

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique d'Oran - MAURICE AUDIN
Département Génie des Procédés et Matériaux
Laboratoire de Micro et de Nano-physique (LaMiN)



Thèse de doctorat en sciences

Option : Sciences Physiques

Présenté par

MEBARKI Djalel

**Etude de premiers principes des propriétés mécaniques,
thermodynamiques, vibrationnelles et supraconductrices
des composés intermétalliques**

Soutenue le..../../. Devant le jury composé de :

HAMDADOU Nasr-Eddine	Professeur (ENP-MA)	Président
SAIB Salima	Professeur (Univ-M'sila)	Encadrant
ACHOUR Hafida	MCA (ENP-MA)	Co-Encadrant
SEKKAL Nadir	Professeur (ENP-MA)	Examinateur
CHERCHAB Youcef	Professeur (Univ.Relizane)	Examinateur
LAKEL Abdelghani	MCA (Univ. Biskra)	Examinateur
BELOUFA Nabil	MCA (IHFR-Oran)	Invité

ENP 2025

Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné Courage, force et patience pour accomplir cet humble travail, surtout quand il accompagnez-nous dans mon cheminement et aidez-nous à atteindre cette étape. Sans lui nous ne serons pas là.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux et de ses Applications de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, sous la direction du Professeur SAIB Salima, ainsi qu'au Laboratoire de Micro et de Nano-physique (**LaMiN**) de l'École Nationale Polytechnique d'Oran (**ENP-ORAN**), sous la direction du Professeur HAMDADOU Nasr-Eddine, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance à Mme **SAIB Salima**, Professeure à l'Université de M'sila, pour sa supervision et son encadrement rigoureux de ce travail. Je la remercie également pour son accompagnement, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a accordée, qui m'ont permis de mener à bien ce projet. J'exprime également ma profonde reconnaissance à ma co-encadrante, **Pr. ACHOUR Hafida**, pour son suivi attentif, ses précieux conseils et son engagement tout au long de cette thèse.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à **Pr. LOUHIBI Fasla Souad**, pour sa contribution immense et ses conseils tout au long de la préparation de cette thèse. Je la remercie également pour sa disponibilité, sa confiance, et la liberté qu'elle m'a accordée durant ces années de recherche.

Je tiens à remercier le **Pr. SEKKAL Nadir**, professeur à l'école nationale polytechnique d'Oran, et également à **Pr. CHERCHAB Youcef**, professeur au centre universitaire de Relizane, monsieur **Abdelghani LAKEL**, maître de conférences à l'université de Biskra, et monsieur **BELOUFA Nabil**, maître de conférences à institut hydrométéorologique de recherches et formation IHFR Oran Ibn Rochd, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'évaluer.

Enfin, je souhaite adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes que je n'ai pas mentionnées, mais dont la contribution a été précieuse à l'aboutissement de ce travail.

MEBARKI Djalel

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, en priant Dieu de leur accorder une

longue vie et une bonne santé.

À mes frères et sœurs, pour leur affection et leur soutien inestimable.

À mes amis, pour leur précieuse amitié et leur encouragement constant.

À mes collègues, pour leur bienveillance et leur esprit de collaboration.

À toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien, de près ou de loin.

MEBARKI Djalel

Table de matière

REMERCIEMENTS

DEDICACE

RESUME

ABSTRACT

LISTE DES ABREVIATIONS..... **III**

LISTE DES TABLEAUX **IV**

LISTE DES FIGURES..... **III**

LISTE DES FIGURES..... **IV**

Introduction Générale..... **1**

Bibliographie Introduction générale..... **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.3**

CHAPITRE I. Généralités sur les composés intermétalliques **4**

I.1. Introduction aux Composés Intermétalliques **6**

I.1.1. Les Métaux de Transition..... **6**

I.1.1.1. Généralités sur les Métaux de Transition

6

I.1.1.2. Propriétés Chimiques des Métaux de Transition.....

6

I.1.1.3. Progrès des Études sur les Composés Intermétalliques

7

I.1.2. Progrès des Études sur les Composés Intermétalliques

Error! Bookmark not defined.7

I.1.3. Historique des Composés Intermétalliques

8

I.2. Classification des Composés Intermétalliques **8**

I.2.1. Classification Selon la Structure Cristalline..... **8**

I.2.2. Classification Selon les Propriétés Électroniques

9

I.2.3. Classification Selon la Composition Chimique	9
I.3. Les types des composés intermétalliques	9
I.3.1. Les composés de type AB	10
I.3.2. Les composés de types AB_5 :	10
I.3.3. Les composés de type AB_3 :.....	10
I.3.4. Composés de type ABC:	11
I.3.5. Composés de type AB_2 :	11
I.3.6. Les intermétalliques les plus étudiés	12
I.4. Propriétés des Composés Intermétalliques.....	12
I.4.1. Propriétés Structurales.....	12
I.4.2. Propriétés Électroniques.....	13
I.4.3. Propriétés Mécaniques	13
I.4.4. Propriétés Thermodynamiques.....	13
I.4.5. Propriétés Vibrationnelles	14
I.5. structure des matériaux composés intermétallique	14
I.5.1. Structure Cr_3Si	15
I.5.2. Structure $CaCu_5$	15
I.5.3. Structure des phases de Laves	16
I.5.4. Structure $MgCu_2$:	17
I.5.5. Structure $MgZn_2$	17
I.6. Applications des Composés Intermétalliques	18
I.6.1. Applications industrielles	18
I.6.2. Applications spécifiques	19
I.7. Avantages par rapport aux matériaux traditionnels	20
I.7.1. Résistance à Haute Température :	21
I.7.2. Légereté :	21
I.7.3. Résistance à l'Oxydation et à la Corrosion :	21
I.7.4. Stabilité Dimensionnelle :	21
I.7.5. Durabilité et Longévité :	21
I.7.6. Propriétés Mécaniques Supérieures :	21
I.7.7. Conductivité Thermique :	21

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.	23
CHAPITRE II. LA METHODE FP-LAPW		26
II.1. Introduction:		26
II.2. Les approximations de simplifications:		26
II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer:		26
II.2.2. L'approximation à unélectron:.....		27
II.2.3. Approximation de Hartree :		28
II.2.4. Approximation d'Hartree-Fock (HF):.....		29
II.2.5. L'approximationd'Hartree-Fock-Slater:.....		29
II.3. Formalisme de DFT:		30
II.3.1. Approche Kohn et Sham :.....		30
II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation:		32
II.4.1. Different types de fonctionnelles d'échange et de corrélation :		33
II.4.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité de spin locale (LSDA):.....		33
II.4.2. Développement en gradient :		34
II.4.2.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA):.....		35
II.4.2.2. Fonctionnel Meta-GGA [16] :		36
II.4.2.3. Fonctionnel hybride [16]:		36
II.4.3. L'approximation LDA+U:		37
II.4.4. Potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) :		38
II.5. Concept de potentiel total (FP) :		40
II.6. Les fonctions de base de LAPW :.....		40
II.6.1. La méthode APW :		40
II.6.2. Problèmes de la méthode APW de Slater :		42
II.6.3. Méthode LAPW+LO[38] :.....		43
II.6.4. Méthode APW +lo [39] :		44
II.6.5. Méthode LAPW/APW+lo [36]:.....		45
II.7. Représentation de la densité de charge et du potentiel:.....		46
II.7.1. Représentation du Potentiel et de la densité de charge :		46

II.8. Synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement:	47	
II.9. Le code Wien et la méthode FP-LAPW :	48	
II.10. Considérations techniques du WIEN2k	49	
II.10.1. Paramètre de coupure (Rmt.Kmax) :	49	
II.10.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin:	49	
II.11. Interface graphique du code Wien2K :	53	
II.12. Code de calcul (Quantum ESPRESSO)	53	
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE. II	55	
 CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION		59
III.1. Introduction	60	
III.2. Détails de calculs:	60	
III.3. Optimisation structurale de la phase tétragonale:	62	
III.3.1. Propriétés structurales	63	
III.4. Etude de l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes du réseau cristallin a, c et c/a et le paramètre interne u	67	
III.5. Propriétés électroniques :	70	
III.5.1. Structures de bandes:	70	
III.5.2. Effet du couplage spin-orbite (couplage spin-orbite) sur les propriétés électriques	72	
III.5.3. Densités d'état total et partiel (DOS) :	74	
III.5.4. Densité totale d'états (DOS) au niveau de Fermi (N(EF)) en fonction de la pression :.....	76	
III.5.5. Surface de Fermi.....	77	
III.6. Propriétés élastiques et mécaniques	79	
III.6.1. Propriétés élastiques	79	
III.6.2. Propriétés mécaniques	81	
III.6.3. Résultats et discussion:.....	84	

III.7. Propriétés vibrationnelles	92
III.7.1. Phonons, interaction électron-phonon et supraconductivité de LaC ₂ et CeC ₂ :	92
III.7.2. Les phonons :.....	93
III.7.3. Interaction électron-phonon et conductivité électrique:	97
III.8. Propriétés thermodynamiques.....	102
III.8.1. Variations du volume de la maille élémentaire V du réseau cristallin en fonction de la température T et de la pression P :.....	102
III.8.2. Variations du coefficient de compressibilité B avec la température T et la pression p :.....	103
III.8.3. Variations de la capacité calorifique à volume constant C _V avec la température T et la pression p :	104
III.8.4. Variations de la capacité calorifique à pression constante C _P en fonction de la température T et de la pression p:.....	106
III.8.5. Variations de la température de Debye θ_D avec la température T et la pression p	107
III.8.6. Variations de l'entropie S en fonction de la température T et de la pression p : 108	
BIBLIOGRAPHIE	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.111
CONCLUSION GENERALE.....	113

ملخص

تعالج هذه الدراسة الخصائص البنوية والإلكترونية والميكانيكية والاهتزازية والموصلية الفائقة والترموديناميكية للمركبات الفلزية LaC_2 و CeC_2 . تتبور في بنية رباعي الأضلاع المترعرع.

لهذا الغرض تم إجراء العمليات الحسابية وفقاً لحسابات المبادئ الأولى باستخدام طريقتين مختلفتين. طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW)، معتمدين في ذلك على طريقة شبه الكمون والمواجة المستوية في إطار نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT) ضمن تقرير التدرج المعمم (GGA)، المدمجة في برنامج Wien2K.

واستخدام طريقة شبه الكمون والمواجة المستوية (PP-PW). إستناداً إلى نظرية الكثافة التابعة (DFT) ونظرية الكثافة الإلكترونية المضطربة (PDFT) المدمجتين في البرنامج QUANTUM ESPRESSO ضمن التقرير السابق.

استخدما النموذج الشبه الهرموني لدباي (Quasi-harmonic Debye model) المدمج في برنامج جيبس (Gibbs2) في تحديد الخواص الترموديناميكية.

وقد توافقَت نتائج البحث مع البيانات النظرية والتجريبية المتاحة.

Résumé

Cette étude porte sur les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, vibrationnelles, supraconductrices et thermodynamiques des composés métalliques LaC_2 et CeC_2 qui cristallisent dans une structure tétragonale centrée.

À cette fin, des calculs de premier principe ont été effectués à l'aide de deux méthodes différentes : la méthode des ondes planes augmentées linéairement avec latence totale (FP-LAPW), basée sur la quasi-latence et la méthode des ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA), intégrée dans le logiciel Wien2K. et en utilisant la méthode du quasi-potentiel et de l'onde plane (PP-PW). Basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (PDFT) intégrée dans QUANTUM ESPRESSO dans l'approximation précédente.

Le modèle de Debye quasi-harmonique (modèle de Debye quasi-harmonique) intégré dans Gibbs2 a été utilisé pour déterminer les propriétés thermodynamiques. Les résultats sont en accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Abstract

This study focuses on the structural, electronic, mechanical, vibrational, superconductive and thermodynamic properties of LaC₂ and CeC_{2.f} metal compounds which crystallize in a centered tetragonal structure.

To this aim, first-principles calculations have been carried out using two different methods: the linearly augmented plane-wave method with total latency (FP-LAPW), based on quasi-latency, and the plane-wave method within the framework of density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA), integrated into the Wien2K software. and using the quasi-potential and plane-wave method (PP-PW). Based on density functional theory (DFT) and perturbed density functional theory (PDFT) integrated into QUANTUM ESPRESSO in the previous approximation.

The quasi-harmonic Debye model (quasi-harmonic Debye model) integrated in Gibbs2 was used to determine thermodynamic properties. The results are in agreement with the available theoretical and experimental data.

Liste des abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
FP-LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave)
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
PP-PW	Pseudo-Potential - Plane Wave
PDFT	Théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (Theory of Perturbations of the Functional Density)
BCS	Bardeen-Copper-Schrieffer
APW	Onde plane augmenté (Augmented Plane Wave)
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave)
HK	Kohn et Sham

Liste des tableaux

Tableau III-1 Paramètres structuraux de LaC_2 et CeC_2 avec des résultats expérimentaux et théoriques disponibles, Les valeurs mesurées et d'autres données théoriques sont également présentées pour comparaison	65
Tableau III-2 Constantes élastiques ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$), Module d'élasticité (B), Module de Young ϵ , Module de scisaillement (G), Module de Poisson η , Vitesse moyenne du son (v) et température de Debye θ des matériaux LaC_2 et CeC_2	85
Tableau III-3 Les fréquences de phonons calculées cm^{-1} au point Γ de LaC_2 et CeC_2 , ainsi que les résultats théoriques disponibles.	97
Tableau III-4 Les paramètres d'état supraconducteur calculés pour LaC_2 et CeC_2 et la comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants.	101

Liste des figures

Figure I-1 Structure Cr ₃ Si (A15)	Error! Bookmark not defined.	15
Figure I-2 Structure CaCu ₅	Error! Bookmark not defined.	15
Figure I-3 Structure de type W ₆ Fe ₇ avec Fe en bleu et W en rouge	Error! Bookmark not defined.	16
Figure I-4 Structure de type MgCu ₂	Error! Bookmark not defined.	17
Figure I-5 Structure de type MgZn ₂ avec Mg en bleu et Zn en gris..	Error! Bookmark not defined.	18
Figure II-1 Diagramme simplifié de l'auto-cohérence de résolution des équations de Kohn-Sham.	Error! Bookmark not defined.	32
Figure II-2 L'organigramme d'un calcul auto-cohérent (SCF).	Error! Bookmark not defined.	37
Figure II-3 . Illustration de l'évolution du potentiel de tout- électron (lignes continues) et du pseudopotentiel des électrons de valence (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	Error! Bookmark not defined.	38
Figure II-4 Configuration de la répartition du potentiel suivant l'approche MT.	Error! Bookmark not defined.	39
Figure II-5 Schéma d'un potentiel Muffin-Tin.	Error! Bookmark not defined.	40
Figure II-6 Forme schématique du potentiel complet.	Error! Bookmark not defined.	
Figure II-7 Structure du code Wien2Kde base (il y'a des modifications dans les versions ultérieures.	Error! Bookmark not defined.	49
Figure III-1 Les phases structurales cristallines de LaC ₂ et CeC ₂ générées selon le code WIEN2k et configurées selon le XCRYSDEN		64
Figure III-2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés LaC ₂ et CeC ₂ dans sa phase tétragonal (CaC ₂) calculée en utilisant l'approximation (NB :GGA est une approximation fonctionnelle qui améliore l'approche de la densité locale (LDA) en incluant le gradient de la densité électronique.) GGA.		64
Figure III-3 Évolution des paramètres structuraux de XC ₂ (X=La,Ce) (lattes ? 'a', 'c') en fonction de la pression		68

Figure III-4 Évolution des paramètres structuraux de XC_2 (X=La,Ce) le volume de la maille primitive V en fonction de la pression.....	68
Figure III-5 Évolution des paramètres structuraux de XC_2 (X=La,Ce) u en fonction de la pression.....	69
Figure III-6 Évolution des paramètres structuraux de XC_2 (X=La,Ce) u en fonction de la pression.....	69
Figure III-7 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa. a pour LaC ₂ . b pour CeC ₂ . en utilisant GGA.....	71
Figure III-8 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa. a pour LaC ₂ . b pour CeC ₂ . en utilisant mbj.....	72
Figure III-9 La structure de bande de LaC ₂ sous pression : (a) 0 GPa et (b) 10 GPa. en utilisant GGA	72
Figure III-10 La structure de bande de CeC ₂ sous pression : (a) 0 GPa et (b) 10 GPa. en utilisant GGA	72
Figure III-11 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa avec et sans SOC. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂ . en utilisant GGA.....	74
Figure III-12 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa avec et sans SOC. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂ . en utilisant GGA.....	75
Figure III-13 DOS totale au niveau de Fermi (N (E _F)) par rapport à la pression. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂ . en utilisant GGA.	77
Figure III-14 DOS totale au niveau de Fermi (N (E _F)) par rapport à la pression. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂ . en utilisant GGA.	78
Figure III-15 Constantes élastiques en fonction de la pression. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂ .89	
Figure III-16 Bulk, Young and shear modulus, Debye temperature and sound speed as a function of pressure. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂	90
Figure III-17 Pressure evolution of Born stability criteria C44. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂ .90	
Figure III-18 The directional dependence of Young's modulus, in GPa,. (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂	91
Figure III-19 Spatial dependence of the linear compressibility in units of GPa and GPa ⁻¹ . (a) pour LaC ₂ . (b) pour CeC ₂	92

Figure III-20 Courbe de dispersion des phonons de LaC ₂ et CeC ₂ : à pression nulle et à une pression de 10 GPa.....	94
Figure III-21 Phonon DOS de LaC ₂ et CeC ₂ : à pression nulle et à une pression de 10 GPa.	96
Figure III-22 Modes de déplacement atomique des phonons optiques au centre de la première zone de Brillouin pour LuC ₂	97
Figure III-23 Fonction spectrale d'Eliashberg $\alpha 2F$ et fonction de couplage électron-phonon intégrée $\lambda(\omega)$ pour LaC ₂ et CeC ₂ : à pression nulle et à une pression de 10 GPa.....	98
Figure III-24 Courbes de volume en fonction de la pression et de la température pour LaC ₂ et CeC ₂	103
Figure III-25 Module d'épaisseur calculé de LaC ₂ et CeC ₂ en fonction de la température et de la pression.....	104
Figure III-26 Capacité thermique isochore Cv de LaC ₂ et CeC ₂ en fonction de la pression et de la température.	105
Figure III-27 Capacité thermique isobare Cp de LaC ₂ et CeC ₂ en fonction de la pression et de la température.	106
Figure III-28 Variation de la température de Debye de LaC ₂ et CeC ₂ en fonction de la pression et de la température.	108
Figure III-29 Entropie S dépendante de la pression et de la température des matériaux LaC ₂ et CeC ₂	109

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'histoire des matériaux est intimement liée à l'évolution des civilisations humaines. Depuis l'âge du bronze jusqu'aux technologies modernes, notre capacité à comprendre et exploiter les propriétés des matériaux a façonné notre quotidien et nos avancées scientifiques. Aujourd'hui, les recherches en science des matériaux ouvrent la voie à des innovations qui révolutionnent divers secteurs, de l'aérospatiale aux nouvelles technologies énergétiques [1].

L'essor des matériaux avancés a permis d'améliorer considérablement les performances et la durabilité des technologies modernes. Parmi ces matériaux, les **carbures de métaux de transition** occupent une place importante en raison de leurs propriétés uniques qui allient résistance mécanique, stabilité thermique et conductivité électrique élevée. Ces caractéristiques font de ces composés des candidats prometteurs pour diverses applications allant des revêtements de protection aux composants électroniques haute performance. En particulier, les carbures **LaC₂** et **CeC₂** suscitent un intérêt croissant dans la communauté scientifique en raison de leur potentiel dans le domaine de la **supraconductivité**, un phénomène fascinant qui pourrait conduire à des avancées révolutionnaires en électronique et en stockage d'énergie [2], [3], [4], [5].

Les matériaux supraconducteurs sont essentiels dans divers domaines, notamment dans la conception de dispositifs électroniques avancés, les accélérateurs de particules et les technologies de lévitation magnétique. Cependant, la compréhension approfondie des mécanismes régissant la supraconductivité dans ces matériaux nécessite une étude détaillée de leurs **propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, vibrationnelles et thermodynamiques**. Un des défis majeurs réside dans l'analyse de l'interaction **électron-phonon**, qui joue un rôle clé dans la formation des paires de Cooper, à l'origine du phénomène de supraconductivité [6], [7]. De plus, l'impact des variations de pression et de température sur ces propriétés reste un sujet d'étude crucial pour mieux cerner leur comportement dans des conditions extrêmes [8].

Ces défis scientifiques ont motivé de nombreuses études expérimentales et théoriques sur les matériaux supraconducteurs, notamment les carbures de métaux de transition. Des travaux antérieurs ont mis en évidence le rôle des interactions électroniques et vibrationnelles dans la stabilisation de la supraconductivité, mais peu d'études ont exploré en profondeur les carbures **LaC₂** et **CeC₂**. Il devient donc essentiel de s'interroger sur leur comportement sous différentes

conditions physiques afin de mieux comprendre leurs potentialités et d'ouvrir la voie à de nouvelles applications.

En se basant sur ces considérations, les propriétés structurelles, électriques, mécaniques, thermodynamiques, vibratoires et supraconductrices des composés LaC_2 et CeC_2 ont été étudiées, ainsi que l'effet de la pression sur ces derniers, afin de fournir des résultats de recherche pouvant servir de références pour les études futures.

Cette thèse est divisée en trois chapitres:

- **Chapitre 1** : Présente une étude théorique générale sur les propriétés des composés métalliques, en abordant leur définition, classification et historique, tout en examinant leurs applications industrielles et leurs avantages par rapport aux autres matériaux.
- **Chapitre 2** : Expose les bases théoriques de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et de la théorie de la fonctionnelle de densité perturbée (DFPT) pour la prédiction des propriétés des matériaux, en fournissant également un aperçu des logiciels Wien2K et Quantum ESPRESSO.
- **Chapitre 3** : Présente les différents résultats obtenus, notamment l'analyse des propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, vibratoires, thermodynamiques et supraconductrices de ces composés, avec leur interprétation et leur comparaison aux études théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature scientifique.

Cette thèse se termine par une conclusion générale des résultats obtenus.

Bibliographie

- [1] Y. CHALABI, « L'effet de la corrélation sur la structure électronique des composés intermétallique de type RECo₂ (RE= Gd et Eu) étude de premier principe. », PhD Thesis, 21-11-2021, 2021. Consulté le: 17 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace1.univ-tlemcen.dz/handle/112/17884>
- [2] H. M. Tütüncü et G. P. Srivastava, « A comparative ab initio study of superconductivity in the body centered tetragonal YC₂ and LaC₂ », Journal of Applied Physics, vol. 117, no 15, 2015, Consulté le: 17 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/117/15/153902/139243>
- [3] T. Sakai, G. Adachi, T. Yoshida, et J. Shiokawa, « Magnetic and electrical properties of LaC₂, CeC₂, PrC₂, NdC₂, and SmC₂ », The Journal of Chemical Physics, vol. 75, no 6, p. 3027-3032, 1981.
- [4] V. Babizhetskyy, O. Jepsen, R. K. Kremer, A. Simon, B. Ouladdiaf, et A. Stolovits, « Structure and bonding of superconducting LaC₂ », Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 26, no 2, p. 025701, 2013.
- [5] K. Guy, « Synthèse de nitrures et carbures de molybdène à partir de clusters métalliques: applications en catalyse hétérogène », PhD Thesis, Université Rennes 1, 2020. Consulté le: 17 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03246977/>
- [6] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, vol. 1. Courier Corporation, 2004. [En ligne]. Disponible sur: [https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=JOQoAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Tinkham,+M.+%\(2004\).+Introduction+to+Superconductivity&ots=G6Qgx_Efy&sig=HmPA2m_3vzYIAHHSPRLwlNEL_z8&redir_esc=y#v=onepage&q=Tinkham%20M.%20\(2004\).%20Introduction%20to%20Superconductivity&f=false](https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=JOQoAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Tinkham,+M.+%(2004).+Introduction+to+Superconductivity&ots=G6Qgx_Efy&sig=HmPA2m_3vzYIAHHSPRLwlNEL_z8&redir_esc=y#v=onepage&q=Tinkham%20M.%20(2004).%20Introduction%20to%20Superconductivity&f=false)
- [7] J. R. Schrieffer, Theory of superconductivity. CRC press, 2018. Consulté le: 17 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9780429495700/theory-superconductivity-robert-schrieffer>
- [8] C. Kittel et P. McEuen, Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, 2018. Consulté le: 17 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: [https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=nNpVEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA3&dq=Introduction+to+Solid+State+Physics.+Wiley.Kittel,+C.+%\(2005\).+&ots=Jcf7K1779h&sig=K_CpORDV7JJs2YjqGfbqU0qERRd8](https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=nNpVEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA3&dq=Introduction+to+Solid+State+Physics.+Wiley.Kittel,+C.+%(2005).+&ots=Jcf7K1779h&sig=K_CpORDV7JJs2YjqGfbqU0qERRd8)

*Chapitre I. Généralités sur les Composés
Inter métalliques*

I.1. Introduction aux Composés Intermétalliques

Les composés intermétalliques, constitués de plusieurs éléments métalliques, se caractérisent par une structure cristalline ordonnée distincte de celle des métaux purs. Ils se forment sous des conditions spécifiques de température et de composition [1], avec des liaisons métalliques modifiées qui confèrent à ces alliages des propriétés uniques telles qu'une grande dureté, une résistance élevée à la température, et une résistance exceptionnelle à la corrosion. Découverts au début du 20^{eme} siècle, ces composés ont trouvé des applications dans des secteurs exigeants comme l'aérospatiale, l'automobile, et l'énergie, en raison de leur capacité à fonctionner dans des environnements extrêmes. En plus de leurs propriétés mécaniques, les composés intermétalliques possèdent des caractéristiques magnétiques et électriques intéressantes, ouvrant la voie à des innovations technologiques. Les recherches modernes continuent d'explorer les défis liés à leur solidification et aux transformations de phase, renforçant ainsi leur rôle dans la science des matériaux et leurs nombreuses applications pratiques [2].

I.1.1. Les Métaux de Transition

I.1.1.1. Généralités sur les Métaux de Transition

Les métaux de transition sont caractérisés par la présence d'états d partiellement remplis dans leur configuration électronique. Ils se décomposent en trois séries : les séries 3d, 4d, et 5d. Dans la configuration électronique des éléments de transition, les états (n)s commencent à être occupés avant que les états (n-1)d ne se saturent, comme illustré par le titane (Ti : 3d² 4s²) et le cobalt (Co : 3d⁷ 4s²). Ces états d dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états s de valence, se comportant pratiquement comme des états intermédiaires entre les états de valence et les électrons du cœur. Les métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion, avec un maximum pour les métaux réfractaires comme le Cr et le Mo. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxydes de métaux de transition comme CoO, NiO, etc., qui cristallisent dans une structure rock-salt. Leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie electrostatique [3].

I.1.1.2. Propriétés Chimiques des Métaux de Transition

Les éléments de transition sont presque tous des métaux, durs, avec des températures de fusion et d'ébullition élevées. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des

aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides, bien qu'il existe des métaux « nobles » qui ne sont pas attaqués (Cu, Ag, Au). Leur caractère chimique est déterminé par la sous-couche d, partiellement remplie. Cette sous-couche influence directement leurs propriétés, telles que la diversité des états d'oxydation, la capacité à former des complexes, ainsi que leurs comportements magnétiques. Les énergies d'ionisation sont relativement faibles, entraînant une diversité de degrés d'oxydation, pouvant aller jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième ligne (Ru, Os). Les électrons d sont très sensibles à l'environnement chimique. Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, sont séparés dans un environnement cristallin ou moléculaire (complexes). La levée de dégénérescence est déterminée par la symétrie du site (octaédrique, tétraédrique, ...), avec une importance croissante de la première à la troisième ligne. La description de ces phénomènes peut se faire de manière purement ionique (modèle du champ cristallin) ou moléculaire (théorie du champ des ligands). La sous-couche d incomplète et les règles de Hund permettent l'existence de composés magnétiques divers, avec un spin maximum $S = 5/2$ pour le manganèse (II) ou le fer (III) [4], [5].

I.1.1.3. Progrès des Études sur les Composés Intermétalliques

Avant les années 70, les études et les développements sur les composés intermétalliques étaient limités en raison de leur fragilité à température ambiante, ce qui restreignait leurs utilisations industrielles. À la fin des années 70, des progrès notables ont ravivé l'intérêt mondial pour ces alliages. En 1976, des chercheurs américains ont découvert que l'ajout d'éléments et l'utilisation de la métallurgie des poudres pouvaient améliorer la ductilité et la résistance des alliages à base de TiAl et Ti_3Al [6], [7]. Ils ont également trouvé qu'à température ambiante, la substitution partielle de Co par Ni ou Fe pouvait transformer le composé CoAl d'une structure hexagonale à une structure L_{12} , offrant une certaine ductilité [8], [9]. En 1979, des chercheurs américains et japonais ont simultanément découvert que l'ajout d'éléments tels que le bore pouvait significativement améliorer la ductilité du composé Ni_3Al [10].

Au cours des 20 dernières années, les composés intermétalliques ont été largement étudiés, avec des progrès importants dans les composés de types A_3B et AB dans les systèmes Ni-Al, Fe-Al, et Ti-Al. Ces composés, tels que Ni_3Al , $NiAl$, $TiAl$, et Ti_3Al , présentent une bonne tenue à haute température et sont utilisés comme matériaux de structure mécanique. Certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de $NiAl$, $TiAl$, et Ti_3Al sont actuellement testés à grande échelle. Les composés de Fe-Al sont également prometteurs en raison de leur faible coût, leur

disponibilité mondiale, et leur haute résistance à l'oxydation [11]. De nouveaux systèmes de composés intermétalliques, comme Nb-Al, Be-Nb, et Mo-Si, sont en cours d'étude pour des applications à haute température [12], [13].

I.1.2. Historique des Composés Intermétalliques

Les composés intermétalliques possèdent des propriétés métalliques avec une structure cristalline et des propriétés chimiques spécifiques. Leur étude remonte au début du XIXe siècle, lorsque les premiers scientifiques ont observé des comportements particuliers dans certaines compositions d'alliage. En 1839, Karl Karsten a observé pour la première fois un composé intermétallique avec l'alliage cuivre-zinc, connu sous le nom de CuZn (β -laiton) [2]. Au XIXe siècle, des observations similaires ont été faites concernant les changements de comportement dus aux propriétés électriques, mécaniques, magnétiques, et chimiques pour certaines stœchiométries.

Gustav Heinrich Tammann a contribué à la compréhension des composés intermétalliques et a analysé leurs propriétés en général. Nikolai Kurnakov a développé une approche physico-chimique pour analyser les composés à l'aide de diagrammes de phases. En 1900, une liste de trente composés intermétalliques binaires a été publiée. La compréhension des structures complexes a été enrichie par les travaux de Fritz Laves et des théories géométriques comme le principe de remplissage de l'espace, la symétrie, et la connexion [14]

I.2. Classification des Composés Intermétalliques

I.2.1. Classification Selon la Structure Cristalline

Les composés intermétalliques sont classifiés en fonction de leur structure cristalline, ce qui influence fortement leurs propriétés [2]:

- **Structure Cubique Centrée (BCC)** : Exemples : NiAl, TiAl.
- **Structure Cubique à Faces Centrées (FCC)** : Exemples : CuAl, Ni₃Al.
- **Structure Hexagonale Compacte (HCP)** : Exemples : MgZn₂.
- **Structures Complexes** : Phases de Laves (AB₂), Phases de Type Heusler (X₂YZ), Phases de Skutterudite.

I.2.2. Classification Selon les Propriétés Électroniques

Les composés intermétalliques sont classifiés en fonction de leurs propriétés électroniques :

- **Conducteurs Métalliques** : Exemples : NiAl, TiAl.
- **Semi-Conducteurs** : Exemples : Co₂MnSi.
- **Supraconducteurs** : Exemples : Nb₃Sn.
- **Matériaux Thermoélectriques** : Exemples : CoSb₃.

I.2.3. Classification Selon la Composition Chimique

La composition chimique influence les propriétés et les applications des composés intermétalliques :

- **À Base de Titane (TiAl)** : Ces matériaux sont légers et résistants à la corrosion, adaptés à l'aérospatial et à des composantes hautes températures.
TiAl (Titane-Aluminium) : Utilisé dans les composants d'avion.
- **À Base de Nickel (NiAl)** : Ces alliages combinent une bonne conductivité avec une résistance à l'oxydation, utilisés dans les pales de turbine.
NiAl (Nickel-Aluminium) : Utilisé dans les moteurs à turbine.
- **À Base de Fer (FeAl)** : Résistants à l'oxydation et à la corrosion, ces alliages sont utilisés dans des environnements industriels sévères.
FeAl (Fer-Aluminium) : Utilisé dans les applications industrielles exigeantes.

I.3. Les types des composés intermétalliques

Les composés intermétalliques auxquels nous nous intéressons sont obtenus en combinant les deux types d'éléments A et B qui peuvent former des hydrures déshabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques des composés intermétalliques AB, vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stoechiométrie du composé. L'indice n peut varier entre n=1 et n=5. Nous pouvons citer quelques classes des composés intermétalliques qui sont : les composés de type AB, AB₂, AB₃, AB₅, A₂B, et les composés de type ABC [15].

Les matériaux intermétalliques sont prometteurs et peuvent être utilisés dans différents domaines. Nous pouvons citer quelques exemples, une des classes de ces intermétalliques sont

destinés aux applications à haute températures, grâce à leur propriétés mécaniques et à la résistance à la corrosion et à l'oxydation qui les caractérisent. Par ailleurs, des travaux entrepris dernièrement ont révélé des propriétés supraconductrices de ces composés. Nous ne pouvons pas passer sans citer ici un autre domaine d'application inédit, et d'actualité qu'est le stockage de l'hydrogène. D'autre part, des alliages à base de Magnésium ont été développés pour répondre à certains critères de légèretés dans le domaine de l'automobile, et aussi pour des applications de revêtements [16].

I.3.1. Les composés de type AB

Les composés de formule AB cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique dont le groupe d'espace est Pm3m ou Cmem successivement. Ces intermétalliques sont appliqués dans le domaine du stockage de l'hydrogène car ils forment généralement des hydrures stables à température ambiante. Ils possèdent une capacité en réaction solide-gaz comprise entre 2 et 3H_{u.f.} Le premier composé de type AB, étudié pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène a été ZrNi. Par ailleurs, le composé TiNi est sollicité dans la composition des premiers accumulateurs électrochimiques utilisant des hydrures métalliques.

Le TiNi est moins sensible à la corrosion que Tife et permet de faire diffuser l'hydrogène plus rapidement au sein de l'alliage. Ce composé a connu un regain d'intérêt au milieu des années 90 en raison de ces propriétés exceptionnelles d'alliage [2].

I.3.2. Les composés de types AB₅ :

Les composés de type AB₅, dits phases de Haucke cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu, dont le groupe d'espace est P6/mmm. Le composé LaNi₅ est l'exemple type des intermétalliques de type CaCu₅. Les composés intermétalliques binaires et ternaires de type AB₅, cristallisent dans 34 différents types structuraux, mais la plupart des composés de stoechiométrie AB optent principalement pour deux types de structures : une structure hexagonale de type CaCu₅ et une structure cubique de type AB₅. Ces composés présentent un excellent comportement en milieu potassique (utilisation en électrochimie) et des capacités très proches de ce que laissent prévoir les caractéristiques mesurées en réaction solide-gaz. Le principal problème qu'a posé ce type de matériau a été sa moyenne recyclabilité, se traduisant par 50 cycles à 80 % de capacité pour LaNi₅.

I.3.3. Les composés de type AB₃:

Ces composés cristallisent dans une structure rhomboédrique de type PuNi, qui contient un empilement de structure de type CaCu; et MgZn, dont les groupes d'espaces sont P6/mmm et

P63/mmc successivement. Ces dernières années, de nombreuses études ont montré un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène dans les composés de type AB3 [17].

Les composés AB3 synthétisés jusqu'à présent ont montré des propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène importantes grâce au fait qu'ils contiennent une partie des unités AB2. On peut supposer que ce type de composés, peut devenir plus intéressant pour le stockage d'hydrogène que ceux de type AB5. Les principales études actuelles consistent à substituer l'élément A par du Mg ou du Ca.

I.3.4. Composés de type ABC:

Les composés de type ABC cristallisent dans une structure orthorhombique de type TiNiSi dont le groupe d'espace est Pama. L'hydratation de ces composés a une grande influence sur la structure cristalline et sur les propriétés magnétiques. Les propriétés physiques des intermétalliques CeTX (T-élément de transition, X-élément np' ou np² avec np': les éléments qui se trouvent dans le groupe IIIA et np²: les éléments qui se trouvent dans le groupe IVA) dépendent de la force d'hybridation entre les électrons 4f du cérium et ceux de la bande de conduction. L'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie à la fois le volume molaire et la densité d'états au niveau de Fermi, et donc la force d'hybridation [18].

