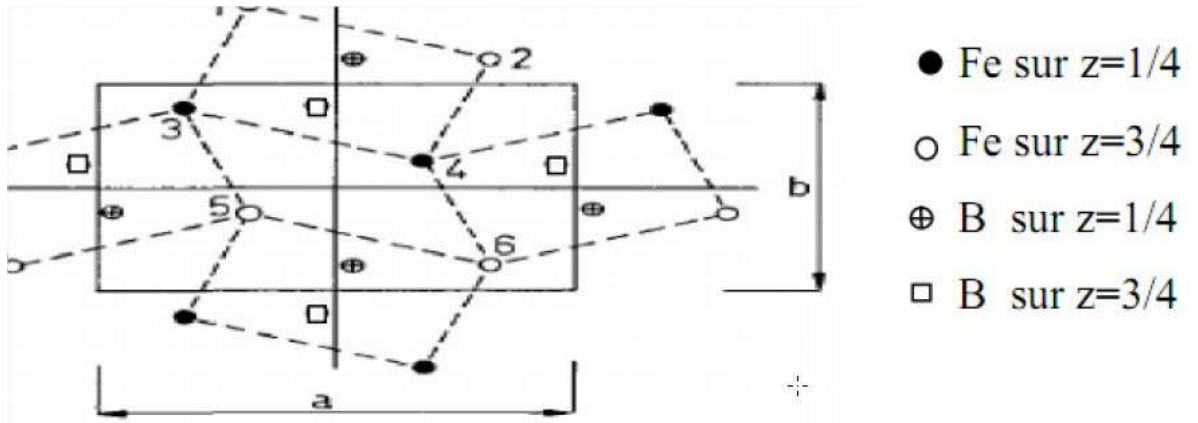


Figure I.5 : la structure de la phase borure FeB (projection sur le plan (010)) [26]

2 Le borure de fer Fe₂B

Le borure Fe₂B cristallise selon un réseau quadratique centré

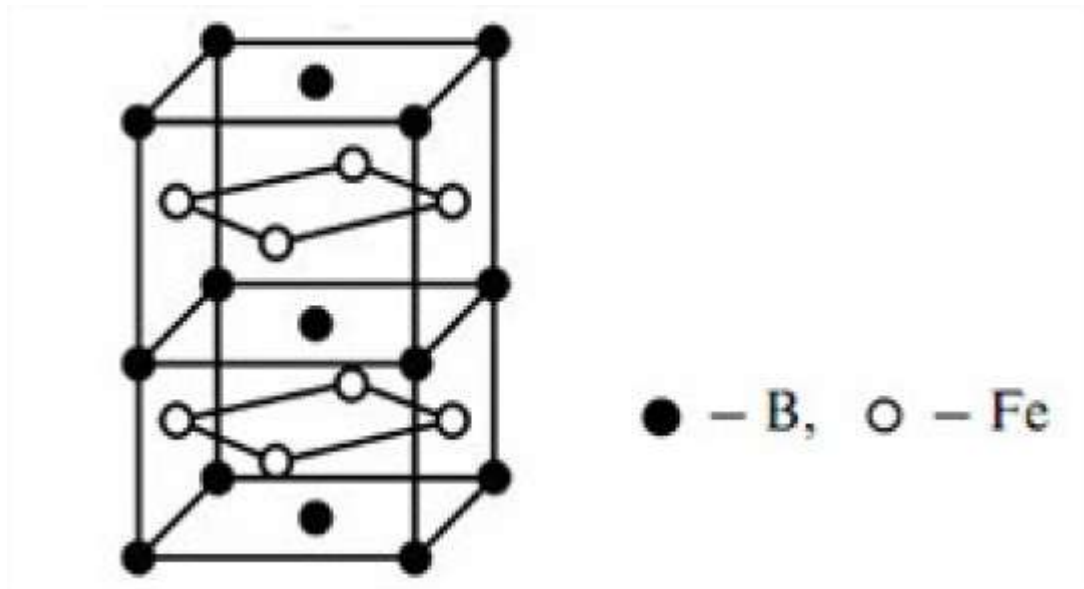


Figure I. 6 : réseau cristallin du borure de fer Fe₂B [25]

La maille élémentaire est composée de douze atomes .L'arrangement des quatre atomes de bore est décrite par la fig 1.6. Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes

$$a = b = 0,5078 \text{ nm}, c = 0,4249 \text{ nm}$$

La formation de FeB et de Fe₂B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration en bore et la composition chimique de la surface de substrat [3]. généralement une concentration élevée conduit à la formation de la double couche (FeB+Fe₂B) fig 1 .6

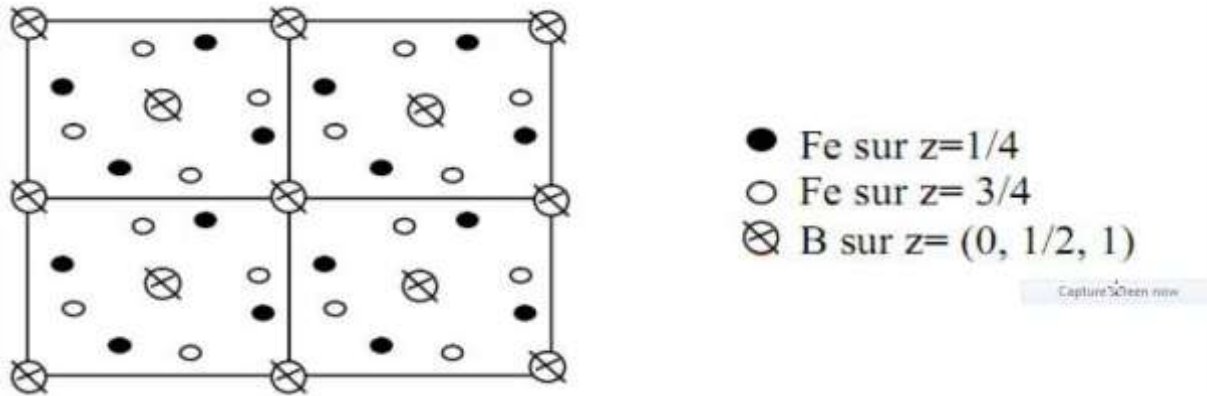


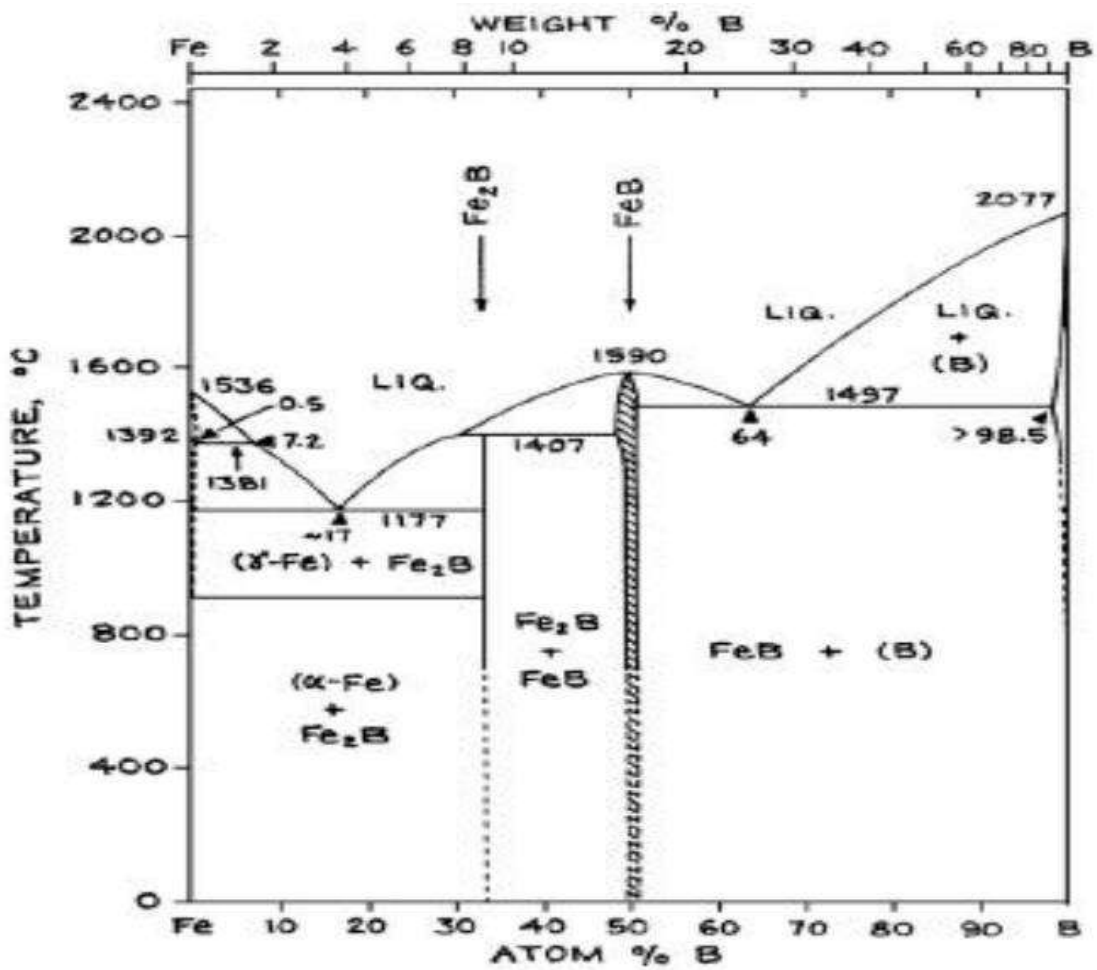
Figure I.7: la structure de Fe_2B (projection sur le plan cristallographique (001))[26]

