

**République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET**



**Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique**

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Etudiante M^{elle} :

ARABI SOLTANA

Thème :

**Étude de premier principe des propriétés structurales et
électroniques des carbures binaires XC (X = Ca, Sr, Ba) pour des
applications en spintronique.**

Soutenu le : 24/06/2025

Devant le jury

M ^r HADJI Kouider	Grade	MCA	Président
M ^r LARABI Abdelkarim	Grade	MCB	Examineur
M ^r BENABDELLAH Ghlamallah	Grade	MCA	Encadreur

Année Universitaire 2024/2025

Remerciement

Je remercie

Avant tout, **Allah** le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

A mon encadreur, monsieur **Ghلامallah Benabdellah**, je vous remercie d'avoir accepté de diriger ce travail. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée pour mener cette recherche, ainsi que pour le temps que vous m'avez consacré et vos précieux conseils. Permettez-moi de vous témoigner ma sincère reconnaissance.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements aux membres du jury

A mes parents, qui m'ont toujours assuré de leur amour et de leur soutien, ainsi qu'à tous les membres de ma famille.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A

Mes chers grands-parents

Mes chers parents

Mes chers frères et mes chères sœurs

Toute ma famille

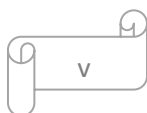
Directeur de travail Ghlamallah Benabdellah

Tous mes professeurs

Mes adorables amies

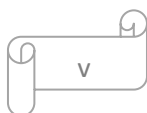
TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I: CARBURES BINAIRES.....	5
I.1 INTRODUCTION	5
I.2 DEFINITION DES CARBURES.....	5
I.2.1 Classification des carbures.....	5
I.3 METAUX ALCALINO-TERREUX.....	6
I.3.1 Propriétés des métaux alcalino-terreux	6
I.4 LES CARBURES DE METAUX ALCALINO-TERREUX	8
I.4.1 Propriétés de carbures binaires XC.....	8
I.5 MAGNETISME	10
I.5.1 Classification des comportements magnétiques	11
I.6 L'HYSTERESIS.....	15
I.6.1 Définitions et origine.....	15
I.7 LES DEMI-METAUX	17
CHAPITRE II: METHODES DE CALCUL	19
II.1 INTRODUCTION	19
II.2 L'EQUATION DE SCHRÖDINGER	19
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	21
II.2.2 Approximation de Hartree	21
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	22
II.3 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	24
II.3.1 Densité électronique.....	24
II.3.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	25
II.3.3 Les équations de Kohn-Sha.....	25
II.4 FONCTIONNELLE D'ECHANGE-CORRELATION	28
II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	28
II.4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	28
II.5 LE PSEUDOPOTENTIEL	29
II.5.1 Pseudopotentiel ultra-doux ou ultra-soft.....	30
II.5.2 Pseudopotentiel à norme conservée	30
II.6 LE CODE QUANTUM ESPRESSO.....	31
II.7 CONCLUSION	32
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	34
III.1 INTRODUCTION	34
III.2 TEST DE CONVERGENCE	34
III.3 PROPRIETES MECANQUES ET STABILITES THERMODYNAMIQUE	40
III.3.1 Stabilité thermodynamique.....	40
III.3.2 Constantes d'élasticités.....	41
III.4 PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES	44
III.4.1 Structure de Bande.....	44
III.5 DENSITE D'ÉTATS (DOS).....	47
III.6 PROPRIETES MAGNETIQUES	49
BIBLIOGRAPHIE.....	54



LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Représentation des structures étudiées. _____	9
Figure I-2 : Paramagnétiques des atomes libres. _____	12
Figure I-3 : Ferromagnétisme. _____	13
Figure I-4 : Antiferromagnétisme _____	14
Figure I-5 : Ferrimagnétisme. _____	14
Figure I-6 : cycle d'hystérésis et courbe de première aimantation et courbe anhystérétique. ____	15
Figure I-7: Cycle d'hystérésis large d'un matériau ferromagnétique doux _____	16
Figure I-8: Cycle d'hystérésis étroit d'un matériau ferromagnétique dur. _____	16
Figure II-1: Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham _____	27
Figure II-2: Illustration de la pseudo-fonction et du pseudopotentiel _____	30
Figure III-1: Variation de l'énergie totale en fonction d'énergie ϵ_{cutwfc} du composé BaC. ____	35
Figure III-2: Variation de l'énergie totale du en fonction des k-points du composé BaC. _____	35
Figure III-3: variation de l'énergie totale en fonction du volume du composés. _____	37
Figure III-4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des carbures binaires _____	38
Figure III-5: Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale du composé BaC. _____	45
Figure III-6: Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale du composé CaC. _____	45
Figure III-7: Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale du composé SrC. _____	46
Figure III-8: Densité d'état partielle en fonction de l'énergie _____	48



LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: la structure électronique des éléments alcalino-terreux .	7
Tableau I-2: les paramètres structuraux des composés CaC, SrC et BaC	9
Tableau I-3: Écart énergétique (E_g) et polarisation de spin	10
Tableau III-1: paramètre du réseau $a(\text{\AA})$, module de compressibilité	39
Tableau III-2: Énergies de cohésion et de formation (en Ry/formule) des carbures	40
Tableau III-3: Les constantes élastiques (en GPa) pour les composés.	43
Tableau III-4: Les modules Young E (GPa) et de cisaillement	43
Tableau III-5: L'énergie de gap du BaC, CaC et SrC	46
Tableau III-6: présente les moments magnétiques	50

NOMENCLATURE

ρ	Résistivité des semi-conducteurs	$[\Omega cm]$
a	Distance interatomique	$[m]$
N	Nombre d'atomes	
k	Vecteur d'onde	$[\mu m]$
α et β	Coefficients de Varshini sont définis par l'ajustement (fittage).	
Π_{AB}	Coefficient de Peltier du matériau	
S_{AB}	Coefficient de Seebeck	
Q	Flux	$[w]$
τ	Coefficient de Thomson	
T	Température	$[k]$
H	L'opérateur de l'Hamiltonien	
Ψ	La fonction d'onde	
E	L'énergie de l'état fondamental	

TABLE DES ABRIVIATIONS

DRX	Diffraction des rayons X	X-ray diffractions
Zb	Zinc blende	Zinc blende
E_g	Energie de gap	Gap energie
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité	Functional theory of density
LDA	Approximation de densité locale	Local density approximation
GGA	Approximation de gradient généralisée	Generalized gradient approximation

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de matériaux avancés repose sur l'étude des propriétés physiques des solides à l'échelle atomique et moléculaire en utilisant la théorie de la mécanique quantique, afin d'explorer des phénomènes tels que la supraconductivité, le magnétisme ou les transitions de phase.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux carbures, des composés binaires formés de carbone et d'un élément moins électronégatif, comme un métal (calcium, tungstène) ou un métalloïde (silicium). Les carbures sont étudiés intensément depuis plus d'un demi-siècle, ils restent au cœur de la recherche scientifique et technologique pour leurs applications dans les matériaux fonctionnels avancés [1]. Les carbures de métaux alcalino-terreux XC (X = Ca, Sr, Ba) suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés structurales et électroniques, qui les rendent particulièrement adaptés à diverses applications technologiques. De plus, ces métaux sont relativement peu toxiques pour l'humain, respectueux de l'environnement et offrent des avantages économiques, étant moins coûteux et plus accessibles [2].

Les propriétés physiques de l'état fondamental des carbures binaires sont étudiées théoriquement à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. Cette approche a permis d'analyser la stabilité structurale, électronique et magnétique, dans le cadre d'applications potentielles en spintronique. Les calculs DFT révèlent notamment la présence de caractéristiques ferromagnétiques dans certains carbures binaires, comme les carbures CaC, SrC et BaC [3], alors que cette propriété est souvent associée aux composés contenant des éléments du bloc d. Ces observations nous ont conduits à entreprendre une étude théorique approfondie visant à explorer de manière détaillée les propriétés magnétiques et structurales de ces matériaux à l'aide de la DFT et d'identifier le comportement magnétique pour l'application en spintronique.

Le manuscrit de notre étude s'articule autour de trois chapitres, le premier chapitre présente une recherche bibliographique sur les notions générales des carbures binaires, notamment leur définition, leur classification, les métaux alcalino-terreux, ainsi que leurs propriétés structurales et électroniques. Le magnétisme y est également abordé, le deuxième chapitre, on a discuté les méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que ces différentes approximations telles que la LDA, la GGA

et la méthode de pseudo potentiel. Le troisième chapitre a été consacré à la description de l'étude théorique réalisée et nous avons exposé les résultats obtenus des propriétés structurales, magnétiques, élastiques et électroniques des composés binaires XC ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Enfin une conclusion a été tirée incluant l'apport de cette étude.