I.3.5. Composés de type AB₂ :

Les composés avec la formule générale A, B, cristallisant dans la structure de type PbF CI, ont été étudiés de manière exemplaire par des méthodes expérimentales et théoriques afin de démontrer la complexité de la liaison chimique dans ces phases intermétalliques. La structure PbF CI est adoptée par environ 540 composés connus. Parmi les composés intermétalliques appartenant à la famille A, B, le système magnésium nickel présente des propriétés d'absorption réversible de l'hydrogène intéressantes. Reilly et al. ont étudié des propriétés d'hydrogénéation de Mg, Ni à la fin des années 60. Ce composé réagit avec l'hydrogène pour former MgNiH₄.

Cependant, l'hydrure formé est très stable avec une pression de plateau d'environ 2 bar à 548 K et la cinétique de réaction est lente pour des températures inférieures à 440 K. La capacité électrochimique de Mg, Ni est très faible à la température ambiante (8 mAh/g). Sous forme nanocrystalline les propriétés électrochimiques de Mg₂Ni sont plus intéressantes et la capacité déchargée atteint 270 mAh/g. Ces composés ont une courte durée de vie à cause de la corrosion du magnésium qui dans la potasse forme Mg(OH)₂. Le revêtement chimique ou électrochimique des particules Ni-P ou Ni permet d'améliorer la tenue en cyclage de ce composé.

Le travail que nous allons entreprendre, va porter sur une des classes des composés intermétalliques que nous avons cité au paragraphe précédent, en l'occurrence les composés AB_2 communément appelés phases de Laves. Pour cette raison, nous allons étudier en détails la classe AB_2 [19].

I.3.6. Les intermétalliques les plus étudiés

De nombreuses études ont été consacrées aux aluminures de titane (Ti₃Al, TiAl) et de nickel (Ni₃Al, NiAl). Le TiAl semble être un composé adéquat uniquement pour des applications dans les turbines à basse pression et les parties statiques du moteur, en raison de son faible point de fusion (1500 °C) et malgré sa faible ductilité et faible ténacité à la rupture à la température ambiante. Le NiAl a aussi des propriétés intéressantes, notamment un point de fusion sensiblement plus élevé que celui du TiAl (-1650 °C), une bonne conductivité thermique, une faible densité et une bonne résistance intrinsèque à l'oxydation. Celle-ci est encore améliorée par des additions de tantale et de chrome. Ainsi une bonne résistance à des températures aussi élevées que 1000 °C a été obtenue notamment lors d'essais dans des turbines stationnaires. Sa ténacité à la température ambiante et sa résistance au fluage doivent encore être améliorées [20].

I.4. Propriétés des Composés Intermétalliques

I.4.1. Propriétés Structurales

Les propriétés structurales des composés intermétalliques sont déterminées par leur arrangement atomique et la nature de leurs liaisons métalliques. Ces propriétés incluent :

- **Structure Cristalline** : Les composés intermétalliques possèdent souvent des structures cristallines ordonnées, telles que les structures de Laves, les structures de Heusler, et les structures de céramique (CsCl). Ces structures influencent les propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés.
- **Stabilité Structurelle** : La stabilité de la structure cristalline à différentes températures et pressions est un facteur clé. Certains composés intermétalliques présentent une stabilité élevée même à des températures élevées, ce qui les rend adaptés aux applications à haute température.
- **Défauts Structuraux** : Les défauts dans la structure cristalline, tels que les vacants et les dislocations, peuvent influencer les propriétés mécaniques et électriques des composés intermétalliques [15].

I.4.2. Propriétés Électroniques

Les propriétés électroniques des composés intermétalliques sont essentielles pour comprendre leur comportement dans des applications électroniques et catalytiques :

- **Bandes Électroniques** : Les composés intermétalliques présentent des structures de bandes électroniques distinctes, influençant leur conductivité électrique. Par exemple, les composés tels que le TiAl ont des bandes de valence qui déterminent leur caractère conducteur ou semi-conducteur.
- **Propriétés Magnétiques** : Les propriétés magnétiques sont liées à la configuration des électrons d. Certains composés intermétalliques exhibent des propriétés ferromagnétiques ou antiferromagnétiques, ce qui est important pour les applications en magnétisme.
- **Caractère Métallique** : De nombreux composés intermétalliques montrent un caractère métallique prononcé, avec des électrons libres qui contribuent à leur conductivité [21].

I.4.3. Propriétés Mécaniques

Les propriétés mécaniques des composés intermétalliques sont cruciales pour leurs applications dans des environnements exigeants :

- **Dureté** : Beaucoup de composés intermétalliques, comme les phases de Laves et les composés de type Heusler, présentent une grande dureté en raison de leur structure cristalline dense et de leurs liaisons métalliques fortes [22].
- **Résilience et Ductilité** : Les composés intermétalliques peuvent varier en résilience et ductilité. Certains montrent une faible ductilité, ce qui peut limiter leur utilisation dans des applications nécessitant des matériaux plus flexibles ..
- **Résistance à l'Usure** : Leur résistance à l'usure est souvent élevée, ce qui les rend adaptés pour des applications où l'abrasion est un facteur important.

I.4.4. Propriétés Thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des composés intermétalliques sont liées à leur comportement sous différentes conditions de température et pression :

- **Point de Fusion** : Les composés intermétalliques peuvent avoir des points de fusion élevés, ce qui les rend appropriés pour des applications à haute température. Par exemple,

les superalliages à base de nickel sont utilisés dans des turbines à gaz en raison de leur point de fusion élevé.

- **Capacité Thermique** : La capacité thermique des composés intermétalliques détermine leur capacité à stocker et à conduire la chaleur. Ces propriétés sont importantes pour les applications thermiques et énergétiques.
- **Stabilité Thermique** : Certains composés intermétalliques conservent leur stabilité chimique et structurale à des températures élevées, ce qui est crucial pour les environnements à haute température.

I.4.5. Propriétés Vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles des composés intermétalliques sont importantes pour comprendre leur comportement dynamique [23], [24]:

- **Modes de Vibration** : Les modes de vibration des composés intermétalliques peuvent être étudiés par des techniques telles que la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge. Ces modes influencent les propriétés thermiques et mécaniques.
- **Propriétés Acoustiques** : La vitesse du son et les propriétés acoustiques des composés intermétalliques sont influencées par leur structure cristalline et peuvent être utilisées pour des applications en acoustique et en détection.
- **Effets des Vibrations** : Les vibrations peuvent affecter la stabilité structurale et les propriétés mécaniques des composés intermétalliques, notamment en provoquant des défaillances dans des environnements soumis à des vibrations élevées.

I.5. Structure des matériaux composés intermétallique

Les matériaux composés intermétalliques sont caractérisés par une grande variété de structures cristallines, chacune offrant des propriétés distinctes en fonction de leur arrangement atomique.

Voici un aperçu des structures notables:

I.5.1. Structure Cr_3Si

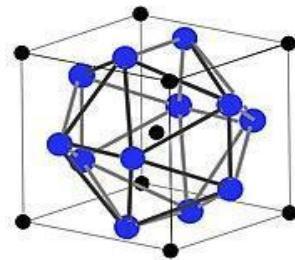


Figure 0-1 Structure Cr_3Si (A15).

- **Découverte:** Découverte par Boren en 1933 [21].
- **Symétrie:** Groupe d'espace $\text{Pm}3\text{n}$
- **Stoichiométrie:** A_3B
- **Atomes par Maille:** 8 atomes.
- **Positions des Atomes:**
 - **Atomes B:** Position 2a : $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
 - **Atomes A:** Position 6c :
 - $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2})$
 - $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$
 - $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
 - $(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{2})$
 - $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0)$
 - $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ [1].

Cette structure est connue pour sa robustesse et ses propriétés électriques intéressantes.

I.5.2. Structure CaCu_5

Il s'agit d'une structure hexagonale dont les atomes occupent les positions suivantes :

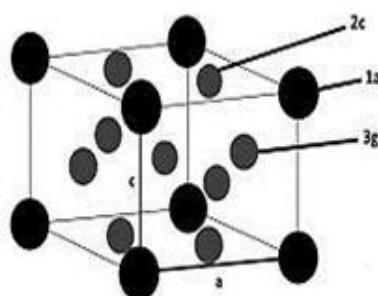


Figure 0-2 Structure type CaCu_5 .

Type : Structure hexagonale.

Positions des Atomes :

- **Atome A :** Position 1a : (0, 0, 0).
- **Atomes B :**
 - Position 2c : ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, 0) et ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 0).
 - Position 3g : (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) [2].
- **Éléments :** L'élément A peut-être une terre rare, un actinide, un alcalin ou un alcalino-terreux. L'élément B est un métal de transition (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au), Exemple : Le lanthane-nickel est utilisé pour le stockage de l'hydrogène [2]. Cette structure est appréciée pour ses propriétés magnétostrictives et son efficacité dans le stockage de l'hydrogène [25].

I.5.3. Structure des phases de Laves

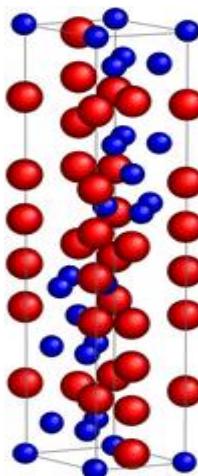


Figure 0-3 Structure de type W_6Fe_7 avec Fe en bleu et W en rouge.

Les phases de Laves ont une stœchiométrie AB_2 et se cristallisent principalement dans trois structures :

- $MgCu_2$ (cubique) ;
- $MgZn_2$ (hexagonale) ;
- $MgNi_2$ (hexagonale).

Ces structures correspondent à des empilements compacts pour un rapport $R_A/R_B=1.225$ [26].

I.5.4. Structure MgCu₂:

- **Type** : Cubique
- **Arrangement** : Les atomes B forment des tétraèdres joints par les sommets. Les atomes A occupent les espaces libres des tétraèdres, formant un réseau de type diamant
- **Groupe d'Espace** : Fd3m .
- **Atomes par Maille** : 24 atomes (8 atomes A et 16 atomes B) [27], [28].

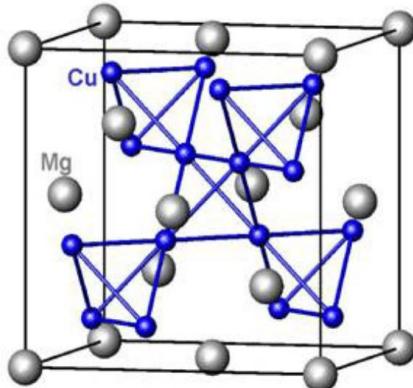


Figure 0-4 Structure de type MgCu₂.

I.5.5. Structure MgZn₂.

Type : Hexagonal.

Arrangement : Les tétraèdres sont alternativement joints par les sommets et les bases .

Paramètre : $c/a = 1,633$.

Groupe d'Espace : P63/mmc.

Atomes par Maille : 4 motifs par maille

I.5.6. Structure MgNi2

Type : Hexagonal.

Arrangement : Similaire à MgZn₂ mais avec une maille doublée selon l'axe c.

Paramètre : c/a doublé à 3,266.

Group d'Espace : P63/mmc.

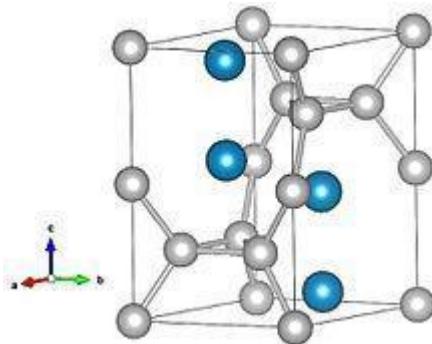


Figure 0-5 Structure de type MgZn2 avec Mg en bleu et Zn en gris.

Les phases de Laves sont reconnues pour leur haute densité et leur stabilité thermique, ce qui les rend utiles dans des applications telles que les alliages haute température[26], [27], [28]

I.6. Applications des Composés Intermétalliques

I.6.1. Applications industrielles

Les matériaux composites intermétalliques sont utilisés dans divers secteurs industriels en raison de leurs propriétés exceptionnelles, telles que leur résistance élevée aux températures, leur légèreté, et leur résistance à l'oxydation et à la corrosion. Voici quelques applications clés :

1. Aéronautique et Aérospatiale [29]:

- **Moteurs d'avion** : Le TiAl (Titanium Aluminide) est utilisé pour les aubes de turbine et autres composants de moteurs d'avion. Ce matériau permet de réduire le poids tout en offrant une résistance élevée aux températures extrêmes, ce qui améliore l'efficacité énergétique des moteurs.
- **Composants de fusée** : Les matériaux intermétalliques sont employés pour les composants soumis à des températures très élevées et à des environnements corrosifs.

2. Industrie Automobile [30], [31]:

- **Composants de moteur** : Les alliages intermétalliques sont utilisés pour fabriquer des pièces de moteur telles que les soupapes, les pistons, et les collecteurs d'échappement. Leur capacité à supporter des températures élevées et à réduire le poids des véhicules est particulièrement avantageuse.
- **Systèmes d'échappement** : Des alliages intermétalliques améliorent la durabilité et la performance thermique des systèmes d'échappement.

3. Production d'Énergie :

- **Turbines à gaz** : Les composants en matériaux intermétalliques sont utilisés dans les turbines à gaz pour résister aux températures extrêmes et à l'usure, ce qui prolonge la durée de vie et améliore l'efficacité des turbines.
- **Centrales nucléaires** : Les matériaux intermétalliques sont employés pour des composants de réacteurs, comme les gaines de combustible, en raison de leur résistance à la corrosion et de leur stabilité dimensionnelle à haute température.

4. Industrie Chimique :

- **Équipements de traitement** : Les matériaux intermétalliques sont utilisés dans des environnements corrosifs pour fabriquer des équipements de traitement chimique, tels que des réacteurs et des tuyauteries, en raison de leur excellente résistance à la corrosion.
- **Catalyseurs** : Certains matériaux intermétalliques servent de catalyseurs dans les processus chimiques industriels en raison de leur stabilité chimique et thermique.

5. Outils et Moules :

- **Outils de coupe** : Les matériaux intermétalliques sont utilisés pour fabriquer des outils de coupe haute performance, grâce à leur dureté et leur résistance à l'usure.
- **Moules de fonderie** : Les moules en matériaux intermétalliques sont employés dans la fonderie pour leur résistance à la déformation à haute température et leur longue durée de vie.

I.6.2. Applications spécifiques

Les matériaux composites intermétalliques ont des applications spécifiques dans divers domaines grâce à leurs propriétés uniques:

1. **Aubes de turbine en TiAl (Titanium Aluminide)** : Utilisées dans les moteurs d'avion pour leur légèreté et leur résistance aux hautes températures, ce qui améliore l'efficacité énergétique du moteur tout en réduisant le poids.
2. **Matrice de frein en Ti_3AlC_2** : Employée dans les systèmes de freinage pour véhicules haute performance, ce matériau combine une grande résistance mécanique avec une excellente conductivité thermique, permettant une dissipation efficace de la chaleur lors du freinage.

3. **Revêtements résistants à l'usure en Ni₃Al** : Utilisés dans des environnements industriels avec une friction intense, ces alliages prolongent la durée de vie des composants critiques tels que les outils de coupe et les pompes.
4. **Composants de réacteur nucléaire en Fe₃Al** : En raison de leur résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température, les alliages de fer-aluminium sont utilisés dans les réacteurs nucléaires pour des pièces telles que les gaines de combustible ou les tubes de chaleur.
5. **Raccords et tuyauteries en NiAl pour les industries chimiques** : Utilisés dans des environnements corrosifs, les raccords et tuyauteries en alliages de nickel-aluminium offrent une bonne résistance mécanique tout en résistant aux agents corrosifs.

I.7. Avantages par rapport aux matériaux traditionnels

Les matériaux composites intermétalliques présentent plusieurs avantages par rapport aux matériaux traditionnels (comme les aciers, les alliages d'aluminium ou les polymères) dans diverses applications industrielles [32]:

I.7.1. Résistance à Haute Température :

Les matériaux intermétalliques, tels que le TiAl et les alliages de nickel-aluminium (NiAl), maintiennent leur résistance mécanique à des températures beaucoup plus élevées que les matériaux traditionnels, ce qui les rend idéaux pour les applications dans les moteurs d'avion et les turbines à gaz.

I.7.2. Légèreté :

De nombreux matériaux intermétalliques, en particulier ceux à base de titane (comme le TiAl), sont plus légers que les métaux traditionnels tout en offrant une résistance similaire ou supérieure. Cette légèreté est cruciale dans l'aéronautique et l'automobile, où la réduction du poids est essentielle pour l'efficacité énergétique et les performances.

I.7.3. Résistance à l'Oxydation et à la Corrosion :

Les composites intermétalliques montrent une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion, même à des températures élevées. Par exemple, les alliages Fe3Al et Ni3Al sont adaptés pour des environnements corrosifs comme les industries chimique et nucléaire.

I.7.4. Stabilité Dimensionnelle :

Les matériaux intermétalliques maintiennent leur forme et leurs dimensions même sous des charges mécaniques et thermiques élevées, ce qui est essentiel pour des pièces de précision dans les moteurs, turbines et autres applications critiques.

I.7.5. Durabilité et Longévité :

Grâce à leur résistance accrue à l'usure, la corrosion et aux températures élevées, les matériaux intermétalliques ont une durée de vie plus longue que de nombreux matériaux traditionnels, réduisant ainsi les coûts d'entretien et de remplacement dans des industries où les arrêts de production sont coûteux.

I.7.6. Propriétés Mécaniques Supérieures :

Les composites intermétalliques possèdent souvent une meilleure combinaison de résistance mécanique, de dureté et de résistance à l'usure que les matériaux traditionnels. Par exemple, le Ni3Al est utilisé pour des applications nécessitant une grande résistance à l'usure.

I.7.7. Conductivité Thermique :

Certains matériaux intermétalliques, comme le Ti3AlC₂, présentent une conductivité thermique élevée, utile pour des applications nécessitant une dissipation rapide de la chaleur, comme les systèmes de freinage ou les dissipateurs thermiques.

Ces avantages font des matériaux composites intermétalliques des candidats idéaux pour des applications exigeantes où les matériaux traditionnels ne peuvent pas offrir les performances nécessaires.

En conclusion, les composés intermétalliques offrent une gamme impressionnante de propriétés et d'applications qui les rendent indispensables dans de nombreux domaines technologiques avancés. Leur capacité à combiner des caractéristiques matérielles uniques en fait des candidats idéaux pour le développement de nouveaux matériaux et technologies. Leur étude continue est essentielle pour exploiter pleinement leur potentiel et répondre aux défis futurs en science des matériaux.

Références Chapitre I

- [1] A.-S. Gay-Brun, « Etude de l'effet du bore sur les alliages Fe Al ordonnes de structure B2 », PhD Thesis, Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne; Institut national ..., 1998. Consulté le: 1 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/tel-01742997/>
- [2] G. Sauthoff, *Intermetallics*. John Wiley & Sons, 2008.
- [3] R. Ferro et A. Saccone, *Intermetallic Chemistry*. Elsevier, 2011.
- [4] D. P. Wong, « Theoretical justification of Madelung's rule », *J. Chem. Educ.*, vol. 56, no 11, p. 714, nov. 1979, doi: 10.1021/ed056p714.
- [5] L. MEZHOUDI, « Propriétés électroniques, magnétiques et optiques des composés intermétalliques: binaires Ni₃X (X= Mn, Fe, Al) et ternaires Ni₃Mn_{1-x}Al_x », PhD Thesis, 2017. Consulté le: 1 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/175>
- [6] F. H. Froes, C. Suryanarayana, et D. Eliezer, « Synthesis, properties and applications of titanium aluminides », *J Mater Sci*, vol. 27, no 19, p. 5113-5140, oct. 1992, doi: 10.1007/BF02403806.
- [7] H. A. Lipsitt, D. Shechtman, et R. E. Schafrik, « The deformation and fracture of TiAl at elevated temperatures », *Metall Trans A*, vol. 6, no 11, p. 1991-1996, nov. 1975, doi: 10.1007/BF03161822.
- [8] G. Yasin, M. A. Khan, M. Afifi, T. A. Nguyen, et Y. Zhang, *High-Entropy Alloys: Design, Manufacturing, and Emerging Applications*. Elsevier, 2024.
- [9] A. Prillieux, « Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature Fe-Ni alloys », PhD Thesis, UNSW Sydney, 2017. Consulté le: 1 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://unsworks.unsw.edu.au/bitstreams/e4fd65e5-652a-428d-a00c-e236d76e6fcb/download>
- [10]K. Aoki et O. Izumi, « Improvement of room temperature ductility of the L12 intermetallic compound Ni₃Al by boron addition », 1979, Consulté le: 1 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL8000391050>
- [11]D. Baptiste, « L'influence de la microstructure sur des propriétés mécaniques et des contraintes internes d'un alliage intermétallique biphasé à base de tial| Theses. fr », PhD Thesis, Paris, ENSAM, 2001. Consulté le: 1 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2001ENAM0011>
- [12]B. P. Bewlay, M. R. Jackson, P. R. Subramanian, et J.-C. Zhao, « A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites », *Metall Mater Trans A*, vol. 34, no 10, p. 2043-2052, oct. 2003, doi: 10.1007/s11661-003-0269-8.
- [13]G. Ouyang et al., « Oxidation resistance of a Mo-W-Si-B alloy at 1000–1300 C: the effect of a multicomponent Mo-Si-B coating », *Applied Surface Science*, vol. 470, p. 289-295, 2019.
- [14]N. S. Stoloff et V. K. Sikka, *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [15]W. D. C. Jr et D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, 2020.
- [16]J. H. Westbrook et R. L. Fleischer, « Intermetallic compounds: principles and practice », (No Title), 1995, Consulté le: 1 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130000794596959232>
- [17]E. J. Lavernia, K. Ma, J. M. Schoenung, J. F. Shackelford, et B. Zheng, *Metallic Powders for Additive Manufacturing: Science and Applications*. John Wiley & Sons, 2024.
- [18]C. I. P. Stan, « Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène », phdthesis, Université de Bordeaux ; Universitatea « Politehnica » Bucaresti,

2008. Consulté le: 2 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00336574>
- [19]M. Pasturel, « Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T= Mn, Ni, Cu; X= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) », PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004. Consulté le: 2 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00010063/>
- [20]M. Benke et V. Mertinger, « In Situ Optical Microscopic Examination Techniques of Thermally Induced Displacive Transformations », MSF, vol. 812, p. 279-284, févr. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.812.279.
- [21]D. R. Frear, S. N. Burchett, H. S. Morgan, et J. H. Lau, Mechanics of solder alloy interconnects. Springer Science & Business Media, 1994. Consulté le: 28 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=HgqTNwFkfeEC&oi=fnd&pg=PR9&dq=Fr+ear,+D.+R.,+Burchett,+S.+N.,+Morgan,+H.+S.,+Lau,+J.+H.:+Chapman+%26+Hall,+New+York,NY+\(1994\).&ots=9SuB6WA38q&sig=o3_dIJAbRi3pWgDWnyNNU9qosSU](https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=HgqTNwFkfeEC&oi=fnd&pg=PR9&dq=Fr+ear,+D.+R.,+Burchett,+S.+N.,+Morgan,+H.+S.,+Lau,+J.+H.:+Chapman+%26+Hall,+New+York,NY+(1994).&ots=9SuB6WA38q&sig=o3_dIJAbRi3pWgDWnyNNU9qosSU)
- [22]A. M. Stoffel et J. Schneider, « Magneto-Optic Properties of MnAs Films », Journal of Applied Physics, vol. 41, no 3, p. 1405-1407, 1970.
- [23]D. R. Gaskell, « Introduction to the Thermodynamics of Materials », 2018, Consulté le: 4 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.academia.edu/download/57970982/gaskell.pdf>
- [24]Y. Mishima, Y. Kimura, et S. W. Kim, Enhancement of thermoelectric figure of merit through nanostructural control on intermetallic semiconductors toward high-temperature applications. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006. Consulté le: 4 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=C9jmZdH5bvQC&oi=fnd&pg=PA383&dq=Intermetallic+Compounds:+Principles+and+Applications%22+by+L.+D.+Hicks&ots=jef_oMIZo8&sig=Drt1eGW2_kTtL7nhyXSVgwghju0
- [25]L. Salamakha et al., « Structural and Physical Properties Diversity of New CaCu5-Type Related Europium Platinum Borides », Inorg. Chem., vol. 52, no 8, p. 4185-4197, avr. 2013, doi: 10.1021/ic301548w.
- [26]F. Stein et A. Leineweber, « Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties », J Mater Sci, vol. 56, no 9, p. 5321-5427, mars 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05509-2.
- [27]E. C. J. Gießelmann, R. Pöttgen, et O. Janka, « Laves phases: superstructures induced by coloring and distortions », Zeitschrift anorg allge chemie, vol. 649, no 16, p. e202300109, août 2023, doi: 10.1002/zaac.202300109.
- [28]M. K. Benabadij et H. I. Faraoun, « First-principles study of structural and electronic properties of Laves phases structures YM 2 (M = Cu and Zn) », MATEC Web of Conferences, vol. 5, p. 04037, 2013, doi: 10.1051/matecconf/20130504037.
- [29]A. K. Sinha, « Topologically close-packed structures of transition metal alloys », Progress in Materials Science, vol. 15, no 2, p. 81-185, 1972.
- [30]G. Davies, Materials for Automobile Bodies. Elsevier, 2012.
- [31]B. Cantor, P. Grant, et C. Johnston, Automotive engineering: lightweight, functional, and novel materials. CRC press, 2008. Consulté le: 7 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420011906/automotive-engineering-brian-cantor-johnston-grant>
- [32]N. S. Stoloff, C. T. Liu, et S. C. Deevi, « Emerging applications of intermetallics », Intermetallics, vol. 8, no 9-11, p. 1313-1320, 2000.

Chapitre II. La méthode FP-LAPW

*(Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT) et Méthode des ondes
Planes Linéairement Augmentées (LAPW))*

II.1. Introduction:

On a débuté les premières expériences avec le modèle de Drude [1]. Il présenta une approche traditionnelle de l'électron, basée sur la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron. Cette méthode est extrêmement éducative et essentielle. En introduisant la notion de fermions dans son modèle, Pauli a amélioré le modèle de Drude. Ensuite, Fermi a avancé les résultats du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale de la statistique des particules indépendantes [2].

Des systèmes mono-électroniques à des systèmes multi-électroniques, les équations d'états deviennent de plus en plus complexes et difficiles à résoudre en se basant sur les théories mentionnées précédemment. Par conséquent, il était nécessaire de trouver d'autres formalismes qui tentent de décrire de manière plus précise les propriétés d'un système, ce qui a conduit à la création de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en 1964 [3].

Il est devenu indispensable d'utiliser la théorie de la densité fonctionnelle « DFT » et les méthodes ab initio qui en découlent pour étudier les propriétés des matériaux. Au cours des dix dernières années, les avancées considérables dans le domaine de la théorie, des applications de cette théorie et des outils et méthodes informatiques ont permis de rendre la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) parfaitement possible avec des moyens et un temps de calcul plus ou moins rapides.

II.2. Les approximations de simplifications:

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer:

Étant donné la complexité de l'équation stationnaire de Schrödinger, sa résolution demeure une tâche extrêmement complexe lorsqu'elle est utilisée dans des systèmes réels comprenant plusieurs atomes et électrons.

On appelle problème à plusieurs corps (ou à N-corps) la recherche de solutions pour ce système macroscopique (énergie et fonctions d'onde).

En négligeant l'interaction des spins, on peut écrire l'hamiltonien de ce système:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad \text{II-1}$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}: \text{L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux de masse } M_n \text{ et cordonnées } R_i.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}: \text{L'opérateur d'énergie cinétique des électrons de masse } m_e \text{ et de cordonnées } r_i$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}; \text{ L'interaction Coulombienne entre électrons-électrons}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}; \text{ L'interaction Coulombienne entre électrons et noyaux}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}; \text{ L'interaction Coulombienne entre noyaux-noyaux}$$

l'Hamiltonien peut être écrit ainsi: $H = H_N + H_{el}$ $H = H_N + H_{el}$

Comme les noyaux ont une lourdeur bien supérieure à celle des électrons ($M_n \approx 1836$ fois m_e), il est possible de les considérer comme étant statiques pendant le mouvement des électrons. Il est donc possible de réaliser une séparation adiabatique et de rédiger ce que nous appelons l'approximation de Born-Oppenheimer [4], c'est-à-dire une séparation de la fonction d'onde entre une partie pour les noyaux (fonction de R) et une autre partie pour les électrons (fonction de r) lorsque les noyaux se trouvent dans une position R_0 .

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{II-2}$$

Ou

$$\psi_e = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \psi_e(\vec{r}) \quad \text{II-3}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger se limite à la question du comportement des électrons, mais elle demeure très complexe en raison des interactions entre les électrons et les électrons. Il est donc impossible de résoudre le problème avec ces simplifications, ce qui nécessite l'utilisation d'autres approximations complémentaires.

II.2.2. L'approximation à un électron :

L'approche à un électron implique de rendre les interactions électron-électron globales et de dire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) dû à la présence de tous les autres électrons. Ainsi, cette approximation réduit le problème d'interaction entre plusieurs électrons à celui d'un seul électron. Le modèle est désigné comme des particules indépendantes car il n'y a plus d'interaction entre deux particules. Le modèle de particules indépendantes est utilisé par toutes les méthodes qui utilisent l'approximation à un électron pour écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique):

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) - \epsilon_i] \phi_i(\vec{r}) = 0. \quad \text{II-4}$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) = V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \int \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \rho(\vec{r}_j) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) . \quad \text{II-5}$$

$V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l'ième électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde mono-électronique

II.2.3. Approximation de Hartree :

La méthode proposée par Hartree [5] en 1928 est la suivante : la fonction d'onde à N électrons est $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ représentée comme le produit des fonctions d'onde à un électron (mono-électroniques):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II-6}$$

En utilisant cette approximation, on peut donner l'énergie totale du système par:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + V_{ee} + V_{en} | \psi \rangle$$

$$E = \sum_i \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 \right| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle + \underbrace{\sum_i \left\langle \varphi_i(\vec{r}) | V_{\text{ext}} | \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle}_{E_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq 1} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{\vec{r} - \vec{r}'} \right| \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \right\rangle}_{E_H}$$

II-7

$T = \langle \Psi | T | \Psi \rangle$: L'énergie cinétique totale des électrons.

$E_H = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle$: L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{\text{ext}} = \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle$: L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

avec

$$V_{en} = -ke^2 \sum_{i,K} \frac{ZK}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} = \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$$

Même si la fonction d'onde proposée par Hartree est une solution de l'équation (II.3), elle ne prend pas en considération la nature des électrons comme des fermions, et elle ne respecte pas non plus le principe d'exclusion de Pauli, car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

II.2.4. Approximation d'Hartree-Fock (HF):

Fock [6] a développé une fonction d'onde à plusieurs électrons pour résoudre le problème de l'approximation de Hartree, en prenant en considération la condition d'antisymétrie due au principe de Pauli. La fonction d'onde est exprimée sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron dans l'approximation résultante de Hartree-Fock HF [6]:

$$\psi_c(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II-8}$$

Par conséquent, on peut définir l'équation de Hartree-Fock pour un système d'électrons comme l'équation de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel généré par le noyau et les autres électrons.

- La carence majeure de la méthode d'Hartree-Fock est de ne pas avoir considéré la corrélation ;
- les répulsions inter-électroniques sont moyennées et non instantanées ;
- l'énergie de corrélation peut être définie pour les méthodes ab-initio comme étant la différence entre l'énergie exacte non relative et l'énergie donnée par l'approximation de Hartree-Fock.

II.2.5. L'approximation d'Hartree-Fock-Slater:

Selon Slater, le terme d'échange est approximatif en supposant qu'il est local, contrairement à l'approximation d'Hartree-Fock. Cet éventuel échange se présente sous la forme suivante [7]:

$$V_x(\vec{r}) = -6 \alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad \text{II-9}$$

où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

Finalement, toutes ces approximations sont considérées comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

II.3. Formalisme de DFT:

L'objectif de la DFT était de déterminer les caractéristiques de l'état fondamental d'un système constitué d'un nombre fixé d'électrons en interaction avec les noyaux ponctuels en utilisant la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est une théorie basée sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn.

Pour récapituler, Hohenberg et Kohn formulèrent les théorèmes (exacts) suivants [3]:

- **THÉORÈME 1:** Le potentiel extérieur V_{ext} est déterminé par la densité électronique $\rho(r)$. Lorsque la densité est connue, le potentiel extérieur est connu.
- **THÉORÈME 2 :** On obtient l'énergie de l'état fondamental en utilisant la densité électronique précise. Cela met en place un concept de variation pour l'énergie.

Cependant ces théorèmes ne permettent pas de construire l'application $\rho(r) \rightarrow \Psi[\rho]$ qui permet de déterminer $F_{HK}[\rho]$.

$$E_{HF}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{II-10}$$

Où le premier terme représente l'énergie cinétique et le deuxième terme représente une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation, le troisième terme représente l'énergie d'interaction avec le champ extérieur et le quatrième terme représente l'énergie d'interaction de coulomb classique.

II.3.1. Approche Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont proposé de remplacer un système à plusieurs particules en interaction par un ensemble d'équations d'une particule indépendante [8]. Ceci implique des équations de particules indépendantes obtenues en regroupant tous les termes compliqués et difficile à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} , telle que le potentiel d'échange-corrélation est donné par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II-11}$$

Dans l'approche de Kohn et Sham (KS), le problème de N corps d'un système constitué d'électrons et de noyaux est remplacé par N problème d'un système auxiliaire d'une seule particule, dont il reproduit la même densité électronique que le premier système. La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vu tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $\rho(\vec{r})$. L'exception de T_0 qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité, par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde en utilisant le principe variationnel :

Si la fonction d'onde est $\Psi_k = \sum_{K_n} C_{K_n} \Phi_{K_n}$ le principe variationnel s'exprime de la façon suivante :

$$\langle E_k \rangle = \frac{\langle \Psi_k^* | H | \Psi_k \rangle}{\langle \Psi_k^* | \Psi_k \rangle} \frac{\partial E_k}{\partial C_{K_n}} = 0 \quad \text{II-12}$$

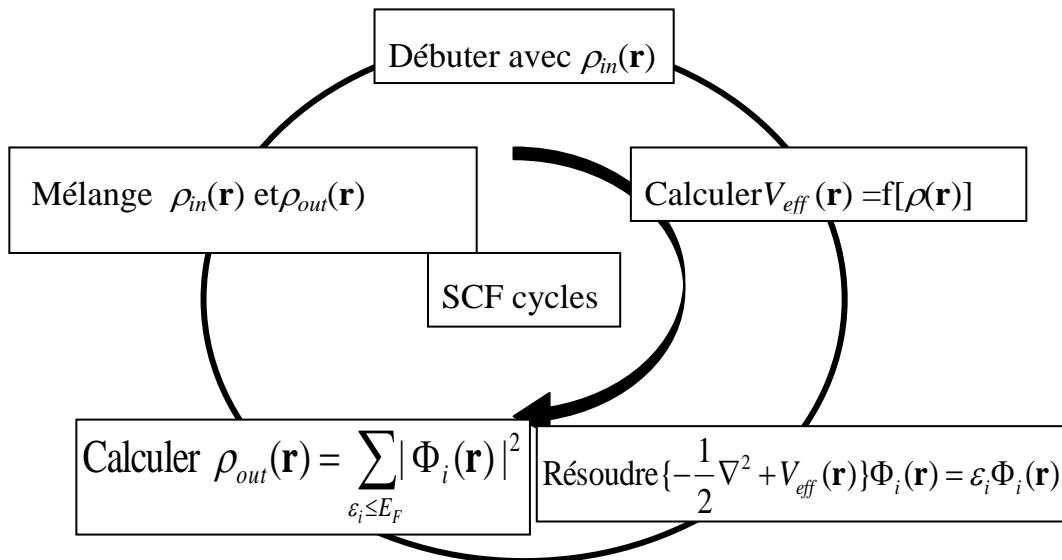
La puissance du traitement de l'équation de Kohn-Sham est dans la procédure de self consistent (auto-cohérent) donné dans le cycle suivant (figure I-1) :

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree V_H et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} donc il faut déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde.

Ce problème est résolu en utilisant l'algorithme suivant :

1. Définir une densité électronique initiale d'essai $\rho(\vec{r})$.
2. Résoudre l'équation de Kohn-Sham en utilisant la densité d'essai $\rho(\vec{r})$, pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule $\phi_i(\vec{r})$.
3. Calculer la densité électronique $\rho_{KS}(\vec{r})$ en utilisant la fonction d'onde définie dans l'étape précédente.
4. Comparer la densité électronique $\rho_{KS}(\vec{r})$ avec la densité d'essai $\rho(\vec{r})$, si elles sont égales ; la densité $\rho_{KS}(\vec{r})$ est la densité électronique de l'état fondamental et on peut calculer l'énergie totale, sinon on recommence par l'étape 2.

Donc ce processus est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham (voir la figure II-1 qui schématise le Cycle self consistent).