I.5 Caractéristiques physico-chimiques des borures de fer

I.5.1 1 Les borures dans le métal

Avec la plupart des métaux, il est possible de former au moins une couche de borure. Pour quelques métaux d'autres méthodes sont appliquées pour diffuser le bore [27]. Pendant le processus de la boruration des couches monophasées ou polyphasées peuvent se former, généralement la couche monophasée (Fe_2B) est préférable pour des applications industrielles, car le FeB est fragile [28-29]. Avec une couche polyphasée, le FeB se trouve à l'extérieur de la couche borurée. Le FeB possède une structure orthorhombique et son contenu de bore est de 16 % en masse. Le Fe_2B possède une structure cristalline quadratique centrée et son contenu de bore est de 8.83% en masse [30].

I.5.2 Système binaire Fer-Bore



la figure (I .8) : présenté Le diagramme d'équilibre binaire Fe-B [31]

I.6 Caractéristiques des borures CoB, FeB et Fe₂B

Propriété	Fe ₂ B	FeB
Température de fusion c°	1390	1550
Température de curie c°	742	325
Teneur en bore (% masse)	8,83	16,23
Structure cristalline	Quadratique centre	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a =0,405 ;c=0,4249	a =0,405 ;b=0,549 ; c=0,2948
Densité (g/cm ³)	6,75	7,43
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶)	7,65-9,2 aux environ de 800C°	23 dans la gamme de 200-600C°
Densité (g/cm ³)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique (μΩ-cm)	50	20
Conductibilité thermique (W/	20-30	10-20
Ténacité (MPa)	3,3	2,7

le tableau I.4 : Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer Fe₂B et FeB. [32,33,34]

I.7 Les aspects pratiques de la boruration et ses applications

Le processus de la boruration trouve de nombreuses applications industrielles, on peut recourir à la boruration chaque fois que l'on doit faire face à des problèmes d'usure, comme l'usure abrasive, ou les problèmes de corrosion dans des milieux acides ou basiques ou dans des métaux fondus.

Les qualités recherchées diffèrent selon l'application considérée (protection anti corrosion, propriété tribologique, optiques, thermique...).

Guide fils (fils textiles et métallique)

- Plaques de criblage (matériaux granulés ou pulvérulents)
- Pales de ventilateurs (atmosphères poussiéreuses)
- Guides chaînes-scies de tronçonneuses Axes tournants dans des joints d'étanchéité
- Élément de conduite pour le transport pneumatique des grains ou autres matières pulvérulentes ou pour le transport du béton
- Moules ou filières à céramique
- Éléments de moules de fonderie d'alliages légers et d'alliages de zinc (acier

Z35 CDV5) Pièces de pompes à acides

I.8. Conclusion

La technique de boruration est utilisée pour réaliser des couches dures qui résistent à l'usure et à la corrosion. Elle peut être effectuée soit en phase solide, liquide ou gazeuse. Les borures qui sont produits ont des propriétés physico-chimiques et mécanique intéressantes pour les différentes applications industrielles. On peut réaliser avec cette technique des couches borurées monophasées ou biphasées.

Chapitre II

Chapitre II :Méthode de Calcul

II.Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

II.1 Introduction

La description du comportement d'un tel matériau a connu plusieurs tentatives d'explication. Les premières tentatives ont commencé avec le modèle de Drude [1]. Ce dernier proposa une vision classique de l'électron dont le point de départ est la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron [2]. Cette approche est très instructive et importante. Pauli a apporté une amélioration au modèle de Drude en introduisant la notion de fermions dans son modèle. Puis, Fermi a développé les conséquences du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale de la statistique de particules indépendantes [3].

Partant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, les équations d'états deviennent plus en plus compliqués et difficile à résoudre basant sur des théories cités, et par conséquent il fallait chercher d'autres formalismes qui essaient de décrire mieux les propriétés d'un système, d'où la naissance de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) (density fonctionnel theory) vers les années 1967. [4]

La théorie de la densité fonctionnelle « DFT » et les méthodes **ab initio** qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables dans les dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et un temps de calcul plus ou moins rapide.

Chapitre II :Méthode de Calcul

II.2 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, au même titre que le principe fondamental de la dynamique pour la physique classique.

Elle exprime la conservation de l'énergie en termes quantiques.

L'équation de Schrödinger donnée par cette équation :

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

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

H : Opérateur Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons)

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.3})$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système.

T_n et T_e : représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie cinétique des électrons

$$T_n = -\sum_k^M \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \quad ; \quad T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{II.4})$$

V_{ee} : l'énergie potentielle répulsive entre les électrons.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

V_{ne} : l'énergie d'attraction électrons-noyaux.

$$V_{ne} = -\sum_{i < k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{II.6})$$

V_{nn} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Chapitre II :Méthode de Calcul

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.7})$$

La solution de l'équation (II-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais comment résoudre le problème à plusieurs corps ? autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental ? Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de Bron Oppenheimer.

Chapitre II :Méthode de Calcul

II.3Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La solution d'un tel problème ainsi que sa représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés. La théorie de la densité fonctionnelle aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par *Kohn* et *Sham* [5], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, et ce, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [6] et *Fermi* [7] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la *DFT*. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

II.4Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, *Kohn* et *Sham* [9] proposent l'approximation de la densité locale (LDA), où ils supposaient que la variation de la densité électronique est suffisamment lente pour qu'elle soit celle d'un gaz localement homogène avec une énergie donnée par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.8})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(n)$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité n autour de chaque point r . On remplace le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonction $\varepsilon_{xc}^{hom}(n)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_{xc}^{hom}(n)$ et de corrélation $\varepsilon_{xc}^{hom}(n)$ La contribution d'échange se calcul à partir de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par *Dirac*.

Chapitre II :Méthode de Calcul

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs de Monté Carlo quantiques établi par Ceperley et Alder dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe de nombreuses para métrisations telles que celles de Hedin-Lundqvist, Perdew-Zugner ou Volko-Wilkes-Nusair.

L'approximation LDA est insuffisante dans certains cas, à savoir la sous- estimation de l'énergie totale dans le cas des structures Fe (cfc) et Fe (hcp), ajouté à cela une mauvaise description des liaisons faibles.

Trouver la fonction $\rho(r)$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder [10] ; et par Hedin-lindqvist (1972)[10]. D'autres travaux tels [11] ou [12] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

II.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques où moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire qu'ell densité électronique epossède uneVariation

L'approximation non- locale GGA a été développé de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (dérivée première).De manière générale, l'énergie d'échange et de corrélation est définiée dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [f(\rho(r), \nabla\rho(r))] d^3r \quad (\text{II.9})$$

La GGA est donnée par différentes para métrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation . L'approximation du gradient généralisée a été développée pour améliorer la qualité des résultats de la LDA. La version GGA proposée par Backc 88 , Perdew et Wang où bien encore MPW (Modifie Perdew Wang), on peut citer également les fonctionnelles d'échange B88(Backc88) , Perdew86 , où PBE (perdew Burkc-Ernzerhof).L'amélioration de

Chapitre II :Méthode de Calcul

la qualité des énergies totales par la GGA, a changé l'attitude des chimistes quanticiens quand à l'utilisation des calculs DFT-GGA, pour étudier les propriétés physiques de grosses molécules à la place de la traditionnelle Hartree-Fock (HF), plus un traitement des effets de corrélation.