CHAPITRE I :

Carbures binaires

CHAPITRE I : CARBURES BINAIRES

I.1 Introduction

Il est bien connu que le carbone a une riche diversité structurale, telles que le graphite, le diamant, les nanotubes, les fullerènes, le carbone amorphe et les composés à base de carbone, etc., ce qui montre diversité de ses propriétés physiques et chimiques. Les composés à base de carbone ont également des haltères, des chaînes, des bandes et d'autres structures isolées [3]. Dans ce chapitre, nous explorons de façon générale les différentes propriétés physiques des carbures binaires.

I.2 Définition des carbures

Les carbures sont des composés formés d'un métal ou d'un semi-métal et de carbone, qui possède l'électronégativité la plus élevée dans ces composés [4].

I.2.1 Classification des carbures

En fonction de la différence d'électronégativité (ΔE_N) du carbone et du métal/semi-métal, on distingue généralement plusieurs classes de carbures [4]:

Les carbures de type sel avec un ΔE_N élevé et des propriétés ioniques et qui est divisée en trois groupes en fonction des formes de carbone anionique [4]:

- Méthanides avec des anions « C^{4-} », par exemple Be_2C , Al_4C_3
- Acétylures avec des anions « C_2^{2-} », par exemple Na_2C_2 , CaC_2
- Alkylénures avec des anions « C_3^{4-} », par exemple Li_4C_3 , Mg_2C_3 .

Les carbures métalliques ont ΔE_N intermédiaire comme LaC_2 , TiC et Fe_3C , alors que les carbures covalents ont ΔE_N très faible, comme SiC et B_4C . Cette classification est très simple et en particulier la classe des carbures métalliques n'est pas bien définie, car au moins trois sous-classes différentes peuvent être données en fonction de leurs différentes propriétés [4] :

- Les carbures contenant des éléments fortement corrélés des blocs 4f et 5f, généralement des lanthanides ou actinides, comme LaC_2 , Pu_2C_3 et ThC_2 .
- Les carbures interstitiels contenant des métaux de transition lourds, de rayon métallique > 130 pm, possèdent des structures cristallines simples, dérivées de réseaux métalliques compacts dans lesquels les atomes de carbone occupent les sites octaédriques, par exemple Y_2C , TiC , W_2C .

- Les carbures métalliques constituent un groupe moins bien défini, n'appartenant à aucun des autres groupes, caractérisé par un rayon métallique inférieur à 130pm et des structures cristallines complexes, par exemple Cr_3C_2 , Mn_5C_2 , Fe_3C .

I.3 Métaux alcalino-terreux

Les alcalino-terreux qui constituent le 2^{ème} groupe de la classification périodique, représentent les éléments suivants : béryllium (Be), magnésium (Mg), calcium (Ca), strontium (Sr), baryum (Ba) et radium (Ra) [5]. Ces métaux forment des cations divalents et sont les deuxièmes métaux les plus électropositifs parmi de tous les autres éléments (les métaux alcalins sont les plus électropositifs) [6].

Le nom de ce groupe « terre alcaline » vient de l'époque des alchimistes et se rapporte à leurs oxydes basiques, tandis que « alcalin » dérive de l'arabe terme désignant les « cendres de la saline », la saline étant une plante à fleurs poussant dans un environnement salé [6,7].

Les éléments métalliques alcalino-terreux Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra sont tous des métaux argentés brillant avec une configuration électronique ns^2 . Certains des composés alcalino-terreux sont connus depuis la préhistoire, comme le gypse, le calcaire ou la craie, tandis que d'autres ont été découverts entre le XVII^e et le 19^{ème} siècle [7].

Les métaux alcalino-terreux fournissent un bon exemple de tendances de groupe en chimie propriétés au sein du tableau périodique, avec un comportement homologue bien caractérisé à mesure que l'on descend dans le groupe [6].

I.3.1 Propriétés des métaux alcalino-terreux

I.3.1.1 Propriétés électroniques

La configuration électronique de valence des atomes des éléments du groupe II_A est ns^2 , où n est le numéro de période [8]. Tous les métaux alcalino-terreux ont deux électrons en leur couche de valence externe, donc la préférée énergétiquement l'état d'obtention d'une couche électronique remplie consiste à perdre deux électrons pour former des cations doublement chargés, M^{2+} [6].

Tableau I-1: la structure électronique des éléments alcalino-terreux [6].

Élément	Symbole	Z	Nombre d'électrons/couche	Configuration électronique
Béryllium	Be	4	2, 2	[He]2s ²
Magnésium	Mg	12	2, 8, 2	[Ne]3s ²
Calcium	Ca	20	2, 8, 8, 2	[Ar]4s ²
Strontium	Sr	38	2, 8, 18, 8, 2	[Kr]5s ²
Baryum	Ba	56	2, 8, 18, 18, 8, 2	[Xe]6s ²
Radium	Ra	88	2, 8, 18, 32, 18, 8, 2	[Rn]7s ²

I.3.1.2 Propriétés physiques

Le béryllium et le magnésium sont des métaux grisâtres alors que les autres métaux du groupe 2 sont mous et argentés. Les métaux sont malléables, ductiles, d'excellents conducteurs d'électricité et assez cassants ; à l'air, la surface brillante de tous les métaux se ternit rapidement [5,9]. À l'exception du Be et du Mg, les métaux ont une couleur de flamme distincte, orange rouge pour Ca magenta rouge pour Sr, vert pour Ba et rouge cramoisi pour Ra [6].

Leur affinité électronique ainsi que les énergies d'ionisation sont faibles entraînant la formation de cations typiquement divalents M^{2+} lors oxydation. Comme d'habitude dans les groupes principaux du tableau périodique, le premier élément, Be, ne se comporte pas comme les autres. Il possède la plus grande électronégativité de tous les éléments alcalino-terreux avec 1.57 (échelle de Pauling), suivi de Mg avec 1.31, tandis que les plus lourds éléments ont une électronégativité d'environ 1,0. Le béryllium également a le point de fusion et d'ébullition le plus élevé du groupe 2, ce qui peut s'expliquer par de fortes interactions entre les atomes dues à un meilleur chevauchement orbital. La chimie est donc principalement covalente pour Be, alors qu'il devient généralement plus ionique à mesure que l'on descend dans le groupe [7].

Les rayons atomiques et ioniques de même que la masse volumique augmentent graduellement à mesure que l'on descend dans le groupe, et le potentiel redox diminuent du béryllium au baryum [5].

I.3.1.3 Propriétés chimiques

En raison de leur réactivité élevée, mais moins violente, lorsqu'ils sont exposés à l'air et l'humidité par rapport aux éléments du groupe les métaux alcalino-terreux ne se trouvent généralement pas à l'état élémentaire dans la nature, mais sont plutôt associés aux

minéraux, Les éléments peuvent être extraits à partir des composés fondus par électrolyse (Mg Ra), ou par Réduction par un métal alcalin moins noble (Be) [7].

Les métaux alcalino-terreux réagissent facilement avec les halogènes pour former des sels ioniques. Ils réagissent également avec de l'eau, mais pas aussi rapidement que les métaux alcalins, forment des hydroxydes fortement alcalins (basiques) [6].

Les métaux alcalino-terreux donnent une famille de composés intéressante avec le carbone et l'azote [5].

I.4 Les carbures de métaux alcalino-terreux

Les carbures ont toujours été au centre de l'attention, les carbures de métaux alcalino-terreux ont également suscité un grand intérêt en raison de leurs excellentes propriétés structurales et électroniques et de leur supraconductivité à haute température [3].

I.4.1 Propriétés de carbures binaires XC

I.4.1.1 Propriétés structurales

Les carbures binaires CaC, SrC et BaC peuvent être plus stable dans la structure cubique à faces centrées avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (n° 225 dans le tableau des groupes d'espace), ou les cations sont positionnés à (0 0 0) et les anions à ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$). Les constantes de réseau calculées à 0 GPa sont respectivement de 5.286 Å, 5.670 Å et 6.003 Å pour CaC, SrC et BaC respectivement [10,11].