**Figure II-1:** Cycle self consistent

L'équation séculaire qui représente l'ensemble des équations linéaires appelée dans la notation matricielle « problème aux valeurs propres généralisées » est donnée par :

$$HC = E SC$$

II-13

Ou ;

H, S : présentent la matrice de l'Hamiltonien et la matrice de chevauchement respectivement.

C : les vecteurs propres

E : les valeurs propres.

II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation:

Dans l'équation de Kohn-Sham; il y'a trois termes l'un représente l'énergie cinétique d'une particule indépendante, le deuxième représente l'énergie de Hartree et finalement le troisième représente d'échange et de corrélation que l'on peut modéliser par des approximations raisonnables. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en deux fonctionnelles : une fonctionnelle d'échange et fonctionnelle de corrélation.

II.4.1. Different types de fonctionnelles d'échange et de corrélation :

II.4.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité de spin locale (LSDA):

L'approximation de la densité locale (LDA) possède une fonctionnelle d'échange et de corrélation exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{II-14}$$

L'expression $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}$ représente l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électron uniforme (gaz d'électrons homogène HEG) par particule, $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}} = \mathcal{E}_x^{\text{hom}} + \mathcal{E}_c^{\text{hom}}$, $\mathcal{E}_x^{\text{hom}}$ = densité d'énergie d'échange et $\mathcal{E}_c^{\text{hom}}$ = La densité d'énergie de corrélation avec:

$$\mathcal{E}_x^{\text{hom}} = \mathcal{E}_x^{\text{Dirac}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} = \frac{0.458}{r_s} \text{ u.aet } r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3} \cdot a_0, \text{ où } r_s \text{ représente le rayon de la cellule}$$

de Wigner-Seitz.

Le terme $\mathcal{E}_c^{\text{hom}}$ est plus compliqué et nécessite une modélisation. Il ya différentes formes d'analytiques de $\mathcal{E}_c^{\text{hom}}$ telles que celle de : Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [9], Perdew-Zunger (PZ81) [10], [11], Cole-Perdew (CP) [12] et Perdew-Wang (PW96) [13].

Par exemple la forme analytique de Perdew-Wang (PW92), où le terme $\mathcal{E}_c^{\text{hom}}$ est donné par :

$$\mathcal{E}_c^{\text{hom}} = \mathcal{E}_c^{LDA} = -2a\rho(1+\alpha_1 r_s) \log \left[1 + \frac{1}{2a(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad \text{II-15}$$

avec: $a = 0.0310907, \alpha_1 = 0.21370, \beta_1 = 7.5957, \beta_2 = 3.5876, \beta_3 = 1.6382, \text{ and } \beta_4 = 0.49294$. La LSDA (l'approximation de la densité de spin local), est une approximation où le fonctionnelle d'échange et de corrélation est définie par:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho \uparrow, \rho \uparrow) d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) (\mathcal{E}_x^{\text{hom}} + \mathcal{E}_c^{\text{hom}})(\rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{II-16}$$

On peut réécrire $E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ avec la densité de magnétisation $\xi(\vec{r})$ par :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}), \xi(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{II-17}$$

$$\text{avec } \xi(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})^\uparrow - \rho(\vec{r})^\downarrow}{\rho(\vec{r})^\uparrow + \rho(\vec{r})^\downarrow} \quad \text{II-18}$$

La densité d'énergie d'échange et de corrélation utilise une fonction d'interpolation qui dépend de la densité de magnétisation $\xi(\vec{r})$, l'interpolation se fait entre deux états l'un est polarisé totalement $\mathcal{E}_{xc}^P(\xi(\vec{r})) = \pm 1$ c'est à dire ferromagnétique et l'autre est non polarisé $\mathcal{E}_{xc}^U(\xi(\vec{r})) = 0$ c'est à dire paramagnétique et est donnée par :

$$\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho, \xi) = f(\xi) \mathcal{E}_{xc}^U(\rho) + [1 - f] \mathcal{E}_{xc}^P(\rho) \quad \text{II-19}$$

Avec $f(\xi)$ est une expression appropriée :

1- Proposé par Von Barth et Hedin [14]:

$$f^{VBH}(\xi) = \frac{(1+\xi)^{\frac{4}{3}} + (1-\xi)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \quad \text{II-20}$$

2- Proposé par Vosko [10]:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c^{VWN}(\rho, \xi) = & \mathcal{E}_c^U(\rho) + \left(\frac{f(\xi)}{f(0)} \right) [1 - \xi^4] \mathcal{E}_c^A(\rho) + \\ & + f(\xi) \xi^4 \left(\mathcal{E}_c^P(\rho) - \mathcal{E}_c^U(\rho) \right) \end{aligned} \quad \text{II-21}$$

Où : $\mathcal{E}_c^U(\rho)$ et $\mathcal{E}_c^P(\rho)$ sont des densités d'énergie de corrélation pour un gaz homogène respectivement non polarisé et totalement polarisé, et $\mathcal{E}_c^A(\rho)$ à la même expression que $\mathcal{E}_c^U(\rho)$ et $\mathcal{E}_c^P(\rho)$, mais avec des coefficients d'ajustage différents.

II.4.2. Développement en gradient :

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bonnes résultats pour décrire les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et les constants élastiques isotropiques), bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi leurs insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

L'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation (LSDA) peut être considérés comme approximation de zéro ordre d'un développement en termes de la densité et ses dérivées. Undéveloppement immédiat au-delà de LDA c'est la GEA (Gradient Expansion

Approximation), la forme généraled'énergie d'échange et de corrélation peut s'écrire sous la forme:

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}(\rho(\vec{r})) F_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots] d\vec{r} \quad \text{II-22}$$

si en interpelle le gradient de premier ordre de la densité on retrouve l'approximation de gradient généralisé (GGA).

II.4.2.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA):

la forme typique de GGA prend la forme suivante :

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{II-23}$$

Si on s'arrête seulement au deuxième ordre de développement du gradient :

$$\mathcal{E}_{XC}[\rho] = \int A_{XC}[\rho] \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} + \int C_{XC}(\rho) \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}} d\vec{r} \quad \text{II-24}$$

En note que le GGA est développé en basant sur L'approximation de la LDA qui prend le principal terme de eq.(II.23). La première GGA proposée dans la littérature été celle de Langreth [15], et a la forme suivante :

$$\mathcal{E}_X = \mathcal{E}_X^{LDA} - a \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}} \left(\frac{7}{9} + 18f^2 \right) \quad \text{II-25}$$

$$\mathcal{E}_C = \mathcal{E}_C^{RPA} + a \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}} (2e^{-F} + 18f^2) \quad \text{II-26}$$

Où $F = b|\nabla \rho(\vec{r})|/\rho(\vec{r})^{\frac{7}{6}}$, $b = (9\pi)^{\frac{1}{6}}$, $f = \pi/16(3\pi^2)^{\frac{4}{3}}$ et $f = 0.15$.

En 1996, Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE96) [13], ont proposé une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui limite autant possible, le facteur $F_X(\rho, \xi, s)$ qui dépend de la densité locale

(ρ) , la densité de magnétisation (ξ) (dans le cas de dépendance de spin), et le gradient de densité (s) avec $S = |\nabla \rho(\vec{r})|/2K_F \rho$ ainsi l'expression choisit est :

$$F_X(S) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu S^2 / \kappa} \quad \text{II-27}$$

Où $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.2195$ et $\beta = 0.066725$ est attaché au deuxième ordre du développement de gradient (Perdew and Wang 1992a [12]).

On note qu'il y'a plusieurs fonctionnels d'échange et de corrélation autres que l'approximation GGA :

II.4.2.2. Fonctionnel Meta-GGA [16] :

La forme du fonctionnel prend la forme typique suivante :

$$E_{XC}(\rho)^{\text{Meta-GGA}} = \int f[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|, \nabla^2 \rho(\vec{r}), t(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{II-28}$$

Telle que : $t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i|^2$ représente une densité d'énergie cinétique.

II.4.2.3. Fonctionnel hybride [16]:

C'est un mélange de fonctionnels, typiquement s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{\text{hyb}}(\rho) = a E_X^{\text{KS}} + (1 - a) E_{XC}^{\text{GGA}} \quad \text{II-29}$$

Ou E_X^{KS} : représente l'énergie exacte d'échange calculée avec la fonction d'onde exacte de l'approche de kohn et sham (KS). Le paramètre a est un paramètre empirique d'ajustement.

Par exemple, le fonctionnel B3LYP [17], qui utilise un mélange des fonctionnels théoriques (dite ab initio) (Dirac [18] et VWN [9]) et fonctionnels semi-empiriques ajustées par les données expérimentaux Becke88 [19] et LYP [20]), telle que :

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}}(\rho) = (1 - A) E_X^{\text{Dirac}} + E_X^0 + B \Delta E_X^{\text{Becke88}} + (1 - C) E_C^{\text{VWN}} + C E_C^{\text{LYP}} \quad \text{II-30}$$

On note que : le fonctionnel de Dirac et le fonctionnel de Becke88 représentent l'effet d'échange, tandis que le fonctionnel de VWN et le fonctionnel LYP représentent l'effet de corrélation dans le fonctionnel hybride B3LYP.

II.4.1. L'approximation LDA+U:

Le problème de corrélation est plus dur dans les matériaux où les électrons ont tendances d'être localisé et fortement en interactions (généralement les orbitales d et f), tel que la transition métal oxydes [18]. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991) [21], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard U [22]. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [23] où d'impureté d'Anderson [24] par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique et l'énergie de répulsion de Coulomb U entre électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron. On donne les formules suivantes [25] :

$$\begin{aligned} \text{LDA} + U : E_{XC}^{LDA+U} &= E_{XC}^{LDA} + E_{ee} - E_{dc} \\ \text{GGA} + U : E_{XC}^{GGA+U} &= E_{XC}^{GGA} + E_{ee} - E_{dc} \end{aligned}$$

II-31

Où :

E_{ee} : c'est l'énergie d'interaction électron-électron

E_{dc} : c'est l'énergie de double comptage (double counting correction in coulomb interaction).

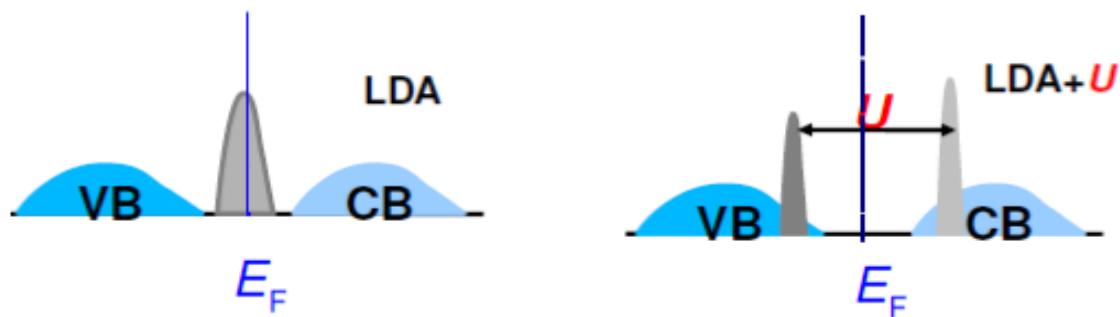


Figure II-2 : l'effet d'introduire le paramètre U pour les états localisés [26].

+

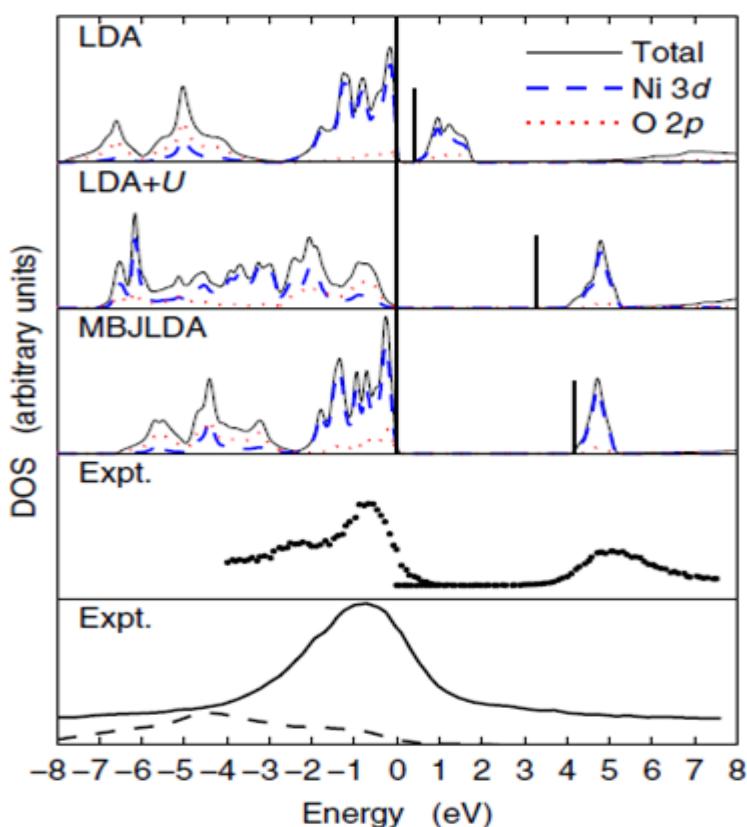


Figure II-3: Densité d'état (DOS) total et partielle de NiO, comparaison entre différentes approximations théorique et expérimentale [27]

II.4.2. Potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [27], a été récemment publiée par Tran et Blaha [28]. Il s'agit du potentiel mBJ<< modified Becke Johnson Potentiel >> (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [3], ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [29] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) << the optimized effective potentiel (OEP)>>. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus couteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [28] a la forme suivante :

$$U_{I,\sigma}^{mBJ}(r) = c U_{I,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_c(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{II-32}$$

Où $\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et :

$$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-\chi_\sigma(r)}) - \frac{1}{2} \chi_\sigma(r) e^{-\chi_\sigma(r)} \quad \text{II-33}$$

Est le potentiel de Becke-Roussel [30] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme χ_σ a été déterminé à partir de $\rho(\vec{r})$, $\nabla \rho(\vec{r})$, $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ et $t_\sigma(\vec{r})$; tandis que le terme $b_\sigma(\vec{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{\chi_\sigma^3(r) e^{-\chi_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{II-34}$$

σ : représente la notation de spin.

Ce potentiel a été implémenté dans la dernière version du code Wien2K, le but de ce potentiel est de reproduire la forme exacte du potentiel d'échange. Tran et Blaha ont introduit une modification au potentiel original de BJ [28], le résultat donne des valeurs de gaps en bonne accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentales (voir la figure II-4).

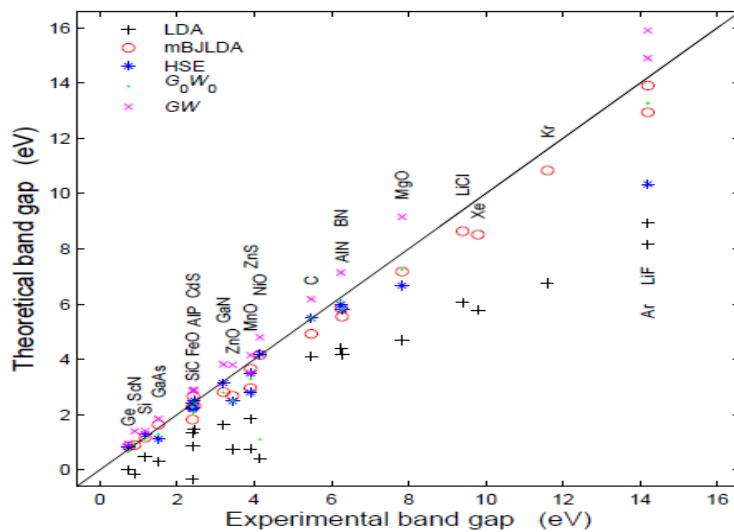


Figure II-4 : comparaison de gap d'énergie calculé avec différents [31]

II.5. Concept de potentiel total (FP) :

Dans la méthode de potentiel total, on va combiner le choix de la fonction de base avec le traitement de potentiel et de la densité de charge de telle façon qu'aucune forme d'approximation ne sera prise en considération soit pour la région intersticielle ou soit pour la région Muffin-tin.

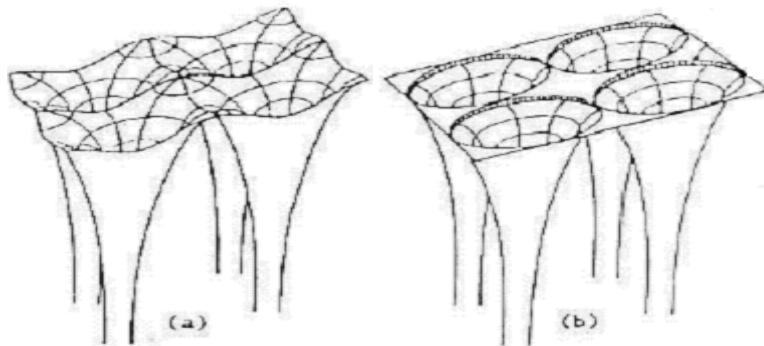


Figure II-5 : potentiel cristallin pour un réseau carré de deux dimensions (2D) a) Potentiel total b) potentiel Muffin-tin [32], [33].

Les problèmes restés à résoudre :

- Comment déterminer la partie non-MT de potentiel dans la contribution dans l'expression de l'Hamiltonien.
- Comment représenter convenablement la densité de charge totale et déduire leur potentiel.
- Comment représenter les différentes quantités qui contribuent à l'énergie totale en fonction de la densité de charge et le potentiel.

II.6. Les fonctions de base de LAPW :

II.6.1. La méthode APW :

L'origine de cette méthode est la méthode APW [onde plane augmentée] de Slater introduite en 1937 [34], basée sur l'idée de diviser l'espace en deux régions, l'une entourant chaque atome et où le potentiel est considéré symétriquement sphérique et une deuxième région vide à potentiel constant située entre les atomes. L'espace est divisé en deux régions voir figure II-6:

1- Région I : Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome, dans lesquelles on trouve les solutions radiales de l'équation de Schrödinger.

2- **Région II** : La région interstitielle décrite par des ondes planes.

Donc on a :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{-i(\mathbf{G} + \mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{\mathbf{Lm}} \mathbf{A}_{\mathbf{Lm}} \mathbf{u}_l(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{\mathbf{Lm}}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases}$$
II-34

Ou :

Ω : Est le volume de la maille.

$\mathbf{u}_l(r)$: Est la solution radiale de l'équation de Schrödinger de la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} \mathbf{r} \mathbf{u}_l(r) = 0$$
II-35

$\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$ Et $\mathbf{A}_{\mathbf{Lm}}$ sont les coefficients d'expansion, E_l est un paramètre d'énergie et $V(r)$ Est la partie radiale de l'harmonique sphérique.

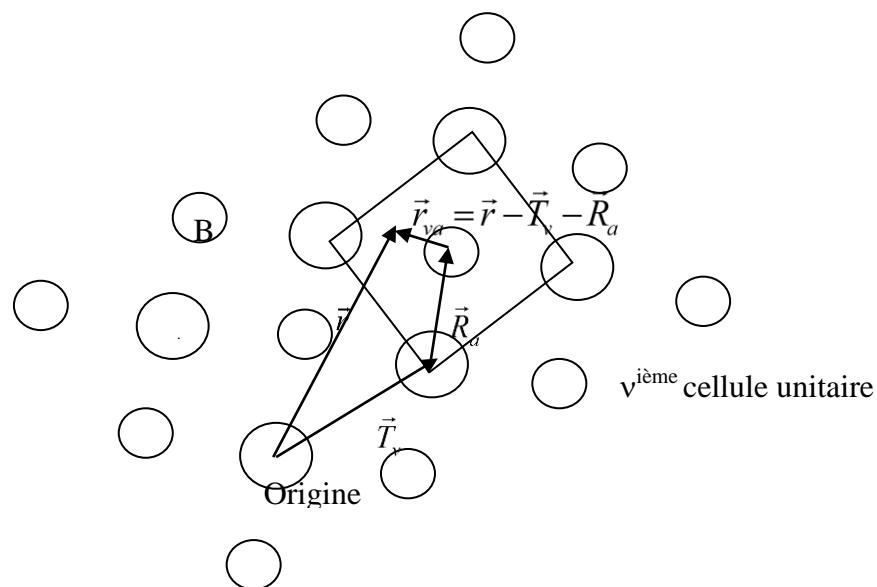


Figure II-6: cellule unitaire ; entièrement divisé en plusieurs sphères (muffin tin regions and interstitiel régions) [35].

II.6.2. Problèmes de la méthode APW de Slater :

les problèmes de cette méthode sont :

- Problèmes des valeurs propres non linéaires (dans la procédure de la diagonalisation).
- Le temps de calcul est très long puisque il y'a pour chaque point k une diagonalisation.

Solution : La Linéarisation de l'énergie, où E_l est égale à l'énergie de la bande ε , dont on adopte le nom LAPW.

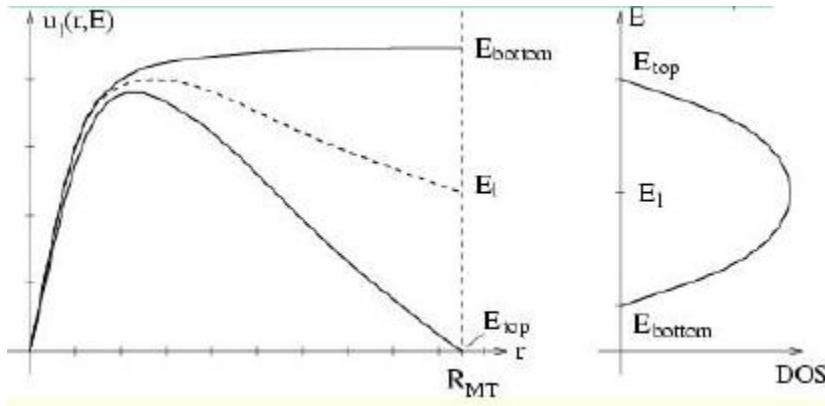


Figure II-7 : paramètre d'énergie E_l et la fonction radiale au milieu de la fenêtre d'énergie correspondante [36].

Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie, Telle que :

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)u_l(r) + O[(\varepsilon - E_l)^2] \quad \text{II-36}$$

Et la fonction d'onde s'écrit de la façon suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{-i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{Lm} (A^{\alpha}_{lm} u_l(r) + B^{\alpha}_{lm} \dot{u}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II-37}$$

Où α désigne la numérotation des atomes.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères centrées autour des sites atomiques avec des conditions que ces fonctions radiales $u_1(r)$ et leurs dérivées $\dot{u}_1(r)$ soient continues à limite de la sphère et à l'extérieur des sphères ces fonctions sont des ondes planes. La synthèse des fonctions de base des ondes planes linéairement augmentées consistent à :

- a)- Déterminer les fonctions radiales $u_1(r)$ et leur dérivée $\dot{u}_1(r)$
- b)-Déterminer les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui remplissent la condition aux limites.

Les conditions aux limites fournissent une simple description pour la détermination des moments angulaires de coupure, l_{\max} pour la représentation des sphères en termes de rayon d'onde plane G_{\max} de coupure.

Ceci est fait en notant que pour, un l_{\max} donné il permet une représentation des fonctions avec un nœud maximal de $2l_{\max}$ le long du cercle autour des sphères, e. g. une distance de $2\pi R_\alpha$. D'un autre côté, G_{\max} correspond à une onde plane. En conséquence, un critère est suggéré, $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, qui marche bien en pratique. D'après les calculs, LAPW généralement converge pour une valeur de, $R_\alpha G_{\max}$ dans l'intervalle 7.5 - 9, avec un $l_{\max} \approx 8$.

Plusieurs options sont disponibles, si un tel choix ne peut être déterminé :

1- Diviser la série d'énergie en fenêtre et de traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_i approprié aux états dans il est.

2- Relaxer la linéarisation en utilisant l'extension de l'orbitale locale.

3- Réduire la taille de la sphère, de ce fait ; la réduction de : $\dot{u}_1(r)$

Les premières deux options sont communément utilisées. Ce dernier, est généralement applicable, cependant, de nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW sont contractées par des difficultés pour diminuer la taille des bases utilisées.

II.6.3. Méthode LAPW+LO [37]:

Les états semi-cœur (dite aussi semi-valence) sont traitées en fonction des orbitales locales, le problème majeur est de non clarté dans la détermination du paramètre d'énergie E_i . Par exemple ; dans le matériau Fer (Fe), l'état 3p et 4p sont considérés comme des états semi-cœur, mais une

partie de leurs charges sont non négligeable dans l'état de valence (l'état 3p est de 4.3Ryd au-dessous de niveau de Fermi (E_F)), tandis l'état 4p est de 0.2 Ryd au-dessous de E_F donc sont très proches). La difficulté résulte dans le choix de $E^{Fe}_{l(\ell=1)}$ (est ce que on le choisit proche de 3p, proche de 4p ou à une valeur intermédiaire ?). La solution optimale c'est d'ajouter d'autres types de fonctions à l'ensemble des fonctions de base de LAPW, nommées orbitale locale (LO), on obtient la méthode LAPW+LO, d'où la définition est donnée par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad \text{II-38}$$

Chaque orbitale locale (LO) est définie pour ℓ, m particuliers et pour un atome α bien particulière, vue la relation 4.4 ou (LO) est égal au zéro à la région interstitielle et dans les sphères muffin tin d'autres atomes, par consequent, il tire l'aspect orbitale locale (LO). Le paramètre d'énergie $E^{\alpha}_{1,\ell}$ à une valeur adaptée pour l'état la plus élevé des deux états 3p et 4p pour l'exemple précédent, c'est l'état 4p. L'état 3p à un paramètre d'énergie $E^{\alpha}_{2,\ell}$, la fonction radiale $u_l^\alpha(E_{2,l}^\alpha, r)$ à l'energie $E_{2,l}^\alpha$ est suffisante pour le décrire. On note que les orbitales locales ne sont pas connectés aux ondes planes de la région interstitielle et ils sont complètement confinées dans sphères muffin-tin. Les coefficients A, B et C sont déterminés par la procédure de normalisation. Les orbitales locales augmentent la base de LAPW, pour l'état p en ajoute 3 fonctions par atome dans l'unité cellulaire et pour l'état d en ajoute 5 fonctions. Par conséquence le nombre des fonctions ajouté par les LO est insignifiant par rapport au nombre de plusieurs centaines de fonctions dans la base LAPW, d'où le temps de calcul est legerement augmenté, c'est prix à payé pour meilleur exactitude de la méthode LAPW+LO comparée avec la méthode LAPW.

II.6.4. Méthode APW +lo [38]:

La méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+lo), une approche alternative a été proposée par Sjostedt et al. (2000) [37]. Elle est basée sur le concept des orbitales locales qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh en 1991 [38]. Le but était de spécifier quel état électronique serait calculé. En effet, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. En plus, certain états, à cause des hybridations électronique » puisqu'ils participent faiblement à la liaison. La gestion de tous ces divers états est faite donc par les orbitales locales.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin*. Elle est définie comme suit :

$$\varphi_{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) & r \in R_{mt} \\ 0 & r \notin R_{mt} \end{cases} \quad \text{II-39}$$

La base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions :

i) Des fonctions APW données par les équations (II-34) et (II-40) avec un ensemble d'énergies fixées E_l pour chaque atome et qui seront augmentées par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{-i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II-40}$$

ii) Des orbitales locales (lo) données par l'équation II-40.

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale $u_l(E_l, r)$ est calculée à une énergie de linéarisation donnée E_l ainsi, seulement la condition de continuité est requise entre les fonctions APW et les orbitales locales. Les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe comme ceux de l'APW. Les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation et en utilisant les conditions aux limites des sphères S (Muffin Tin boundary) pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro. On note que les fonctions APW et les orbitales locales sont continues aux limites des sphères, mais pas leurs premiers dérivées. Il a été montré que ce nouveau schéma peut atteindre la même exactitude que LAPW mais converge plus rapidement en terme de nombre d'ondes planes[39].

II.6.5. Méthode LAPW/APW+lo [40], [41]:

Cette méthode utilise une base basée sur un mélange des fonctions d'ondes LAPW/APW+lo, la raison pour laquelle la méthode LAPW exige un k_{max} élevé par rapport à la méthode APW, dont la procédure de convergence est très lente est due :

- Aux états localisées de valence d et f.
- Les états des atomes ayant un rayon muffin tin très petit sont comparés avec les autres sphères dans l'unité cellulaire.

Par conséquent, ces états sont traités par la méthode APW+lo (convergence plus rapide) et elle conserve le traitement de la méthode LAPW pour les autres états.

II.7. Représentation de la densité de charge et du potentiel:

L'efficacité des bases de la méthode LAPW dérive de son choix sensible des représentations des fonctions d'ondes dans différentes régions. En particulier une expansion d'harmoniques sphériques dans une maille radiale est utilisée dans les sphères et une expansion d'ondes planes à l'extérieur. Avec ce choix les variations rapides des fonctions d'ondes dans les sphères ne posent pas de problèmes particuliers et c'est pourquoi la méthode est bien adaptée aux calculs de tous les électrons. Cette variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide des densités de charges et des potentiels, qui nécessite que leurs représentations soient équivalentes en flexibilité.

La solution pour cela dans la méthode LAPW est d'utiliser une représentation duale pour la charge et le potentiel aussi bien que les fonctions d'ondes ; une expansion en ondes planes dans la région interstitielle et une expansion en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Cependant, cela conduit à sauvegarder un nombre excessif de paramètres. Par conséquent, la symétrie est utilisée pour réduire ce nombre. Ceci au bénéfice de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice hamiltonien. Les symétries employées sont ; (1) à l'intérieur des sphères la densité a la symétrie du site ; (2) la densité interstitielle a la symétrie du groupe spatial ; (3) la densité est une quantité réelle et (4) les densités dans les atomes équivalents qui sont reliées par une opération de symétrie sont identiques. Ceci est fait en utilisant des expansions adaptées à la symétrie, des étoiles dans la région interstitielle et des harmoniques du réseau dans les atomes non équivalents.

II.7.1. Représentation du Potentiel et de la densité de charge :

Le potentiel dans les deux régions est exprimé de la façon suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & r \in I \end{cases} \quad \text{II-41}$$

Tandis la densité de charge s'écrit :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_G C_G e^{iGr} & \\ \sum_v \rho_v(r) K_v(r) & \end{cases} \quad \text{II-42}$$

Telle que ;

$\rho_v(r)$: La densité de charge dans la sphère v .

$K_v(r)$: Les harmoniques de réseau basé sur les harmoniques sphériques.

Le potentiel et la densité de charge a alors une dépendance angulaire à l'intérieur des sphères par l'intervention d'harmoniques sphériques, ce qui donne à la méthode FP-LAPW le caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II.8. Synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement:

Les éléments de la matrice $H_{GG'}$ et $S_{GG'}$ l'Hamiltonien et les matrices de chevauchement respectivement s'écrivent comme :

$$S_{GG'} = \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle \quad \text{II-43}$$

$$H_{G,G'} = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle \quad \text{II-44}$$

Où $S_{G,G'}$ peut être décomposée en deux composantes interstitielle et sphérique, $H_{G,G'}$ en termes sphériques et en termes non sphériques

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3 r e^{i(G' - G) \cdot r} \Theta(r) + \sum_\alpha S_\alpha(G, G') \quad \text{II-45}$$

Et

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}_{GG'} = & \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} \left[\mathbf{T} + \mathbf{V}_{pw} \right] e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{K})} \\
 & + \sum_{\alpha} \left[\mathbf{H}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + \mathbf{V}_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \right]
 \end{aligned} \tag{II-46}$$

Où \mathbf{T} est l'opérateur de l'énergie cinétique, Les $S_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ sont les contributions du chevauchement de la sphère, $\alpha, H_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ sont les contributions sphériques à l'Hamiltonien, $V_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ sont les contributions du potentiel ($l \neq 0$) et $\Theta(r)$ est la fonction pas ; Cette fonction pas est égale à l'unité à l'extérieur des sphères et nulle à l'intérieur.

II.9. Le code Wien et la méthode FP-LAPW :

Le code Wien2K consiste de plusieurs programmes indépendants écrit en FortranF90, ou ils sont liés entre eux par C-shell scripts dont l'environnement adéquat est Unix/Linux, il peut supporter 100 atomes par cellule dans une machine qui utilise 1-2 Gbites de RAM. Il y'a la possibilité de lancé des calculs > 100 atomes par cellule en mode parallèle (MPI/Scalapack parallelization), par exemple ; la structure ((h-BN/RH(111)), est réalisée en utilisant 1100 atomes sur 64-100cpus. Le code Wien2K peut s'exécuter via L'interface w2web et n'importe quelle explorer internet, ou simplement via une commande sur x-terminale.

Les orbitales de Kohn et Sham sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. inclus même la base de la matrice de chevauchement) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de Brillouin. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, Fourier, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de Poisson. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste) voir le schéma de la figure II-8.

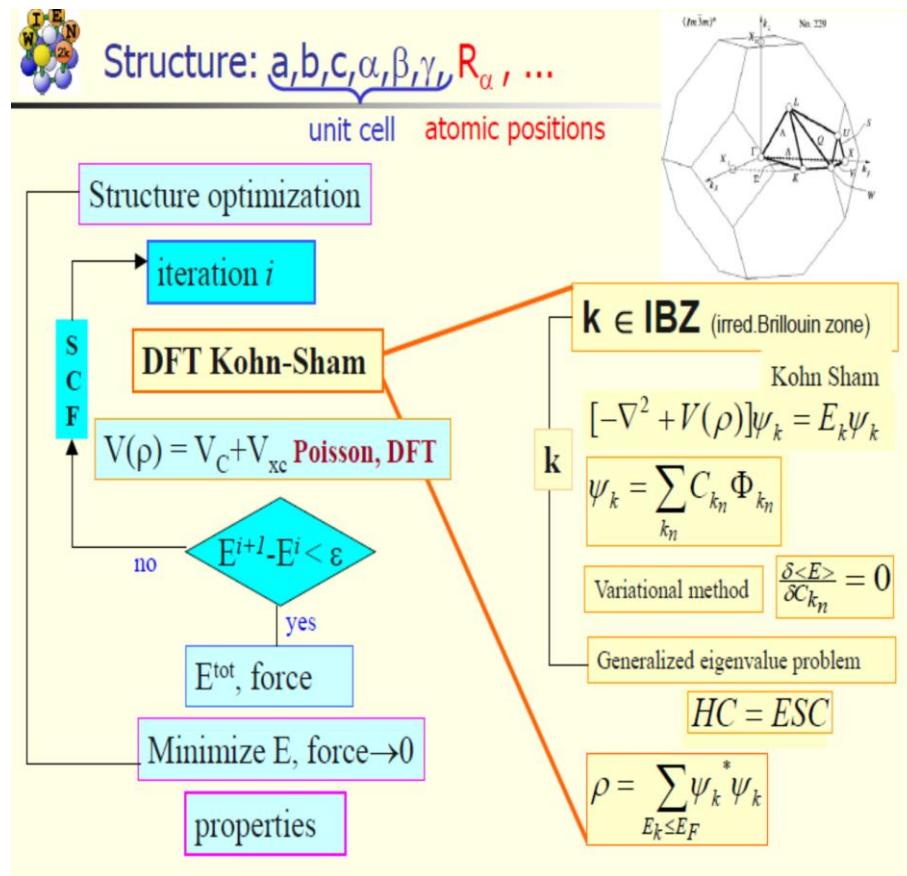


Figure II-8 : schéma descriptif de fonctionnement théorique du code Wien2K [36]

II.10. Considérations techniques du WIEN2k

II.10.1. Paramètre de coupure (Rmt.Kmax) :

Il détermine le nombre des fonctions de base (la taille de la matrice). La convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit entre le plus petit rayon des sphères atomiques Rmt dans la maille unitaire et le plus grand vecteur d'onde K note Kmax.

II.10.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin:

A priori le nombre de vecteurs k appartenant à la zone de Brillouin est très grand, car il correspond au nombre de mailles du cristal. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. Afin de réduire le cout numérique du calcul de la densité, et comme le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (ZB) caractérisée par le vecteur d'onde k , donc par opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Et finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points k en utilisant des méthodes basé sur le poids de contribution de chaque point k . La figure II-9 illustre schématiquement ces étapes de réduction du solide étudié.

Donc, l'échantillonnage des points k consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen

[33], de Joannopoulos et Cohen [42], d'Evarestov et Smirnov [43] ou celle de Monkhorst et Pack [44]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé dans nos calculs. La méthode consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions $k_1 \times k_2 \times k_3$ de l'espace de la zone de Brillouin. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille.