II.6 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule.

Le modèle de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II.10})$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre de représentations de la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham doivent être envisagées.

Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn-Sham sont données par :

$$\Psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (\text{II.11})$$

Où $\Psi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de bases, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$.

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum_{occup} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II.12})$$

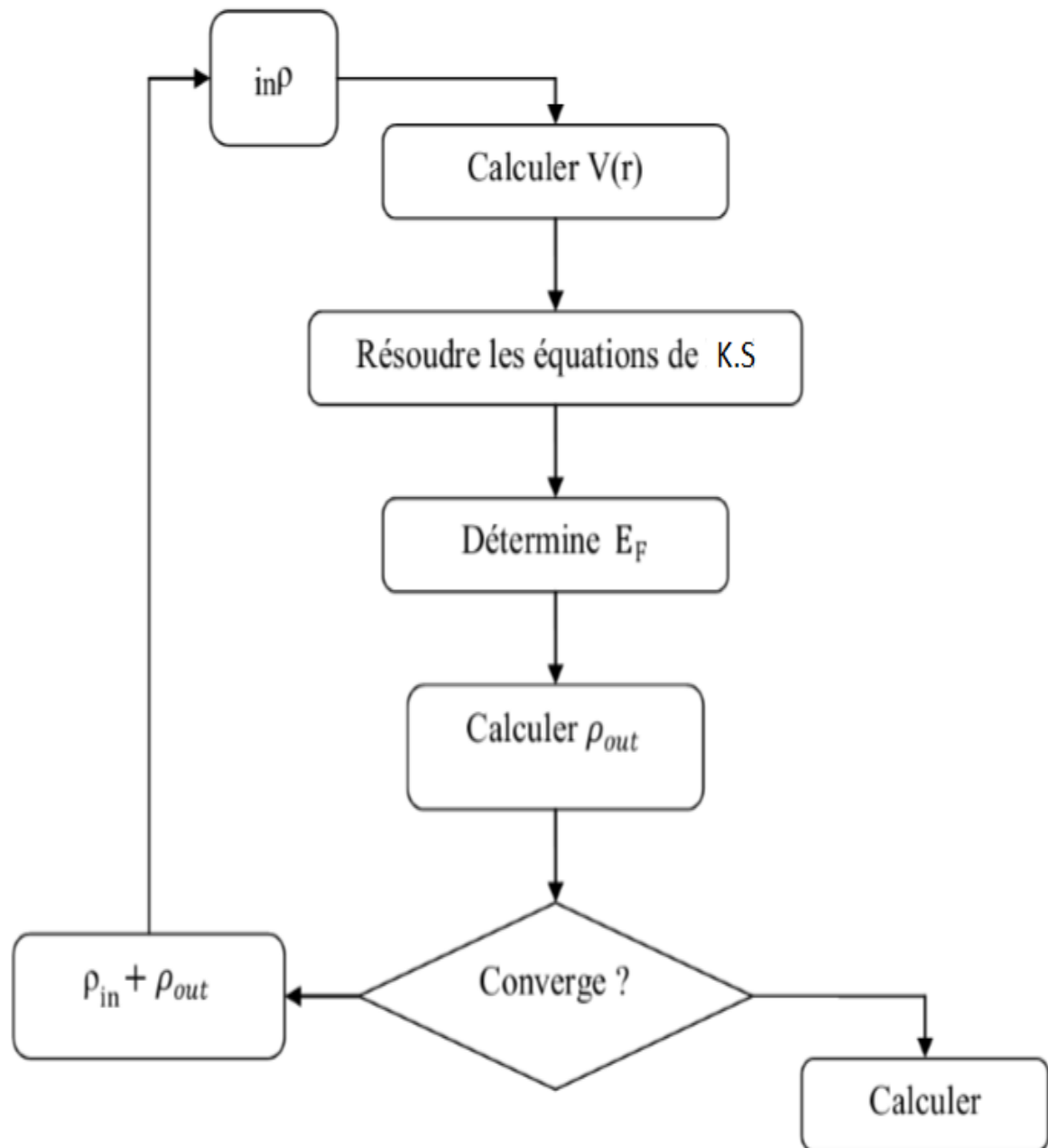


Figure II.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).[17]

Chapitre II :Méthode de Calcul

II.7 La méthode FP-LAPW

La méthode « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » développée par l'équipe de Schwarz, [12] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} ($mt =$ muffin tin), ou on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires.

La région II est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I-1).

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. c'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul.

Cette méthode est complémente dans le code WIEN2K.

Développé par BLAHA et SCHWARZ depuis 1990 à l'institut de chimie des matériaux de vienne.

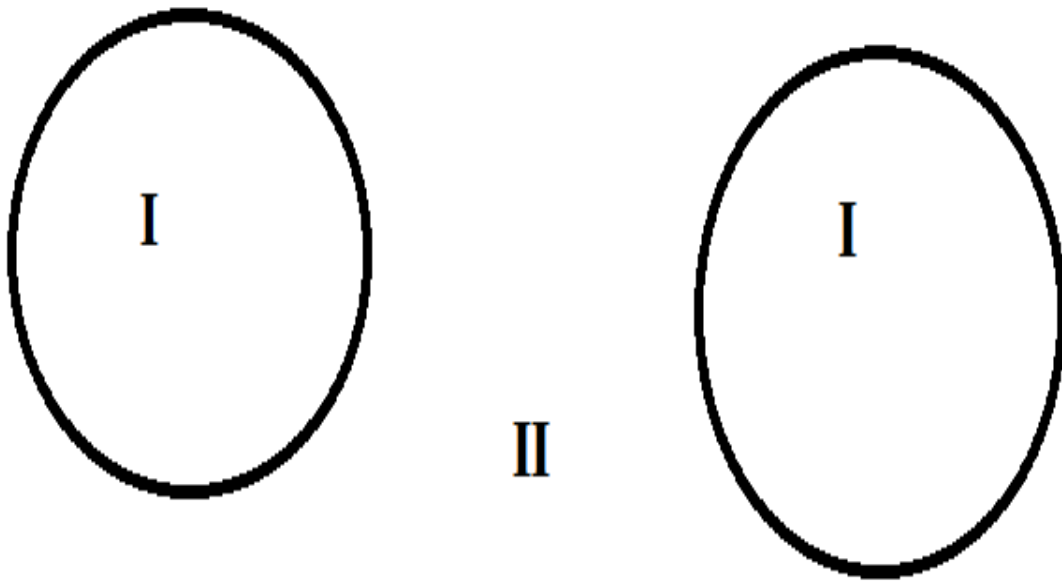


Figure II.2 Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II [18]

Chapitre II :Méthode de Calcul

II.8 Le code de calcul Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [14]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [11,12], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [13], les oxydes non ferromagnétiques [14] et même les molécules [15].

Wien2k [16] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

- NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

- LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales
- SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
 - LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.
 - LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
 - LAPW2 : Calcul les densités de valence.
 - LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.
 - MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Résultats et discussion

Résultats et Discussions

Introduction :

Ce chapitre est consacré aux résultats de calculs de la méthode FP-LAPW appliqués dans la phase Orthorhombique des monoborures CoB et FeB et de la phase tétraédrique des diborures de cobalt et de fer Co_2B et Fe_2B

Dans la partie I, nous étudions les propriétés structurales, de la phase Orthorhombique des mono borure du cobalt et de fer CoB et FeB et celle de la structure tétraédrique des di borures de cobalt et de fer Co_2B et Fe_2B à la température ambiante et sous la pression hydrostatique.

Dans la partie II, nous concentrons notre étude sur les propriétés électroniques de la structure Orthorhombique des mono borure du cobalt et de fer CoB et FeB et celle de la structure tétraédrique des di borures de cobalt et de fer Co_2B et Fe_2B

Dans la partie III, nous concentrons notre étude sur les propriétés magnétiques de la structure Orthorhombique des mono borure du cobalt et de fer CoB et FeB et celle de la structure tétraédrique des di borures de cobalt et de fer Co_2B et Fe_2B

Détails de calcul.