La structure zinc blende (zb) n'est pas la structure la plus stable énergétiquement pour ces composés. La différence d'énergie entre la structure zinc blende et la structure NaCl, NiAs sont respectivement de : 0.46 (0.15) eV pour CaC, 0.38 (0.10) eV pour SrC, 0.36 (0.12) eV pour BaC [12].

Les constantes de réseau des semi-conducteurs de la phase zb, utilisés comme substrat pour la croissance des films, varient dans un large intervalle : GaAs 5.65 Å, ZnSe 5.67 Å, GaSb 6.10 Å, ZnTe 6.10 Å, InSb 6.48 Å, CdTe 6.48 Å, 34 et sont bien corrélées avec les paramètres de la phase zb de CaC 5.75 Å, SrC 6.15 Å et BaC 6.49 [12].

Tableau I-2: les paramètres structuraux des composés CaC, SrC et BaC
dans les cinq phases [11–15].

Composé	Paramètre de réseau a(Å)				
Structure	Zinc blende (ZB)	Wurtzite (WZ)	NiAs	NaCl	CsCl
CaC	a = 5.75	a = 3,927 c= 6,9012	---	a =5.286	---
SrC	a = 6.15	a = 4,1338 c= 7,3577	a = 3.88 c/a= 1.79	a= 5.67	3.35
BaC	a = 6.49	a = 4,4108 c= 7,9193	---	a =6.12	---

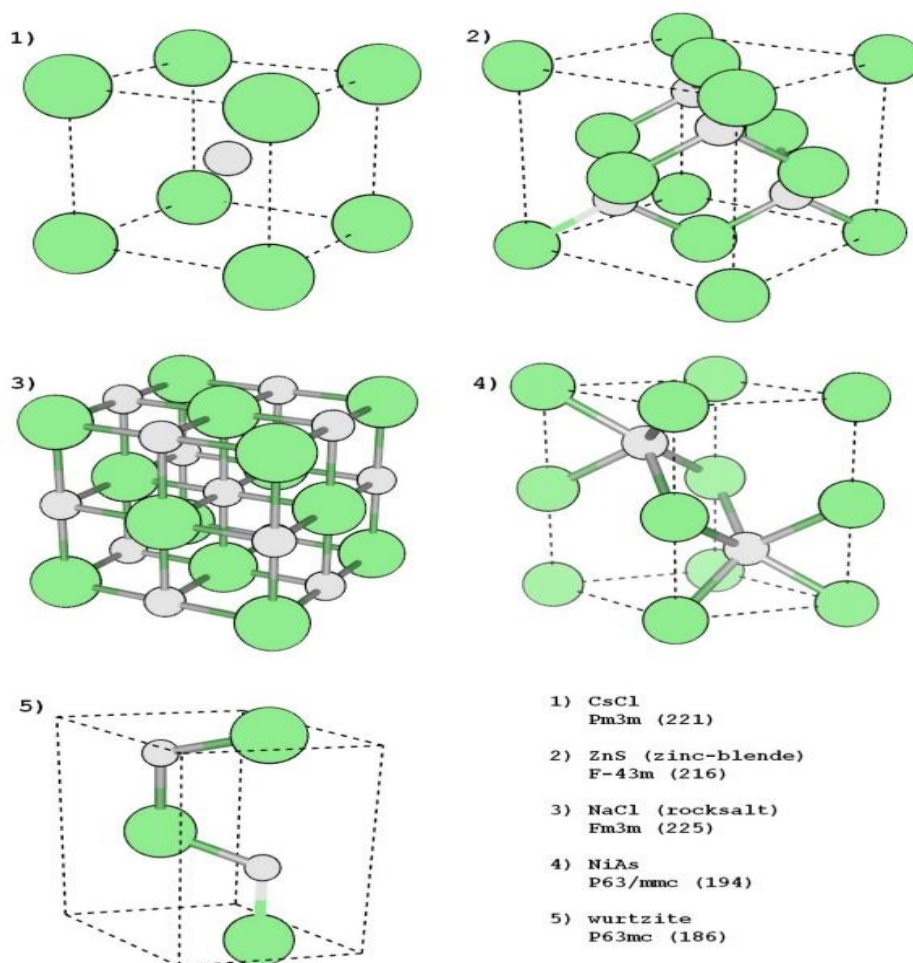


Figure I-1 : Représentation des structures étudiées [13].

I.4.1.2 Propriétés électroniques

Les composés à base des métaux alcalins et alcalino-terreux avec l'élément du Carbone C comme le CaC, BaC et SrC sont des demi-métaux dans diverses structures avec un large gap semi-métallique (jusqu'à 0.83 eV) [13,16]. Leurs demi-métallicités peuvent être maintenues pour des constantes de réseau de compression jusqu'à 14 %, 13 % et 9 % respectivement pour CaC, SrC et BaC [12]. Une bande interdite d'environ 3.52 eV, bien que son écart demi-métal (DM) est de 0.81 eV seulement. Leurs larges intervalles DM peuvent conduire à une température du Curie plus élevée [14].

Pour CaC SrC et BaC, pour la polarisation de spin minoritaire (spin down) est métallique tandis que dans le cas de spin majoritaire (spin up), il y a un écart d'énergie autour le niveau de Fermi d'environ 3.25, 2.48 et 2.01 eV pour CaC, SrC et BaC, respectivement. Par conséquent, ces trois systèmes sont des ferromagnétiques DM. L'écart DM qui est déterminé comme le minimum entre l'énergie la plus basse de bandes de conduction à spin majoritaire minoritaire par rapport à le niveau de Fermi et les valeurs absolues de la plus haute énergie des bandes de valence à spin majoritaire et minoritaire, est de 0.83, 0.81 et 0.61 eV pour CaC, SrC et BaC respectivement [12].

Tableau I-3: Écart énergétique (Eg) et polarisation de spin [16].

Écart énergétique (eV)			Polarisation de spin		
MC	Eg (GGA)	Eg (mBJ)	P ↑ (EF)	P ↓ (EF)	P%
CaC	1.80	3.40	0.20	1.80	100
SrC	1.60	3.20	0.00	2.10	100
BaC	1.10	2.20	0.00	3.10	100

I.5 Magnétisme :

Le terme de magnétisme désigne l'ensemble des phénomènes que présentent les matériaux lorsqu'ils sont attirés ou repoussés à l'action d'un champ magnétique extérieur. Le magnétisme est une propriété générale de la matière, mais il ne se manifeste plus fortement dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques [17]. Ces derniers ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement [18].

Le magnétisme d'un matériau est la conséquence des mouvements des électrons gravitant autour du noyau des atomes de ce matériau. En effet, un électron tournant sur un

orbital est une charge électrique en mouvement qui engendre un champ magnétique. De plus, l'électron tourne sur lui-même : c'est le spin de l'électron. Cette rotation du spin engendre aussi un champ magnétique. Le mouvement orbital et le spin génèrent donc des dipôles magnétiques, caractérisés par un moment magnétique, qui seront influencés par l'application d'un champ magnétique extérieur [19].

I.5.1 Classification des comportements magnétiques

Un milieu magnétique est caractérisé par l'existence d'un moment magnétique macroscopique $\vec{M}$ (Aimantation) qui est le résultat de moment magnétique à l'échelle microscopie. Il existe cinq types fondamentaux de magnétisme ont été observés et classés sur la base du comportement magnétique des matériaux en réponse à des champs magnétiques à différentes températures. L'équation qui relie l'aimantation au champ magnétique [20] :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{I.1})$$

Où :

$\vec{H}$: champ magnétique (A/m)

$\vec{M}$: Aimantation (A/m)

χ : Susceptibilité magnétique

I.5.1.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale (intrinsèque) de la matière, conséquence de la loi de Lenz, mais généralement très faible [20]. Il caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation induite par le champ est faible et opposée au champ extérieur. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît. Ce phénomène apparaît dans toute la matière atomique, mais il est souvent masqué par les effets du paramagnétisme ou du ferromagnétisme lorsqu'ils coexistent avec lui dans le matériau [21].

Ces matériaux sont caractérisés par le fait que la magnétisation exerce une force opposée à celle du champ magnétique. Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique extérieur, tous ses électrons seront alignés et dirigés dans le sens opposé au champ magnétique. Ce comportement est inverse à celui des matériaux paramagnétiques, un aimant aura donc tendance à repousser un corps diamagnétique. Cette répulsion n'existe que lorsque l'aimant est présent et disparaît dès qu'il est retiré [22].