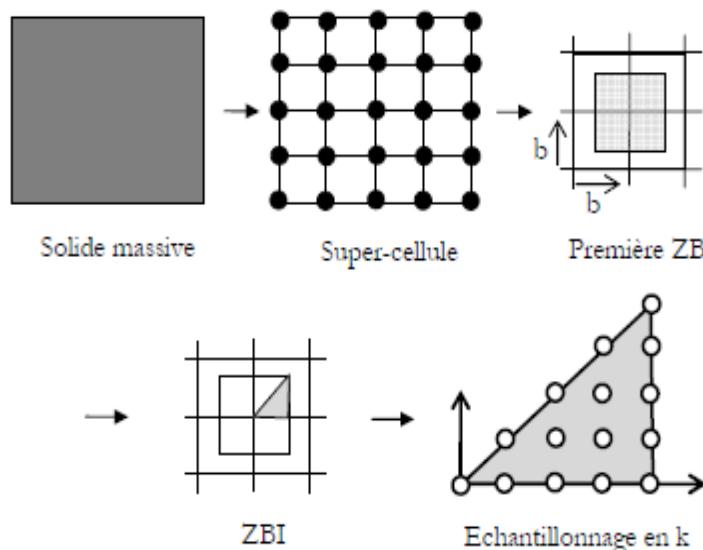


Figure II.9 : Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides [45]

Le programme WIEN2K, est un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [44]. Ce code a donné de bon résultat dans les calculs sur des systèmes supraconducteur à haute température [46], des surfaces de métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques [47], le gradient de champ électrique [48], les minéraux [49], et les molécules [50].

Ce code montré sur la figure (III-10) est basé sur plusieurs petits programmes qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aident 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 cœur 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 pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

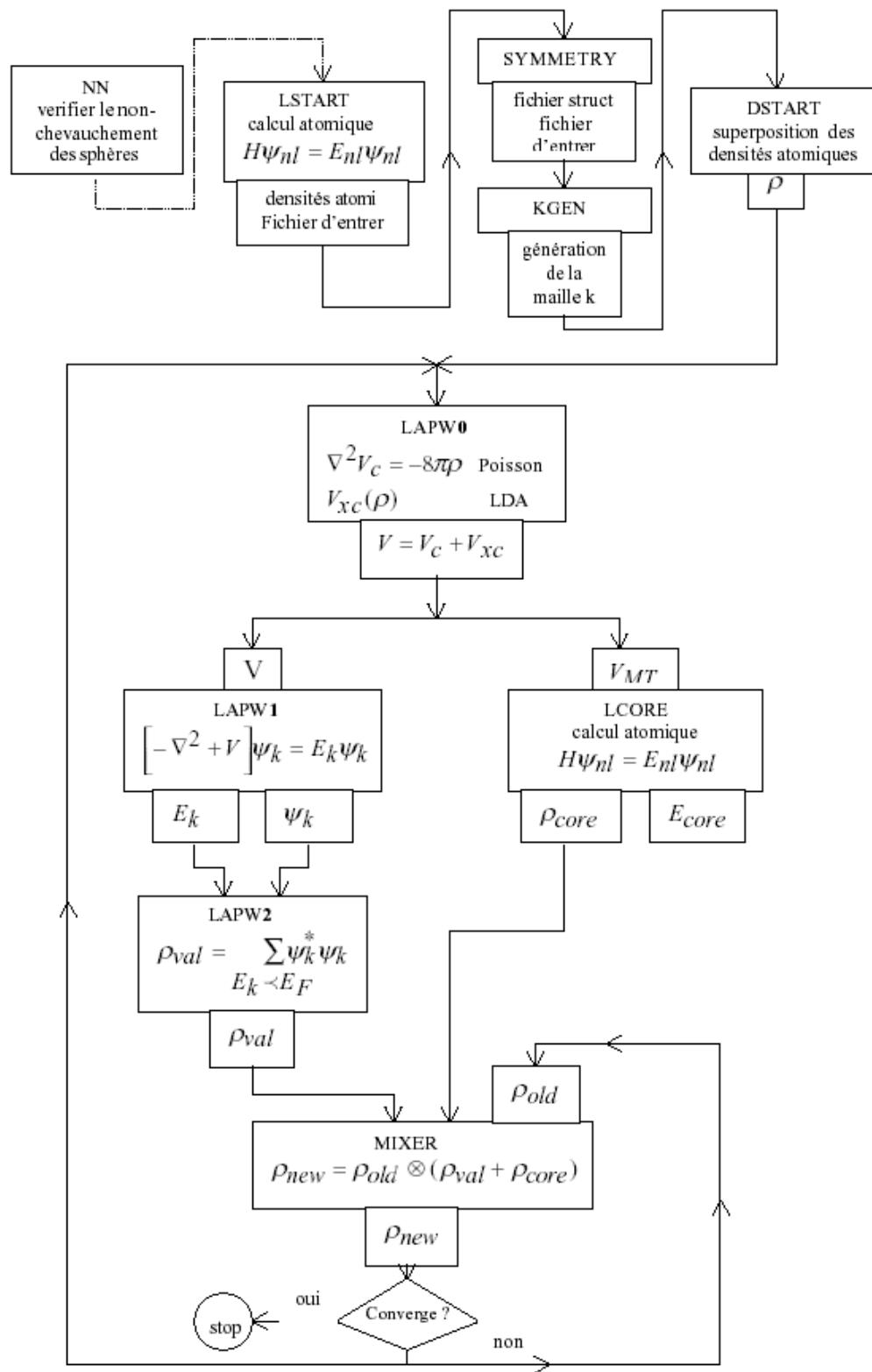


Figure II-10 : Structure du code Wien2Kde base (il y'a des modifications dans les versions ultérieures[23].

II.11. Interface graphique du code Wien2K :

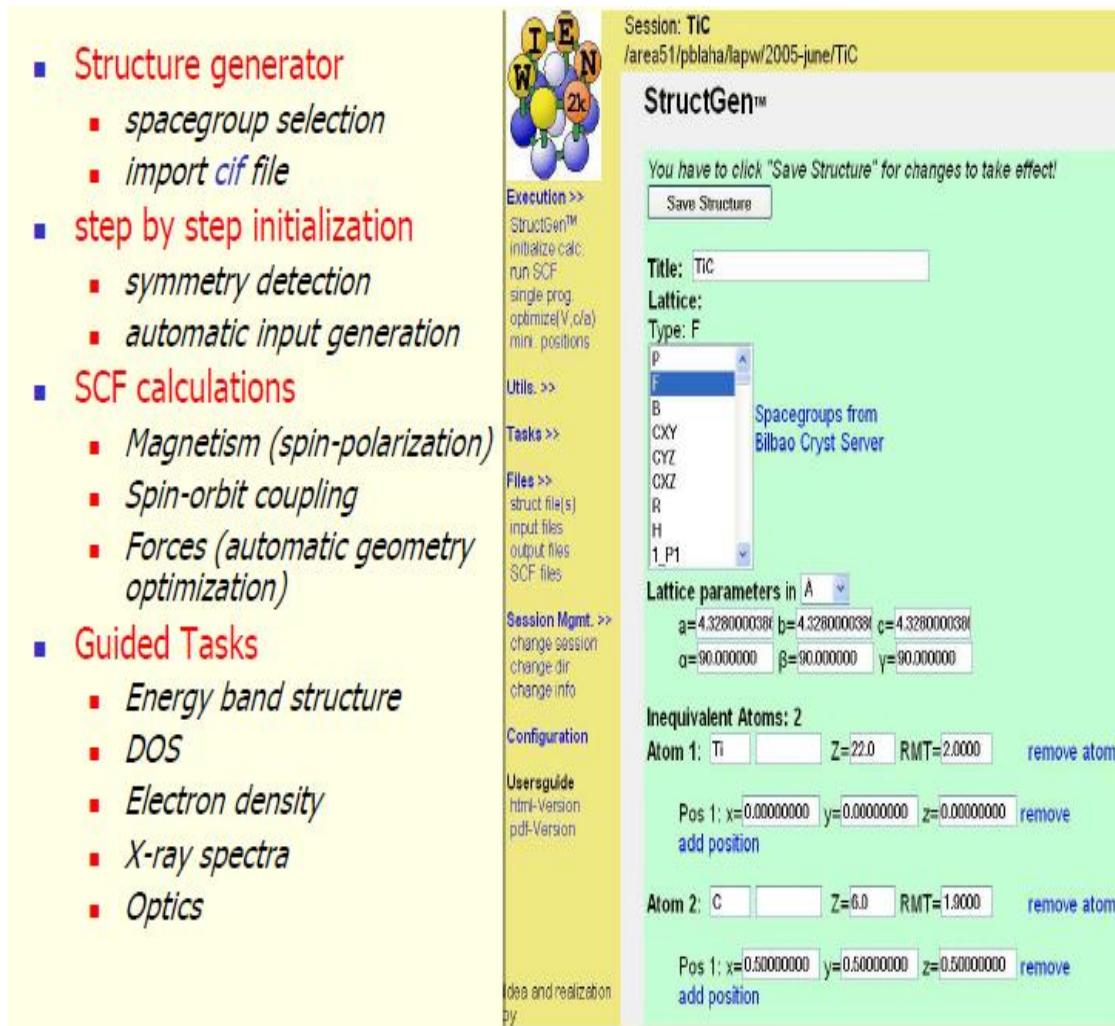


Figure II-11 : Interface graphique du code wien2K [36].

II.12. Code de calcul (Quantum ESPRESSO)

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels.

Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA,GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

Simulations de base:

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), an de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron phonons et phononsphonons, spectres infrarouge ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ; Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel la TDFT, qui sont décrites en détail dans la base d'aide de la suite.

Références Chapitre II

- [1] Henry Mathieu et Hervé Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - Henry... - Librairie Eyrolles. Consulté le: 24 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/physique-des-semiconducteurs-et-des-composants-electroniques-9782100516438/>
- [2] L. Boltzmann et M. Brillouin, Leçons sur la théorie des gaz. Gauthier-Villars, 1902.
- [3] P. Hohenberg et W. Kohn, « Density functional theory (DFT) », Phys. Rev, vol. 136, no 1964, p. B864, 1964.
- [4] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Moleküle », Annalen der Physik, vol. 389, no 20, p. 457-484, janv. 1927, doi: 10.1002/andp.19273892002.
- [5] D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », Math. Proc. Camb. Phil. Soc., vol. 24, no 1, p. 89-110, janv. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [6] S. Lundqvist et N. H. March, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Springer Science & Business Media, 2013.
- [7] J. C. Slater, « Atomic Radii in Crystals », The Journal of Chemical Physics, vol. 41, no 10, p. 3199-3204, nov. 1964, doi: 10.1063/1.1725697.
- [8] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev., vol. 140, no 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [9] S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis », Can. J. Phys., vol. 58, no 8, p. 1200-1211, août 1980, doi: 10.1139/p80-159.
- [10]J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », Phys. Rev. B, vol. 23, no 10, p. 5048-5079, mai 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [11]L. A. Cole et J. P. Perdew, « Calculated electron affinities of the elements », Phys. Rev. A, vol. 25, no 3, p. 1265-1271, mars 1982, doi: 10.1103/PhysRevA.25.1265.
- [12]J. P. Perdew et Y. Wang, « Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas », Phys. Rev. B, vol. 46, no 20, p. 12947-12954, nov. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.12947.
- [13]J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », Phys. Rev. Lett., vol. 77, no 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [14]U. Von Barth et L. Hedin, « A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i », Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 5, no 13, p. 1629, 1972.
- [15]D. C. Langreth et M. J. Mehl, « Easily Implementable Nonlocal Exchange-Correlation Energy Functional », Phys. Rev. Lett., vol. 47, no 6, p. 446-450, août 1981, doi: 10.1103/PhysRevLett.47.446.
- [16]F. Zahariev, S. S. Leang, et M. S. Gordon, « Functional derivatives of meta-generalized gradient approximation (meta-GGA) type exchange-correlation density functionals », The Journal of Chemical Physics, vol. 138, no 24, p. 244108, juin 2013, doi: 10.1063/1.4811270.
- [17]A. D. Becke et J. Chem, « A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories », The Journal of chemical physics, vol. 98, no 2, p. 1372-1377, 1993.
- [18]R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004.

- [19]C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B*, vol. 37, no 2, p. 785-789, janv. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [20]A. D. Becke, « Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model », *The Journal of chemical physics*, vol. 88, no 2, p. 1053-1062, 1988.
- [21]V. I. Anisimov, J. Zaanen, et O. K. Andersen, « Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I », *Phys. Rev. B*, vol. 44, no 3, p. 943-954, juill. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.44.943.
- [22]J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge university press, 2006. Consulté le: 24 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=v2ElZFCKeBsC&oi=fnd&pg=PA3&dq=J.Kohanoff,%22Electronic+structure+calculations+for+solids+and+molecules%22,+ed.+New+York+Cambridge+university+press,+2006.&ots=teej1K3dI0&sig=6L-wnoTpcUXUQiuhLfei8GAOt_A
- [23]P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, et J. Luitz, « WIEN2k (Vienna University of Technology Austria, 2002) », in *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, p. 012108. Consulté le: 24 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://scholar.google.com/scholar?cluster=10654505192708939705&hl=en&oi=scholarr>
- [24]R. M. Dreizler et J. Da Providênci, Éd., « *Density Functional Methods In Physics* », Boston, MA: Springer US, 1985. doi: 10.1007/978-1-4757-0818-9.
- [25]P. A. Dirac, « Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society », ISSN 0007-0843, URL http://journals.cambridge.org/article_S, 1930, Consulté le: 24 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://scholar.archive.org/work/wuphag4pmrapjlff2dp5g3disq/access/wayback/http://www.ifsc.usp.br/~lattice/wp-content/uploads/2014/02/Dirac_notation.pdf
- [26]« Fritz Haber Institute ». Consulté le: 24 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.fhi.mpg.de/>
- [27]F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [28]F. Tran, P. Blaha, et K. Schwarz, « Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no 19, p. 196208, 2007.
- [29]C. Frayret, « Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes », PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004. Consulté le: 24 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00010824/>
- [30]A. D. Becke et M. R. Roussel, « Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model », *Phys. Rev. A*, vol. 39, no 8, p. 3761-3767, avr. 1989, doi: 10.1103/PhysRevA.39.3761.
- [31]F. Tran, Methods available in WIEN2k for the treatment of exchange and correlation effects. 2024. [En ligne]. Disponible sur: http://www.wien2k.at/events/ws24/TRAN_xc.pdf
- [32]A. Berghout, « Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-IV à base de beryllium », thèse de doctorat, 2007. Consulté le: 25 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://docnum.univ-lorraine.fr/public/UPV-M/Theses/2007/Berghout.Abid.SMZ0702.pdf>
- [33]D. J. Chadi et M. L. Cohen, « Special Points in the Brillouin Zone », *Phys. Rev. B*, vol. 8, no 12, p. 5747-5753, déc. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.8.5747.

- [34]J. C. Slater, « Wave Functions in a Periodic Potential », *Phys. Rev.*, vol. 51, no 10, p. 846 -851, mai 1937, doi: 10.1103/PhysRev.51.846.
- [35]CHERCHAB Youcef, « Contribution à l'étude électronique des nanostructures avancées, application: les super-réseaux rocksalt/ rocksalt YN/ScN et leur massifs », thèse de doctorat, université Djillali Liabés-Sidi Bel Abbés, 2009. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ccdz.cerist.dz/admi/notice.php?id=000000000000000933317000074>
- [36]P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, « WIEN 2k », Institute of Materials Chemistry, TU Vienna. Consulté le: 25 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>
- [37]E. Sjöstedt, L. Nordström, et D. J. Singh, « An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method », *Solid state communications*, vol. 114, no 1, p. 15-20, 2000.
- [38]D. J. Singh et L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006. Consulté le: 25 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=xjxO0qfNb20C&oi=fnd&pg=PA2&dq=Singh+D+J+and+Nordstrom+L,+Plane+Waves,+%C2%AB+Pseudopotentials+and+the+LAPW+method+%C2%BB,+2nd+ed.+\(%Springer,+New+York,+2006.&ots=xUDscypCP7&sig=go_i50bboEC-Y0TnF3dcl691uSw](https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=xjxO0qfNb20C&oi=fnd&pg=PA2&dq=Singh+D+J+and+Nordstrom+L,+Plane+Waves,+%C2%AB+Pseudopotentials+and+the+LAPW+method+%C2%BB,+2nd+ed.+(%Springer,+New+York,+2006.&ots=xUDscypCP7&sig=go_i50bboEC-Y0TnF3dcl691uSw)
- [39]G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, et L. Nordström, « Efficient linearization of the augmented plane-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 64, no 19, p. 195134, oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.195134.
- [40]S. Cottenier, « Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction », Instituut voor Kern-en Stralingsphysica, KU Leuven, Belgium, vol. 4, no 0, p. 41, 2002.
- [41]P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, et J. Luitz, *wien2k*, vol. 60. Vienna University of technology Austria, 2001. Consulté le: 25 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf
- [42]J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, « Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zincblende structures », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, no 9, p. 1572, 1973.
- [43]R. A. Evarestov et V. P. Smirnov, « Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory », *Physica Status Solidi (b)*, vol. 119, no 1, p. 9-40, sept. 1983, doi: 10.1002/pssb.2221190102.
- [44]P. Blaha, K. Schwarz, et J. Luitz, « Computer code WIEN97 », Vienna University of Technology, vol. 399, 1997, Consulté le: 25 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://scholar.google.com/scholar?cluster=11490199420471939416&hl=en&oi=scholarr>
- [45]S. Mamoun, « Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stœchiométrique », thèse de doctorat, Université de Metz France, 2013. Consulté le: 25 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2013_0273_MAMOUN.pdf
- [46]K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, et P. Blaha, « Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x} », *Phys. Rev. B*, vol. 42, no 4, p. 2051-2061, août 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.2051.
- [47]B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, et M. Scheffler, « Frustrated H-Induced Instability of Mo(110) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no 8, p. 1387-1390, févr. 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.74.1387.
- [48]P. Blaha et K. Schwarz, « Electric field gradient in Cu₂O from band structure calculations », *Hyperfine Interactions*, vol. 52, p. 153-159, 1989.

- [49]B. Winkler, P. Blaha, et K. Schwarz, « Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite », *American Mineralogist*, vol. 81, no 5-6, p. 545-549, 1996.
- [50]B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, et C. Ambrosch-Draxl, « Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN », *Computer physics communications*, vol. 94, no 1, p. 31-48, 1996.

*Chapitre III. Modélisation des Matériaux
Inter métalliques*

III.1. Introduction

Les dicarbures des terres rares attirent l'intérêt des chercheurs depuis plusieurs décennies en raison de leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Ils se distinguent notamment par leur ultra-dureté, leurs points de fusion élevés et leur conductivité métallique, des caractéristiques qui en font des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications industrielles et technologiques. Certaines de leurs propriétés physiques ont été largement étudiées [1], [2], [3] notamment par Atoji, qui a analysé les propriétés magnétiques et électriques de CeC, PrC, NdC, TbC et HoC [4]. De plus, Gao et al. ont mené une étude systématique sur la stabilité et les propriétés élastiques des composés binaires Y–C [5], tandis que Huang et al. ont examiné les propriétés élastiques et thermodynamiques de ReC_2 ($\text{Re} = \text{Ho, Nd, Pr}$) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6].

Par ailleurs, Zhang et al. ont exploré la stabilité de phase ainsi que les propriétés électroniques et mécaniques des carbures des terres rares (La_2C_3 , LaC_2 , Ce_2C_3 , CeC et CeC_2) à l'aide de calculs de premiers principes basés sur la DFT [7]. Plus récemment, HaiJun Hou et al. ont approfondi l'analyse des propriétés structurelles, mécaniques et dynamiques des composés LaC_2 , CeC_2 , TbC_2 et HoC_2 en appliquant la méthode des premiers principes [8].

Cependant, malgré ces avancées, les propriétés physiques des dicarbures de terres rares XC_2 ($\text{X} = \text{La, Ce}$) restent peu explorées, et la littérature scientifique disponible à leur sujet demeure limitée. Or, une étude détaillée de leurs propriétés mécaniques, thermodynamiques, vibrationnelles et supraconductrices s'avère essentielle. Ces propriétés jouent un rôle clé dans la compréhension des matériaux et constituent des indicateurs de référence cruciaux pour leurs applications potentielles.

Ainsi, le présent travail vise à examiner en profondeur les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, thermodynamiques, vibrationnelles et supraconductrices des composés LaC_2 et CeC_2 , en utilisant des méthodes avancées de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche permettra d'apporter un éclairage nouveau sur ces matériaux et d'ouvrir la voie à de potentielles applications dans divers domaines technologiques.

III.2. Détails de calculs:

Les calculs des premiers principes, basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ont été effectués en utilisant deux approches complémentaires: la méthode des pseudopotentiels couplée

aux ondes planes (PP-PW) [9], [10] telle qu'incorporée dans le code QUANTUM ESPRESSO [11], et la méthode d'ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [12], [13] telle qu'implémentée dans le package Wien 2k [14], [15]

Dans tous les calculs à venir, le terme de potentiel d'échange-corrélation dans les équations de Kohn-Sham est décrit par la fonctionnelle GGA paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [16].

Les méthodes FP-LAPW et PP-PW comprennent plusieurs paramètres liés aux techniques modélisées dans les calculs. Des résultats hautement convergents peuvent être contrôlés de manière significative par le bon choix des paramètres numériques utilisés dans le calcul. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire a été divisée en deux régions distinctes ; à l'intérieur des sphères atomiques non chevauchantes, les fonctions d'onde ont été exprimées dans des fonctions de base de type atomique. Nous avons choisi 2.50, 2.60 et 1.22 comme rayon de sphère atomique (RMT) pour les atomes La, Ce et C, en unités atomiques.

Au-delà des sphères atomiques, les fonctions d'expansion des ondes sont exprimées en ondes planes avec une coupure de vecteur d'onde RMT*kmax égale à 8. Ici, kmax est le maximum de l'onde plane dans l'espace k. Pour l'intégration sur la zone de Brillouin (BZ), une grille k-mesh de 10 000 dans le coin irréductible a été utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Dans l'approche de pseudo-potentiel d'onde plane (PW-PP) les pseudo-potentiels (PP-PW; Pseudo-Potential. *Planes Waves*), le potentiel des électrons de cœur a été substitué par des pseudo-potentiels conservant la norme relativistes scalaires pour les atomes La, Ce et C. La zone de Brillouin (BZ) est échantillonnée dans des grilles de points k suivant le schéma proposé par Monkhorst et Pack [17].

Nous adoptons une grille fine dense de $24 \times 24 \times 24$ pour les calculs de structure électronique. Une énergie cinétique de coupure appropriée de 80 Ry est prise pour définir l'ensemble de base des ondes planes, tandis que la densité de charge converge pour l'énergie de coupure de 320 Ry. Dans la procédure d'amortissement, un paramètre de lissage égal à 0,02 Ry est utilisé pour effectuer l'intégration jusqu'à la surface de Fermi.

Les calculs d'état fondamental des phonons dans LaC_2 et CeC_2 ont été effectués par un maillage de $8 \times 8 \times 8$ points, en utilisant la DFPT (Density-functional perturbation theory) dans l'approche de réponse linéaire. Les matrices dynamiques ont été évaluées, à travers une grille de $4 \times 4 \times 4$, puis transformées de Fourier en espace réel, et nous établissons ainsi les constantes de force et les utilisons pour trouver les fréquences des phonons pour un point q donné. Nous

appliquons à la fois les schémas de réponse linéaire et de Migdal-Eliashberg pour obtenir les calculs d'interaction électron-phonon [18], [19], [20].

III.3. Optimisation structurale de la phase tétragonale:

Pour déterminer les propriétés statiques d'équilibre du LaC_2 et CeC_2 , à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , on a effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ces paramètres sont pris au voisinage du paramètre du réseau expérimental. Le paramètre du réseau à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [21] donnée par :

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

Où V_0 est le volume de la maille unitaire à l'état fondamental, le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (III-2) par :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, tandis que le module de compressibilité B est déterminé de la courbure de cette courbe (équation III.3).

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{Eq. III-3}$$

Pour calculer les propriétés physiques, toutes les constantes structurelles optimisées sont déterminées en suivant les étapes suivantes à l'aide du code **Wien2k** :

1. Détermination des valeurs initiales: En se basant sur les valeurs expérimentales, les constantes initiales a_0 , c_0 et u_0 sont déterminées à l'aide de la méthode **2Doptimize**, ce qui permet d'obtenir des valeurs optimisées.

2. Calcul du rapport volumique et du volume initial: Une fois les valeurs optimisées obtenues, le rapport c_0/a_0 est calculé, ainsi que le volume initial selon la relation:

$$V_0 = \frac{a_0^2 \times c_0}{2}$$

3. Génération des différents volumes : Une série de volumes est définie autour du volume de référence V_0 avec les ratios suivants : (1.09 V_0 , 1.08 V_0 , 1.07 V_0 , 1.06 V_0 , 1.05 V_0 , 1.04 V_0 , 1.03 V_0 , 1.02 V_0 , 1.01 V_0 , 1.00 V_0 , 0.99 V_0 , 0.98 V_0 , 0.97 V_0 , 0.96 V_0 , 0.95 V_0 , 0.94 V_0 , 0.93 V_0 , 0.92 V_0 , 0.91 V_0 , 0.9 V_0)

4. Optimisation des paramètres structurels pour chaque volume :

- À partir du volume de référence 1.00 V_0 le rapport c_0/a_0 est utilisé pour calculer les nouvelles valeurs de a et c .
- Le code **Wien2k** est ensuite utilisé pour effectuer une optimisation **E(c/a) optimisation**, permettant de déterminer l'énergie et le rapport optimal c/a .
- Ces valeurs sont ensuite utilisées pour extraire les nouvelles constantes a et c , puis pour calculer uuu ainsi que l'énergie minimale.

5. Analyse de l'énergie volumique :

- Ce processus est répété pour tous les volumes définis précédemment afin de déterminer l'énergie minimale correspondant à chaque volume.
- Une fois les données collectées, la courbe **E(V)**, représentant l'évolution de l'énergie en fonction du volume, est tracée.
- Enfin, en utilisant l'équation d'état de **Murnaghan**, les constantes finales nécessaires sont extraites.

III.3.1. Propriétés structurales

Les matériaux LaC₂ et CeC₂ cristallisent dans la structure tétragonale centrée de type CaC₂ dans le groupe d'espace I4/mmm (N° 139). Les atomes de La et Ce occupent les sites de Wyckoff 2a(0,0,0) et les atomes de C occupent les sites 4e(0,0,u). Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille (a , c) et le paramètre de position atomique (u). La figure (III.1) montre la structure tétragonale concentrique de CaC₂.

La petite sphère représente un atome de carbone (C), tandis que la grande sphère représente un atome de lanthane (La) ou de cérium (Ce).

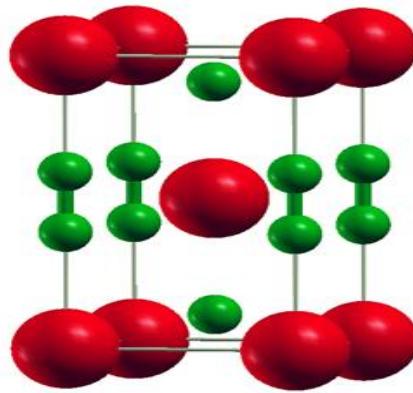


Figure III-1 Les phases structurales cristallines de LaC_2 et CeC_2 générées selon le code WIEN2k et configurées selon le XCRYSDEN

Afin d'obtenir la structure tétragonale à l'état fondamental, nous avons effectué une relaxation à des volumes fixes en fonction du volume expérimental, des paramètres internes et de la constance du réseau, en utilisant la minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [22]. L'énergie totale a été calculée en optimisant le rapport c/a et en relaxant les positions atomiques pour chaque volume à l'aide du package WIEN2k afin de minimiser les forces et le rapport c/a . Les paramètres structuraux d'équilibre ont été obtenus en ajustant les énergies totales en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. Les énergies totales calculées et leurs volumes correspondants ont été ajustés à l'équation d'état semi-empirique de Murnaghan.

Le calcul des propriétés structurelles est très important pour étudier n'importe quel matériau, car il nous permet d'utiliser les résultats obtenus pour déterminer d'autres propriétés physiques. Ce calcul vise à déterminer le volume cellulaire à l'équilibre correspondant à la limite minimale d'énergie E , ainsi qu'à calculer le coefficient de compressibilité et sa dérivée première à l'aide de l'équation de Murnaghan. La figure (III.2) représente l'évolution de l'énergie totale en fonction de volume pour les composés LaC_2 et CeC_2 .

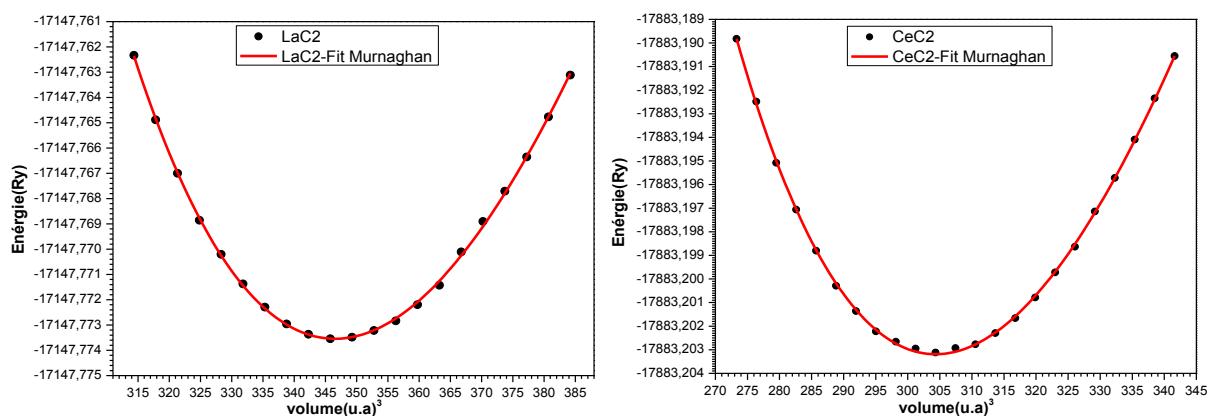


Figure III-2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés LaC_2 et CeC_2 dans sa phase tétragonal (CaC_2) calculée en utilisant l'approche GGA.

On remarque sur la courbe que la valeur énergétique diminue progressivement pour atteindre une valeur minimale ($E_{min} = -17147.77354\text{Ry}$) et ($E_{min} = -17883.20319\text{Ry}$) à la taille ($V_0 = 102.98 \text{ \AA}^3$) et ($V_0 = 92.04 \text{ \AA}^3$), et à partir de cette valeur, l'énergie revient. Elle augmente à nouveau, et sa valeur correspond à la densité de l'état fondamental des particules. Toutes les propriétés physiques sont liées à cet état $E(\rho_0) = \min E(\rho)$.

Les valeurs obtenues pour les constantes de réseau cristallin (a , c), la constante de positionnement (u), la distance entre les atomes de carbone (d_{c-c}), la coefficient de compressibilité (B_0) et la dérivée première du coefficient de compressibilité (B') sont répertoriés dans le tableau (III.1). Il a été comparé à certains résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Méthode	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	u	$B(GPa)$	B'	d_{c-c}	$V_0(\text{\AA}^3)$	$E(\text{Ry})$
Composé LaC_2								
FP-LAPW	3.9564	6.5791	0.40130	87.2348	4.0026	1.2982	102.98	-17147.77354
	0.5%	0.001%	0.27%					
PP-PW	3.9534	6.5706	0.40154	87.67459	4.7004	1.2939	102.68	-
	0.5%	0.13%	0.21%					
Expt [23]	3.9371	6.5792	0.40240	-	-	-	-	-
Expt [22]	3.9323	6.5741	-	76.3(90)	4.6(15)	-	101.65 102.3(3)	-
Expt [24]	3.9351	6.5746	0.40260	-	-	1.274(1)	-	-
Theory[25]	3.9376	6.5778	0.40140	87	4.48	-	-	-
Theory[8]	3.949	6.573	0.3709	-	-	-	102.53	-
Composé CeC_2								
FP-LAPW	3.7713	6.471	0.3985	100.769	4.651	-	92.04	-17883.20319
	2.67%	0.09%	0.67%					
PP-PW	3.916	6.548	0.4012	98.36	4.520			
	1.06%	1.10%	0.02%					
Expt [4]	3.875	6.4770	0.4011	-	-	-	-	-
Expt [26]	3.878	6.488	-	-	-	-	-	-
Expt [27]	3.879	6.487	-	-	-	-	-	-
Theory[28]	3.881	6.487	-	-	-	-	-	-
Theory[8]	3.771	6.312	0.3959		-		89.75	

Tableau III-1 Paramètres structuraux de LaC_2 et CeC_2 avec des résultats expérimentaux et théoriques disponibles, Les valeurs mesurées et d'autres données théoriques sont également présentées pour comparaison

Les valeurs du paramètre du réseau (a) pour LaC_2 (3.9564 \AA) par la méthode FP-LAPW, LaC_2 (3.9534 \AA) par la méthode PP-PW, et CeC_2 (3.471 \AA) avec la méthode FP-LAPW, CeC_2 (3.916 \AA) avec la méthode PP-PW, sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales des références [22], [23], [24] et [4], [26], [27] et théoriques des références [8], [25]et [8], [28]

avec une erreur relative de (0.5 %, 2.6 %) par rapport aux références [3], [23] respectivement pour LaC_2 et CeC_2 .

Les valeurs de la constante du réseau (c) que nous avons obtenues pour LaC_2 (6.5791 Å) par la méthode FP-LAPW et LaC_2 (6.5706 Å) par la méthode PP-PW, et CeC_2 (3.7713 Å) par la méthode FP-LAPW et CeC_2 (6.548 Å) par la méthode PP-PW, sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales des références [22], [23], [24] et [4], [26], [27] et théoriques des références [8], [25] et [8], [28] avec une erreur relative de (%0.0015 ; 0091%) par rapport aux références [4], [23] respectivement pour LaC_2 et CeC_2 .

Les valeurs de la constante du paramètre interne (u) que nous avons obtenues pour LaC_2 (0.40130) par la méthode FP-LAPW et LaC_2 (0.40154) par la méthode PP-PW, et CeC_2 (0.3984) par la méthode FP-LAPW et CeC_2 (0.4012) par la méthode PP-PW, sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales des références [23], [24] et [4] et théoriques des références [8], [25] et [27] avec une erreur relative de (27 % ; 0.67 %) par rapport aux références [4], [23] respectivement pour LaC_2 et CeC_2 .

Nous remarquons que la valeur calculée du module de compressibilité B pour CeC_2 est de 100.7687 GPa. En raison du peu de résultats expérimentaux et théoriques disponibles pour ce matériau, nous observons qu'elle est supérieure à celle de LaC_2 (87.67459 GPa) obtenu dans notre travail. Par conséquent, le matériau CeC_2 est plus dur que LaC_2 .

La valeur du module de compressibilité (B) que nous avons obtenue pour LaC_2 (87.67459 GPa) en utilisant la méthode FP-LAPW et pour LaC_2 (87.67459 GPa) en utilisant la méthode PP-PW est bonne comparée aux valeurs théoriques des références [25]. Nous observons également une augmentation de la valeur du module de compressibilité avec la diminution du volume de la cellule primitive, ce qui est en accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et l'inverse du volume de la cellule primitive.

Les données fournies indiquent que les matériaux LaC_2 et CeC_2 peuvent avoir une haute dureté et une structure cristalline bien organisée. Les résultats calculés étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques, ce qui renforce la confiance dans les modèles et les calculs utilisés.

La valeur de la dérivée première du module de compressibilité (B') se situe dans la plage (de 4 à 5), comme c'est le cas pour la plupart des solides. Nous l'avons trouvée pour LaC_2 (4.0026) et CeC_2 (4.6512). Ces valeurs sont très proches des valeurs théoriques [25] pour le matériau LaC_2 .

La distance entre les atomes de carbone (C-C) est de 1,29 Å, ce qui correspond exactement aux valeurs expérimentales mentionnées dans la référence [24]. Cela signifie que la distance calculée entre les atomes de carbone (C) est très proche de la distance réelle mesurée expérimentalement. La concordance entre les résultats calculés et les données expérimentales est un indicateur fort de la validité de la méthode de calcul utilisée. Par conséquent, les résultats obtenus renforcent la fiabilité des calculs et confirment que la distance C-C est effectivement de 1.29 Å, comme indiqué dans la référence [24].