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs relativistes avec la méthode FP-LAPW (par le code Wien2k [1]) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité [2] avec les approximations de la LDA et la GGA utilisant le caractère de Perdew, Brouke et Erzeznof [3]. Nous adaptons la forme de Ceperley-Alder pour l'énergie d'échange et de corrélation paramétrisée par Perdew et Wang [3]. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région de muffin tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{\max} = 10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à $K_{\max} \cdot R_{mt} = 8$ (où R_{mt} est le rayon moyen des Sphères de muffin tin). Dans ces calculs, nous avons traité les états Co ($1s^2 2s^2 2p^6 3p^6$),

Fe($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et) B ($1s^2$)

comme des états de cœurs et le reste, c'est-à-dire Co($3d^7 4s^2 4p^1$), Fe($3d^6 4s^2$) et B ($2s^2 2p^1$) comme étant des états de valence. Les états 3d-Co ont été traités comme étant des états de valence à cause de leur importance et de leur influence sur les énergies. Pour les borures de cobalt et de fer cristallisant dans la structure Orthorhombique, nous avons choisi les rayons de muffin-tin . R_{mt} , de 1.75, 1.75 et 1.3 Bohr, respectivement pour le Cobalt, Fer, et le Bore

Résultats et Discussions

L'optimisation structurale s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan [4] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B} \right)^{1/B} \quad (4.I)$$

La constante du paramètre de maille à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.I.1)$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B(B-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^B - V_0 \right] + \frac{B}{B} (V - V_0) \quad (4.I.2)$$

L'objectif de notre travail :

Etude des propriétés structurales, électronique et magnétique des borures CoB, FeB, Co₂B et Fe₂B

III.Partie I : calcul des Propriétés Structurales, Electroniques et magnétiques des

Monoboride de Cobalt et fer (CoB et FeB)

III.Partie I.1 Propriétés Structurales Monoboride de Cobalt et fer (CoB et FeB)

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale dépendante du volume des composés binaires **CoB** et **FeB** cristallisant dans la phase Orthorhombique (Figure III.).

Les constantes des paramètres de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée, sont obtenues par fittage non linéaire de l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation de Birch Murnaghan [4].

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

où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B et B' représentent respectivement le module de compressibilité et la dérivée de pression

Dans les tableaux (III.1), nos résultats d'optimisation de la structure Orthorhombique des composés binaires **CoB** et **FeB** calculés par les approximations GGA et LSDA sont récapitulés et comparés aux données théoriques [5,6] et expérimentales [7].

Nos résultats montre que l'insertion du bore dans la matrice du cobalt et du fer augmente le volume de ces matrices.

En plus de l'effet de l'insertion du bore sur le volume des matrices du cobalt et du fer, il affecte aussi le module de compressibilité en augmentant sa valeur pour les monoborides CoB et FeB comparativement aux matériaux Co et Fe.

Résultats et Discussions

Tableau III.I.1 Calcul des paramètres $a(A^0)$, $b(A^0)$, $c(A^0)$ de maille, le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée $\dot{B}(GPa)$ par rapport à l a pression dans la phase Orthorhombique des monoboride CoB et FeB-

Materiaux	Parametres	Nos Calcul		D'autres Calculs	Experimental
		GGA	LSDA		
Co	$V(A^3)$	140.761	135.3701	$(10.90)^b$ [8]	74.9[9]
	$(a, b, c) (A^0)$	2.953	2.916	2.5071	2.51[10,11]
		2.953	2.916	4.0686	1.6215[10,11]
		4.776	4.711		
$B(GPa)$	24.3265	281.9703	-	190[9]	
	$\dot{B}(GPa)$	6.0575	5.3429	-	3.6[9]
CoB	$V(A^3)$	501.70	486.4092	423.8[12]	-
	$(a, b, c) (A^0)$	4.859	4.855	(5.206	(5.503
		3.819	3.809	3.068	2.946
		3.969	3.893	3.927	4.064) ^{exp1} [15]
		[13]			
	$B(GPa)$	244.0693	265.9558	$(238.12)^b$ [14]	-
	$\dot{B}(GPa)$	3.4073	3.809	-	-
Fe	$V(A^3)$	73.4482	70.3019	79.559[16]	79.86 ^{exp} [17]
	$(a, b, c) (A^0)$	2.7925	2.7500	2.87	-
	$B(GPa)$	254.527	309.198	-	-
	$\dot{B}(GPa)$	6.7549	10.9004	-	-
FeB	$V(A^3)$	421.04	408.44	420.12[18]	423.8[19]
	$(a, b, c) (A^0)$	5.47		(5.495	(5.317
		2.84		2.946	2.950
		3.99		4.053) ^b [20]	3.964
				4.126[21]	
	$B(GPa)$	311.75	341	$(286.6)^a$ [22]	-
	$\dot{B}(GPa)$	4.73	4.66	-	-

^bRefs.[8], ^bRef.[14], ^bRef.[20], ^aRef. [22], ^{exp}Ref. [17], ^{exp1}Ref. [15],

Résultats et Discussions

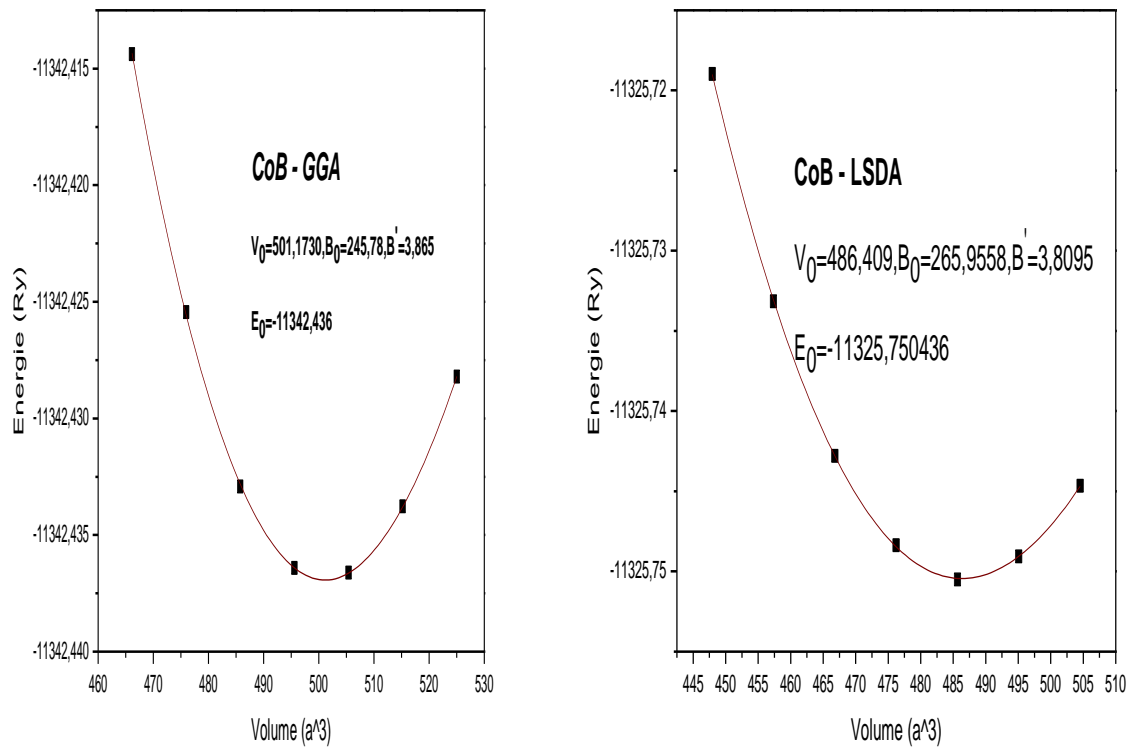


Figure III.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CoB dans la structure orthorhombique avec l'approximation GGA et LSDA