La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est négative et varie entre -10^{-6} et -10^{-5} , comme dans le cas du cuivre ou du carbone. Enfin, la susceptibilité d'un matériau diamagnétique reste constante quelle que soit la température [21].

I.5.1.2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme est le comportement d'un milieu matériel qui acquiert une aimantation sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Les électrons de ce matériau seront alignés et dirigés tous dans le même sens que les lignes du champ magnétique appliqué. Un matériau paramagnétique ne possède pas de façon spontanée une aimantation, c'est-à-dire qui ne peut se produire qu'en présence d'un champ externe [22]. Les matériaux paramagnétiques ont une susceptibilité magnétique positive, mais faible de l'ordre 10^{-5} à 10^{-3} [20,23]. Leur perméabilité magnétique relative, légèrement supérieure à 1, les rend faiblement attirés par un champ magnétique [21]. Enfin, selon la loi de Curie, leur susceptibilité varie en fonction de l'inverse de la température plus celle-ci augmente, plus l'aimantation diminue [20].

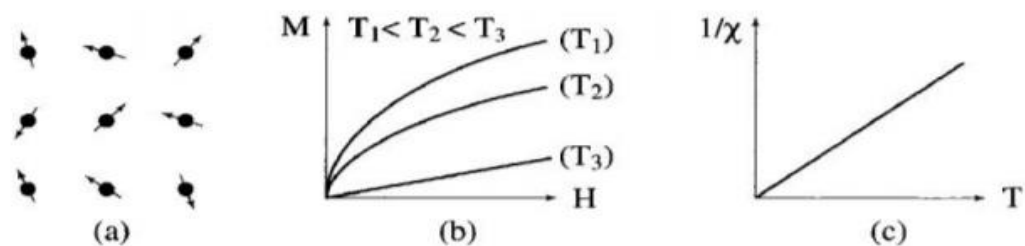


Figure I-2 : Paramagnétiques des atomes libres [18].

I.5.1.3 Ferromagnétiques

Les matériaux ferromagnétiques possèdent un moment magnétique non nul (aimantation spontanée) sous l'effet du champ magnétique extérieur. Ils sont caractérisés par une susceptibilité magnétique relative extrêmement grande et varie avec H ($\chi > 0$, qui est très élevée de l'ordre 10^5). Cette susceptibilité devient infinie au point de Curie, T_C en dessous de laquelle les interactions d'échange dominent l'agitation thermique, conduisant à une aimantation spontanée apparaît en l'absence d'un champ appliqué, contrairement aux matériaux paramagnétiques, les moments atomiques dans ces matériaux présentent une très forte interaction. Ces interactions d'échange quantique donnent naissance à un alignement parallèle ou antiparallèle des moments magnétiques atomiques. Les matériaux

ferromagnétiques présentent un alignement parallèle des moments, conduisant à une forte aimantation même en absence d'un champ magnétique (aimantation spontanée) [21].

A l'échelle macroscopique et en absence du champ magnétique extérieur, un corps ferromagnétique possède une aimantation nulle, ceci résulte du fait que le milieu se désorganise spontanément en régions connus par les domaines de Weiss dans lesquels existe l'aimantation à saturation, cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système, car les aimantations des différents domaines ont des directions aléatoires, de sorte que leur résultante est statistiquement nulle. Ces domaines sont séparés par des parois, dites parois de Bloch dans lesquelles l'aimantation tourne d'un domaine à l'autre. Le procédé de l'aimantation est de convertir l'échantillon à partir d'un état multi-domaine à un seul domaine magnétisé dans la même direction que le champ appliqué, On distingue deux types de matériaux ferromagnétiques [24]:

- **Les ferromagnétiques doux** : dans cette catégorie les moments magnétiques d'un matériau s'alignent facilement sous l'effet du champ extérieur leur cycle d'hystérésis est étroit, car leur champ coercitif est faible.
- **Les ferromagnétiques durs** : dans ce type le matériau nécessite un champ d'excitation important pour aligner son aimantation, il est caractérisé par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents

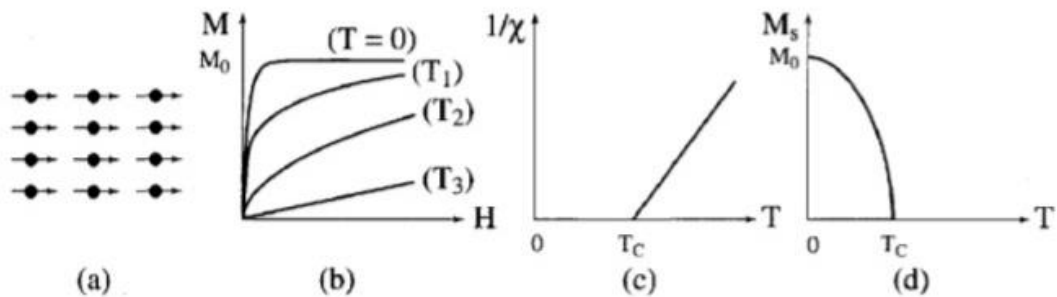


Figure I-3 : Ferromagnétisme (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [18].

I.5.1.4 Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est une propriété de certains matériaux magnétiques dont l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des

moments magnétiques atomiques sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, leur aimantation totale est nulle [22].

La susceptibilité magnétique des antiferromagnétiques est faible et positive. Elle augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum à la température critique appelée température de Néel T_N (équivalent à la température de Curie pour les ferromagnétiques et ferrimagnétiques). Au-dessus de cette température, un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique [18, 19, 22].

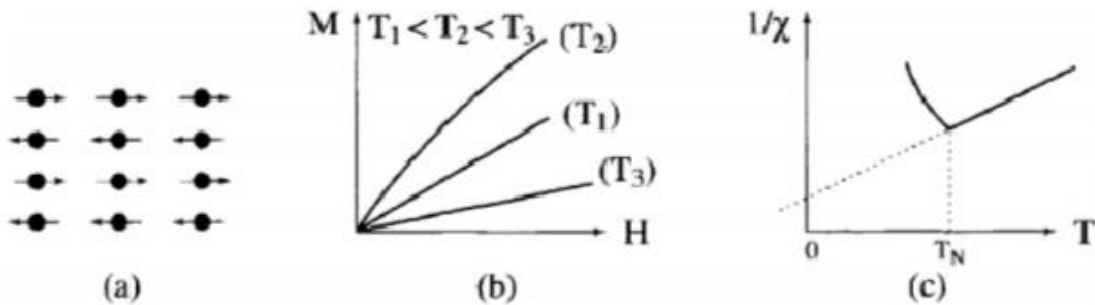


Figure I-4 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $\chi \sim 1(T)$ [18].

I.5.1.5 Ferrimagnétisme

Les spins sont répartis dans deux-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. Elles sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel. L'aimantation macroscopique résultante étant non nulle [25].

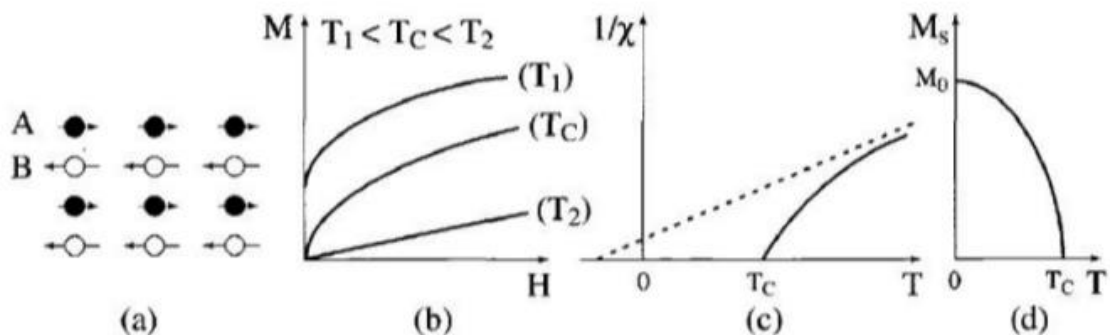


Figure I-5 : Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [18].

I.6 L'hystérésis

I.6.1 Définitions et origine

L'hystérésis magnétique met en évidence que l'aimantation d'un matériau ferromagnétique dépend à la fois de l'intensité du champ magnétique appliqué et des transformations qu'il a subies antérieurement.