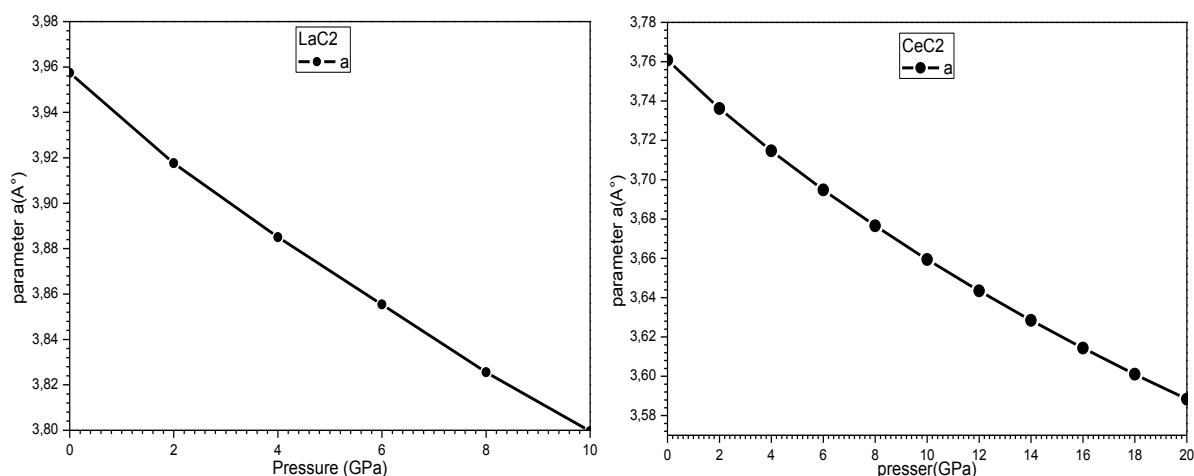
La distance entre C-C (1.29 Å) dans les composés LaC_2 et CeC_2 correspond parfaitement aux valeurs expérimentales de référence [24].

III.4. Etude de l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes du réseau cristallin a , c et c/a et le paramètre interne u

Nous avons calculé les variations des constantes du réseau cristallin (a) et (c), du volume de la cellule élémentaire (V), du paramètre interne (u) et du rapport (c/a) en fonction de la pression hydrostatique pour les composés XC_2 ($X = \text{La, Ce}$).

La constante (a) représente la longueur de liaison dans le matériau entre les atomes X . Lorsqu'une tension est appliquée, cette liaison est comprimée.

La constante (c) représente la distance entre les couches des atomes de carbone C dans le matériau. Lorsqu'une tension est appliquée, cette distance diminue.



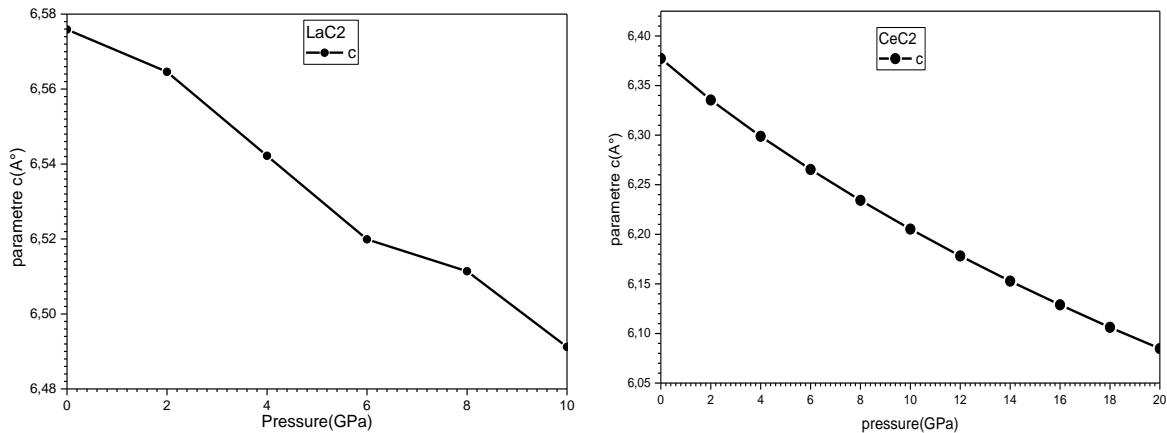


Figure III-3 Évolution des paramètres structuraux de XC_2 ($X=La, Ce$) (lattes 'a', 'c') en fonction de la pression

La figure (III.3) montre la diminution des constantes du réseau cristallin (a) et (c) avec l'augmentation de la pression hydrostatique, ce qui entraîne une réduction de la longueur de liaison (X-C) du matériau comprimé. Cela signifie que le volume de la cellule élémentaire diminue (contraction du matériau étudié) avec l'augmentation de la pression, comme indiqué dans la figure (III.4) pour les composés XC_2 ($X = La, Ce$).

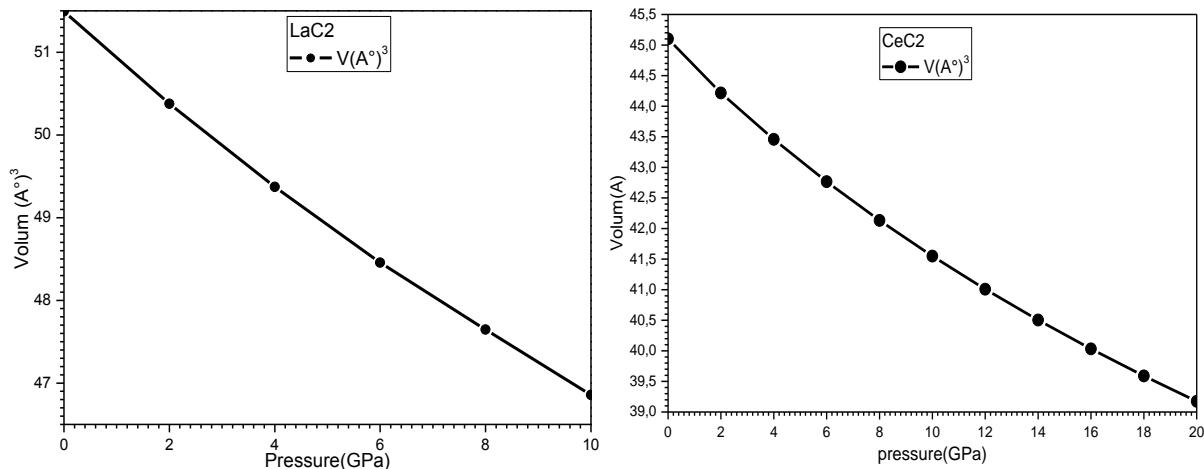


Figure III-4 Évolution des paramètres structuraux de XC_2 ($X=La, Ce$) le volume de la maille primitive V en fonction de la pression.

La figure (III.5) montre que la diminution du paramètre interne (u) avec l'augmentation de la pression hydrostatique conduit à une compression plus importante de la couche (C-X-C) (compression de la liaison chimique entre les atomes) dans le matériau XC_2 ($X = La, Ce$) par rapport à l'espace interstitiel entre les couches où se trouvent les électrons anioniques (les électrons anioniques dans cette région sont fortement affectés). Cela entraîne une diminution de (u), ce qui signifie que la couche C-X-C est plus rigide et résistante à la compression.

La diminution du paramètre (u) sous l'effet de la pression indique que la couche (C-La-C) subit une compression plus importante que l'espace entre les couches. La pression est davantage transmise à travers la liaison chimique entre les atomes présents dans la couche, tandis que la pression diminue dans l'espace interstitiel entre les couches où se trouvent les électrons anioniques.

Cela peut être utile dans certaines applications où une haute résistance à la pression est requise, comme la construction de structures solides ou la fabrication de matériaux déformables.

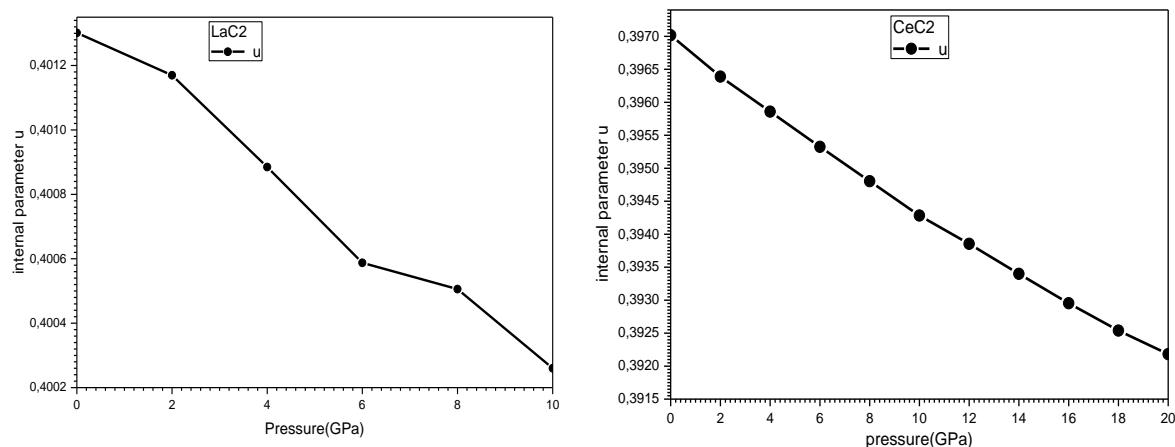


Figure III-5 Évolution des paramètres structuraux de XC_2 (X=La,Ce) u en fonction de la pression.

La figure (III.6) montre que le rapport (c/a) augmente avec l'augmentation de la pression, ce qui indique que la constante du réseau cristallin (c) diminue plus rapidement que (a). Cela signifie que le matériau étudié subit des changements plus importants sous pression dans la direction (c) par rapport à la direction (a). Cela suggère que la rigidité du matériau étudié sous pression est plus significative pour les déformations dans la direction (a) par rapport à celles dans la direction (c) (le matériau est plus résistant à la pression dans la direction (a) et plus sensible à la pression dans la direction (c)).

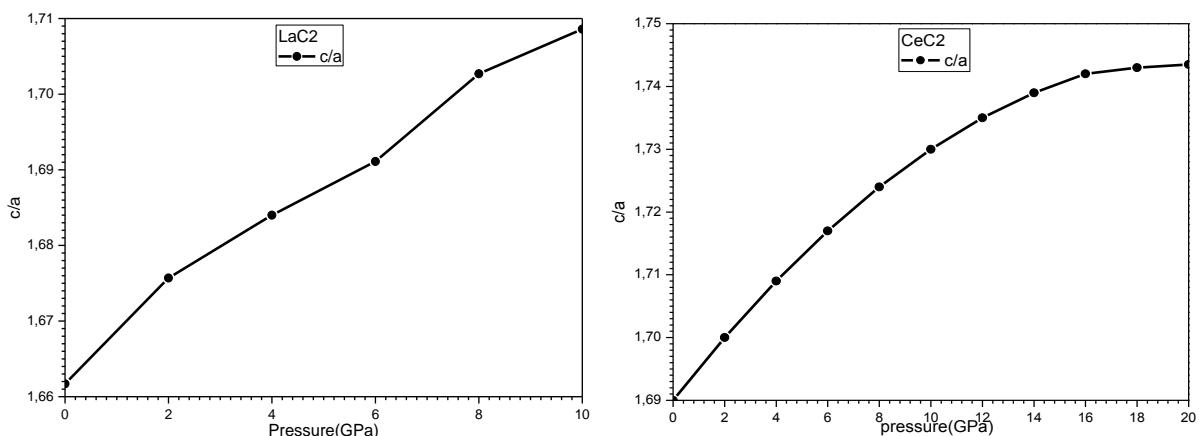


Figure III-6 Évolution des paramètres structuraux de XC_2 (X=La,Ce) u en fonction de la pression.

III.5. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, et les densités d'états.

Pour l'étude des propriétés électroniques de notre matériau (LaC_2 et CeC_2), nous avons introduit les deux approximations GGA et GGA-mBJ.

III.5.1. Structures de bandes:

La bande d'énergie représente tous les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction du vecteur d'onde (\mathbf{k}) dans le réseau réciproque. Pour simplifier, seules les directions à haute symétrie sélectionnées dans la première zone de Brillouin sont prises en compte, ce qui permet de déterminer la nature physique des matériaux (conducteur, semi-conducteur ou isolant).

La figure (III.7) montre la structure des bandes d'énergie à une pression de 0 GPa en utilisant la méthode (GGA) pour (LaC_2) et (CeC_2) respectivement. Nous observons une grande similitude dans la géométrie topologique des structures de bandes des deux matériaux, avec un léger décalage énergétique de certains états par rapport au niveau de Fermi à différents points de haute symétrie. Comme pour tous les conducteurs, ces matériaux présentent un chevauchement entre les bandes de valence et les bandes de conduction autour du niveau de Fermi, indiquant leur caractère métallique.

Nous remarquons que les bandes d'énergie pour (LaC_2) et (CeC_2) correspondent bien à la structure des bandes d'énergie obtenue dans la référence [25]. La physique fondamentale contribuant à la discussion de l'état de conduction dépend des états électroniques proches de l'énergie de surface de Fermi E_F , le niveau d'énergie le plus élevé occupé par l'électron.

La structure de bande électronique apparaît dans le domaine énergétique de -20 eV à 10 eV, et le long des directions à haute symétrie sélectionnées dans la première zone de Brillouin pour (LaC_2) et (CeC_2) qui sont ($\Gamma, X, Y, G, Z, \Gamma, X, P, \Gamma, N$), où le niveau de surface de Fermi se trouve à zéro. Nous observons un chevauchement des bandes de valence avec les bandes de conduction où le niveau de surface de Fermi est dépassé par deux bandes électroniques, indiquant ainsi que les deux composés étudiés ont une nature métallique.

La somme des rayons covalents pour La (2.5 Å) et C (1.2 Å) est égale à (3.70 Å), ce qui est plus grand que la longueur de la liaison (La-C) trouvée dans la référence [29]. De même, la

somme des rayons covalents pour Ce (2.52 Å) et C (1.2 Å) est égale à (3.72 Å), ce qui est plus grand que la longueur de la liaison Ce-C trouvée dans la référence [29].

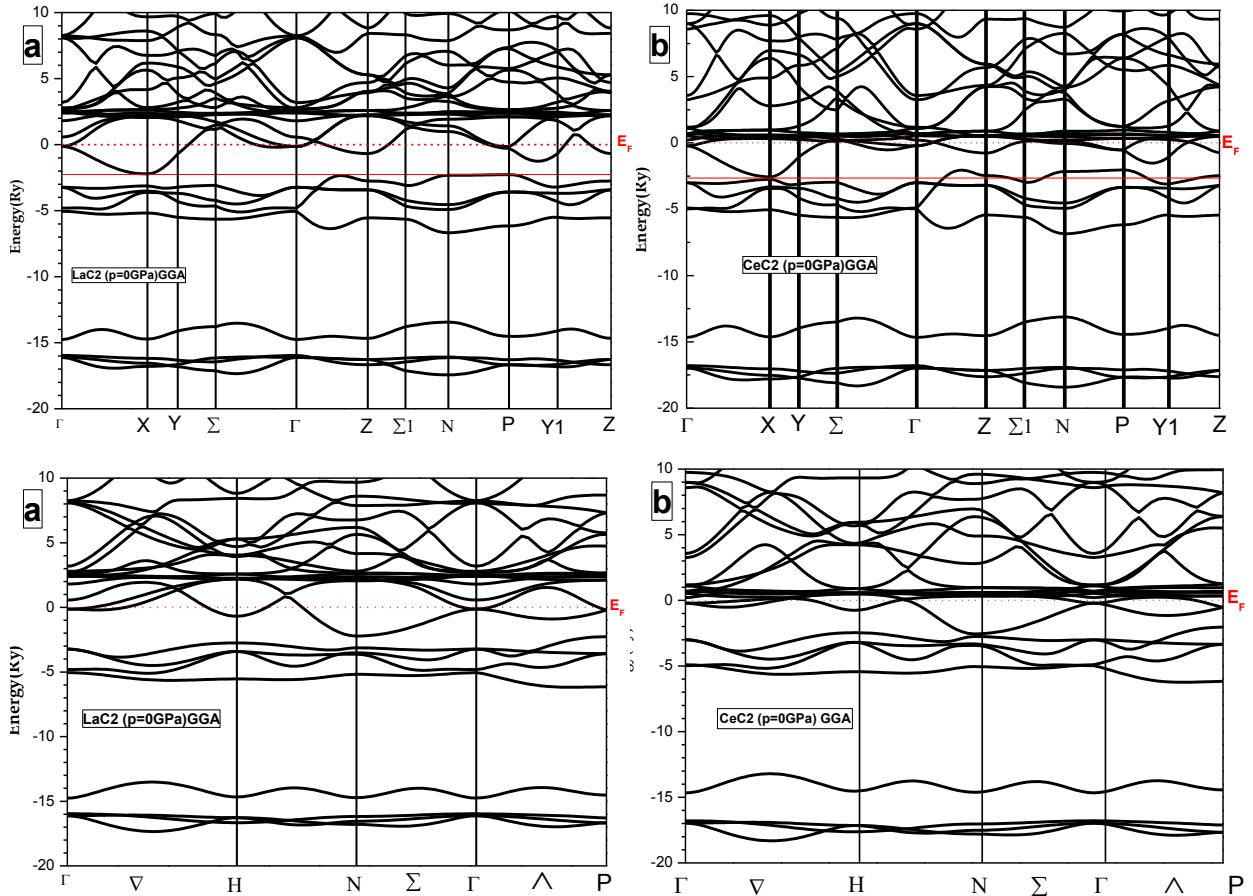


Figure III-7 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa. a pour LaC_2 . b pour CeC_2 en utilisant GGA.

La figure (III.8) montre la structure des bandes d'énergie sous une pression de 0 GPa en utilisant la méthode TB-mBJ pour LaC_2 et CeC_2 respectivement. Nous constatons qu'elle ressemble beaucoup à celle obtenue en utilisant la méthode GGA-PES, et les deux méthodes confirment le caractère métallique des composés étudiés.

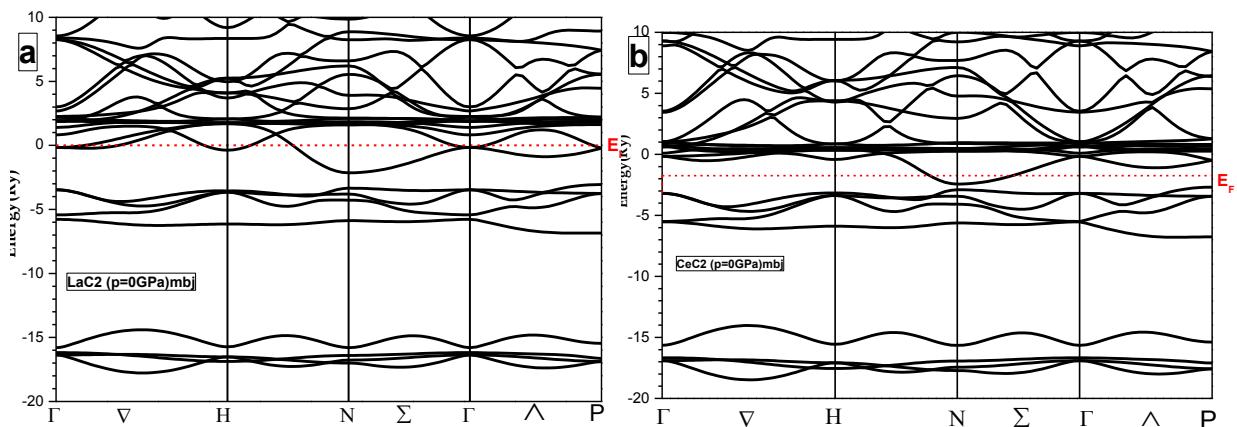


Figure III-8 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa. a pour LaC_2 . b pour CeC_2 . en utilisant mbj.

Les figures (III.9) et (III.10) montrent les structures des bandes d'énergie des composés (LaC_2) et (CeC_2) respectivement, à des pressions de (a) 0 GPa et (b) 10 GPa en utilisant la méthode GGA, tracées le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Nous observons que les bandes de conduction se déplacent vers des énergies plus élevées, tandis que les bandes de valence s'élargissent et se déplacent vers des énergies plus faibles. Les bandes supérieures du niveau de Fermi sont plus affectées par l'augmentation de la pression, ce qui influence les propriétés fondamentales des deux matériaux étudiés.

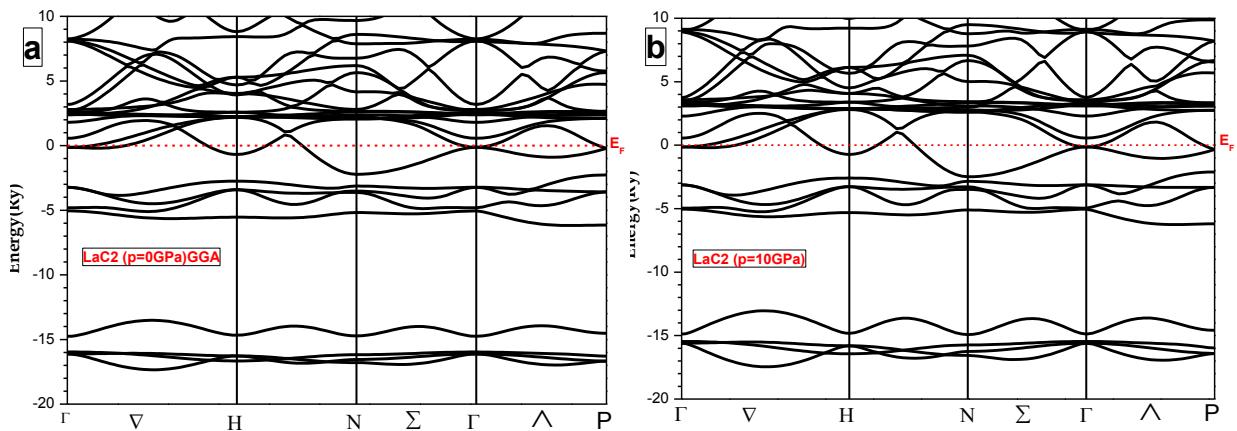


Figure III-9 La structure de bande de LaC_2 sous pression : (a) 0 GPa et (b) 10 GPa. en utilisant GGA.

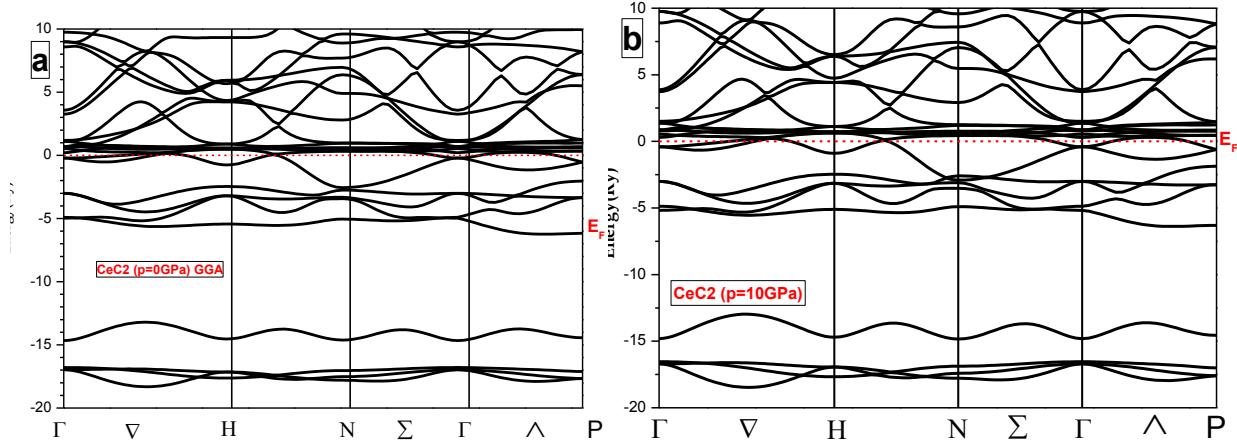


Figure III-10 La structure de bande de CeC_2 sous pression : (a) 0 GPa et (b) 10 GPa. en utilisant GGA

III.5.2. Effet du couplage spin-orbite (the spin-orbit coupling) sur les propriétés électriques

Nous avons étudié l'effet du SOC sur les propriétés de supraconductivité des composés métalliques XC_2 ($\text{X} = \text{La, Ce}$).

L'effet du couplage spin-orbite (SOC) fait référence à l'influence du moment angulaire des électrons sur les propriétés électroniques et structurelles des matériaux. Le SOC est utilisé dans divers domaines, tels que la physique des métaux et la physique de l'état solide, pour comprendre son impact sur les propriétés matérielles.

Pour évaluer l'impact du couplage spin-orbite (SOC) sur les propriétés étudiées, nous avons examiné son effet sur les propriétés électriques de XC_2 ($X = La, Ce$). Nos résultats sont présentés dans la figure (III.11), qui montre la structure des bandes avec et sans SOC. On voit que le couplage spin-orbite (SOC) a supprimé certaines baisses d'énergie aux points de haute symétrie observées dans les calculs effectués sans tenir compte du SOC. Les bandes les plus affectées sont celles issues des états f des atomes de La et Ce, tandis que les états proches du niveau de Fermi sont à peine influencés par le SOC. Cela indique que le SOC n'a pas un impact significatif sur les propriétés de supraconductivité des composés intermétalliques LaC_2 et CeC_2 .

Nous observons des augmentations dans les gaps électroniques aux points de haute symétrie qui étaient présents dans les calculs sans SOC. Les différences les plus marquées se produisent dans les bandes issues des états f des atomes de La et Ce. Les états proches du niveau de Fermi (le niveau d'énergie qui sépare les états remplis des états vides dans le système quantique) sont peu affectés par le SOC.

- Les bandes affectées par le SOC sont celles issues des états f des atomes de La et Ce.
- Nous observons que la forme générale de la structure des bandes est presque identique avec et sans effet du SOC, ce qui suggère que l'impact du SOC n'est pas significatif sur les propriétés électriques.

Sur la base de ces résultats, on peut dire que le SOC n'affecte pas de manière significative les propriétés supraconductrices des composés métalliques. Cela signifie que le SOC ne provoque pas de changements importants dans les propriétés de supraconductivité de ces deux composés.

Nous avons réalisé ce travail parce que l'atome est de grande taille et nous cherchons à déterminer s'il existe un effet entre l'électron et l'orbital.

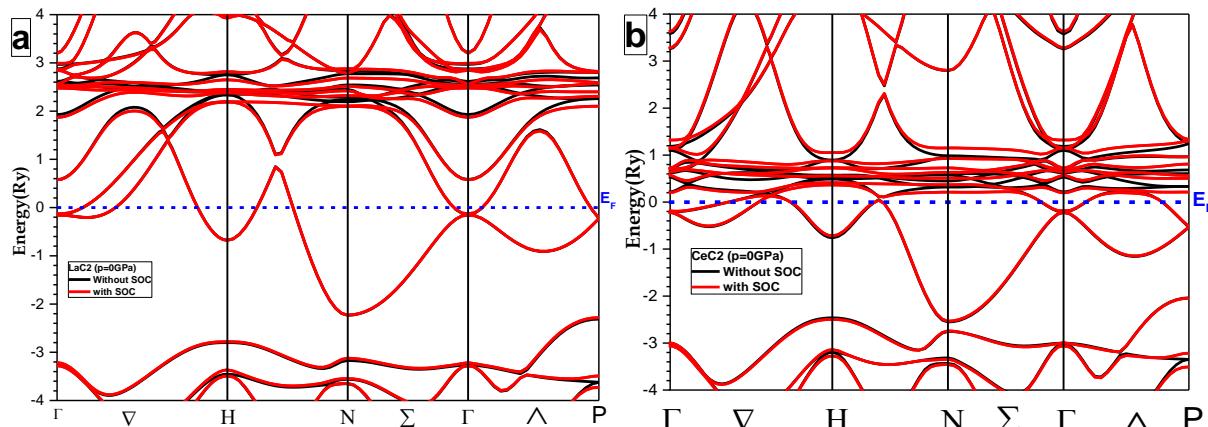


Figure III-11 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa avec et sans SOC.
(a) pour LaC_2 . (b) pour CeC_2 . en utilisant GGA.

III.5.3. Densités d'état total et partiel (DOS) :

En physique du solide et en physique de la matière condensée, la densité d'états (DOS) est définie comme le nombre d'états électroniques pouvant être occupés et avoir l'énergie E . Pour déterminer l'origine des états qui formaient les bandes de valence et les bandes de conduction, tandis que comprenant la nature des attractions qui se produisent entre les atomes des substances étudiées, nous analysons la densité d'états Total et partiel (DOS et PDOS) représentés sur la Figure (III.11.a. b) pour LaC_2 et CeC_2 , respectivement.

Les densités partielles d'états (TDOS) et PDOS calculées de LaC_2 et CeC_2 sont présentées dans la figure (III.11.) Les états au niveau de Fermi dépassent 0, ce qui indique que LaC_2 et CeC_2 ont des propriétés métalliques.

Le DOS total et les PDOS (partiels) sont montrés sur la figure (III.11).

❖ *Dans le cas de LaC_2 La BV est divisée en quatre régions:*

- La première région s'étale entre -20 eV et -15.5 eV montre une forte contribution de l'orbitale (5d) de l'atome (La) avec une contribution plus petite de l'orbitale (2s) de l'atome (C) avec une très faible contribution de l'orbitale (2p) de l'atome (C).
- La deuxième région s'étale entre -15.5 eV et -13 eV montre une forte contribution de l'orbitale (2s) de l'atome (C) avec une contribution plus petite de l'orbitale (5p) de l'atome (La) et de l'orbitale (2p) de l'atome (C).
- La troisième région s'étale entre -7 eV et -5 eV montre une forte contribution de l'orbitale (2s) de l'atome (C) avec une contribution plus petite de l'orbitale (2p) de l'atome (C) avec une très faible contribution de l'orbitale (4p) et (4d) de l'atome (La).

- La quatrième région s'étale entre -5 eV et -2 eV montre une forte contribution de l'orbitale (2p) de l'atome (C) avec une contribution très faible de l'orbitale (5p) et de l'orbitale (5d) de l'atome (La) et de l'orbitale (2s) de l'atome (C).
- La bande proche du niveau de surface de Fermi qui la traverse provient des états La-5d et C-2p, et il y a donc une nette hybridation entre les états La-5d et C-2p situés dans la région d'énergie comprise entre -2eV et le niveau de surface de Fermi 0.0eV, puisque les électrons proches du niveau de surface de Fermi jouent le rôle principal dans la formation de l'état de conduction, indiquant le caractère covalent (ces composés sont caractérisés par une forte liaison covalente), ainsi que des liaisons métalliques et ioniques . Cette conclusion s'applique également à d'autres carbures de métaux de transition [30]. Par conséquent, ces composites se caractérisent par une forte liaison covalente, qui améliore leur incompressibilité, leur résistance au cisaillement et leur rigidité.

$E_F = 0\text{eV}$ montre une forte contribution de l'orbitale (2p) de l'atome (C) et de l'orbitale (5d) de l'atome (La) avec une contribution plus petite de l'orbitale (4f) de l'atome (La) , qui a la même valeur de $N(E_F)=1.04\text{ States/eV}$.

La bande de conduction CB est formée principalement de état 5f de l'atome (La) avec une contribution très faible de l'orbitale (5d) de l'atome (La) et de l'orbitale (2p) de l'atome (C).

❖ *Dans le cas de CeC₂*

Les pics de l'eDOS de CeC₂ ont une structure similaire aux pics correspondants de l'eDOS de LaC₂.

La valeur totale du DOS électronique au niveau de la surface de Fermi, pour ce matériau $N(E_F)$ est de 3,70 États/eV.

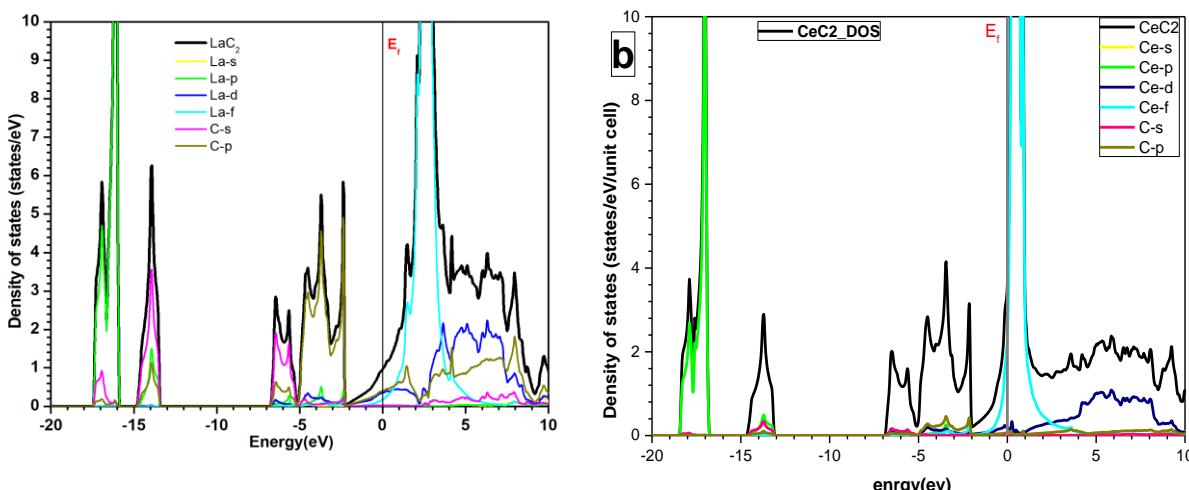


Figure III-12 Structure de la bande d'énergie électronique à pression 0 GPa avec et sans SOC. (a) pour LaC₂. (b) pour CeC₂, en utilisant GGA.

III.5.4. Densité totale d'états (DOS) au niveau de Fermi ($N(E_F)$) en fonction de la pression :

La densité d'états est une mesure qui indique le nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie (states/eV) au niveau de Fermi du matériau. Le niveau de Fermi est le niveau d'énergie qui représente l'état d'équilibre des électrons dans le matériau à la température du zéro absolu.

$N(E_F)$ fournit des informations sur le nombre d'états électroniques disponibles au niveau de Fermi et est lié à la conductivité thermique et électrique du matériau.

Lorsque le matériau est soumis à une pression, la structure cristalline du matériau change et les distances entre les atomes ou les molécules varient. Ce changement dans la structure affecte la géométrie électronique du matériau et, par conséquent, la densité d'états électroniques.

La figure (III.13) montre la densité totale des états au niveau de Fermi $N(E_F)$ pour les composés étudiés XC_2 ($X = La, Ce$) à une pression allant jusqu'à 10 GPa pour LaC_2 et 20 GPa pour CeC_2 . $N(E_F)$ diminue de manière non linéaire, ce qui signifie que la densité électronique ne diminue pas uniformément avec l'augmentation de la pression, mais varie à un rythme non constant, passant de 1.04 states/eV à environ 0.94 states/eV pour LaC_2 à 20 GPa, et de 3.70 states/eV à environ 2.42 states/eV pour CeC_2 . On peut en conclure que la conductivité thermique et électrique est plus prononcée à faible pression dans les deux composés. Le nombre d'états électroniques disponibles près du niveau de Fermi diminue sous l'effet de la pression. Le nombre d'états électroniques disponibles près du niveau de Fermi diminue sous l'effet de la pression.

Ce changement dans la densité électronique affecte à son tour les propriétés physiques et chimiques des composés sous pression, y compris les propriétés physiques liées à la conductivité électronique et électrique.

La diminution de $N(E_F)$ indique une réduction du nombre d'états électroniques disponibles au niveau de Fermi sous l'effet de la pression. Cela suggère qu'avec l'augmentation de la pression, la densité des états électroniques près du niveau de Fermi diminue.

La diminution non linéaire observée dans $N(E_F)$ indique que les changements induits par la pression dans la structure électronique des deux composés sont complexes et ne sont pas simplement proportionnels à la pression appliquée. Cela pourrait être dû à un réarrangement des atomes, à des ajustements dans la structure des bandes électroniques et à des modifications dans la structure spatiale électronique résultant de la pression. Ces changements peuvent entraîner des

modifications des propriétés électroniques du matériau et avoir des effets sur la conductivité thermique et électrique.

La diminution de $N(E_F)$ indique que la conductivité thermique et électrique des deux composés est plus prononcée sous des pressions basses. Cela signifie que les deux matériaux peuvent présenter des propriétés de transport améliorées, telles qu'une meilleure conductivité thermique et électrique, dans des conditions de basse pression. Comprendre la relation entre $N(E_F)$ et les propriétés de conductivité du matériau peut offrir un aperçu profond de son comportement sous différentes conditions de pression et aider à améliorer ses performances pour des applications spécifiques.

La densité totale des états au niveau de Fermi $N(E_F)$ est une quantité essentielle qui caractérise la structure électronique du matériau. Elle représente le nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie au niveau de Fermi. $N(E_F)$ est directement liée à diverses propriétés électroniques, y compris la conductivité électrique et la conductivité thermique.

Comprendre la relation entre $N(E_F)$ et les propriétés de conductivité de XC_2 (X=La, Ce) est crucial pour améliorer ses performances dans des applications spécifiques. En étudiant les variations de $N(E_F)$ sous différentes conditions de pression, les chercheurs peuvent obtenir un aperçu approfondi de l'évolution de son comportement.