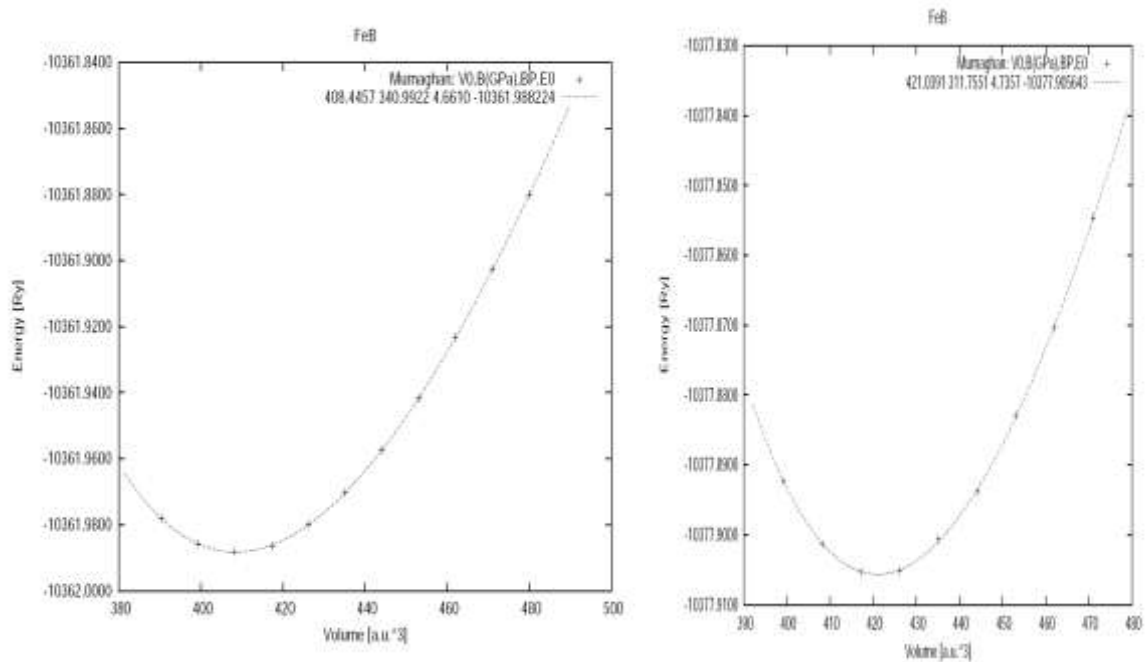


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du FeB dans la structure orthorhombique avec l'approximation GGA et LSDA

III.Partie I.2 Propriétés Electroniques des monoboride de Cobalt et fer (CoB et FeB)

I.2.1 Structure de bande du CoB et FeB

Les structures de bande de la phase Orthorhombique des composés binaires CoB et FeB calculées avec les approximations GGA et LDA à la pression normale le long de principaux points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont montrées dans les figures. **III.I.2.**

Ces structures de bande sont calculées sur la base des constantes des paramètres de maille d'équilibre.

Ces figures montrent qu'il y a un chevauchement des bandes de valence avec les bandes de conduction. Donc on dit que ces monoborides **CoB et FeB** présentent un caractère métallique.

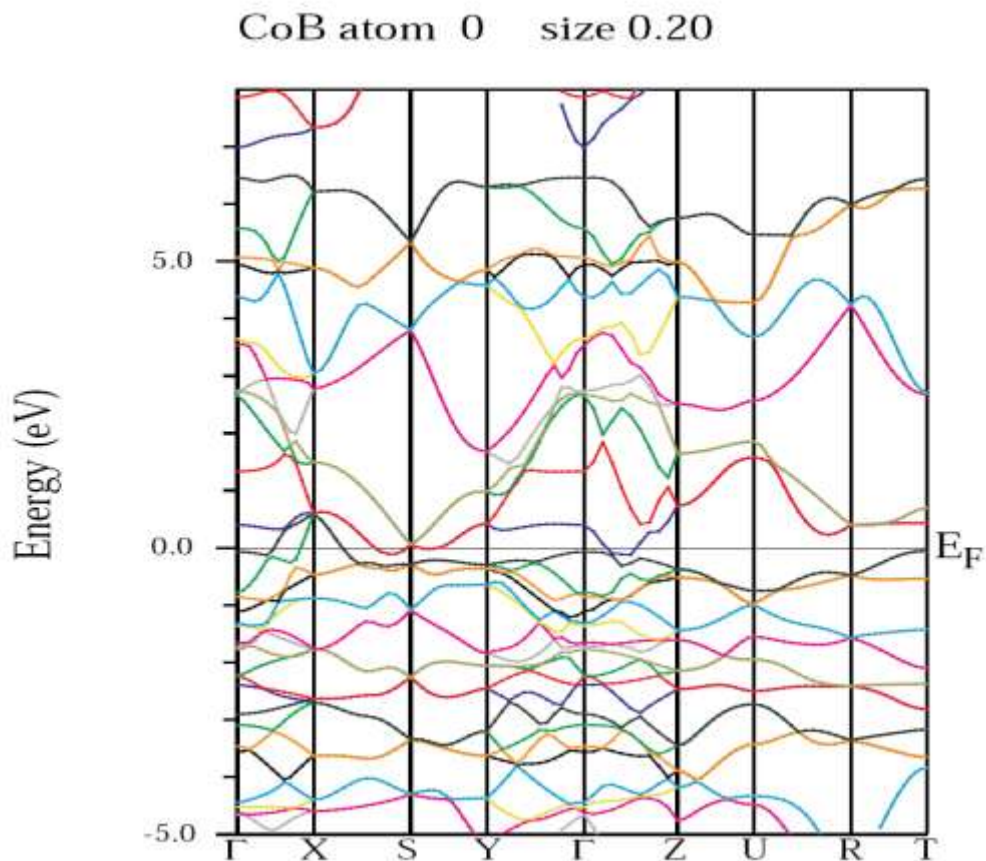


Figure III.4: le structure de bande de phase orthorhombique de CoB

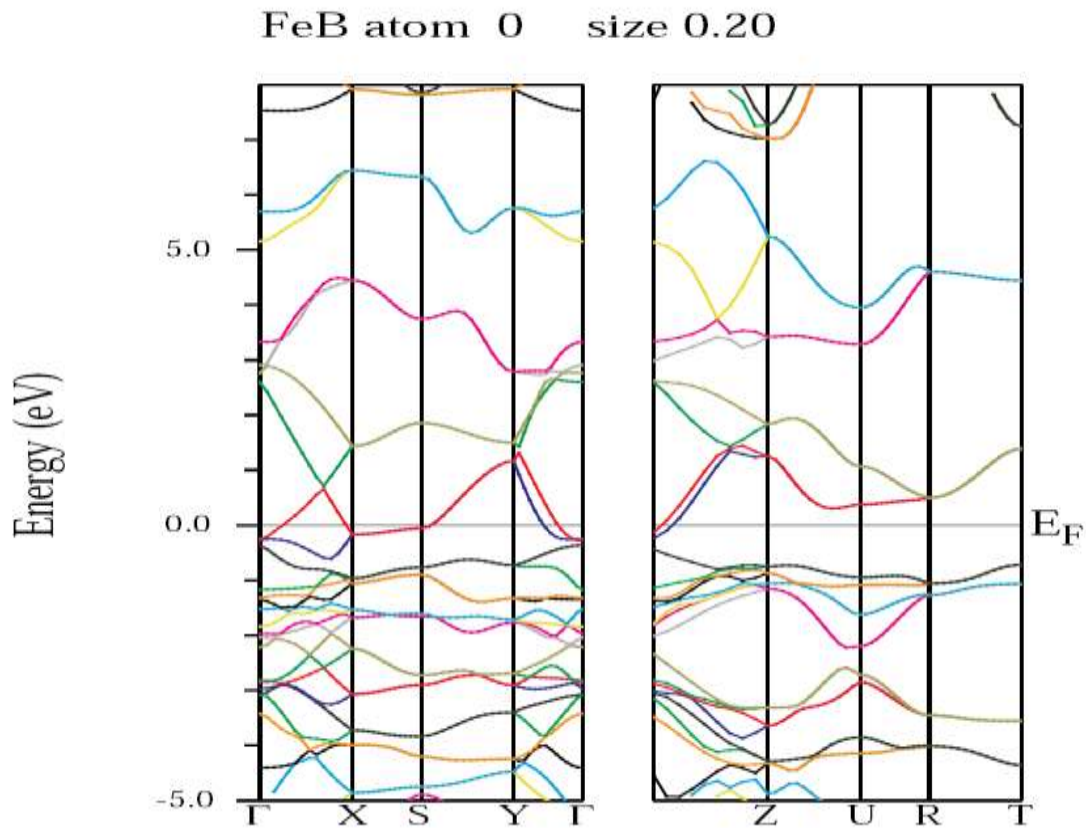


Figure.III.5 : Structure de bande de la phase Orthrhombique des monoborides CoB et FeB

I.2.2 Densité d'état (DOS) des monoborides CoB et FeB

Un essentiel ingrédient dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution d'énergie des électrons de bandes de valence et de conduction .