Ce phénomène est une conséquence directe de l'existence des domaines élémentaires et des processus d'aimantation impliquant le déplacement et la déformation des parois de Bloch dans un matériau toujours imparfait (anisotrope). Ainsi, un matériau magnétique ayant été aimanté présentera de l'hystérésis si les déplacements de parois ou si les rotations de l'aimantation sont rendus irréversibles [26]. C'est J-A. Ewing, un expérimentateur remarquable, qui a montré ce comportement spécifique dans le cas du fer, et qui l'a appelé "hystérésis". L'hystérésis est particulièrement évidente quand l'échantillon est soumis à un champ d'excitation cyclique, lentement variable entre $+\hat{H}$ et $-\hat{H}$. Le point représentatif de l'état magnétique décrit alors un cycle qu'on appelle le cycle d'hystérésis [19].

Sous l'action du champ magnétique le volume des domaines orientés augmentera dans le sens du champ. Ce phénomène se produit par un processus de déplacement de parois qui nécessite peu d'énergie. Lors de son déplacement, une paroi reste toujours parallèle à un axe de facile aimantation, ce qui fait que lorsqu'elle disparaît, l'aimantation à l'intérieur d'un grain est uniforme. Si le champ d'excitation est augmenté, l'aimantation de chaque grain tourne vers la direction du champ d'excitation jusqu'à la saturation [27].

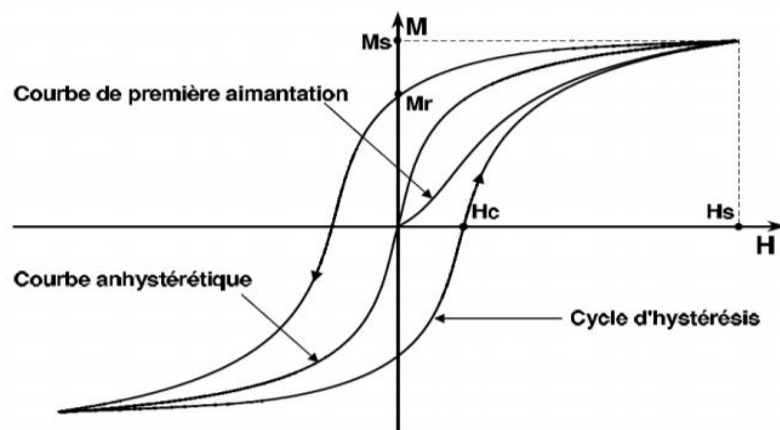


Figure I-6 : cycle d'hystérésis et courbe de première aimantation et courbe anhystérétique [27].

Un matériau peut être caractérisé par différents tracés et paramètres. On distingue : la courbe anhystérique, la courbe de première aimantation, le champ coercitif, l'induction rémanente et l'induction à saturation. Comme illustre la figure (I-6) suivante [27]:

Il existe deux types de cycles d'hystérésis qui dépendent de la nature du matériau magnétique utilisé [22]:

➤ **Cycle d'hystérésis large :**

Ce cycle peut être obtenu par application d'un champ magnétique à une valeur suffisamment élevée sur un matériau ferromagnétique dur. En raison de sa valeur importante de champ coercitif, le cycle d'hystérésis obtenu est large (figure I-7). Ces types de matériaux sont surtout utilisés dans la fabrication des aimants permanents dans les dispositifs d'enregistrement magnétiques [22].

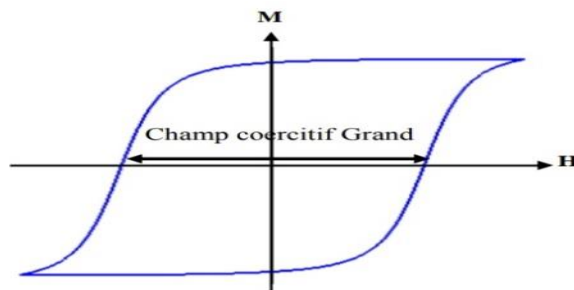


Figure I-7: Cycle d'hystérésis large d'un matériau ferromagnétique dur [28].

➤ **Cycle d'hystérésis étroit :**

Ce cycle d'hystérésis peut être obtenu en appliquant un champ magnétique sur un matériau ferromagnétique doux. En raison de leur faible valeur de champ coercitif, le cycle d'hystérésis obtenu est étroit (fig I-8). Ces matériaux possèdent de faibles pertes par hystérésis, ce qui les rend favorables d'être utilisés dans les circuits magnétiques des transformateurs et machines électriques, ainsi que dans les têtes de lecture des dispositifs d'enregistrement magnétiques [22].

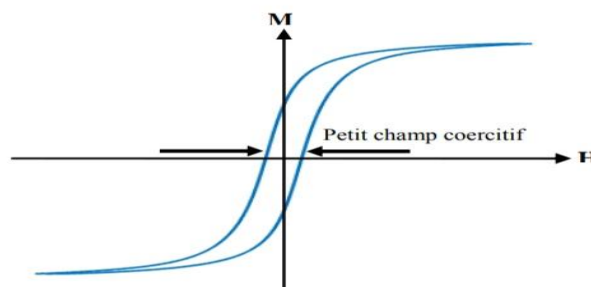


Figure I-8: Cycle d'hystérésis étroit d'un matériau ferromagnétique dur [28].

I.7 Les demi-métaux

De Groot et al (1983) ont inventé le concept de demi-métal ferromagnétique dont la définition est relativement simple. C'est un matériau dont la structure de bande résolue en spin contient une bande de conduction majoritaire qui coupe l'énergie de Fermi, et il existe un gap au niveau de Fermi dans la bande minoritaire, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down") : le courant est alors 100% polarisé en spin. D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour le spin majoritaire et semi-conducteur pour le spin minoritaire [13,29].

Depuis la prédiction du premier ferromagnétique semi-métallique dans le composé Heusler NiMnSb en 1983 [30], ces matériaux suscitent un intérêt croissant en raison de leur fort potentiel pour les applications en spintronique [31,32]. De nombreux matériaux demi-métalliques ont été découverts par des méthodes théoriques et expérimentales [29] tels que : les alliages demi-Heusler et entièrement Heusler tels que CoVSb et Mn₂VAl, certains oxydes magnétiques tels que CrO₂ et Fe₃O₄, les composés de double perovskite tels que Sr₂FeMoO₆, les semi-conducteurs magnétiques dilués tels que GaN dopé au Mn et ZnO dopé au Co et certains pnictures et chalcogénures de métaux de transition à base de zinc-blende (ZB) tels que CrSe et CrTe [33]. La demi-métallicité a été étudiée dans les métaux alcalino-terreux à base de carbone SrC, CaC, BaC par la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW). Les valeurs des moments magnétiques des composés SrC, CaC, BaC sont trouvées de l'ordre de 2 μ B [12].

La recherche de nouveaux ferromagnétiques HM s'est poursuivie Gao et al ont étudié la structure électronique et le magnétisme de composés MC hypothétiques (M=Mg, Ca, Sr et Ba) avec la structure cristalline de zinc-blende. Ils ont montré que ZB CaC, SrC et BaC sont des ferromagnétiques semi-métalliques, et les grands espaces semi-métalliques et les températures de Curie élevées font de ces systèmes des candidats appropriés pour des applications dans les dispositifs spintroniques [32].

CHAPITRE II :

Méthodes de calcul

CHAPITRE II : Méthodes de calcul

II.1 Introduction

Prédire les propriétés physico-chimiques d'un système donné, on peut distinguer en générale trois principales approches : la première purement empirique consiste à faire des observations expérimentales et réalisées des mesures pour avoir les valeurs des paramètres qui permettent de décrire les propriétés du système. La seconde semi-empirique consiste à introduire une modélisation théorique mais nécessite des études expérimentales pour ajuster les valeurs des paramètres de la modélisation. La troisième, l'approche ab-initio, consiste à partir des premiers principes (first principes), les lois fondamentales, et quelques caractéristiques de base définissant le système pour déterminer, expliquer ou prédire ses propriétés [34].

Les méthodes ab initio reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour décrire le comportement des électrons dans un système donné, sans recours à des paramètres empiriques. Ces approches permettent d'étudier les propriétés électroniques de la matière de manière précise. Parmi elles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une méthode efficace et largement utilisée.

Dans ce chapitre, nous allons introduire les bases de la mécanique quantique appliquée aux systèmes moléculaires. Nous commencerons par présenter l'équation de Schrödinger ainsi que l'approximation de Born Oppenheimer, qui permet de simplifier les calculs en séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ensuite, nous aborderons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fondée sur le théorème de Hohenberg-Kohn et nous expliquerons comment le formalisme de Kohn-Sham rend les calculs de structure électronique plus accessible en concentrant sur la densité électronique au lieu de la fonction d'onde complète.