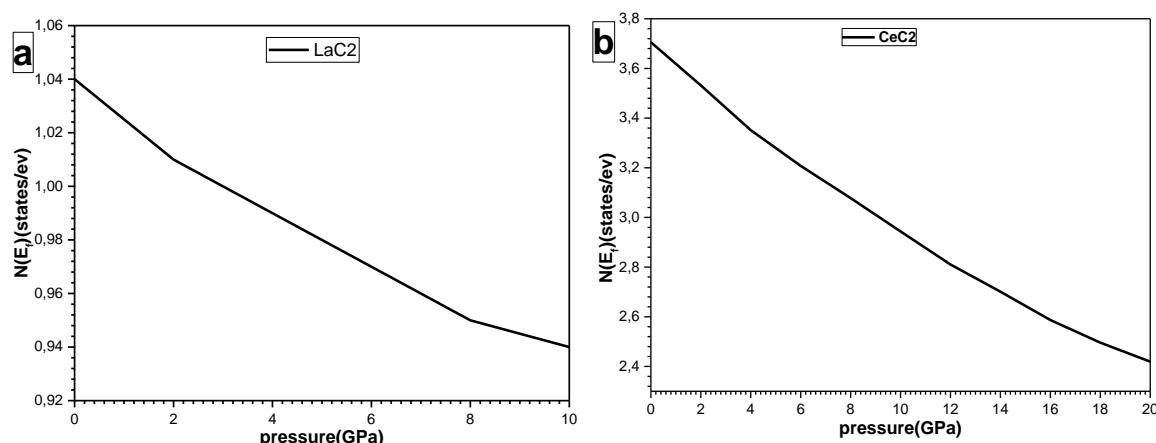


Figure III-13 DOS totale au niveau de Fermi ($N (E_F)$) par rapport à la pression. (a) pour LaC_2 . (b) pour CeC_2 . En utilisant GGA.

III.5.5. Surface de Fermi

En physique de la matière condensée, la surface de Fermi est une surface dans l'espace des vecteurs d'onde réciproques qui sépare les états occupés par les électrons des états non occupés. La forme de la surface de Fermi résulte de la périodicité et de la symétrie du réseau cristallin ainsi que des bandes d'énergie électronique occupées.

La figure (III.14) montre la surface de Fermi de LaC_2 , traversée par deux bandes d'énergie dans le réseau réciproque au niveau de la première zone de Brillouin.

La surface de Fermi représentée dans un espace tridimensionnel se compose de deux types différents : (a) une structure complexe et ramifiée qui remplit presque la région environnante, et (b) une forme étoilée située au centre de cette région environnante.

La topologie des bandes d'énergie de LaC_2 , telle qu'illustrée dans notre travail, est en accord avec celle présentée dans la référence [31]. Les variations dans la structure des bandes d'énergie de LaC_2 influencent directement la forme de sa surface de Fermi.

- Les surfaces en forme de sphère (a) proches du point Gamma montrent des variations minimales pour LaC_2 , en concordance avec les résultats de la référence [31].
- La surface électronique quasi-cylindrique (b) s'étend le long des bords de la première zone de Brillouin pour LaC_2 .

Ainsi, la topologie de la surface de Fermi de LaC_2 conserve les caractéristiques fondamentales des matériaux supraconducteurs. Le potentiel quantique, qui empêche les électrons de s'échapper dans la structure cristalline, joue un rôle clé dans cette configuration.

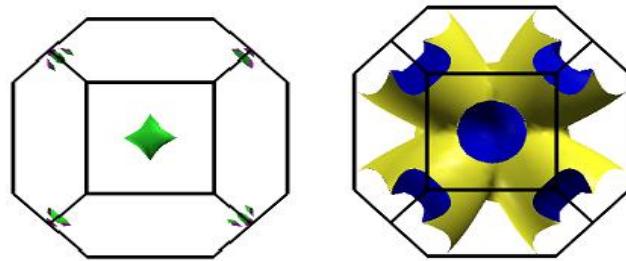


Figure III-14 DOS totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$) par rapport à la pression. (a) pour LaC_2 .
(b) pour CeC_2 . en utilisant GGA.

III.6. Propriétés élastiques et mécaniques

III.6.1. Propriétés élastiques

Pour un cristal tétragonal, six constants élastiques distincts caractérisant la structure:

C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} , sont calculées ici via la méthode contrainte-déformation [32], dans des conditions fondamentales et sous des pressions allant jusqu'à 20 GPa pour les deux composé LaC_2 et CeC_2 . Les détails des calculs sont décrits ailleurs [33].

Après analyse, les constantes élastiques calculées (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66}) satisfont aux critères de stabilité mécanique des cristaux tétragonaux définis par les relations suivantes [34], [35].

$$\tilde{C}_{11} > 0, \tilde{C}_{33} > 0, \tilde{C}_{44} > 0, \tilde{C}_{66} > 0, (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}) > 0, (\tilde{C}_{33} + \tilde{C}_{11} - 2\tilde{C}_{13}) > 0, \quad (1a)$$

$$(2\tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} + \tilde{C}_{33} + 4\tilde{C}_{13}) > 0 \quad (1b)$$

$$\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha}(P) - P \quad (\alpha = 1, 3, 4, 6) \quad (1c)$$

$$\tilde{C}_{12} = C_{12}(P) + P \quad \text{and} \quad \tilde{C}_{13} = C_{13}(P) + P \quad (1d)$$

La flexibilité d'un milieu est sa capacité à résister à toute déformation et à retrouver sa forme, son volume ou sa position après la disparition de la force qui a agi sur lui. La loi qui régit le comportement des matériaux élastiques est la loi de Hooke.

Les propriétés d'élasticité des matériaux solides nous fournissent des informations sur leur rigidité et leur flexibilité, leur capacité thermique, la température de Debye, la nature des liaisons entre les plans atomiques adjacents, etc. La caractéristique d'élasticité d'un corps ou d'un milieu matériel est essentielle pour la génération et la propagation des mouvements vibratoires et ondulatoires.

- Au cours de l'équilibre thermique, les atomes du corps oscillent autour de leurs positions d'équilibre.
- Sous l'effet d'une force externe, le corps commence à se déformer, modifiant ainsi l'écart interatomique et sortant de son équilibre. Cependant, la force interne tente de ramener le corps à son état d'équilibre.
- Une déformation locale se produit, qui se propage à travers tous les éléments du corps en raison des interactions, sous forme d'ondes élastiques.

Il s'agit également d'une propriété qui distingue les corps ayant la capacité de résister à toute déformation et de retrouver leur forme, leur volume et leur position après la suppression de la

force appliquée. Il a été observé pratiquement que la déformation (ou l'allongement) qui représente la réponse relative du corps au stress appliqué (la force exercée par unité de surface) est proportionnelle de manière linéaire, et le rapport entre le stress et la déformation est appelé le module de Young. Pour décrire la relation entre la déformation et le stress, on utilise la loi de Hooke, qui est exprimée par l'équation:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (ijkl \text{ Variabl 1,2 and 3})$$

La matrice est appelée matrice des coefficients d'élasticité, qui comporte 81 éléments. Le nombre de constantes ou de coefficients d'élasticité indépendants peut être inférieur en fonction de la symétrie du cristal. Il existe seulement six coefficients indépendants qui décrivent l'élasticité du cristal étudié.

En cristallographie et en mécanique des solides, les constantes élastiques sont utilisées pour décrire le comportement mécanique des matériaux cristallins. Un cristal appartenant au groupe d'espace I4/mmm et possédant une symétrie quadratique a six constantes élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Ces constantes sont utilisées pour exprimer l'effet de l'application d'une contrainte de traction ou d'une déformation sur le matériau.

Les constantes élastiques nous fournissent des informations sur la rigidité, la variabilité des matériaux, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion.

- Le coefficient élastique C_{11} : décrit la rigidité du cristal dans la direction parallèle à l'axe quadratique (l'axe c). Il indique la résistance du matériau à la compression ou à l'extension dans cette direction. Il représente la résistance du cristal à la pression unidirectionnelle le long des directions principales, c'est-à-dire la résistance au stress appliqué dans le plan (100) vers (100).
- Le coefficient élastique C_{12} : relie la contrainte longitudinale dans une direction à la déformation dans une autre et décrit la rigidité du cristal dans le plan perpendiculaire à l'axe c. Il indique la résistance du matériau aux variations de courbure dans ce plan.
- Le coefficient élastique C_{13} : décrit la rigidité du cristal dans la direction perpendiculaire à l'axe c. Il montre que le cristal est plus rigide et la résistance du matériau à la compression ou à l'extension dans cette direction. Si le coefficient élastique C_{13} a une valeur élevée, cela signifie que le matériau est plus rigide et résistant aux contraintes de cisaillement dans cette direction.

- Le coefficient élastique C_{33} : reflète la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée dans le plan (100) vers (010) et exprime la rigidité du cristal dans la direction perpendiculaire à l'axe c. Il indique également la résistance du matériau à la compression ou à l'extension dans cette direction. Si le coefficient élastique C_{33} est élevé, cela signifie que le matériau est plus rigide et résistant au stress de cisaillement dans cette direction.
- Le coefficient élastique C_{44} : décrit la rigidité du cristal dans le plan parallèle à l'axe c. Il indique la résistance du matériau aux variations de courbure dans ce plan.
- Le coefficient élastique C_{66} : décrit la rigidité du cristal dans le plan perpendiculaire à la fois à l'axe c et à la direction déterminée par la symétrie quadratique. Il montre la résistance du matériau aux variations de courbure dans ce plan.

Ces constantes élastiques nous donnent une compréhension de la manière dont le matériau cristallin réagit aux contraintes et aux variations de forme dans différentes directions. Ces informations sont utilisées dans de nombreuses applications scientifiques et techniques, telles que la conception de matériaux, l'analyse des contraintes et des déformations mécaniques dans les cristaux, ainsi que dans la conception des fibres optiques, les techniques de détection, et les dispositifs électroniques de précision qui traitent des déformations et des courbures dans des plans spécifiques. Elles sont également appliquées dans la conception des dispositifs électroniques, l'industrie automobile et les matériaux d'ingénierie.

III.6.2. Propriétés mécaniques

En outre, Nous avons également étudié les modules élastiques polycristallins de XC_2 ($X = La, Ce$) tels que: module de cisaillement (G), module d'Young (Y), coefficient de Poisson (ν) sont obtenus par les approximations de Voigt-Reuss-Hill [36], [37]:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad III-5$$

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}}{9} \quad III-6$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} + 2C_{13}^2}{2C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad III-7$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad III-8$$

$$G_V = \frac{2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}}{15} \quad \text{III-9}$$

$$G_R = 15 \left\{ 18B_V / C^2 + 6 / (C_{11} - C_{12}) + 6C_{44} + 3 / C_{66} \right\} \quad \text{III-10}$$

où $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2(C_{13})^2$, respectivement.

Par la suite, nous avons également prédit le module d'Young E, qui est défini par [38].

$$B = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III-11}$$

Le calcul du module de compressibilité B, du module de cisaillement G et du module de Young E, nous permettent d'obtenir la température de Debye θ_D , qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. À basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye θ_D à travers les constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse d'onde élastique moyenne v_m et θ_D .

Nous avons obtenu la température de Debye θ_D de XC_2 ($X = La, Ce$) en utilisant la relation [39]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \quad \text{III-12}$$

ici, h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, NA est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par unité de formule, M est le Poids molaire, et ρ est la densité du composé.

La vitesse moyenne de l'onde V_m a été obtenue par les équations de Navier données dans [40]:

- 1- Le module de compressibilité (Bulk modulus), représenté par le symbole B, est une mesure de la résistance d'un matériau à la compression sous l'effet de la pression extérieure (la capacité du matériau à supporter les variations de volume lorsqu'il est soumis à une pression). Le module de compressibilité est défini comme le rapport entre le changement de pression et le changement relatif de volume, et il a pour unité celle de la pression (Newton par mètre carré ou Pascal). Plus le module de compressibilité d'un matériau est élevé, moins le matériau est compressible et plus il est rigide. Le module de compressibilité est couramment utilisé en

physique, en sciences des matériaux et en ingénierie pour décrire comment les matériaux se comportent sous l'effet de pressions élevées, qu'ils soient liquides ou solides. Il peut montrer comment le volume d'un matériau donné change lorsqu'une pression externe est appliquée, fournissant ainsi une indication de la flexibilité ou de la rigidité du matériau.

- 2- Le module de cisaillement (Shear modulus), représenté par le symbole GG, est une mesure de la résistance d'un matériau à la déformation sous l'effet des forces de cisaillement. En d'autres termes, il exprime la rigidité du matériau lorsqu'il est soumis à des forces qui provoquent le glissement des couches constituantes les unes par-dessus les autres. Le module de cisaillement est utilisé pour analyser les matériaux et les structures afin de comprendre comment le matériau se comportera sous l'effet des forces de cisaillement. Des modules de cisaillement élevés signifient que le matériau est très rigide et résistant à la déformation sous l'effet des forces de cisaillement, tandis que des modules de cisaillement faibles indiquent que le matériau est plus susceptible de se déformer.
- 3- Le module de Young (Young modulus), représenté par le symbole EE, est une mesure de la rigidité d'un matériau ou de sa résistance à la déformation. Il est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation dans la plage d'élasticité du matériau. Le module de Young exprime la rigidité du matériau ; plus le module de Young est élevé, plus le matériau est rigide et moins il est susceptible de se déformer. Le module de Young est utilisé en ingénierie et en physique pour concevoir des structures et analyser divers matériaux afin de garantir qu'ils supportent les contraintes requises sans déformation permanente.
- 4- La température de Debye (Debye temperature) est une température caractéristique liée aux propriétés thermiques des solides. Elle est utilisée dans le modèle de Debye pour comprendre la distribution d'énergie des vibrations du réseau (phonons) dans le matériau. La température de Debye dépend de la vitesse maximale de propagation des ondes acoustiques dans le matériau ainsi que des constantes physiques du matériau, telles que la densité et la vitesse du son.

Les valeurs des constantes de rigidité et des constantes mécaniques obtenues pour les composés LaC_2 et CeC_2 n'ont jusqu'à présent été confirmées par aucune mesure expérimentale à l'exception de la température de Debye. C'est pourquoi nous avons inclus dans le tableau les valeurs théoriques pour les calculs précédents afin de permettre une comparaison, comme indiqué dans le tableau (III.13).

III.6.3. Résultats et discussion:

Pour la structure cristalline appartenant au groupe d'espace I4/mmm et présentant une symétrie tétragonale, six constants élastiques indépendants sont utilisées pour caractériser la structure : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} . Ici, en utilisant la méthode de la contrainte-déformation [32], dans les conditions fondamentales et sous des pressions allant jusqu'à 20 GPa, nous avons calculé ces constantes élastiques pour les composés XC_2 ($X = La, Ce$). Nous avons également calculé les constantes mécaniques correspondantes, à savoir le module de cisaillement (G), le module de Young (Y), le coefficient de Poisson (ν) et la température de Debye θ_D .

Ces constantes sont utilisées pour exprimer l'effet de l'application d'une contrainte de traction ou d'un changement de forme sur le matériau.

La constante élastique C_{ij} fournit des informations sur la stabilité et la rigidité du matériau, à pression nulle et sous pression, selon l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [36], [37]. Les résultats obtenus pour ces calculs concernant les composés binaires XC_2 ($X = La, Ce$) sont présentés dans le tableau (III.2). En l'absence d'autres résultats, à l'exception de la température de Debye, les résultats actuels face aux nôtres constituent des prédictions qui peuvent servir de référence pour les travaux de recherche futurs. Les constantes élastiques et la stabilité mécanique sont discutées sur la base des résultats DFT obtenus pour la structure cristalline.

Paramètre	<i>LaC₂</i>			<i>CeC₂</i>		
	Nos résultats	Autres résult	Résultats exp	Nos résultats	Autres résult	Résultats exp
<i>C₁₁(GPa)</i>	125.987	129.8 ^a		129.557	148.0 ^a	
<i>C₁₂(GPa)</i>	76.977	75.2 ^a 73.7 ^b		83.047	92.3 ^a 95.0 ^b	
<i>C₁₃(GPa)</i>	29.487	18.400 ^a 24.0 ^b		26.597	12.8 ^a 10.9 ^b	
<i>C₃₃(GPa)</i>	331.508	342.1 ^a 340.2 ^b		335.225	395.1 ^a 405.9 ^b	
<i>C₄₄(GPa)</i>	16.734	6.6 ^a 12.0 ^b		10.946	8.3 ^a 3.9 ^b	
<i>C₆₆(GPa)</i>	52.866	63.0 ^a 58.1 ^b		58.947	27.8 ^a 75.4 ^b	
<i>C₁₂ – C₆₆</i>	24.111			70.610		
<i>C₁₃ – C₄₄</i>	12.753			15.651		
<i>B(GPa)</i>	87.200	106.12 ^a 91.1 ^b		90.605	99.82 ^a 101.6 ^b	
<i>G(GPa)</i>	36.853	34.5 ^a 35.4 ^b		33.897	31.30 ^a 32.5 ^b	
<i>E(GPa)</i>	96.873	93.4 ^a 93.9 ^b		89.611	85.10 ^a 88.1 ^b	
<i>ν</i>	0.31433			0.32194		
<i>v(m/s)</i>	2730.994	2915.76 ^a 2902.98 ^b		2740.62	2551.67 ^a 2602.75 ^b	
<i>θ_D(K)</i>	315.481	333.88 ^a 329.26 ^b	296(2)	328.298	130.12 ^a 313.45 ^b	
<i>B/G</i>	2.37	3.07 ^a 3.92 ^b		2.67	3.19 ^a 3.12 ^b	
<i>A</i>	0.683			0.471		

Références: a) Réf. [7], b) Ref. [8].

Tableau III-2 Elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} en GPa), elastic moduli (B , E , G) in GPa , Poisson ratio, average sound velocity and Debye temperature for LaC_2 et CeC_2

La dynamique du réseau, les constantes élastiques calculées (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}) satisfont aux critères de stabilité mécanique des cristaux tétragonaux définis par les relations suivantes :

$$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66} > 0; C_{11} > |C_{12}|; C_{11} \times C_{13} > C_{13}^2; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2; 2C_{11} + C_{12} + C_{33} + 4C_{13} > 0$$

Par conséquent, on peut en déduire que les composés étudiés XC2 (X = La, Ce) sont mécaniquement stables dans la structure de réseau tétragonale centrée dans les conditions ambiantes.

Les constantes élastiques calculées pour XC_2 ($X = La, Ce$) sont en bon accord avec les résultats théoriques [7], [8].

Le tableau 4 montre la température de Debye et diverses vitesses d'ondes élastiques pour XC_2 ($X = La, Ce$). Dans ce travail, la température de Debye pour XC_2 ($X = La, Ce$) est estimée à 315.48K, et 328.29K, respectivement, ces valeurs sont en accord raisonnable avec les résultats théoriques [6], [7].

Les valeurs de B, G et E pour XC_2 ($X = La, Ce$) indiquées dans le tableau (III.2), suivant la méthode mentionnée ci-dessus, montrent que les valeurs de B, G et E calculées pour XC_2 ($X = La, Ce$) sont cohérentes avec les études théoriques disponibles dans les références [7], [8].

Le module de Young est un bon indicateur de la dureté du matériau. Plus le module de Young est élevé, plus le matériau est dur. Le module de Young des composés étudiés diminue dans l'ordre suivant : $LaC_2 > CeC_2$. Sur la base des résultats actuels sur E, nous pouvons dire que LaC_2 est plus dur que CeC_2 .

On remarque que C_{11} est beaucoup plus petit que C_{33} pour XC_2 ($X = La, Ce$), ce qui signifie que les composés étudiés sont plus rigides contre la déformation de compression le long de l'axe c par rapport à ceux existant le long des axes a et b. Nous en déduisons que la rigidité le long de l'axe c diminue dans l'ordre $CeC_2 > LaC_2$.

Les matériaux étudiés se caractérisent par une valeur élevée de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , ce qui signifie qu'ils sont plus résistants à la compression uni-axiale qu'aux déformations de cisaillement.

La constante d'élasticité C_{33} est nettement plus élevé que les autres constantes élastiques pour les composés XC_2 ($X = La, Ce$). Par conséquent, la force de liaison le long de l'axe z doit être plus élevée que la force de liaison le long des axes x et y, et on peut prédire une très forte dépendance à la direction de la compressibilité linéaire B.

Le module d'élasticité C_{44} est très petit par rapport à C_{66} . Cela indique que le cisaillement du matériau dans la direction [100] (001) est plus facile que le cisaillement [100] (010).

Le module d'élasticité C_{44} est très petit par rapport à la valeur de C_{66} . Cela indique que le cisaillement du matériau dans la direction [100] (001) est plus facile que le cisaillement [100] (010). En d'autres termes, il est plus facile pour le matériau de se déformer (changer de forme) par cisaillement dans le plan (001) parallèle à l'axe c, par rapport au cisaillement dans le plan (010) perpendiculaire à l'axe c. Cela montre également une anisotropie (dépendance à la direction) dans le comportement du matériau soumis à des contraintes de cisaillement.

La différence entre C_{11} et C_{33} montre également que XC_2 ($X = La, Ce$) est élastiquement anisotrope.

Les valeurs de C_{44} et C_{66} sont inférieures à celles de C_{11} et C_{33} , ce qui signifie que XC_2 ($X = La, Ce$) est plus rigide contre la déformation.

Nous observons que C_{11} diminue lors de la transition de CeC_2 à LaC_2 , les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et donc aux distances interatomiques. En comparant les valeurs des constantes élastiques obtenues pour CeC_2 et LaC_2 , nous pouvons voir que toutes les constantes élastiques de CeC_2 ont des valeurs plus élevées pour la plupart des constantes par rapport aux résultats de LaC_2 , ce qui indique que CeC_2 est un matériau plus rigide que LaC_2 .

Les résultats présentés indiquent que C_{44} et C_{66} sont inférieurs à C_{11} et C_{33} , ce qui signifie que XC_2 ($X = La, Ce$) est plus rigide contre les contraintes. De plus, la différence de flexibilité entre le calcul de la polarisation non-gyrotropique et de la polarisation gyrotropique est très faible, ce qui suggère que l'effet de la polarisation gyrotropique sur les propriétés élastiques de XC_2 ($X = La, Ce$) est négligeable.

C_{11} caractérise la résistance du cristal à une pression uniaxiale selon les directions cristallographiques de base, tandis que le coefficient C_{44} caractérise la résistance à la déformation de cisaillement. Étant donné que C_{11} est beaucoup plus grand que C_{44} , cela signifie que les matériaux étudiés se déforment plus facilement en cisaillement qu'en compression uniaxiale.

La température de Debye diminue d'un composé à l'autre selon la relation suivante :

$\theta_D(CeC_2) > \theta_D(LaC_2)$, ce qui correspond à la tendance des variations de la dureté des composés étudiés.

À partir des valeurs du module de compressibilité, nous observons que sa valeur est plus élevée pour le composé CeC_2 par rapport à LaC_2 , ce qui indique que le module de compressibilité augmente avec l'augmentation du numéro atomique.

Le module de cisaillement G indique la résistance des matériaux à la déformation plastique liée à la flexion des liaisons, et est lié à la nature de ces liaisons, diminuant avec l'ionicité. La force de cisaillement représentée par G diminue dans le sens de l'augmentation du volume des composés étudiés.

En ce qui concerne le module de Young E , il est généralement utilisé comme mesure de la dureté des solides. Sa valeur diminue lors du passage de LaC_2 à CeC_2 , ce qui indique une diminution de la dureté de ces composés dans la même direction.

Le module de compressibilité B_0 a une valeur plus élevée que le module de cisaillement G , ce qui signifie que les matériaux étudiés sont plus résistants aux changements de volume (pression) qu'aux changements de forme (cisaillement).

Pugh [41] a proposé un modèle empirique spécifique à la dureté ou à la fragilité du matériau, permettant de distinguer les matériaux cassants (fragiles) des matériaux ductiles, en fonction du rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement B/G. La valeur qui sépare la ductilité de la fragilité des matériaux est de 1,75 :

- 1/ Si le rapport B/G est supérieur à 1,75, le matériau est ductile.
- 2/ S'il est inférieur à 1,75, le matériau est fragile.

Les résultats des calculs montrent que les matériaux étudiés peuvent être classés parmi les matériaux ductiles car ($B/G > 1,75$). Les matériaux ductiles sont plus sensibles aux chocs thermiques, car le métal peut dissiper efficacement la pression thermique par une déformation élastique [42]. Ainsi, un matériau solide et ductile peut supporter des chocs thermiques élevés.

Il existe des constantes importantes dérivées des constantes élastiques, telles que la pression de Cauchy [43], [44], qui est liée à l'élasticité des matériaux car elle révèle le caractère angulaire des liaisons atomiques dans les métaux. La pression de Cauchy est connue sous le nom de ductilité cristalline lorsqu'elle est positive, sinon elle indique la fragilité.

Les quantités ($C_{11}-C_{66}$) et ($C_{13}-C_{44}$) sont calculées, où :

- 1/ Si la pression de Cauchy est négative, le matériau est fragile.
- 2/ Si ($C_{12}-C_{44}$) est positif, le matériau est ductile.

Les pressions de Cauchy pour le système tétragonal de LaC_2 (24,11 GPa) et (12,75 GPa), et de CeC_2 (24.11 GPa) et (12.75 GPa) sont des valeurs positives, ce qui indique la ductilité des composés XC_2 ($\text{X} = \text{La, Ce}$).

De plus, les pressions de Cauchy sont positives à zéro et sous pression dans la gamme de pressions étudiées.

Le coefficient de Poisson, représenté par le symbole ν , est utilisé pour déterminer le rapport de déformation transversale de compression par rapport à la déformation longitudinale résultant de l'effet de la contrainte extérieure. Il est également connu sous le nom de rapport de Poisson.

Le comportement fragile/ductile des matériaux solides peut être vérifié à partir du rapport de Poisson (ν) proposé par Frantsevich [45]. Selon la règle de Frantsevich, la valeur critique du rapport de Poisson (ν) est de 0,26, responsable du comportement fragile/ductile du matériau, où :

- 1/ Rapport de Poisson (ν) < 0.26 ; le matériau est fragile
- 2/ Rapport de Poisson (ν) ≥ 0.26 ; le matériau est ductile

Pour les matériaux d'intérêt, les valeurs de ces rapports sont calculées pour être 0.31433 et 0.32194 et sont présentées dans le tableau (III. 2), confirmant à nouveau la ductilité des composés XC_2 ($X = La, Ce$). En plus du rôle mentionné ci-dessus du rapport de Poisson (ν), il aide également à déterminer la nature de la liaison [43], [44] dans le matériau, où :

- 1/ Rapport de Poisson (ν) = 0.10 ; liaison covalente
- 2/ Rapport de Poisson (ν) = 0.25 ; liaison ionique
- 3/ Rapport de Poisson (ν) = 0.33 ; liaison métallique

Selon les critères mentionnés ci-dessus, les valeurs calculées de ν dans le tableau (III. 2) pour XC_2 ($X = La, Ce$) montrent que leurs valeurs sont presque 0.33, indiquant

Afin d'étudier le comportement des propriétés élastique sous l'effet de la pression, nous avons effectuées un calcul des constantes élastiques pour des différentes pressions, allons de 0 à 20 GPa.

La figure (III.14) représente l'évolution des constantes élastiques en fonction de la pression pour les composés XC_2 ($X = La, Ce$).

Pour le composé LaC_2 , on observe que C_{11} , C_{12} et C_{66} augmentent de manière monotone avec l'augmentation de la pression, tandis que C_{12} et C_{33} diminuent avec l'augmentation de la pression jusqu'à une valeur de 10 GPa, puis augmentent à nouveau à des pressions plus élevées. C_{44} suit une caractéristique contradictoire à C_{12} et C_{33} .

Pour le composé CeC_2 , on observe que C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{66} augmentent de manière monotone avec l'augmentation de la pression, tandis que C_{44} diminue avec l'augmentation de la pression.

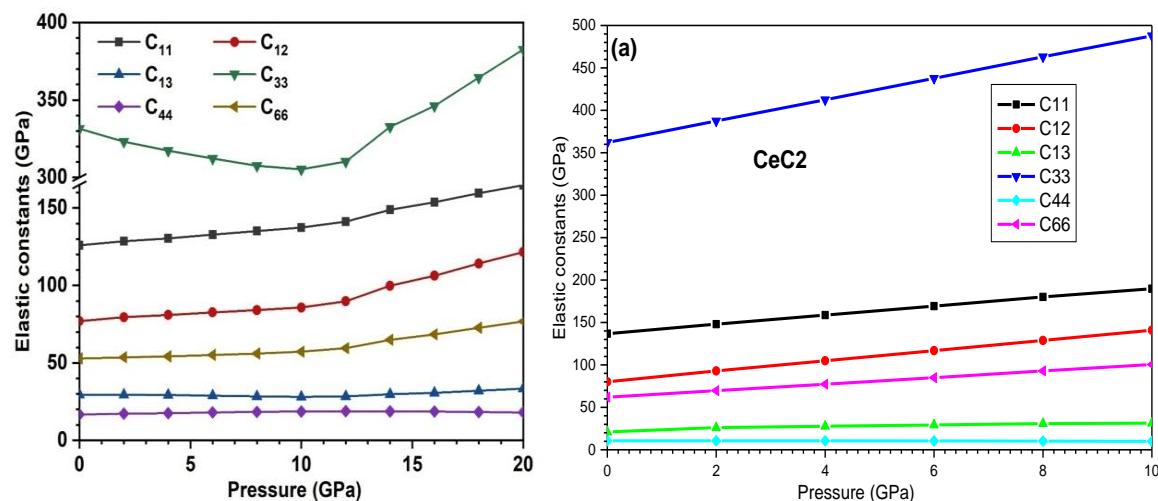


Figure III-15 Constantes élastiques en fonction de la pression. (a) pour LaC_2 . (b) pour CeC_2 .

La dépendance à la pression des paramètres B , Y , G , v et θ_D est également illustrée à la figure 3 (b). La différence considérable de magnitude entre le module de masse et le module de cisaillement indique que le LaC_2 est ductile, à zéro et sous pression.

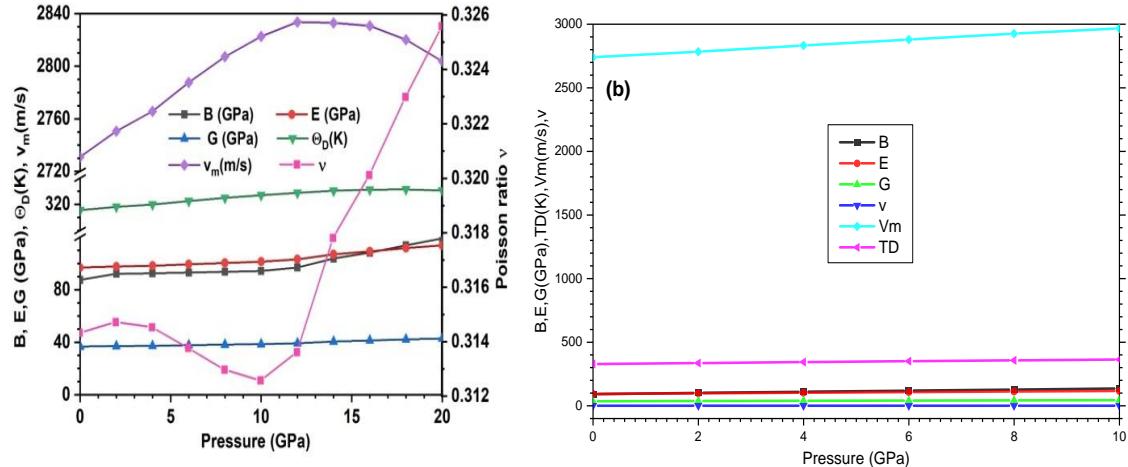


Figure III-16 Bulk, Young and shear modulus, Debye temperature and sound speed as a function of pressure. (a) pour LaC_2 . (b) pour CeC_2 .

Sous pression nulle, toutes les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique mentionnés ci-dessus. Sous pression, nous présentons dans la Figure (III.15) le critère de stabilité C_{44} sous pression, qui est atteint à des pressions inférieures à 18.30 GPa pour LaC_2 et 10 GPa pour CeC_2 . Les résultats précédents indiquent clairement la stabilité mécanique du composé étudié dans sa structure cristalline de type CaC_2 à l'échelle de pression mentionnée précédemment pour chaque composé.

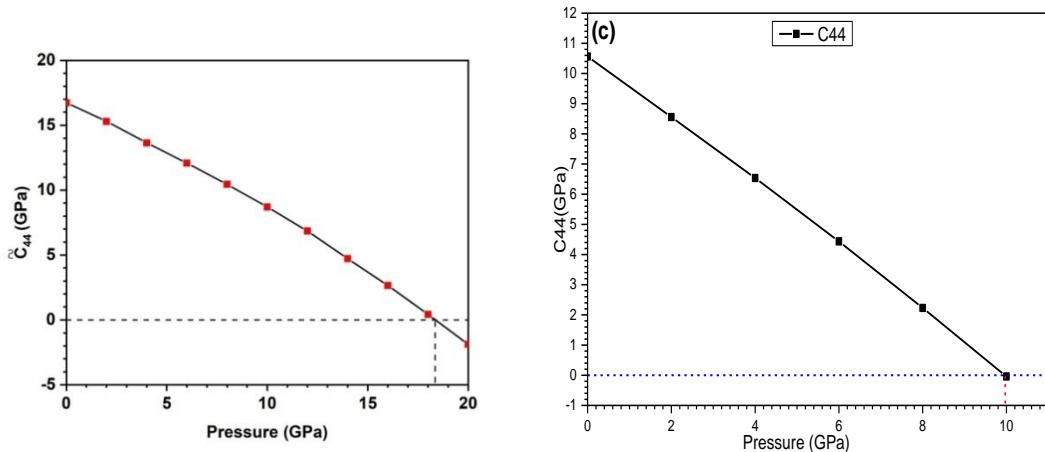


Figure III-17 Pressure evolution of Born stability criteria \tilde{C}_{44} . (a) pour LaC_2 . (b) pour CeC_2 .

Afin d'obtenir plus d'informations sur les propriétés mécaniques de XC_2 ($X = La, Ce$), nous avons étudié en détail leurs propriétés élastiques anisotropes. La dépendance de la réciproque du module de masse et du module de Young par rapport aux directions cristallographiques représentées par la construction de surface tridimensionnelle (3D) fournit plus d'informations sur les caractéristiques de l'anisotropie élastique.

L'anisotropie élastique est un autre paramètre intéressant dérivé des constantes élastiques. Pour les systèmes isotropes, l'anisotropie élastique de la compressibilité linéaire b ($b = 1/B$) et E sont esquissées par des surfaces pliées en trois dimensions (3D) et supposées avoir une forme sphérique idyllique. Pour un système tétragonal, les dépendances de $1/B$ et $1/E$ sur S_{ij} sont données par [31].

$$\beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad III-12$$

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad III-12$$

l_1, l_2 et l_3 sont les cosinus de direction, qui déterminent les angles entre les axes x, y et z et une direction cristalline donnée en coordonnées sphériques, respectivement. S_{ij} sont les composantes du tenseur des constantes de conformité élastique. Pour quantifier l'anisotropie élastique du XC_2 ($X = La, Ce$), la dépendance spatiale du module d'Young et de la compressibilité linéaire est esquissée à la figure 4(a) et (b). La déviation des surfaces fermées dans l'espace tridimensionnel par rapport à la forme sphérique est clairement perceptible, en particulier pour le cas E , la forme déformée par rapport à la forme sphérique démontre une étendue significative de l'anisotropie élastique. Les valeurs les plus élevées et les plus basses de E (compressibilité), en GPa (TPa-1), sont respectivement de 322.94 (4.6078) et de 52.054 (2.1968). Le graphique de compressibilité linéaire 3d montre clairement que le LaC_2 est compressible dans l'ensemble dans la direction (XY).

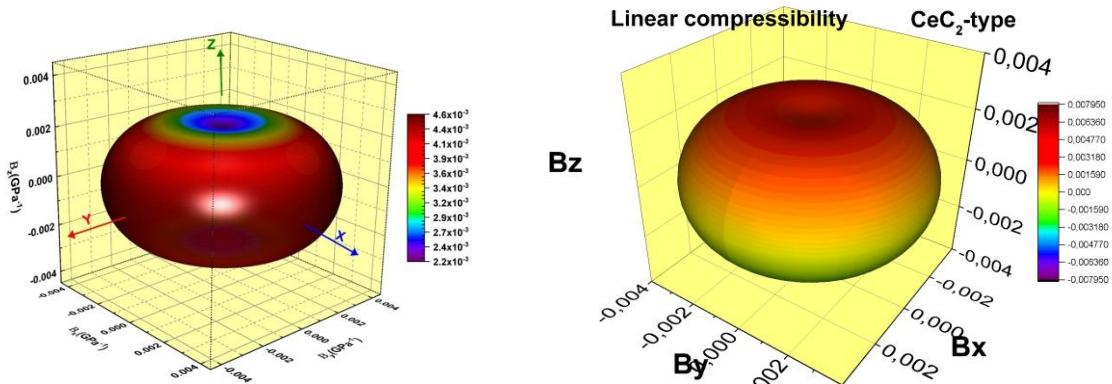


Figure III-18 The directional dependence of Young's modulus, in GPa., (a) pour LaC_2 . (b) pour CeC_2 .