Les quantités théoriques telles que l'énergie totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités d'existence des électrons nécessitent des calculs détaillés de la densité électronique des états (DOS). Les calculs du DOS exigent un degré de précision très élevé avec l'utilisation d'un grand nombre de points k dans la zone de Brillouin. Dans nos calculs nous avons considéré un nombre $K = 2000$ pour la phase orthorhombique des monoborides **CoB et FeB**

Résultats et Discussions

Comme il est montré sur la figure 31, le DOS total est dominé par la densité des électrons des orbitales d dans les bandes majoritaires et minoritaires des monoborides du cobalt et du fer (CoB et FeB).

Comme l'énergie de Fermi est épinglée au-dessus des états d purs, les deux composés montrent des ferromagnétiques forts.

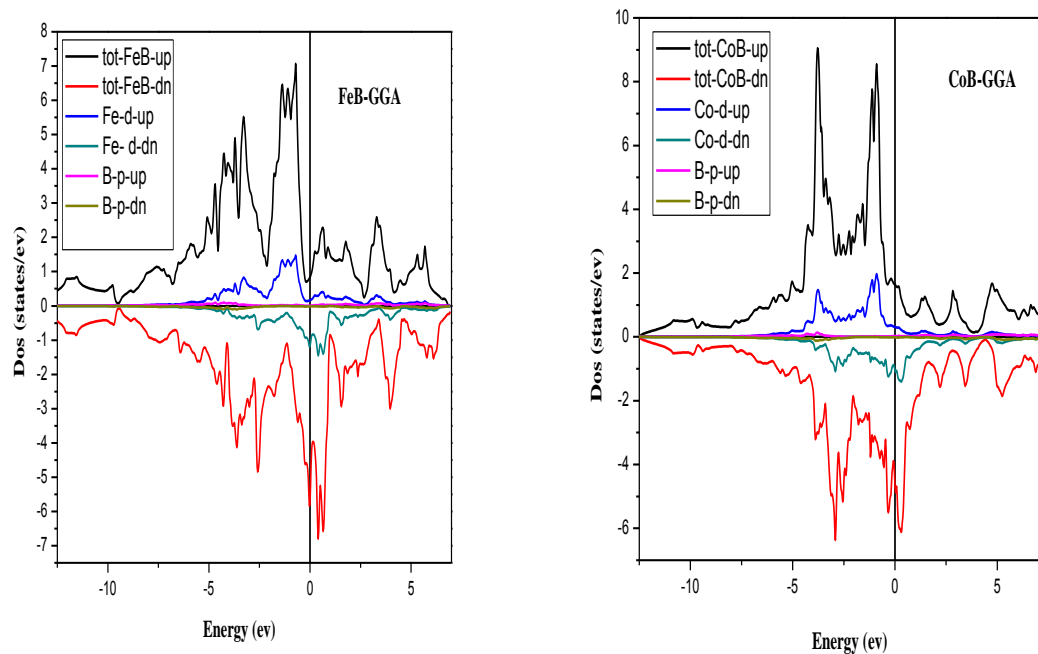


Figure.III.5 : Densité d'état totale et partielle dans la phase Orthrhombique des monoborides CoB et FeB

III.Partie I.3 Propriétés magnétiques des monoboride de Cobalt et fer et Borures de Cobalt et de Fer CoB et FeB

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Les résultats montrent que le moment magnétique du cobalt pur est de $2.97 \mu_B$ et celle de monocobalt CoB est de $-0.103 \mu_B$, et cela veut dire que le CoB a un caractère paramagnétique.

Pour ce qui est du monoboride de fer, nous avons trouvées une valeur de moment magnétique de $2.20202 \mu_B$ pour le fer pur et une valeur de $4.20191 \mu_B$ pour le monoboride de fer FeB

Résultats et Discussions

Ce qui donne un caractère ferromagnétique le monoboride de fer FeB.

Ces valeurs sont en bon accord avec des données expérimentales disponibles et théoriques

[23] utustrees sur le tableau (III.I.2).

Moment magnétique du système boruration				
Materiaux	Nos Calcul GGA	Calcul LSDA	Autre calcul	Experimental
CoB	-0.10308	-0.12007	0[24]	
FeB	1.05	1.08	1.126[26]	(1.12) ^{exp1} [25]

^{exp1}Ref[25]

III.Partie II : calcul Propriétés Structurales, Electroniques et magnétiques des diboride de Cobalt et Fer (Co_2B et Fe_2B)

III.Partie II.1 Propriétés Structurales monoboride de Cobalt et fer (Co_2B et Fe_2B)

Les propriétés structurales obtenues par minimisation de l'énergie totale des diborures de Cobalt et de Fer (Co_2B et Fe_2B) cristallisant dans la phase Tétraédrique (Figure III.).

Les résultats de calcul des paramètres de maille (a, b, c), le module de compressibilité B et sa dérivée \dot{B} sont regroupés dans le tableau (III. II. 1), ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques

d'après nos résultats nous constatons que le module de compression B_0 du diborure de cobalt Co_2B est plus large que celui du diborure de fer Fe_2B , donc on peut dire que le matériau Co_2B que le matériau Fe_2B

Résultats et Discussions

Tableau III.II.1 Calcul des paramètres $a(A^0)$, $b(A^0)$, $c(A^0)$ de maille, le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée $B'(GPa)$ par rapport à la pression dans la phase Tétraédrique des diboride de cobalt (Co_2B) et de Fer (Fe_2B)

Materiaux	Parametres	Nos Calcul		D` autres Calculs	Experimental
		GGA	LSDA		
Co₂B	V(A ³)	262.846	329.7343		-
	(a, b, c) (A ⁰)	3.932	4.860	4.969[27]	5.015[28]
		3.932	4.860	4.969 [27]	5.015[28]
		3.376	4.132	4.239[27]	4.215[28]
	B(GPa)	262.8461	350.3717	(247.26) ^d [29]	-
B'(GPa)	3.4984	6.0021	-	-	
Fe₂B	V(A ³)	350.8882	335.7133	357.29[30]	-
	(a, b, c) (A ⁰)	3.956	4.914	5.0123[31]	5.109[32]
		3.956	4.914	5.0123[31]	5.109[32]
		3.318	4.115	4.209[31]	4.055[32]
	B(GPa)	258.6169	299.7170	(249.5) ^d [33]	-
B'(GPa)	4.8416	5.5615	-	-	

^dRef.[29], ^dRef.[33]