II.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit comment un système quantique évolue au cours du temps. Cette équation a été proposée pour la première fois par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1926 et s'écrit en termes de fonction d'onde, qui décrit la densité de probabilité de trouver une particule à une position particulière dans l'espace et le temps [35,36].

L'équation de Schrödinger est donnée par [37]:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.1})$$

Où :

$\mathbf{H}$ est l'opérateur Hamiltonien.

E est l'énergie.

ψ est la fonction d'onde (valeur propre).

L'hamiltonien $\hat{\mathbf{H}}$ pour une molécule formée de N noyaux et de n électrons peut s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{H}} &= \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{e-e} + \hat{\mathbf{V}}_{e-N} + \hat{\mathbf{V}}_{N-N} \\ &= -\sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2 \mathbf{R}_{\alpha} - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \mathbf{r}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \\ &\quad - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - r_i|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|}\end{aligned}\quad (\text{II.2})$$

L'énergie cinétique électronique:

$$\hat{\mathbf{T}}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \mathbf{r}_i \quad (\text{II.3})$$

L'énergie cinétique nucléaire :

$$\hat{\mathbf{T}}_N = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2 \mathbf{R}_{\alpha} \quad (\text{II.4})$$

L'énergie d'interaction des électrons- électrons :

$$\hat{\mathbf{V}}_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie d'interaction des électrons-noyaux :

$$\hat{\mathbf{V}}_{e-N} = -\sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - r_i|} \quad (\text{II.6})$$

L'énergie d'interaction des noyaux – noyaux :

$$\hat{\mathbf{V}}_{N-N} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{II.7})$$

M_{α} : la masse du noyau α .

Z_{α} : le numéro atomique du noyau α .

m_e : la masse d'un électron.

e : charge de l'électron.

ϵ_0 : la permittivité du vide.

$\mathbf{R}$: l'ensemble des coordonnées spatiales des noyaux.

$\mathbf{r}$: l'ensemble des coordonnées spatiales des électrons.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) est appelée l'approximation adiabatique [38]. Il suppose que le mouvement des noyaux et les électrons dans une molécule peut être séparé elle repose sur le fait que les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons se déplacent beaucoup plus lentement. Ainsi on peut considérer les noyaux comme immobiles lors de la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons. L'hamiltonien résultant est un hamiltonien électrique définissant les fonctions d'onde électroniques des électrons se déplaçant dans le champ créé par des noyaux fixes avec l'énergie cinétique, l'énergie potentielle des électrons et les interactions entre les électrons [39].

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme [40]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-n} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\mathbf{H}_e \psi_e = \mathbf{E}_e \psi_e \quad (\text{II.9})$$

Ou :

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_{\text{noy}} \quad (\text{II.10})$$

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps [41].

II.2.2 Approximation de Hartree

Cette approximation a été introduite par Hartree en 1928. Elle consiste à écrire l'hamiltonien et la fonction d'onde comme étant respectivement, la somme d'hamiltonien mono-électronique et le produit de fonctions d'onde à un électron [42]:

$$\hat{\mathbf{H}}_T = \sum_i \hat{\mathbf{h}}_i \quad (\text{II.11})$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{\text{N}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{e}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.14})$$

$$\Psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi(r_1s_1)\psi(r_2s_2) \dots \psi(r_Ns_N) \\ \vdots \\ \psi_N(r_1s_1)\psi_N(r_2s_2) \dots \psi_N(r_Ns_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.18})$$

Le déterminant de Slater peut être réécrit sous la forme alternative :

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n (-1)^n \psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1) \psi(\mathbf{r}_2 \mathbf{s}_2) \dots \psi(\mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) \quad (\text{II.19})$$

Où la somme est sur toutes les permutations n de $1 \dots N$. L'équation (II.19) peut être réécrite sous la forme alternative :

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n (-1)^n \prod_j \psi_{nj}(\mathbf{r}_j \mathbf{s}_j) \quad (\text{II.20})$$

Ici, si l'hamiltonien n'implique pas explicitement le spin $\Psi_i(\mathbf{r}_j \mathbf{s}_j)$ a la forme simple :

$$\Psi_i(\mathbf{r}_j \mathbf{s}_j) = \phi_i(\mathbf{r}_j) \chi_i(\mathbf{s}_j) \quad (\text{II.21})$$

Où $\chi_i(\mathbf{s}_j) = \delta_{j,1}$ pour les fonctions de "spin-up" et $\chi_i(\mathbf{s}_j) = \delta_{j,-1}$ pour les fonctions de "spin-down". On peut montrer en utilisant le déterminant de Slater (II.20) comme expression antisymétrique de la fonction d'onde à N électrons, et en appliquant une méthode variationnelle similaire à celle utilisée dans l'approximation de Hartree bien que l'algèbre soit nettement plus complexe que l'équation de Hartree Fock peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} & \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) - Z e^2 \sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_l|} \phi_i(\mathbf{r}) + [e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\phi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}] \phi_i(\mathbf{r}) \\ & - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \delta\chi_i, \chi_j = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

(II.21) peut également être exprimée comme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{el}}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ex}}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.23})$$

L'équation de Hartree Fock donnée par l'équation (II.22) diffère de l'équation de Hartree en ce qu'elle comporte un terme supplémentaire (le dernier terme du membre de gauche), appelé terme échange. Il peut être interprété en disant que les particules 1 et 2 échangent de place au cours de l'interaction et que le signe négatif dans l'intégrale d'échange est dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde. Le terme d'échange est en fait un opérateur intégral du type $U^{\text{ex}}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$. Ainsi, les équations de Hartree

Fock sont un ensemble compliqué d'équations non linéaires qui ne peuvent être résolues que numériquement.

II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs ab initio de la structure des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces et de leurs interactions [44]. Basée sur la mécanique quantique, cette approche ab initio est largement reconnue comme un outil puissant pour l'étude des propriétés des matériaux à l'échelle atomistique/électronique [45].

En 1964, Hohenberg et Kohn ont publié un article fondateur qui a posé les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), marquant ainsi le point de départ de son développement [46]. Le concept de base est que les propriétés de l'état fondamental d'un système à N corps stationnaire peuvent être représentées uniquement par la densité de l'état fondamental. Puisque la densité $\rho(r)$ est une fonction de seulement trois coordonnées spatiales, plutôt que des $3N$ coordonnées de la fonction d'onde à N corps, la DFT est calculable même pour les grands systèmes [47].

L'expression exacte de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est inconnue et plusieurs approximations sont disponibles, avec des degrés de complexité et de précision variables. Deux familles importantes de fonctionnelles sont les fonctionnelles d'approximation de la densité locale (LDA) et d'approximation du gradient généralisé (GGA) [45].

II.3.1 Densité électronique

La densité électronique $\rho(r)$ [34] : est le nombre de électrons par unité de volume au voisinage du point de coordonnée r . La densité satisfait à des conditions de normalisation et de finitude.

$$\left\{ \begin{array}{l} \iiint \rho(r) d^3r = n \quad n = 0 \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.24})$$

n étant le nombre total d'électrons dans le système considéré. Elle peut être exprimée en fonction de la fonction d'onde multiélectronique $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ par la relation :

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \quad (\text{II.25})$$

II.3.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont publié un article fondateur qui a posé les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), marquant ainsi le point de départ de son développement [46].

La DFT repose sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn, qui stipulent que [48]:

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn stipule que « l'état fondamental de tout système multiparticules en interaction avec une interaction interparticulaire fixe donnée est une unique fonctionnelle de la densité électronique $n(r)$ ». Cela implique que l'équation (II.26) peut être inversée pour écrire la fonction d'onde de l'état fondamental comme une unique fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, soit $\Psi_0 = \Psi[n(0)]$. Cela permet d'écrire l'énergie de l'état fondamental E comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental, comme le montre l'équation (II.26).

$$E[\Psi[n_0]] = \Psi[n_0] < \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[n_0] > \quad (\text{II.26})$$

Bien que le premier théorème de Hohenberg-Kohn démontre rigoureusement l'existence d'une fonctionnelle de la densité électronique $E[n(0)]$, il ne dit rien sur la forme réelle de cette fonctionnelle.