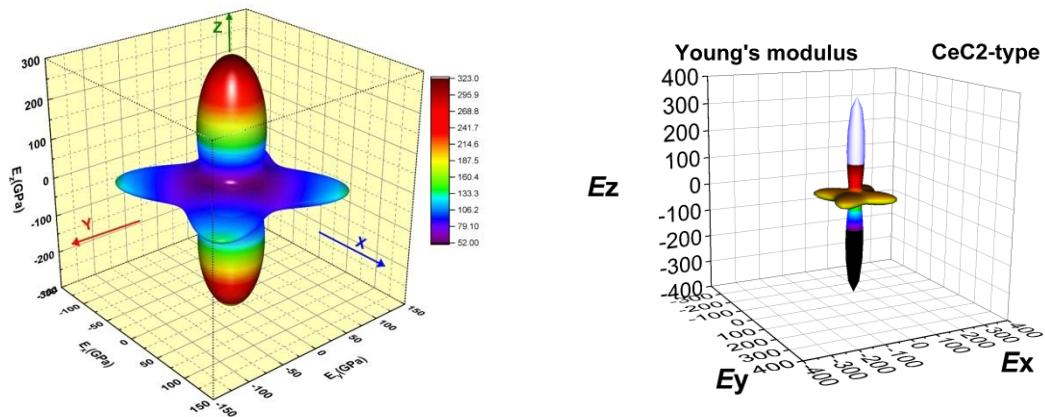


Figure III-19 Spatial dependence of the linear compressibility in units of GPa and GPa $^{-1}$. (a) pour LaC_2 . (b) pour CeC_2 .

Le comportement des atomes dans les solides dans les conditions ambiantes et sous pression est très important. Les constantes d'élasticité mesurent la force et les propriétés des forces dans les matériaux solides. Ces constantes relient également les propriétés mécaniques et cinétiques des matériaux solides. À cet égard, selon la méthode de Charpin, nous avons calculé les constantes d'élasticité du second ordre (SOEC) et leurs valeurs sont présentées dans le tableau (III-2). les critères de stabilité de ces SOEC sont [8], [23].

III.7. Propriétés vibrationnelles

III.7.1. Phonons, interaction électron-phonon et supraconductivité de LaC_2 et CeC_2 :

Lors de notre étude de l'énergie de liaison entre les atomes, nous avons examiné l'état du réseau à l'équilibre, où chaque atome est stationnaire et parfaitement positionné sur son site du réseau. Cependant, la vérité est que l'atome dans le réseau n'est pas stationnaire même à température absolue zéro, comme l'indique notre étude de la mécanique quantique. Les atomes oscillent autour de leur position d'équilibre sous l'effet de forces élastiques - qui obéissent à la loi de Hooke - qui essaient toujours de les ramener à leur position d'équilibre, ce qui entraîne des oscillations du réseau cristallin en raison des interactions entre les atomes. En effet, les liaisons actives transmettent immédiatement les oscillations d'un atome du cristal aux atomes voisins, générant ainsi un flux d'ondes à l'intérieur du cristal, connues sous le nom d'ondes élastiques, à condition que l'amplitude de l'onde soit beaucoup plus grande que les constantes du réseau. Il en résulte un mouvement collectif synchronisé des atomes (ions atomiques), appelé mode normal des oscillations du réseau.

III.7.2. Les phonons :

Les propriétés des vibrations du réseau sont importantes pour comprendre de nombreuses propriétés physiques des matériaux, en particulier dans les matériaux semi-conducteurs polaires où les phonons peuvent générer des champs électriques et interagir fortement avec les électrons[46], [47].

La diffusion des phonons (diffusion des ondes de phonons) (vibrations du réseau cristallin) est un phénomène physique fondamental important dans la science des matériaux et la physique appliquée. Les phonons sont des vibrations du réseau dans les solides cristallins, et la diffusion de ces vibrations a un impact important sur les propriétés thermiques et optiques des matériaux cristallins.

Pour les propriétés thermiques, la diffusion des phonons réduit la conductivité thermique dans les matériaux cristallins, car les phonons se propagent et entrent en collision les uns avec les autres, entravant ainsi le transfert de chaleur à travers le cristal. Cette propriété rend certains matériaux cristallins faiblement conducteurs thermiques et donc utiles dans les applications thermiques comme l'isolation thermique.

Pour les propriétés optiques, la diffusion des phonons affecte l'absorption et l'émission de lumière dans les matériaux cristallins. Les collisions entre les photons et les phonons provoquent une diffusion et un brouillage de la lumière émise ou transmise à travers le cristal. Cet effet est important dans les applications de la photonique telles que les lasers et les autres dispositifs optiques.

La figure (III.20) illustre la courbe de dispersion des phonons à 0 GPa et 10 GPa, calculée pour les composés XC_2 ($X=La, Ce$), le long des directions de symétrie élevée choisies dans la première zone de Brillouin.

Nous remarquons l'absence de fréquences négatives (imaginaires) (physiquement impossibles) dans les courbes de dispersion des phonons (spectres de phonons) complètes pour les deux pressions considérées ici, ce qui indique la stabilité dynamique de XC_2 ($X=La, Ce$).

Même avec l'augmentation de la pression, il n'y a toujours pas de fréquences négatives dans le spectre complet des phonons, ce qui indique que les composés restent dynamiquement stables jusqu'à une pression de 10 GPa. Les branches ont été décalées dans toutes ces régions et restent séparées les unes des autres par un écart de fréquence, et les configurations vibratoires (tous les modes d'intérêt) ont été modifiées en raison de la pression, et sont présentées dans le tableau.

À partir des figures (III.19) et (III.20), nous observons que la dispersion des phonons donne 9 modes de phonons, ce qui est en accord avec le fait qu'il y a trois atomes par maille unitaire. Les courbes de phonons peuvent être divisées en trois régions clairement distinctes sur l'échelle de fréquence, en raison de la grande différence de masse entre les atomes de La et de C (le matériau étudié a trois atomes par maille unitaire). Par conséquent, il existe douze modes vibratoires, dont trois acoustiques et neuf optiques.

- ✓ La région de basse fréquence est composée de 3 modes acoustiques de phonons : inférieure à 124 cm^{-1} et 150 cm^{-1} pour LaC_2 et CeC_2 respectivement. Dans cette région, la plupart des contributions des branches de phonons proviennent des vibrations des atomes X dans XC_2 , avec une faible participation des atomes de carbone. Il y a donc un fort hybridation X-C dans cette région.
- ✓ La région de fréquence moyenne est composée de 5 modes optiques de phonons : entre $(255-380) \text{ cm}^{-1}$ et $(270-450) \text{ cm}^{-1}$ pour LaC_2 et CeC_2 respectivement, provenant des vibrations des atomes de carbone C.
- ✓ La région de haute fréquence est composée d'un seul mode optique de phonons : entre $(1575-1646) \text{ cm}^{-1}$ et $(1550-1770) \text{ cm}^{-1}$ pour LaC_2 et CeC_2 respectivement, provenant des vibrations des atomes de carbone C.

En raison de la faible masse du carbone par rapport à La et Ce, ainsi que du couplage fort entre les atomes de carbone C-C, les régions de fréquence moyenne et élevée sont presque purement caractérisées par le carbone.

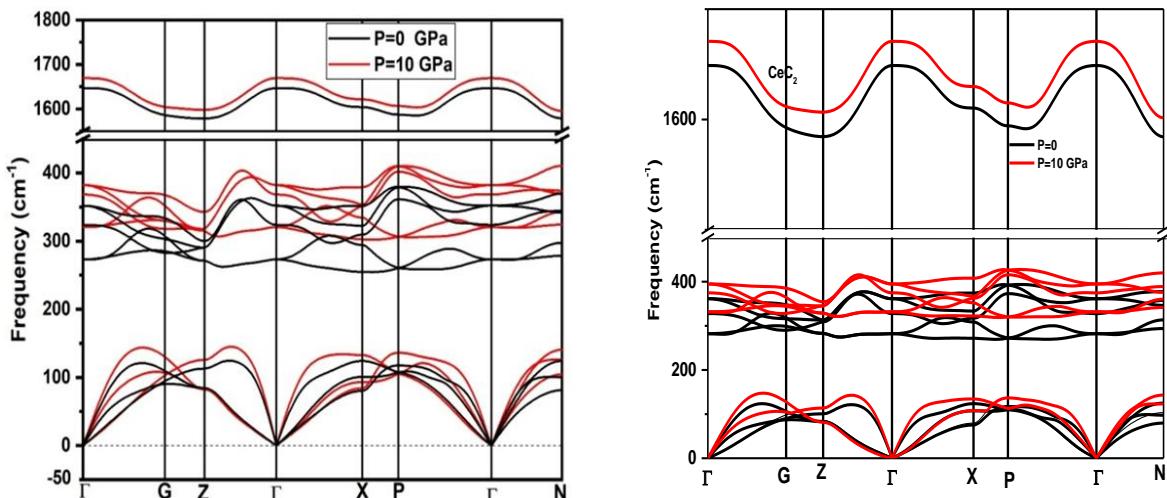


Figure III-20 Courbe de dispersion des phonons de LaC_2 et CeC_2 : à pression nulle et à une pression de 10 GPa.

La Figure (III.20) illustre les densités d'états de phonons respectivement pour LaC_2 et CeC_2 . On remarque que la forme générale des courbes de densité d'états de phonons est très similaire pour

LaC_2 et CeC_2 . On observe également l'existence de deux larges bandes interdites fréquentielles, la première entre la région de basse fréquence et la région de moyenne fréquence, et la seconde entre la région de moyenne fréquence et la région de haute fréquence.

- ✓ Dans la région de basse fréquence :

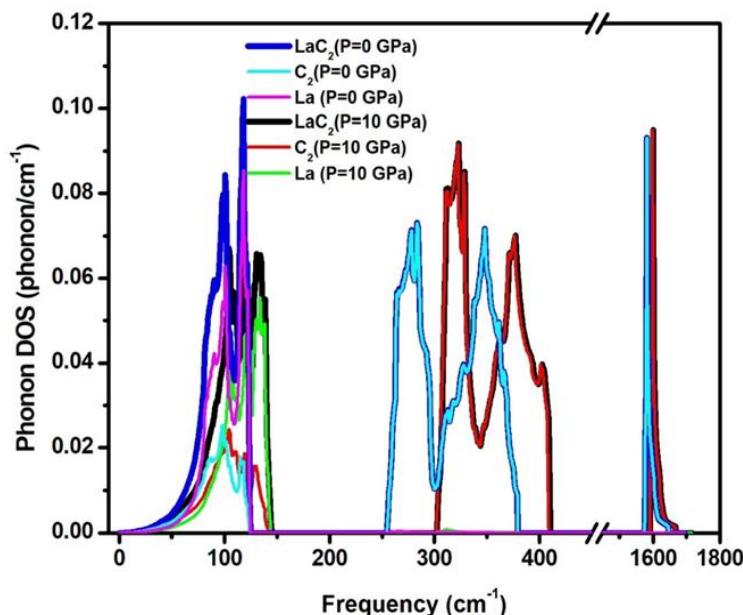
Les vibrations associées à (La,Ce) contribuent principalement aux modes de phonons acoustiques (de 0 à 168 cm^{-1}) et (de 0 à 140 cm^{-1}) pour LaC_2 et CeC_2 respectivement, avec une contribution significative des atomes de carbone dans cette région. Il y a donc un fort hybridation de (La-C) et (Ce-C) sur toute cette région.

- ✓ Dans la région de moyenne fréquence :

Les vibrations associées à (La,Ce) apportent une très faible contribution dans cette région, où la densité de phonons est principalement composée des vibrations des atomes de carbone, en raison de leur faible masse par rapport à (La,Ce) , conduisant à un fort couplage entre les atomes de carbone C-C.

- ✓ Dans la région de haute fréquence :

Elle est complètement dominée par les vibrations des atomes de carbone, les liaisons C-C y étant donc très fortes et quasi pures.



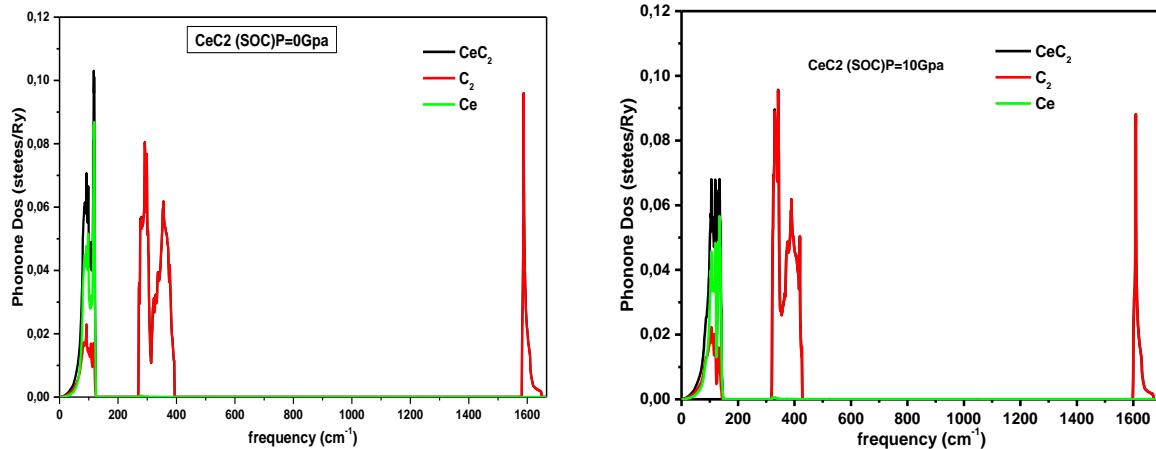


Figure III-21 Phonon DOS de LaC_2 et CeC_2 : à pression nulle et à une pression de 10 GPa.

On peut classer les vibrations atomiques optiques au centre de la zone quadrilatérale centrée CaC_2 comme suit :

$$\Gamma = \text{A}_{1g} + \text{E}_g + \text{A}_{2u} + \text{E}_u$$

Le mode phonique A est à dégénérescence simple (torsion) et le mode phonique E est à dégénérescence double, où il y a deux modes de vibrations actifs Raman ($\text{A}_{1g} + \text{E}_g$), provenant du mouvement de translation des atomes C le long des axes y et z. Et deux modes actifs dans l'infrarouge (IR) ($\text{A}_{2u} + \text{E}_u$), caractérisés par des mouvements opposés des atomes (La et C) pour le composé LaC_2 et (Ce et C) pour le composé CeC_2 le long des axes y et z respectivement. Les symétries de ces modes phoniques indiquent que les modes E sont dominés par les vibrations le long des axes x et y, tandis que les modes A sont dominés par les vibrations des atomes le long de l'axe z. Les modes phonons au centre de la première zone de Brillouin pour LaC_2 et CeC_2 ont des motifs de déplacement des atomes pour les phonons optiques similaires au centre de la zone primitive de CaC_2 , comme illustré dans la Figure (III.21) de la référence [48] avec le remplacement de l'atome (Lu) par (La) ou (Ce).

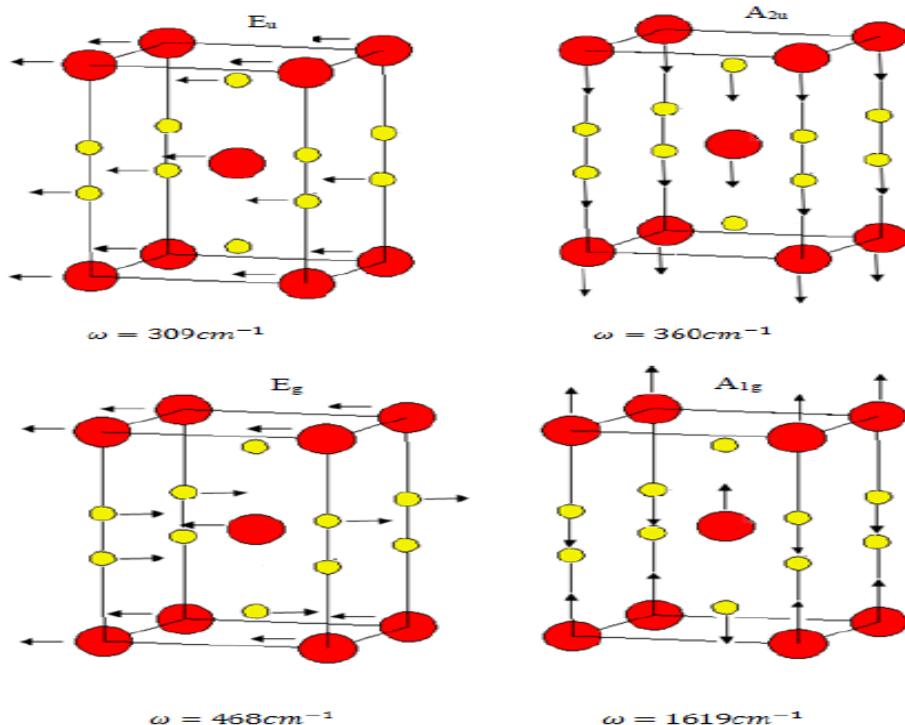


Figure III-22 Modes de déplacement atomique des phonons optiques au centre de la première zone de Brillouin pour LuC_2 [48].

Le tableau (III.3) montre les fréquences des phonons au centre de la zone de Brillouin pour LaC_2 et CeC_2^2 . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la référence [25] pour LaC_2 et la référence [8] pour CeC_2 . On observe que lorsque la pression augmente, les fréquences des phonons augmentent pour les deux composés étudiés, comme indiqué dans le tableau (III.3) et les figures (III.20) et (III.21).

		E_u	A_{2u}	E_g	A_{1g}
LaC_2	This work	273.23	323.95	352.12	1646.84
	Theory [25] $P=0$	273.85	318.88	351.91	1642.12
	$P=10$ GPa	320.76	368.31	382.25	1669.17
CeC_2	Present $p=0$	282.1626	327.8122	361.4531	1648.9453
	Theory [8] $p=0$	282.19176	327.789412	361.445616	1532.27457
	$P=10$	331.7537	374.6945	394.8938	1670.8225

Tableau III-3 Les fréquences de phonons calculées cm^{-1} au point Γ de LaC_2 et CeC_2 , ainsi que les résultats théoriques disponibles.

III.7.3. Interaction électron-phonon et conductivité électrique:

Afin d'étudier la supraconductivité de ces composés XC_2 ($\text{X} = \text{La, Ce}$), nous devons analyser la force de l'interaction entre les électrons et les phonons dans les matériaux supraconducteurs LaC_2 et CeC_2 . Comme nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans les références [25] pour LaC_2 et [8] pour CeC_2 , en utilisant la même méthode de calcul, nous allons comparer

la fonction spectrale d'Eliashberg ($\alpha^2F(\omega)$) et la constante de couplage électron-phonon moyenne $\lambda(\omega)$ illustrées dans la figure (III.23) pour XC_2 (X = La, Ce).

On peut observer que la fonction spectrale d'Eliashberg suit la structure de la densité d'états de phonons dans toute la gamme de fréquences.

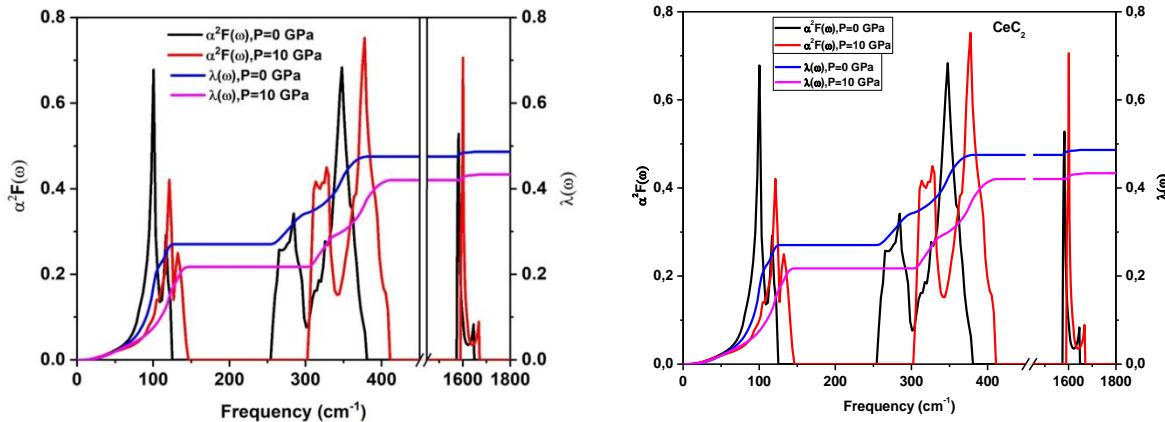


Figure III-23 Fonction spectrale d'Eliashberg α^2F et fonction de couplage électron-phonon intégrée $\lambda(\omega)$ pour LaC_2 et CeC_2 : à pression nulle et à une pression de 10 GPa.

La valeur obtenue pour le coefficient moyen de couplage entre l'électron et le phonon, λ , est de 0.4856 à pression nulle pour LaC_2 , et de 0.547869 pour CeC_2 , ce qui indique que le couplage électron-phonon dans ces matériaux est faible, c'est-à-dire que ces matériaux sont des supraconducteurs à faible couplage, comme prévu par la théorie BCS. La valeur calculée pour la fréquence phononique logarithmique moyenne est $\omega_{ln} = 226,483K$ pour LaC_2 et $\omega_{ln} = 215K$ pour CeC_2 . Avec une valeur standard de 0.12 pour le facteur de répulsion coulombienne effective μ^* , on trouve que la température critique de supraconductivité $T_c = 1,682K$ pour LaC_2 et $T_c = 2,061K$ pour CeC_2 , ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques précédents (voir tableau (III.4)).

Ces valeurs concordent très bien avec celles obtenues dans les références [24] pour LaC_2 et [49] pour CeC_2 .

Nous pouvons maintenant étudier la relation entre les modes de phonons et les constantes de couplage électron-phonon qui leur sont associées en analysant la fonction spectrale $\alpha^2F(\omega)$.

Dans la figure (III.22), $\alpha^2F(\omega)$ est divisée en trois régions de fréquence : la région de basse fréquence (LFR), la région de fréquence moyenne (IFR) et la région de haute fréquence (HFR). Ces régions sont clairement séparées sur l'échelle des fréquences. On remarque que la fonction

$\alpha^2 F(\omega)$ présente des caractéristiques aiguës dans chaque région, ressemblant à la densité d'états des phonons. La connaissance de $\alpha^2 F(\omega)$ a permis de déterminer $\lambda(\omega)$, qui donne une bonne mesure de la force d'interaction globale entre les électrons et les phonons.

À pression nulle, les contributions des basses, moyennes et hautes fréquences des phonons à $\lambda(\omega)$ pour LaC₂ représentent respectivement 55.59 %, 42.11 % et 2.30 %, et à 10 GPa elles deviennent 50.17 %, 46.81 % et 3.02 %. Sous pression, la diminution de $\lambda(\omega)$ et T_c est confirmée, $\lambda(\omega)$ diminuant de 0.55 à 0.45 lorsque la pression passe de 0 à 10 GPa, tandis que T_c diminue de 1.682K à 1.341K.

Par conséquent, nous observons que les valeurs de référence [24] pour LaC₂ et la référence [49] pour CeC₂ sont en bon accord avec nos valeurs calculées pour les trois régions.

La figure (III.20) et la figure (III.21) montrent que les modes de phonons acoustiques sont dominés principalement par le mouvement couplé des atomes (La, Ce) et C, avec une contribution importante provenant des atomes La, Ce. Nous avons également noté dans la figure (III.12) que les électrons d des atomes (La, Ce) apportent la plus grande contribution à la eDOS au niveau de la surface de Fermi. Par conséquent, nous pouvons en déduire que pour ces matériaux, la plus grande contribution à λ provient des atomes (La, Ce), résultant de l'interaction des électrons d avec leurs vibrations acoustiques (dans la gamme de basse fréquence). De plus, les modes de phonons de fréquence moyenne apportent également une contribution importante à cette λ . Ce résultat était également attendu car les vibrations des atomes de carbone jouent un rôle important dans cette région et les états C-p contribuent de manière significative à la densité d'états électroniques N(E_F).

Enfin, la plus faible contribution à λ provient des modes de phonons optiques les plus élevés pour les deux composés étudiés.

En fait, la densité d'états électroniques au niveau de Fermi nous permet de déterminer la contribution électronique à la supraconductivité. La valeur calculée de $\alpha^2 F(\omega)$ et sa relation avec le couplage électron-phonon $\lambda(\omega)$ nous permettent de déterminer la nature des phonons impliqués dans la supraconductivité du composé LaC₂. On peut en déduire que la contribution principale de l'interaction électron-phonon provient principalement des phonons de basse et moyenne fréquence, et cette contribution est estimée à 97.70 % à pression nulle et devient 96.98

% à 10 GPa. La diminution de $\lambda(\omega)$ à 10 GPa est attribuée à la diminution de la contribution des phonons de basse fréquence sous l'effet de la pression.

Cela peut être lié à la faible masse des atomes de carbone C, car l'atome le plus léger apporte une contribution positive à $\lambda(\omega)$ selon l'expression de McMillan-Hopfield représentée par la relation suivante: $\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle}$

Où M représente la masse des atomes, $\langle \omega^2 \rangle$ définit la moyenne du carré de la fréquence des phonons, et $\langle I^2 \rangle$ est la moyenne du carré de l'interaction électron-phonon à la surface de Fermi.

Selon l'expression ci-dessus, la constante de couplage électron-phonon augmente lorsque la masse diminue.

Le tableau (III.4) montre les constantes de supraconductivité calculées pour LaC_2 et CeC_2 , à savoir $N(E_F)$ λ ω_{ln} T_c γ et les compare aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

On observe que le taux de variation de ω_{ln} est plus faible que celui de $N(E_F)$, donc l'évolution de $\lambda(\omega)$ sous pression dépend principalement de $N(E_F)$. Par conséquent, la diminution de $\lambda(\omega)$ peut être attribuée à la diminution de $N(E_F)$. Nous en déduisons que la diminution de la densité électronique près du niveau de Fermi, qui régit principalement le mécanisme de supraconductivité du matériau sous pression, affaiblit les facteurs de supraconductivité du matériau, ce qui conduit à prévoir que T_c diminue lorsque la pression augmente.

En fait, Babizhetskyy et al. [24] ont proposé une relation de proportionnalité entre la distance C-C dans le composé C2 et T_c . Dans notre étude, la distance C-C à 10 GPa est de 1.2950 Å, inférieure à 1.2982 Å à pression nulle, on peut donc s'attendre à une diminution de T_c sous pression.

Nous pouvons également déduire le coefficient de capacité calorifique électronique γ de la relation suivante : $\gamma = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 N(E_F)(1 + \lambda)$

Nous remarquons que la valeur calculée de γ à pression nulle est en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales données dans le tableau (III.4). Aux pressions plus élevées, la valeur de la capacité calorifique spécifique diminue, ce qui est attendu car la concentration d'électrons au niveau de Fermi est moindre aux pressions plus élevées.

Le saut de la capacité calorifique spécifique mesuré à T_c , A est un paramètre de la supraconductivité, qui peut être estimé à partir de l'équation suivante [50]:

$$A = \frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1.43 \left(1 + 53 \left(\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right)^2 \ln \left(\frac{\omega_{ln}}{3T_c} \right) \right)$$

La valeur prend la valeur 1.446 aux pressions nulles et 1.434 lorsqu'une pression allant jusqu'à 10 GPa est appliquée. Par conséquent, la valeur du saut de la capacité calorifique spécifique reste pratiquement inchangée sous les pressions appliquées.

La valeur de A varie de 1.43 dans la limite de couplage faible à environ trois pour les supraconducteurs à couplage fort, les deux valeurs correspondant respectivement à 0 et 10 GPa, indiquent une valeur de supraconductivité faible prédictive par la théorie BCS.

$P = 0$	$N(E_F)$ (States/eV)	λ	ω_{ln} (K)	T_c (K)	γ (mJ/molK ²)
LaC₂	This work	1.04	0.4856	226.483	1.682
	Expt [24]		0.49		2.97(1)
	Expt [51]			1.60	
	Theory [25]	0.86	0.54	228.26	2.44
	$P = 10$ GPa	0.94	0.4333	370.338	1.341
CeC₂	present	5.778565	0.547869	215.534	21.0204762
	Exp [49]			2.0	
	P=10 GPa	5.339178	0.48653	260.417	18.6524731

Tableau III-4 Les paramètres d'état supraconducteur calculés pour LaC₂.CeC₂ et leur comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants.

III.8. Propriétés thermodynamique

Nous avons étudié les propriétés physiques précédentes des matériaux étudiés à la température du zéro absolu (0K), c'est-à-dire sans tenir compte de l'effet thermique. Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la chaleur et de la pression sur de nombreux paramètres physiques microscopiques importants tels que le volume du réseau cristallin (V), le coefficient de compressibilité (B), la capacité thermique à volume constant (C_V) et à pression constante (C_p), la température de Debye (θ_D) et l'entropie (S) pour les composés XC_2 (X = La, Ce).

Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques dynamiques, nous avons appliqué un modèle de Debye quasi-harmonique, comme implémenté dans le code (Gibbs2) [52], sur une large gamme de températures allant jusqu'à 1000 K et de pressions de 0 GPa à 10 GPa. Ce modèle permet de calculer les quantités thermodynamiques sur toute la plage de températures et de pressions.

Nous avons calculé le volume de la maille élémentaire en dehors du modèle de Debye. Nous obtenons les propriétés cristallines à $P=0$ et $T=0$, puis nous utilisons l'équation d'état fondamentale EOS pour calculer les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et de la température T, à partir des relations fondamentales des propriétés thermodynamiques.

III.8.1. Variations du volume de la maille élémentaire V du réseau cristallin en fonction de la température T et de la pression P :

- La figure (III.24) montre les variations du volume V en fonction des variations de température T sous différentes pressions constantes, ainsi que les variations du volume V en fonction des variations de pression P sous différentes températures constantes pour les composés XC_2 (X = La, Ce).
- Le volume diminue rapidement avec l'augmentation de la pression à différentes températures constantes. Le volume reste presque constant pour des températures inférieures à 100 K, puis commence à augmenter de manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la température par la suite, ce qui peut s'expliquer par l'allongement de la longueur de liaison dû à l'élévation de la température. Pour une pression constante, le volume augmente lentement avec l'augmentation de la température, et il y a un effet clair de la pression sur le taux de variation du volume avec l'augmentation de la température, lorsque la pression augmente.
- À température ambiante (T=300 K) et à pression nulle (P=0 GPa), le volume V du composé LaC₂ est de (353.85 Bohr³) et celui du composé CeC₂ est de (310.3616 Bohr³), respectivement

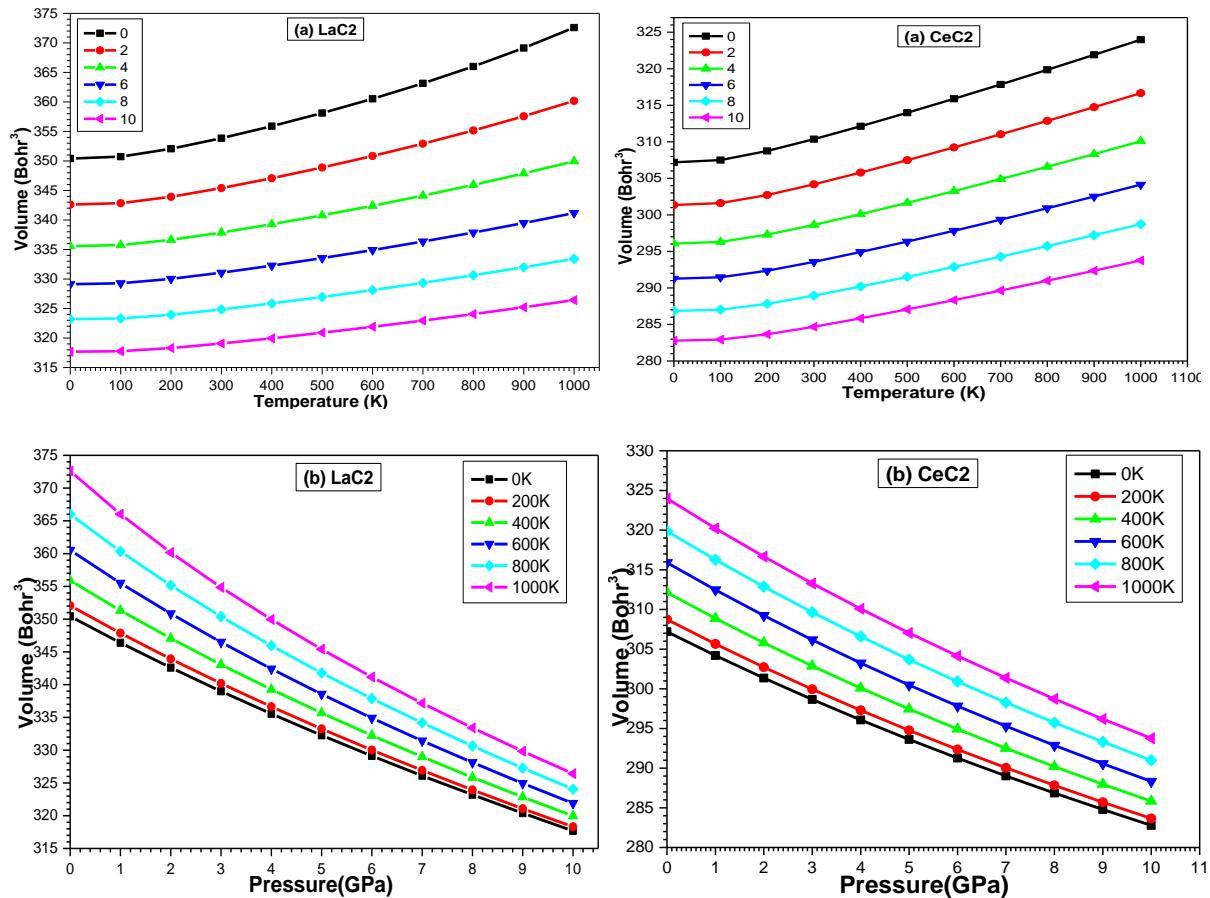


Figure III-24 Courbes de volume en fonction de la pression et de la température pour LaC₂ et CeC₂.

III.8.2. Variations du coefficient de compressibilité B avec la température T et la pression p :

- La figure (III.25) montre les variations du coefficient de compressibilité B (qui représente la résistance du corps aux changements de volume lorsqu'il est soumis à une pression ou la résistance aux changements de volume par rapport à une pression externe) en fonction des variations de la température T sous différentes pressions constantes, ainsi que les variations du coefficient de compressibilité B en fonction des variations de la pression P sous différentes températures constantes pour les composés XC₂ (X = La, Ce).
- Le coefficient de compressibilité B est à peu près constant aux basses températures jusqu'à 100 K, puis il diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température jusqu'à 1000 K. À température constante, la valeur du coefficient de compressibilité B augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression.
- Il semble que dans les plages concernées, la pression ait un rôle plus important sur le coefficient de compressibilité que la température. À 0 GPa, B diminue de 36.85% (16.21%) avec l'augmentation de la température de 0 K à 1000 K, alors qu'à 300 K, il augmente

jusqu'à 47.07% (46.21%) avec l'augmentation de la pression de 0 GPa à 10 GPa pour LaC_2 et CeC_2 respectivement. Par comparaison, l'effet de la température et de la pression sur le coefficient de compressibilité est plus important dans LaC_2 que dans CeC_2 .

- À température ambiante ($T=300\text{K}$) et à pression normale ($P=0\text{GPa}$), la valeur du coefficient de compressibilité B est de (78.5363 GPa) pour le composé LaC_2 et de (95.1893 GPa) pour le composé CeC_2 , respectivement.