Résultats et Discussions

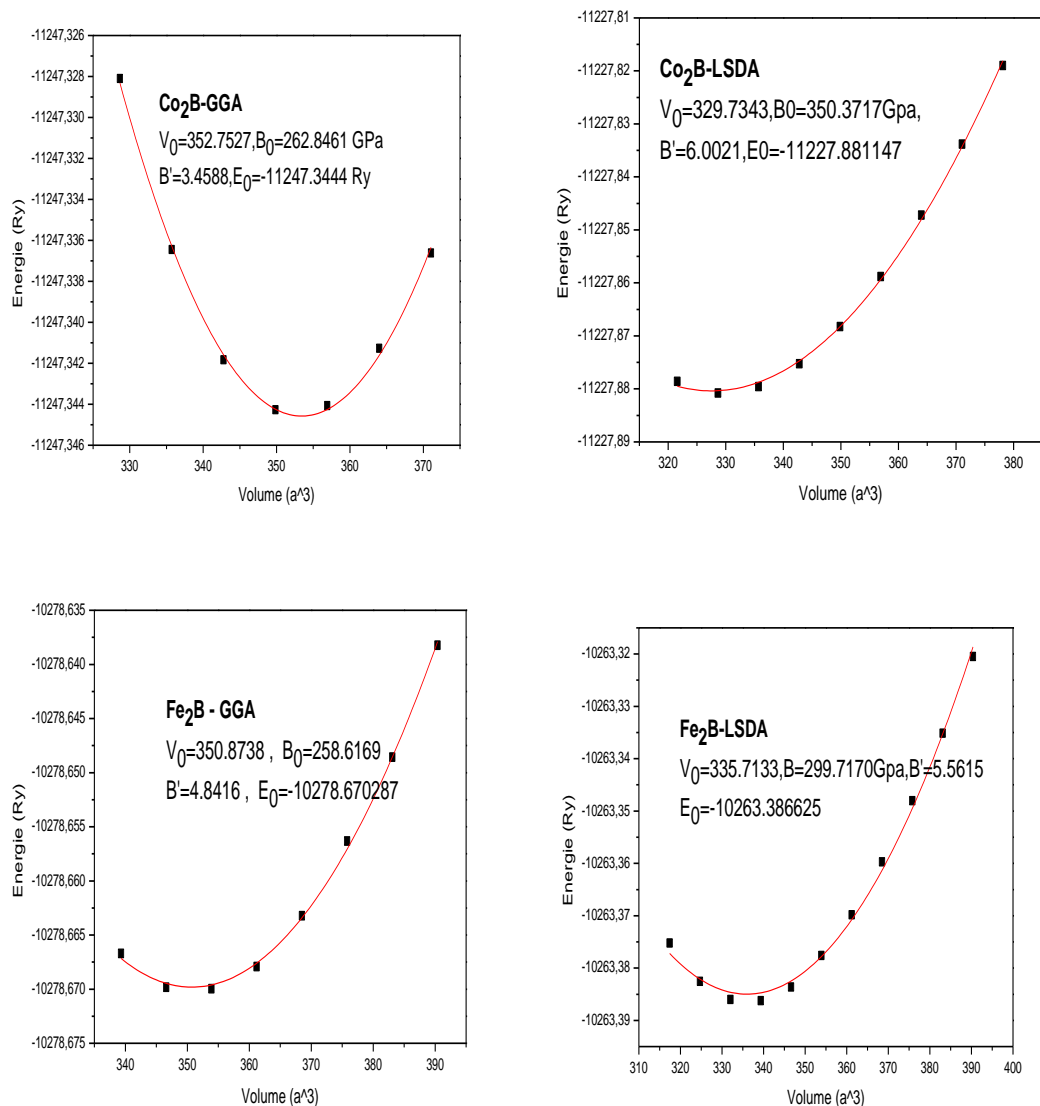


Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des diborures de Cobalt et de Fer (Co_2B et Fe_2B) dans la structure Tétraédrique calculée avec les approximations GGA et LSDA

III.Partie II.2 Propriétés Electroniques des diborures de Cobalt et de Fer (Co_2B et Fe_2B)

Résultats et Discussions

Densité d'état (DOS):

Pour comprendre les propriétés physiques de ces borures à un niveau fondamental, la densité d'état totale (DOS) de trois borures de Cobalt et de Fer ont été calculés à une pression nulle, **Figure III.II.2**

On peut voir que tous ces composés possèdent un DOS fini au niveau de Fermi. Ici, ces borures présentent un comportement métallique clair. De plus, l'occupation orbitale majeure près de Fermi sont dominées par les électrons Co-3d et Fe-3d, qui sont la principale cause de ce comportement métallique.

Dans cette figure, les DOS de Co-3d, Fe-3d et B-2p sont énergétiquement dégénérés du bas de la bande de valence jusqu'au niveau de Fermi, indiquant l'hybridation covalente entre les atomes de Co, Fe et B dans ces composés.

la diminution du total DOS au niveau de Fermi est accompagnée de l'apparition de la Pseudo gap autour du niveau de Fermi, qui est utile pour augmenter la stabilité de ces borures et la force du covalent de la liaison chimique entre les deux métaux de transition Co, Fe et Atomes B.

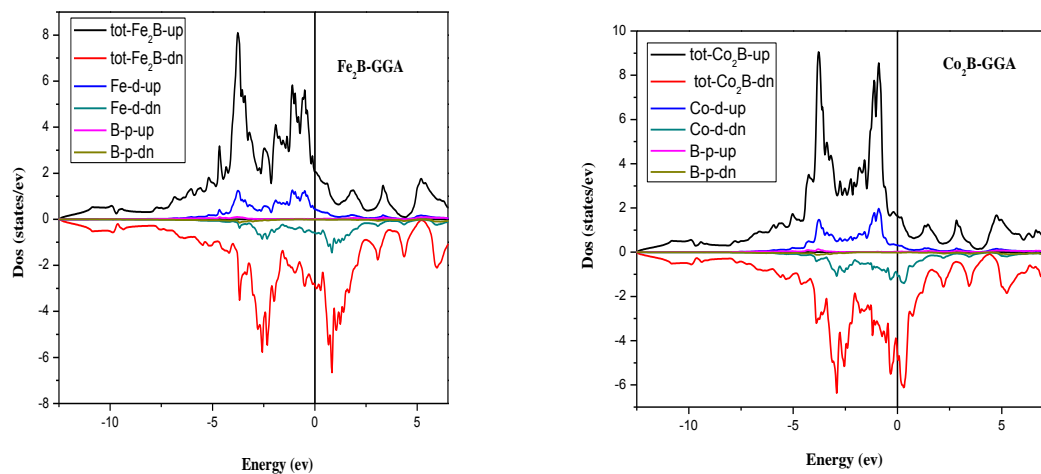


Figure.III.7 : Densité d'état totale et partielle dans la phase Tétraédrique des diborides (Co_2B et Fe_2B)

III.Partie II.2 Propriétés magnétiques des diborures de Cobalt et de Fer

(Co_2B et Fe_2B)

Résultats et Discussions

Pour calculer les propriétés magnétiques des semi borides **Co₂B** et **Fe₂B**, nous avons effectués des calculs de spins polarisés. Les moments magnétiques de ces systèmes pour chaque configuration sont présentés dans le tableau 4 avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Le tableau **III.II.2** montre que le moment magnétique calculé par les deux approximations GGA et LSDA a pour valeurs respectives (1.05 , 1.08) μB et (1.95, 1.14) μB .

Ces valeurs trouvees sont en bon accord avec d`autres valeurs theoriques [34] et experimental [35]. Ces resultants confirment le caractère ferromagnétique des semi borides **Co₂B** et **Fe₂B**

Tableau III.II.2: moment magnetique des Materiaux Co2B et Fe2B

Moment magnétique du système boruration				
Materiaux	Nos Calcul GGA	Calcul LSDA	Autre calcul	Experimental
Co ₂ B	0.818	0.66	1.20 ^a [34]	1.12 R ^{exp} [35]
Fe ₂ B	1.95	1.14	1.96 R ^a [36]	1.62 R ^{exp2} [37]

Ref. ^a[34] ,Ref. ^{exp}[35] ,Ref. ^a[36], Ref. ^{exp2}[35].

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présentés l'étude de la structure magnétique et électronique du CoB , Co₂B , FeB et Fe₂B

et ses boruration en utilisant la méthode du premier principe LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Les structures d'équilibre de Co cobalt et ses borure CoB et Co₂B et Les structures d'équilibre De Fe et ses borure FeB ,Fe₂B sont obtenus à partir de la minimisation de l'énergie totale DFT / GGA. Notre étude montre que :

L'Insertion de bore dans le cobalt Co conduit à un effet sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

a) L'Insertion de bore dans le cobalt Co provoque une expansion du réseau cristallin (effet sur le volume de la cellule), l'augmentation du volume pour les borure entraine des interactions atomiques plus élevées, puisque leurs distances augmentent a mesure que la concentration de bore augmente.

b) Nos calculs montrent que le DOS subit une modification progressive en particulier près du niveau de Fermi lors de l'incorporation de bore dans la matrice du cobalt et fer

c) L'Insertion de bore dans le cobalt et fer , provoque une forte réduction du moment magnétique (effet magnétique)

Référence :

Références

Chapitre 1

- [1] A.K.sinha ,Boronizing Heat treatment-ASM international Handbook,Vol04(1991),p437
- [2] J.Brandstoter ,W.lengauer , Journal of alloys and compounds ,262-263(1997),p-390
- [3] I.Ozbek,H.Ablut,S.Zeytin,C.Bindal A.H.Uasik,A.H(2000).surf.Coat and Technol ,126(2000)p166
- [4] O.Allaoui,N.bouaouadja,G,Saindirnan,surf.caot.and Thecnol .201,(2006),p.3475
- [5] K.Genel, I.Ozbek, A.Kurt, C.Bindal, “boriding response of AISI W1 steel and use of artificial neuronal network for prediction of borided layer proprieties“, surf.coat.technol, 160,38-43, (2002).
- [6] R.Kiessling, the Borides of Some Transition Elements, Acta.Chem.Scand.4,209-227(1950).
- [7] A.Graf von Matuschka, “Boronizing “, Carl Hanser Verlag, Munich, FRG,(1980)
- [8] N.Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga and M. Kawamoto, Boriding of nickel by the powder-pack method, Surf.coat.technol, 126, 25-30,(2000).
- [9] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys: boride-layer growth kinetics, J.mater.Res 4(6), 1354-1370., (1989).
- [10] C.Bindal, A.H.Ucisik, J.Aust, Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels, Ceramic Soc. 34, 287-892(1998)
- [11]R.Kiessling, the Borides of Some Transition Elements, Acta.Chem.Scand.4,209-227(1950).
- [12] R. S.Petrova and N. Suwattananont, J. of Electronic Mater. 34 (5) (2005),p. 575.
- [13] G.Vasamsonov,A ,P.Epik,Boride coatings coatings of high-temperature materials plenum press,New work 1966,p.7.
- [14] MOISSAN Bull. Soc. Chim. 3 13-856 1895
- [15] MOISSAN C .R .120 .173 .1895
- [16]BINET de JASSONEIX: C.R.145 -127. 1907
- [17]BINET de JASSONEIX Thèse Faris 1909
- [18]WEVER et MULLERZ. Anorgan. Chem.192-317-1930
- [19]BJURSTROM et ARHFELT Z. physik Chem. B4- 469 1929
- 20] A.Graf von Matuschka, “Boronizing “, Carl Hanser Verlag, Munich, FRG,(1980).
- [21] Robert Fruchrart ingenieure .S.N.S.C.L de sciences attache de rechercher AuC.N.50.376.19582.P17