Le second théorème de Hohenberg-Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle et stipule que « la densité électronique qui minimise l'énergie de la fonctionnelle globale est la vraie densité électronique correspondant aux solutions complètes de l'équation de Schrödinger ». Si la forme fonctionnelle réelle est connue, on peut alors tenter de minimiser l'énergie en faisant varier la densité électronique afin de déterminer la densité électronique à l'état fondamental. Une fois cette densité connue, toutes les propriétés peuvent être calculées.

II.3.3 Les équations de Kohn-Sham:

La majorité des applications pratiques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les équations effectives de Kohn-Sham (KS), formulées pour un système auxiliaire composé de N particules non interagissantes. Selon le théorème de Hohenberg-Kohn, il existe une unique fonctionnelle d'énergie $E_s[\rho]$, définie par [47] :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3r V_s(r) \rho(r) \quad (\text{II.27})$$

Où $T_s[\rho]$ représente la fonctionnelle universelle de l'énergie cinétique du système non interagissant. En résolvant cette équation variationnelle, on obtient la densité à l'état fondamental $\rho_s(r)$. Le schéma de Kohn–Sham repose sur l'hypothèse selon laquelle, pour tout système quantique en interaction, il existe un potentiel effectif local $V_s(r)$ permettant de reproduire exactement la densité du système interactif à partir de celle d'un système auxiliaire non interactif :

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.28})$$

Les fonctions d'onde $\phi_i(r)$ associées sont obtenues en résolvant les équations de Kohn–Sham :

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2m} + V_s(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

L'unicité du potentiel $V_s(r)$ est garanti par le théorème de Hohenberg–Kohn, et les orbitales ϕ_i sont des fonctionnelles de la densité électronique. Pour les systèmes autolimités comme les noyaux atomiques, la fonctionnelle totale de l'énergie peut se décomposer en trois contributions :

$$F(\rho) = T_s(\rho) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.30})$$

Où est T_s l'énergie cinétique, E_H correspond à l'énergie de Hartree, et E_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation, englobant l'ensemble des effets quantiques de corrélation entre particules. Le potentiel local correspondant est défini par :

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta(\rho)} \quad (\text{II.31})$$

Ce qui permet d'exprimer le potentiel effectif comme :

$$V_s[\rho] = V_H[\rho](r) + V_{xc}[\rho](r) \quad (\text{II.32})$$

Étant donné que ce potentiel dépend lui-même de la densité, les équations ci-dessus doivent être résolues de manière auto-cohérente. Ce cadre, appelé schéma de Kohn–Sham,

va au-delà de l'approximation de Hartree–Fock en intégrant les effets de corrélation, tout en conservant une description locale du système.

L'efficacité de ce schéma repose toutefois sur la qualité de l'approximation choisie pour la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Cette dernière est universelle, c'est-à-dire qu'à interaction donnée, elle possède la même forme fonctionnelle quel que soit le système étudié. Le formalisme peut être étendu au domaine relativiste. Dans ce cas, les équations de Kohn–Sham prennent la forme de l'équation de Dirac pour des particules non interagissantes, avec un potentiel local dépendant du courant quadrivecteur de l'état fondamental.

On résout les équations de Kohn-Sham numériquement par itération. L'algorithme est schématisé dans la figure (II-1) [34]:

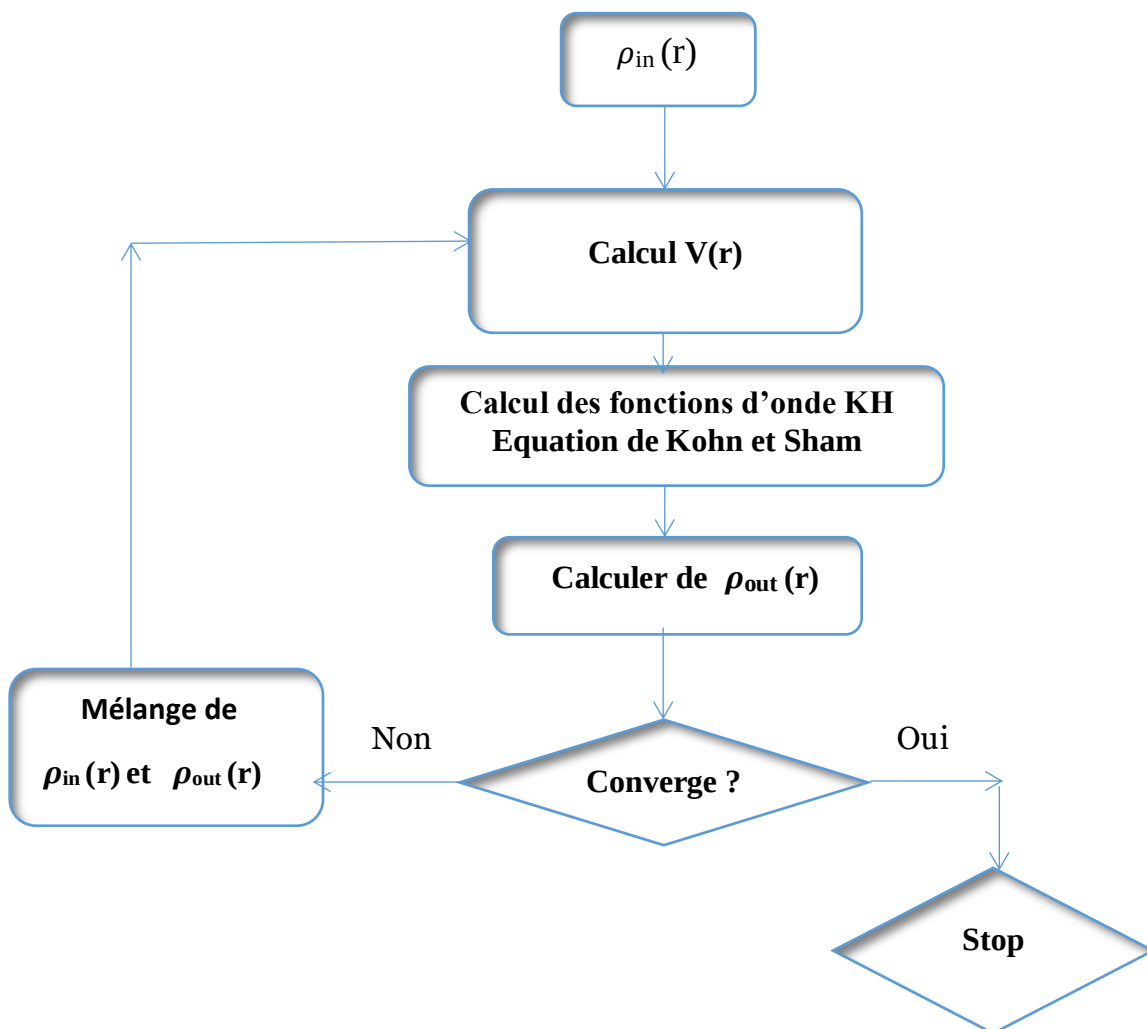


Figure II-1: Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham [49].

II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est très importante en DFT, mais il n'existe pas encore d'expression précise pour $E_{xc}[\rho]$. Si une expression plus précise était trouvée, le calcul DFT serait plus pratique. Diverses méthodes d'approximation ont été proposées, notamment LDA, LSDA (approximation de densité de spin locale), GGA (approximation de gradient généralisée) et BLYP (fonctionnelle de densité hybride). Actuellement, LDA et GGA sont largement utilisées [36].

II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de densité locale (LDA) représente l'approche la plus simple pour qui $E_{xc}[\rho]$, dans le contexte de ce modèle, serait donné par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.33})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz électronique homogène (un système formé d'électrons uniformément répartis se déplaçant sur un fond de charge positive de sorte que le système est électriquement neutre) dont la densité électronique est précisément $\rho(r)$ à chaque point r [37].

La fonction de potentiel LDA est le potentiel de corrélation d'échange basé sur la densité de charge locale du système. La LDA a été très efficace pour traiter les bandes d'énergie électronique et les propriétés physicochimiques associées des métaux et des semi-conducteurs, mais le calcul de la bande d du métal et de la bande interdite du semi-conducteur présente également des lacunes. En considérant l'état de spin des électrons à partir de la LDA, la LSDA a été développée. Son énergie d'échange-corrélation est calculée :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \{ \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \} \varepsilon_{xc} \{ \rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r) \} \quad (\text{II.34})$$

Où $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ sont respectivement la densité électronique de spin haut et la densité électronique de spin bas, et $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation équivalente à l'électron unique d'un gaz d'électrons homogène en présence d'une polarisation de spin, qui est liée à l'orientation du spin [36].