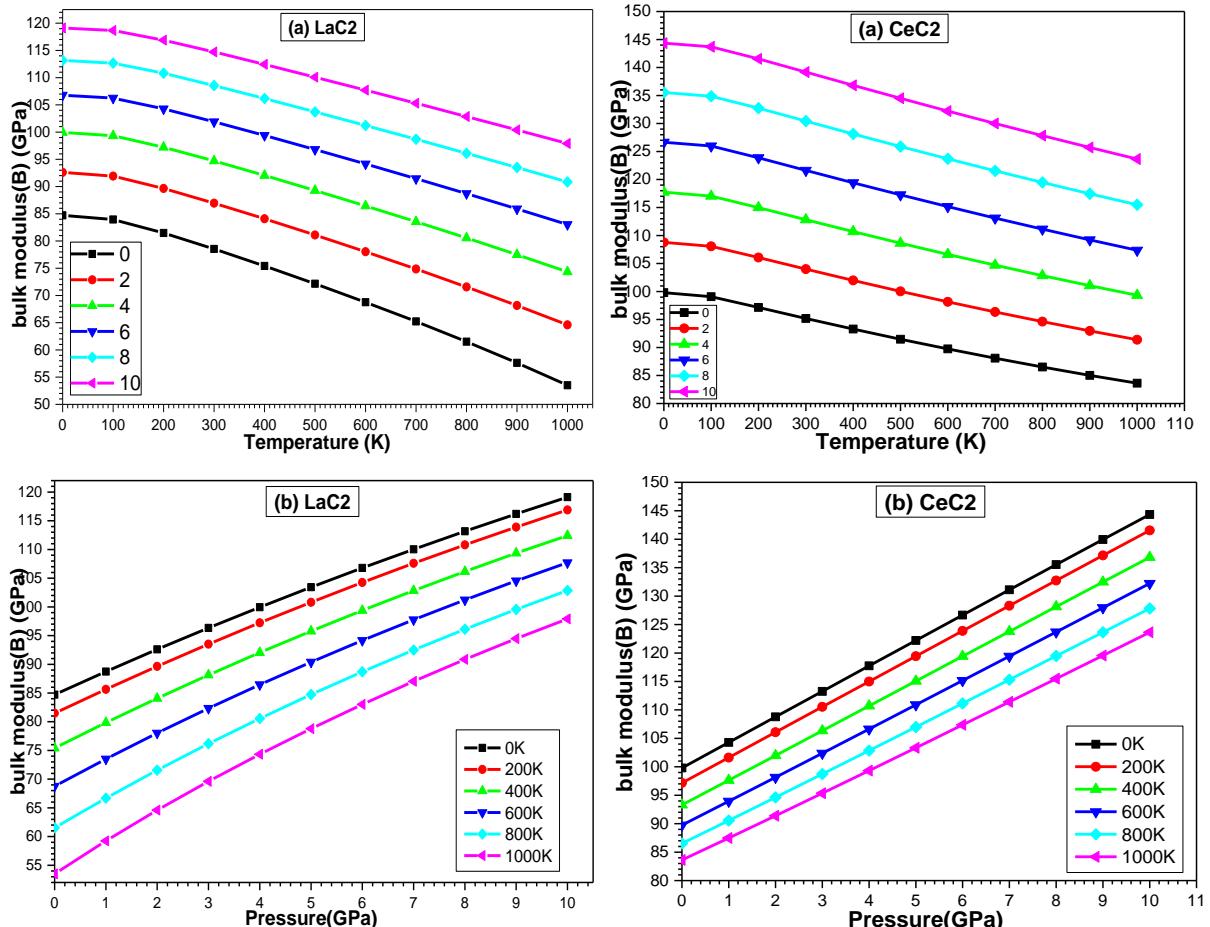


Figure III-25 Module d'épaisseur calculé de LaC_2 et CeC_2 en fonction de la température et de la pression.

III.8.3. Variations de la capacité calorifique à volume constant C_V avec la température T et la pression p :

- La figure (III.26) montre les variations de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction des variations de la température T sous différentes pressions constantes et les variations de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction des variations de la pression P sous différentes températures constantes pour les composés XC_2 ($X = \text{La}, \text{Ce}$).
- Aux basses températures, de 0 K à 300 K, la capacité calorifique à volume constant C_V augmente rapidement avec l'augmentation de la température et est proportionnelle à T^3 , puis

sa vitesse de croissance ralentit aux hautes températures, de 300 K à 1000 K, pour s'approcher de la limite de Dulong-Petit ($C_V=3nR=3nN_AKB=3(3)(8.314)$) ($C_V=74.826\text{J/mol.K}$) où n est le nombre d'atomes dans la molécule ($n = 3$), N_A est le nombre d'Avogadro et KB est la constante de Boltzmann) pour les deux composés étudiés [53]. La valeur limite que nous avons obtenue pour le composé LaC_2 est d'environ (74 J/mol.K) et pour le composé CeC_2 est d'environ (74 J/mol.K), respectivement. Ce comportement est commun à tous les solides à hautes températures. D'autre part, la capacité calorifique varie avec la pression, avec une variation rapide lorsque la pression est faible pour les deux composés.

- À température ambiante ($T = 300$ K) et à pression normale ($P = 0$ GPa), la capacité calorifique à volume constant C_V est de (68.00865 J/mol.K) pour le composé LaC_2 et de (68.36684 J/mol.K) pour le composé CeC_2 , respectivement. La valeur de C_V augmente lorsqu'on passe du composé LaC_2 au composé CeC_2 , c'est-à-dire que C_V est proportionnelle au volume.

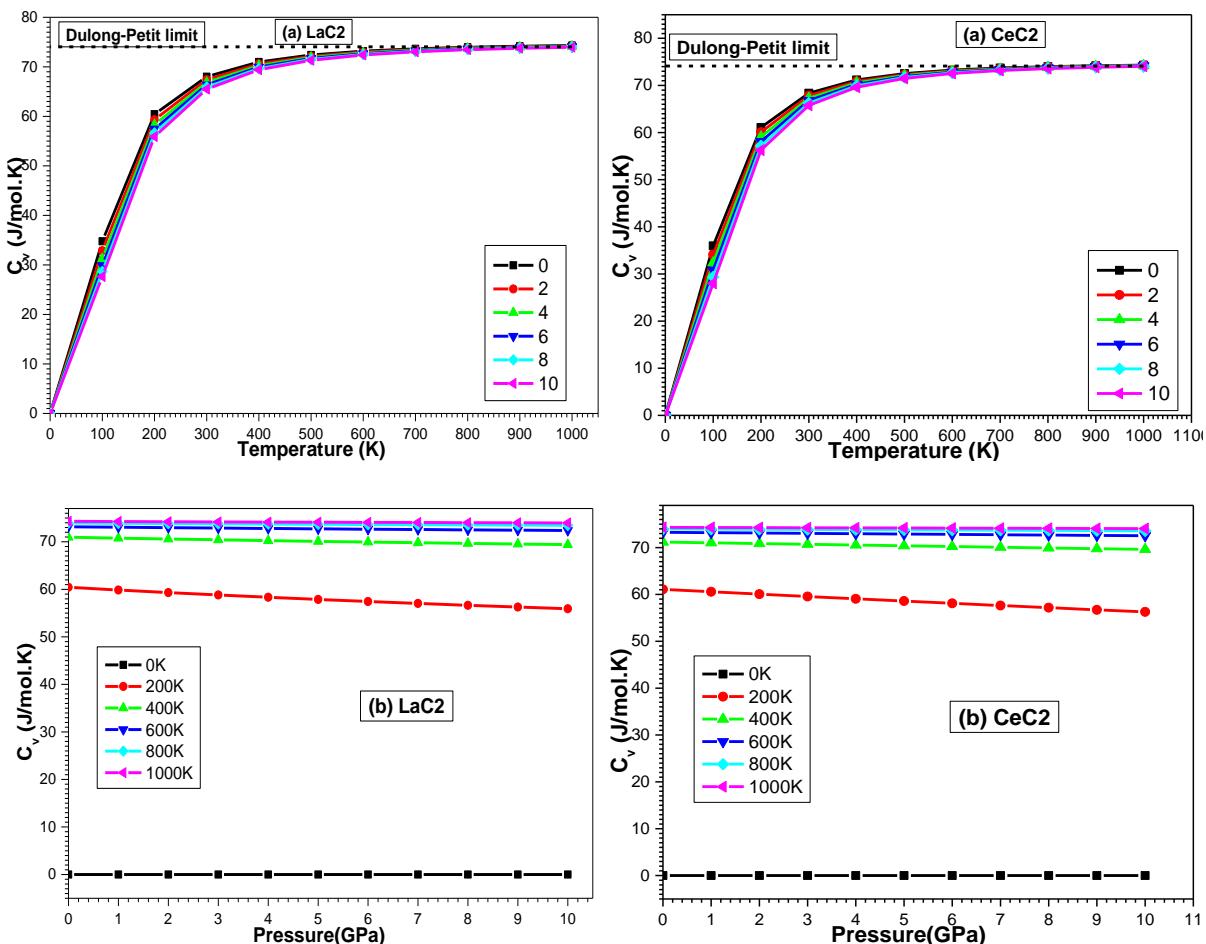


Figure III-26 Capacité thermique isochore C_V de LaC_2 et CeC_2 en fonction de la pression et de la température.

III.8.4. Variations de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température T et de la pression p:

- La figure (III.27) montre les variations de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction des variations de la température T sous différentes pressions constantes et les variations de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction des variations de la pression p sous différentes températures constantes pour les composés XC_2 (X = La, Ce).
- Dans la gamme de températures basses de 0K à 400K, la capacité calorifique à pression constante C_p augmente rapidement avec l'augmentation de la température, puis augmente plus lentement avec l'augmentation de la température de 400K à 1000K, et ne converge pas vers une valeur constante comme c'est le cas pour la capacité calorifique à volume constant C_V . La capacité calorifique C_p diminue avec l'augmentation de la pression, et la variation est plus rapide lorsque la pression est faible pour les deux composés.
- À température ambiante (T = 300K) et à pression (P = 0GPa), la capacité calorifique à pression constante C_p du composé LaC_2 est de (70.18055 J/mol.K) et celle du composé CeC_2 est de (70.78085 J/mol.K) respectivement, où la valeur de C_p augmente lors du passage du composé LaC_2 à CeC_2 , c'est-à-dire que C_p est proportionnelle au volume.

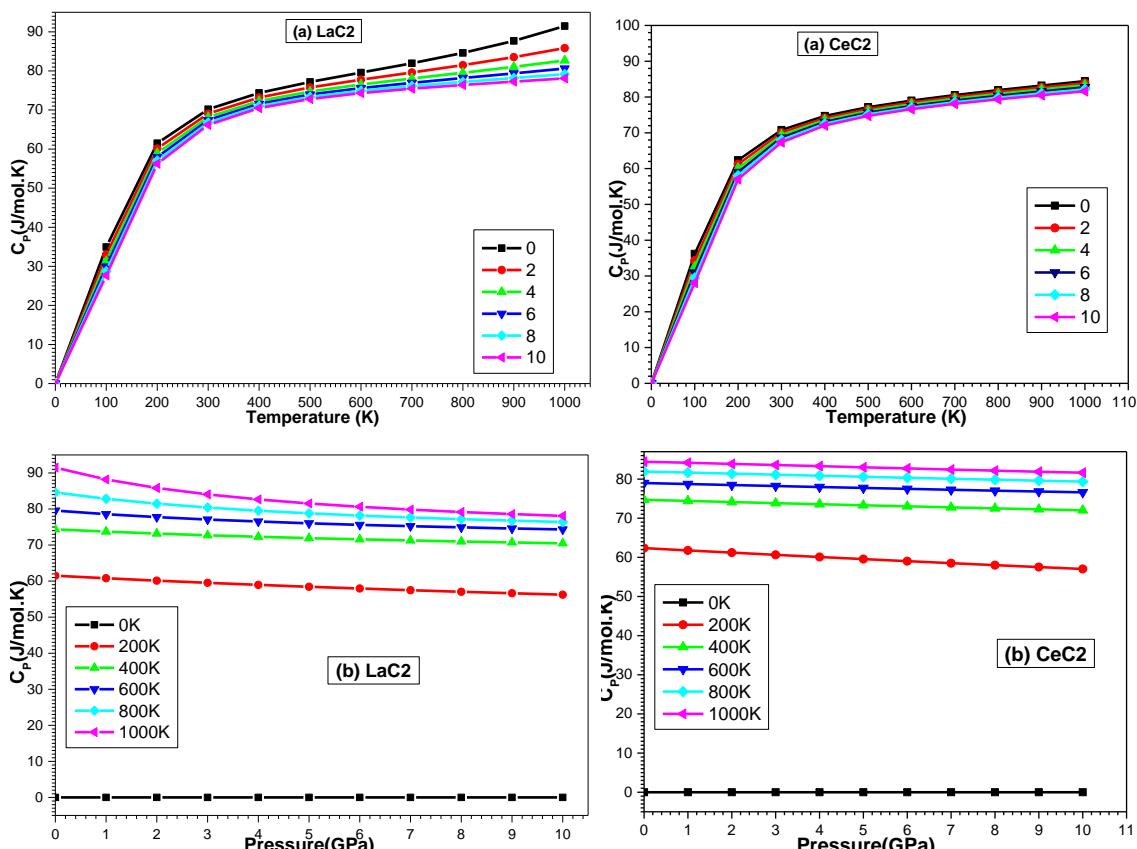
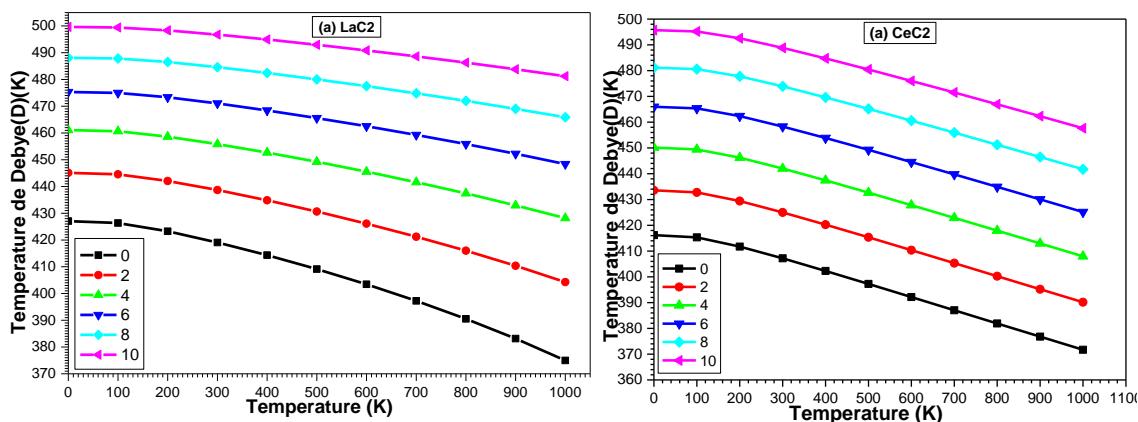


Figure III-27 Capacité thermique isobare C_p de LaC_2 et CeC_2 en fonction de la pression et de la température.

III.8.5. Variations de la température de Debye θ_D avec la température T et la pression p

- La température de Debye θ_D est l'un des facteurs les plus importants des propriétés thermodynamiques, qui fournissent des informations importantes en accord avec la force de la liaison chimique, la conductivité thermique et la dureté des matériaux. La figure (III.28) montre les variations de la température de Debye θ_D avec les variations de la température T sous différentes pressions constantes et les variations de la température de Debye θ_D en fonction des variations de pression p sous différentes températures constantes pour les composés XC_2 (X = La, Ce).
- La température de Debye θ_D reste constante de 0K à 100K, puis diminue linéairement avec l'augmentation de la température.
- On peut en déduire que la température affaiblit la force de liaison dans le cas de LaC_2 et CeC_2 , tandis que la pression montre un effet inverse de la température, où la température de Debye θ_D augmente rapidement avec l'augmentation de la pression.
- Les valeurs des températures de Debye pour LaC_2 sont supérieures à celles de CeC_2 , ce qui indique que les composés LaC_2 ont une meilleure conductivité thermique, des liaisons chimiques plus fortes et une plus grande dureté que CeC_2 [53].
- À température ambiante (T=300K) et à pression (P=0GPa), la température de Debye θ_D pour le composé LaC_2 est de (419.08K) et pour le composé CeC_2 est de (407.18K).
- On observe un bon accord entre les valeurs de la température de Debye obtenues en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye et celles calculées à partir des constantes élastiques du tableau (III-2), l'écart relatif entre eux ne dépassant pas plus de 5% et 2% pour les composés LaC_2 et CeC_2 respectivement, ce qui donne de la crédibilité aux résultats obtenus.



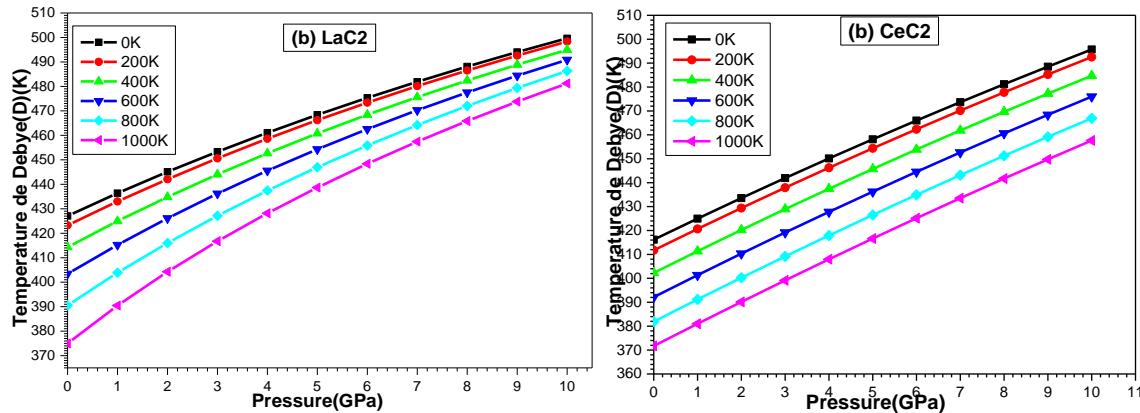


Figure III-28 Variation de la température de Debye de LaC_2 et CeC_2 en fonction de la pression et de la température.

III.8.6. Variations de l'entropie S en fonction de la température T et de la pression p :

À l'échelle microscopique, on peut définir l'entropie S comme une mesure du désordre du système.

- La figure (III.29) montre les variations de l'entropie S en fonction des variations de température T sous différentes pressions constantes et les variations de volume V en fonction des variations de pression P sous différentes températures constantes pour les composés XC_2 ($\text{X} = \text{La, Ce}$).
- Il est clair que l'entropie S augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la pression. Cependant, la pression a un effet plus important sur S à des températures élevées qu'à des températures basses pour les deux composés.
- On remarque que l'entropie augmente rapidement avec l'augmentation de la température à basse température, ce qui est dû au fait que l'excitation des atomes ne provient que des vibrations acoustiques, et à haute température, l'entropie augmente lentement et devient plus semblable à un comportement linéaire.
- À température ambiante ($T = 300 \text{ K}$) et sous une pression ($P = 0 \text{ GPa}$), l'entropie S du composé LaC_2 est de $(78.28698 \text{ J/mol.K})$ et celle du composé CeC_2 est de $(80.25279 \text{ J/mol.K})$

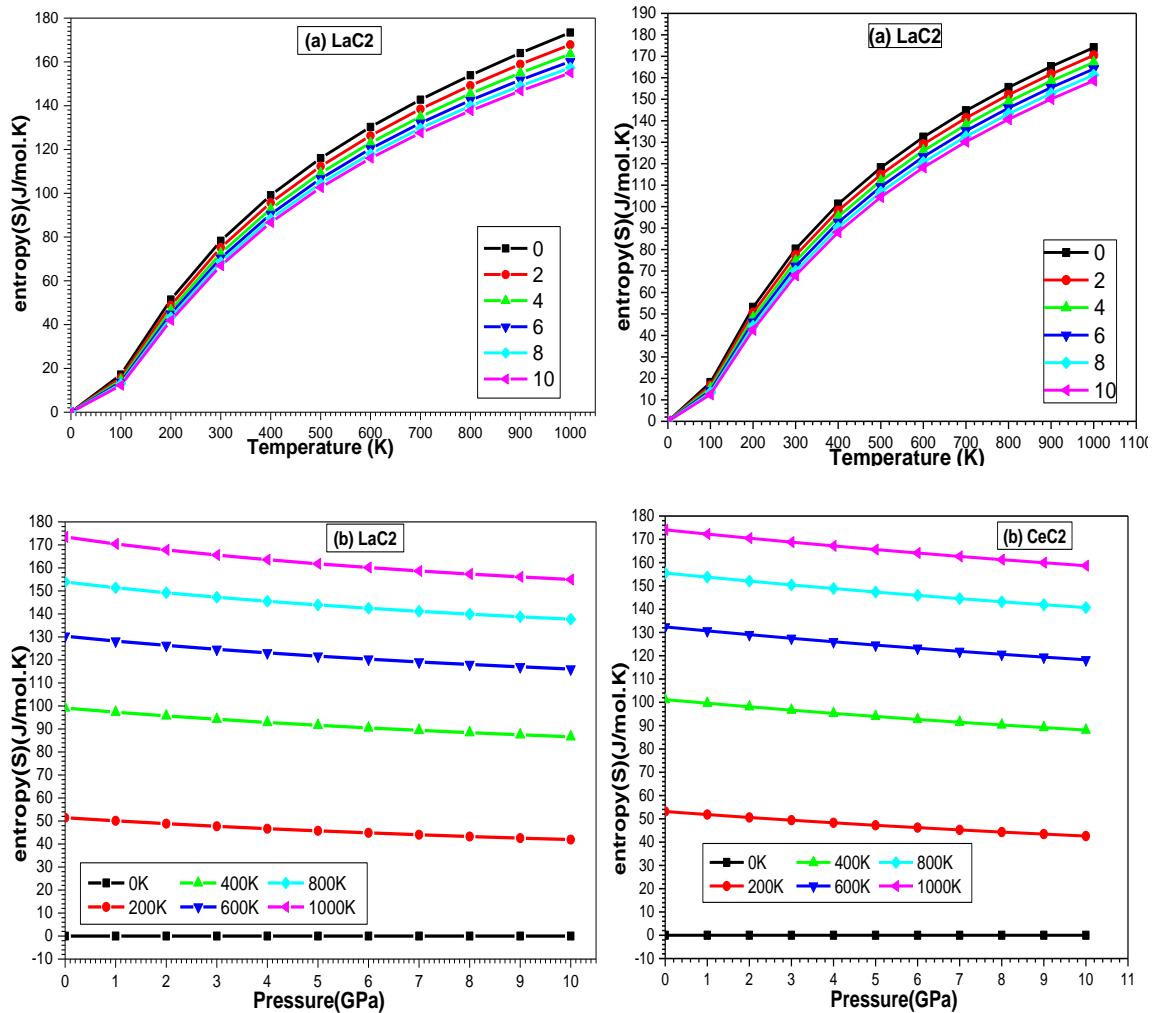


Figure III-29 Entropie S dépendante de la pression et de la température des matériaux LaC_2 et CeC_2 .

Références Chapitre III

- [1] N. Sasaki, K. Kubo, et M. Asano, « Vaporization and Surface Ionization of LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , NdC_2 , ThC_2 and UC_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 8, n° 11, p. 614-621, nov. 1971, doi: 10.1080/18811248.1971.9733008.
- [2] H. R. Soni, S. K. Gupta, et P. K. Jha, « Ab initio total energy calculation of the dynamical stability of noble metal carbides », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, n° 19, p. 3556-3561, 2011.
- [3] Y. Peng *et al.*, « Thermodynamic modeling of the C-RE (RE= La, Ce and Pr) systems », *Calphad*, vol. 35, n° 4, p. 533-541, 2011.
- [4] M. Atoji, « Magnetic and crystal structures of CeC_2 , PrC_2 , NdC_2 , TbC_2 , and HoC_2 at low temperatures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 46, n° 5, p. 1891-1901, 1967.
- [5] X. Gao, Y. Jiang, R. Zhou, et J. Feng, « Stability and elastic properties of Y-C binary compounds investigated by first principles calculations », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 587, p. 819-826, 2014.
- [6] W. Huang et H. Chen, « First-principles investigation of the elastic and thermodynamic properties of ReC_2 (Re = Ho , Nd , Pr) », *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 29, n° 01, p. 1450256, janv. 2015, doi: 10.1142/S021798491450256X.
- [7] H. Zhang, Q. Wu, Z. Hu, H. Li, H. Xiong, et A. Xu, « First-principles study on stability, electronic, and mechanical properties of La-C and Ce-C binary compounds », *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 26, n° 7, p. 771-778, juill. 2019, doi: 10.1007/s42243-019-00297-9.
- [8] H. Hou, M. Zhu, W. Chen, X. Huang, et S. Zhang, « A comparative ab initio study of the mechanical, dynamical and thermophysical characteristics of XC_2 (X= La, Ce, Tb, Ho) », *Vacuum*, vol. 191, p. 110383, 2021.
- [9] N. Bouarissa, « The behaviour of electron valence and conduction charge densities in InP under pressure », *Materials chemistry and physics*, vol. 65, n° 1, p. 107-112, 2000.
- [10] S. M. Sharma et N. Garg, « Material studies at high pressure », in *Materials Under Extreme Conditions*, Elsevier, 2017, p. 1-47. Consulté le: 27 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128013007000012>
- [11] P. Giannozzi *et al.*, « QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, n° 39, p. 395502, 2009.
- [12] S. Pei, Z. Wang, et J. Xia, « High pressure studies of 2D materials and heterostructures: A review », *Materials & Design*, vol. 213, p. 110363, 2022.
- [13] S. Saib et N. Bouarissa, « High-pressure band parameters for GaAs: first principles calculations », *Solid-state electronics*, vol. 50, n° 5, p. 763-768, 2006.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. Madsen, et L. D. Marks, « WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids », *The Journal of chemical physics*, vol. 152, n° 7, 2020, Consulté le: 27 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/152/7/074101/485553>
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, et J. Luitz, « wien2k », *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, vol. 60, n° 1, 2001, Consulté le: 27 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [17] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [18] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, et P. Giannozzi, « Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, n° 2, p. 515-562, juill. 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.515.
- [19] A. B. Migdal, « Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal », *Sov. Phys. JETP*, vol. 7, n° 6, p. 996-1001, 1958.

- [20]G. M. Eliashberg, « Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor », *Sov. Phys. JETP*, vol. 11, n° 3, p. 696-702, 1960.
- [21]F. D. Murnaghan, « The Compressibility of Media under Extreme Pressures », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 30, n° 9, p. 244-247, sept. 1944, doi: 10.1073/pnas.30.9.244.
- [22]X. Wang *et al.*, « Structural properties of the sesquicarbide superconductor La₂C₃ at high pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 6, p. 064520, août 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.064520.
- [23]D. W. Jones, I. J. McColm, et J. Yerkess, « Tetragonal and cubic crystal structures of some binary and ternary metal dicarbides in the series Ce-Er, Ce-Lu, U-La, and U-Ce », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 92, n° 2, p. 301-311, 1991.
- [24]V. Babizhetsky, O. Jepsen, R. K. Kremer, A. Simon, B. Ouladdiaf, et A. Stolovits, « Structure and bonding of superconducting LaC₂ », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, n° 2, p. 025701, 2013.
- [25]H. M. Tütüncü et G. P. Srivastava, « A comparative ab initio study of superconductivity in the body centered tetragonal YC₂ and LaC₂ », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 15, 2015, Consulté le: 27 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/117/15/153902/139243>
- [26]M. Atoji, « NEUTRON DIFFRACTION STUDIES OF CaC₂ sub 2, YC₂ sub 2, LaC₂ sub 2, CeC₂ sub 2, TbC₂ sub 2, YbC₂ sub 2, LuC₂ sub 2, AND UC₂ sub 2 », *Journal of Chemical Physics (US)*, vol. 35, 1961, Consulté le: 27 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/4792678>
- [27]D. W. Jones, I. J. McColm, R. Steadman, et J. Yerkess, « Neutron powder diffraction study of tetragonal crystal structures of cerium-neodymium dicarbides », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 62, n° 2, p. 172-176, 1986.
- [28]T. Sakai, G. Adachi, T. Yoshida, et J. Shiokawa, « Magnetic and electrical properties of LaC₂, CeC₂, PrC₂, NdC₂, and SmC₂ », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, n° 6, p. 3027-3032, 1981.
- [29]R. Sharma et Y. Sharma, « Electron-phonon coupling and superconductivity in RC₂ (R= Y, La) », *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, n° 9, p. 3144-3150, 2016.
- [30]Y. Li *et al.*, « The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 17, p. 5242-5249, 2011.
- [31]D. Raabe, « Computational materials science-the simulation of materials microstructures and properties », 1998, Consulté le: 28 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://pure.mpg.de/pubman/faces/ViewItemOverviewPage.jsp?itemId=item_2018876
- [32]Y. Le Page et P. Saxe, « Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 10, p. 104104, févr. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.104104.
- [33]O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, et O. Pankratov, « First-principles elastic constants and electronic structure of α - Pt₂Si and PtSi », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 13, p. 134112, mars 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.134112.
- [34]J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, et D. Wolf, « Crystal instabilities at finite strain », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, n° 25, p. 4182-4185, déc. 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.71.4182.
- [35]G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, et K. A. Persson, « Lattice instabilities in metallic elements », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, n° 2, p. 945-986, juin 2012, doi: 10.1103/RevModPhys.84.945.
- [36]W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)*. Teubner, 1928.
- [37]R. Hill, « The elastic behaviour of a crystalline aggregate », *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, n° 5, p. 349, 1952.
- [38]A. Bouhemadou *et al.*, « Structural, elastic, electronic and lattice dynamical properties of III-P quaternary alloys matched to AlP », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, n° 3, p. 718-726, juin 2013, doi: 10.1016/j.mssp.2012.12.014.
- [39]Y. Mogulkoc, Y. O. Ciftci, K. Colakoglu, et E. Deligoz, « The structural, electronic, elastic, vibration and thermodynamic properties of GdMg », *Solid state sciences*, vol. 16, p. 168-174, 2013.

- [40]Y. O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, et H. Ozisik, « The first-principles study on the LaN », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 108, n° 1, p. 120-123, 2008.
- [41]S. F. Pugh, « 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*, vol. 45, n° 367, p. 823-843, août 1954, doi: 10.1080/14786440808520496.
- [42]M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, I. A. Abrikosov, et L. Hultman, « Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 12, p. 125122, mars 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.125122.
- [43]S. Ganeshan, S. L. Shang, H. Zhang, Y. Wang, M. Mantina, et Z. K. Liu, « Elastic constants of binary Mg compounds from first-principles calculations », *Intermetallics*, vol. 17, n° 5, p. 313-318, 2009.
- [44]J. Haines, J. Léger, et G. Bocquillon, « Synthesis and Design of Superhard Materials », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 31, n° 1, p. 1-23, août 2001, doi: 10.1146/annurev.matsci.31.1.1.
- [45]I.N. Frantsevich, F. FVoronov, S. ABokuta, « Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook ». Consulté le: 1 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <http://a.xueshu.baidu.com/usercenter/paper/show?paperid=f2f2eeb55d1f996d881cdae7af5b8a08>
- [46]A. Fernández Guillermet, J. Häglund, et G. Grimvall, « Cohesive properties of 4 *d* -transition-metal carbides and nitrides in the NaCl-type structure », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 20, p. 11557-11567, mai 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.11557.
- [47]K. Karch et F. Bechstedt, « **Ab initio** lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces », *Phys. Rev. B*, vol. 56, n° 12, p. 7404-7415, sept. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.7404.
- [48]S. Dilmi, S. Saib, et N. Bouarissa, « Electron-phonon interaction in the binary superconductor lutetium carbide LuC₂ via first-principles calculations », *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 549, p. 131-138, 2018.
- [49]A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, M. C. Krupka, T. C. Wallace, et N. H. Krikorian, « Occurrence of superconductivity in yttrium dicarbide », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 14, n° 2, p. 247, 1968.
- [50]P. B. Allen et R. C. Dynes, « Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 3, p. 905-922, août 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.905.
- [51]R. W. Green, E. O. Thorland, J. Croat, et S. Legvold, « Superconductivity in some compounds of La, Lu, Sc, and Y », *Journal of Applied Physics*, vol. 40, n° 8, p. 3161-3162, 1969.
- [52]A. Otero-De-La-Roza, D. Abbasi-Pérez, et V. Lúaña, « Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation », *Computer Physics Communications*, vol. 182, n° 10, p. 2232-2248, 2011.
- [53]A. Allal *et al.*, « A comparative theoretical investigation of optoelectronic and mechanical properties of KYS₂ and KLaS₂ », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 113, p. 105048, 2020.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, vibratoires, supraconductrices et thermodynamiques des matériaux supraconducteurs LaC_2 et CeC_2 , qui se cristallisent dans une structure tétragonale centrée, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). Nous nous sommes appuyés sur la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory (DFT)) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (L'approximation du gradient généralisé (GGA)), ainsi que sur la théorie de la fonctionnelle de densité perturbée (PDFT) pour déterminer les propriétés vibratoires. Ensuite, nous avons utilisé la théorie du transport de Boltzmann pour déterminer les propriétés de transport. Pour déterminer les propriétés thermodynamiques, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye (Quasi-harmonic Debye model) intégré dans le programme Gibbs2.

Les résultats obtenus de ce travail sont les suivants:

1- Les propriétés structurelles :

- Les constantes structurelles calculées (telles que les constantes de réseau a et c , le paramètre ionique interne u , le module de compressibilité B et la dérivée du module de compressibilité B') pour les matériaux étudiés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature scientifique.
- Les valeurs des constantes de réseau a et c , du paramètre ionique interne u , du module de compressibilité B et de la dérivée du module de compressibilité B' sont similaires pour les deux méthodes, FP-LAPW et PP-PW, pour les matériaux étudiés.

2- Propriétés électroniques:

- La structure de bande électronique calculée montre clairement la nature métallique des matériaux LaC_2 et CeC_2 .
- L'effet de la polarisation de spin sur la structure des bandes est négligeable.
- La densité des états électroniques totale et partielle a généralement la même forme pour les deux matériaux, avec une différence dans les états contribuant à la valeur totale de la densité des états électroniques au niveau de Fermi.

- La densité de charge a confirmé que les liaisons chimiques présentes sont des liaisons covalentes et ioniques, permettant ainsi de décrire la liaison dans ces composés comme un mélange de liaisons métalliques, ioniques et covalentes.
- Les structures électroniques indiquent la présence de liaisons covalentes et ioniques dans ces composés.

3- Propriétés mécanique :

- Les constantes élastiques et les paramètres élastiques des deux matériaux se comparent très bien avec les valeurs théoriques correspondantes.
- Les propriétés mécaniques telles que C_{ij} , B, G, E, B/G, v, θ et les vitesses des ondes ont été calculées et analysées de manière systématique.
- D'après les résultats calculés, nous constatons que XC_2 (La ; Ce) est mécaniquement stable.
- CeC_2 possède la température de Debye la plus élevée comparée à LaC_2 , ce qui signifie que sa structure forme des liaisons covalentes plus fortes.
- Les constantes élastiques satisfont aux critères généraux pour des pressions inférieures à 18.3 GPa pour LaC_2 et à 10 GPa pour CeC_2 , ce qui implique une stabilité mécanique dans cette gamme de pressions.
- Les constantes élastiques diminuent avec l'augmentation de la pression.

4- Propriétés vibratoires :

- Le spectre des phonons et la densité d'états correspondante pour XC_2 (La ; Ce) ont été obtenus avec succès en utilisant la théorie de la perturbation de la densité fonctionnelle (DFPT).
- Nos résultats montrent que les propriétés de XC_2 (La ; Ce) peuvent être similaires.
- Les courbes de dispersion des phonons et leur densité d'états projetée sont présentées avec et sans application de pression. De plus, le système étudié est dynamiquement stable et tous les modes augmentent sous la pression appliquée.
- Les courbes de dispersion des phonons et la densité d'états totale projetée pour les atomes de LaC_2 et CeC_2 ont été présentées et discutées, où il n'y a pas de fréquences négatives dans le spectre des phonons, ce qui indique la stabilité dynamique de LaC_2 et CeC_2 .
- L'analyse de la fonction spectrale d'Eliashberg à l'aide des courbes de densité d'états des phonons indique que le mouvement des atomes (La, Ce) et C joue un rôle important dans l'état supraconducteur de LaC_2 et CeC_2 . La faible valeur obtenue pour la constante de couplage électron-phonon a confirmé que LaC_2 et CeC_2 sont des supraconducteurs Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) à faible couplage.

- Le paramètre moyen de couplage électron-phonon λ a été trouvé à partir de l'intégrale de la fonction spectrale d'Eliashberg, et il a été trouvé que λ est de (0.4856) pour LaC_2 et de (0.547869) pour CeC_2 , ce qui montre que les deux matériaux sont des supraconducteurs BCS à faible couplage.
- La température critique T_c obtenue est en excellent accord avec les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques disponibles.
- Sous la pression appliquée, les valeurs de λ et T_c diminuent en raison de la diminution de la concentration des états électroniques au niveau de Fermi, tandis que la variation du saut de chaleur spécifique normalisée reste presque inchangée sous les pressions appliquées.

5- Propriétés thermodynamiques:

- Le volume de réseau cristallin V reste constant à basses températures, puis augmente presque linéairement avec la température pour $T \geq 100$ K.
- Le module de compressibilité BBB est constant à basses températures, puis diminue linéairement avec la température pour $T \geq 100$ K.
- La capacité calorifique à volume constant (C_V) augmente rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à 300 K, puis son taux de croissance ralentit pour se rapprocher progressivement de la valeur limite de Dulong-Petit.
- La capacité calorifique à pression constante (C_p) augmente rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à 400 K, puis augmente à un rythme plus lent avec la température.

Ces résultats théoriques obtenus dans cette thèse pour les matériaux LaC_2 et CeC_2 en utilisant la méthode de simulation aideront et faciliteront leur étude expérimentale, en particulier pour les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, vibratoires, supraconductrices et thermodynamiques. Notre contribution à l'étude de ce groupe de matériaux n'est que le début de l'exploration des propriétés physiques supplémentaires. En perspective, nous espérons étudier les propriétés physiques et chimiques restantes ainsi que les matériaux supraconducteurs d'intérêt.