Référence :

- [22] Robert Fruchrart ingénieur .S.N.S.C.L de sciences attache de recherche
AuC.N.50.376.19582.P17
- [23] Robert Fruchrart ingénieur .S.N.S.C.L de sciences attache de recherche
AuC.N.50.376.19582.P19
- [24] R.Kiessling ,Acta.chem.Scand.4(1950),p.209
- [25] A.S. Pomel'nikova, M. N. Shipko , and M. A. Stepovich, Journal of Surface
Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 5 (2) (2011),p. 298.
- [26] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, J. Mater. Res 4(6) (1989),p.
1354.
- [27] A.Graf von Matuschka, "Boronizing ", Carl Hanser Verlag, Munich, FRG,(1980)
- [28] B.Mebarek, S.A.Bouaziz, A.Zanoun, Simulation model to study the thermochemical
boriding of stainless steel "AISI 316" (X5CrNiMo17-12-2), Matech, 2012.
- [29] C.Bindal, A.H.Ucisik, J.Aust, Characterization of borides formed on impurity-controlled
chromium-based low alloy steels, Ceramic Soc. 34, 287-892(1998).
- [31] S.A.Bouaziz, Réalisation d'une boruration thermochimique dans un bain de sels
(Na₂B₄O₇ – SiC) de l'acier inoxydable utilisé comme implant, thèse de doctorat ,
ENSET d'Oran,(2010).
- [30] B.Mebarek, Simulation numérique de la cinétique de boruration, thèse de magister,
ENSET d'Oran, (2008).
- [32] A.K. Sinha, Boronizing, Heat treatment- ASM International Handbook, Vol. 4 (1991),
p.437.
- [33] N.Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga and M. Kawamoto, Boriding of
nickel by the powder-pack method, Surf.coat.technol, 126, 25-30,(2000)
- [34] B. Mebarek, D. Madouri , A.Zanoun, A.Belaidi, Simulation model of monolayer growth
kinetics of Fe₂B phase, Matériaux & Techniques 103, 703 (2015).

Référence :

Référence :

Chapitre II

- [1] H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, 1996
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] Ludwig Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz, Gauthier-Villars, 1902-1905 (Réédition Jacques Gabay (1987)).
- [4] R. Brendel, D. Bormann, J. Appl. Phys., vol. 71, p. 1, (1992).
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [11] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [12] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [13] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [14] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [15] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [16] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F
- [17] Perdew, J. P Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jacjksn, KA., Perderson, M.R., sigh, D.J. and
- [18] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

Référence :

Chapitre III

- [1] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13 244, (1992).
- [2] S.H. Jhi and J. Ihm, phys.stat.sol. (b) 191, 387 (1995).
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, (1944)
- [4] J. M. Welter, J. Less-Common Met. 104 (1984) 251.
- [5] Shunmugam KANAGAPRABHA1, Ratnavelu RAJESWARAPALANICHAMY and Kombiah
- [6] R Quijano and R de Coss. Electronic structure and energetics of the tetragonal distortion for TiH₂, ZrH₂, and HfH₂: A first-principles study. Phys. Rev. B 2009; 80, 184103-10.
- [7] WM Mueller, JP Blackledge and GG Libowitz. Metal Hydrides. Vol I. Academic Press, New York, 1968.
- [8] I. Shein, N. Medvedeva and A. Ivanovskii, Physica B: Condensed Matter, 371 (2006) 126.
- [9] R. Schober and H. Dederichs, in *Elastic Piezoelectric Pyroelectric Piezooptic Electrooptic Constants and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals*, edited by K.-H. Hellwege and A. W. Hellwege, LandoltBornstedt, New Series III, Vol.11a ~Springer, Berlin, 1979.
- [10] P.A. Beck (Ed.), Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements, interscience Publishers, New York, 1963.
- [11] M.V. Nevit, in: J.H. Westbrook (Ed.), Intermetallic Compounds, R.E. Krieger Publishing Co, Huntington NY, 1977
- [12-13] Laboratoire de Physique des Matériaux(LPM) BP37G, Laghouat 03000, Algerie, Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques borures de métaux de transitions- Mr GUEDDOUH Ahmed.p98
- [14] C. Zhou, J. Xing, B. Xiao, J. Feng, X. Xie and Y. Chen, Computational Materials Science, 44 (2009) 1056
- [15] W.B. Pearson, P. Villars and L.D. Calvert, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, American Society for Metals, 1985.

Référence :

- [16] Laboratoire de Physique des Matériaux(LPM) BP37G, Laghouat 03000, Algerie, Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques borures de métaux de transitions- Mr GUEDDOUH Ahmed.p97
- [17] H. Rosner, D. Koudela, U. Schwarz, A. Handstein, M. Hanfland, I. Opahle, K. Koepnik, M. Kuz'min, K.-H. Müller and J. Mydosh, *Nature Physics*, 2 (2006) 469
- [18-19] Laboratoire de Physique des Matériaux(LPM) BP37G, Laghouat 03000, Algerie, Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques borures de métaux de transitions- Mr GUEDDOUH Ahmed.p97
- [20] C. Zhou, J. Xing, B. Xiao, J. Feng, X. Xie and Y. Chen, *Computational Materials Science*, 44 (2009) 1056
- [21] *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 6, October 2016, pp. 1427–1434. _c Indian Academy of Sciences.DOI 10.1007/s12034-016-1263-2.Ghueddouh.p1429
- [22] Xiao B, Feng J, Zhou C T, Xing J D, Xie X J, Cheng Y H and Zhou R 2010 *Phys. B* **405** 1274
- [23] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, 2005
- [24] Laboratoire de Physique des Matériaux(LPM) BP37G, Laghouat 03000, Algerie, Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques borures de métaux de transitions- Mr GUEDDOUH Ahmed.p97
- [25] W.B. Pearson, P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, American Society for Metals, 1985.
- [26] *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 6, October 2016, pp. 1427–1434. _c Indian Academy of Sciences.DOI 10.1007/s12034-016-1263-2.Ghueddouh.p1429
- [27-35] Laboratoire de Physique des Matériaux(LPM) BP37G, Laghouat 03000, Algerie, Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques borures de métaux de transitions- Mr GUEDDOUH Ahmed.p98
- [28] E. Havinga, H. Damsma and P. Hokkeling, *Journal of the Less Common Metals*, 27 (1972) 169.
- [29] B. Xiao, J. Feng, C. Zhou, J. Xing, X. Xie, Y. Cheng and R. Zhou, *Physica B: Condensed Matter*, 405 (2010) 1274
- [30-31] *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 6, October 2016, pp. 1427–1434. _c Indian Academy of Sciences.DOI 10.1007/s12034-016-1263-2.Ghueddouh.p1430
- [32] Havinga E E, Damsma H and Hokkeling P 1972 *J. Less- Common Metals* **27** 169

Référence :

[33] Xiao B, Feng J, Zhou C T, Xing J D, Xie X J, Cheng Y H and Zhou R 2010 *Phys. B* **405** 1274

[34] C. Zhou, J. Xing, B. Xiao, J. Feng, X. Xie and Y. Chen, *Computational Materials Science*, 44 (2009) 1056.

[36] Zhou C T, Xing J D, Xiao B, Feng J, Xie X J and Chen Y H
2009 *Comput. Mater. Sci.* **44** 1056

[37] Perkins R S and Brown P J 1974 *J. Phys. F* **4** 906