II.4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

En s'appuyant sur la théorie de la densité de charge (LDA), Perdew et Wang ont proposé en 1986 qu'outre la densité électronique, l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation du système dépendent également du gradient de densité. Selon cette théorie, la

fonctionnelle d'échange-corrélation peut être exprimée en fonction de la densité de charge et du gradient [36]:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr + E_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) \quad (\text{II.35})$$

En raison de sa rationalité et à sa précision, de nombreuses fonctionnelles telles que PBE, RPBE et PW91 ont été développées dans le cadre de la GGA. Actuellement, la LDA et la GGA sont largement utilisées dans le calcul de la physique des solides et de la chimie des matériaux et connaissent un grand succès [36]. En comparaison avec le LSD, les GGA ont tendance à améliorer les énergies totales, les énergies d'atomisation, les barrières énergétiques et les différences d'énergie structurale. Les GGA dilatent et ramollissent les liaisons [50].

II.5 Le pseudopotentiel

La méthode des pseudopotentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) puis Hellmann (1935). Cette approche est basée sur l'approximation de cœur gelé, les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide [51].

En revanche, les électrons du cœur fortement localisés autour des noyaux et présentent des oscillations rapides, ce qui les rend difficiles à représenter à l'aide d'une base d'ondes planes. La méthode du pseudopotentiel permet de remplacer le fort potentiel électron-ion par un potentiel beaucoup plus faible, un pseudopotentiel qui décrit toutes les caractéristiques essentielles d'un électron de valence se déplaçant dans le solide, y compris les effets relativistes [52].

Il existe trois types de pseudopotentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients:

- Le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [53].
- Les pseudopotentiels à norme conservée introduit par Hamann Schliiter et Chiang [52,54].
- Les pseudopotentiels “Dual-space Gaussien” introduit par Goedecker et al [51].

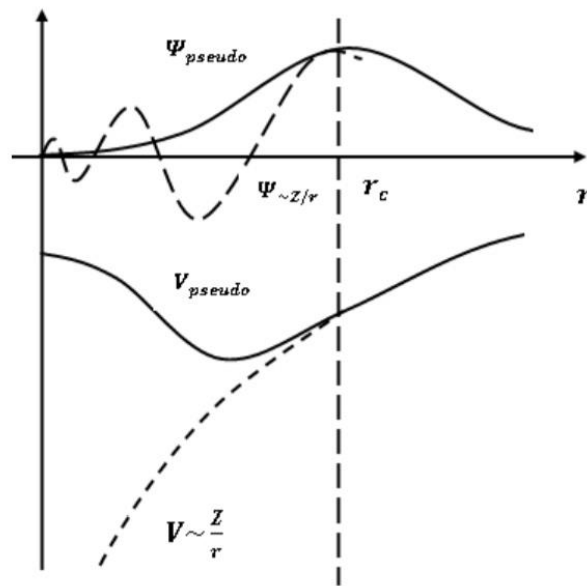


Figure II-2: Illustration de la pseudo-fonction et du pseudopotentiel [51].

II.5.1 Pseudopotentiel ultra-doux ou ultra-soft

Le pseudopotentiel ultra-doux, doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d'ondes de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes, car leur rayon de coupure est plus grand. Le pseudopotentiel a été proposé par Vanderbilt, ce sont les pseudopotentiels appelés USPP (Pseudo Potentiels Ultra-Soft). Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure également très inférieure [51].

II.5.2 Pseudopotentiel à norme conservée

Le développement des pseudopotentiels conservant la norme, basée sur les premiers principes, par Hamann, Schlüter et Chiang (HSC) ainsi que d'autres, a ouvert la voie à des calculs précis des propriétés des solides dans l'approximation de la densité locale, en utilisant des fonctions de base en ondes planes. Cependant, l'utilité de cette approche pour les systèmes contenant des orbitales de valence fortement localisées (par exemple, pour les atomes de la première ligne ou les métaux de transition) a été limitée, en raison de la difficulté à représenter les pseudo-fonctions d'onde dans une base en ondes planes. La taille de la base peut être réduite dans une certaine mesure grâce à des constructions assurant une douceur optimale du potentiel ou de la fonction d'onde, et en augmentant le

rayon de coupure. Toutefois, la condition de conservation de la norme exige que la charge pseudo totale à l'intérieur du cœur corresponde à celle de la fonction d'onde tout-électron (AE) [54].

II.6 Le code Quantum ESPRESSO :

QUANTUM ESPRESSO (Quantum open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) est une distribution open source de codes de calcul de structures électroniques et la modélisation des matériaux en mécanique quantique. Basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, les pseudopotentiels et les ondes planes [51,52]. QE est un logiciel libre et open source distribué sous les termes de la licence publique générale GNU (GPL). Ce code peut être utilisé pour toute structure cristalline ou supercellule, et pour les métaux comme pour les isolants [55].

Les calculs et simulations de base réalisables avec QE comprennent notamment [55]:

- Le calcul des orbitales et des énergies de Kohn-Sham (KS) pour des systèmes isolés ou étendus/périodiques ainsi que de leurs énergies à l'état fondamental.
- L'optimisation structurelle complète des degrés de liberté microscopiques (coordonnées atomiques) et macroscopiques (matrice unitaire), en utilisant les forces de Hellmann-Feynman et les contraintes.
- État fondamental des systèmes magnétiques ou polarisés en spin, y compris le couplage spin-orbite et le magnétisme non colinéaire.
- Dynamique moléculaire (MD) ab initio, utilisant soit le lagrangien de Car-Parrinello, soit les forces de Hellmann-Feynman calculées sur la surface de Born-Oppenheimer (BO), dans divers ensembles thermodynamiques, dont la MD à cellules variables NPT.
- Théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT), pour calculer les dérivées seconde et troisième de l'énergie totale, les dispersions de phonons, les interactions électron-phonon et phonon-phonon, et les fonctions de réponse statique (tenseurs diélectriques, charges effectives de Born, spectres infrarouges, tenseurs Raman).
- Localisation des points selles et des états de transition par optimisation du chemin de transition à l'aide de la méthode des bandes élastiques poussées (NEB).
- Conductance balistique dans la théorie de Landauer-Büttiker par l'approche de diffusion.

- Génération de fonctions de Wannier localisées au maximum et quantités associées.
- Calcul des paramètres de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de résonance paramagnétique électronique (RPE).
- Calcul des spectres d'absorption des rayons X au seuil K.

II.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons posé les bases fondamentales de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et présenté les principales approximations utilisées dans le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. Nous avons également introduit le code QE, un outil de calcul ab initio permettant d'extraire diverses propriétés physiques des systèmes cristallins. Dans le chapitre suivant, cette approche sera appliquée à l'étude des carbures binaires XC ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) afin d'évaluer leurs propriétés structurales et électroniques, dans le but d'explorer leur potentiel pour des applications en spintronique.

CHAPITRE III :

Résultats et discussions

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1 Introduction

Une nouvelle classe de matériaux a été proposée en 1983 par De Groot et ses Collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques (DMF) [56]. Dans ces matériaux, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (spin up $\uparrow$ ou spin down $\downarrow$) sont métalliques, tandis que ceux de l'autre orientation sont isolants ou semi-conducteurs. Autrement dit, les DMF présentent une polarisation en spin de 100% au niveau du niveau de Fermi. Cette propriété unique suscite un intérêt croissant en raison de leur potentiel dans les applications telles que les mémoires magnétiques non volatiles et les capteurs magnétiques [57].

Traditionnellement, la plupart des DMF sont basés sur des métaux de transition. Cependant, des recherches récentes se sont orientées vers des matériaux ne contenant pas de métaux de transition, notamment les carbures binaires d'éléments alcalino-terreux. Ces matériaux, basés sur des électrons s et p, offrent une alternative prometteuse pour les applications spintroniques, en particulier en raison de leur structure simple et de l'absence de métaux de transition.

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude, de premier principe, des propriétés structurales, telle que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états et les propriétés magnétiques.

III.2 Test de convergence :

Les calculs des composés binaires BaC, CaC et SrC ont été effectués en utilisant la méthode du pseudopotentiel et des ondes planes (PP-PW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code Quantum ESPRESSO [55]. Le potentiel d'échange-corrélation (XC) a été traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBEsol) [58].

Avant de procéder aux calculs des propriétés structurales et électroniques de ces composés, des tests de convergence ont été réalisés afin de déterminer les paramètres optimaux garantissant la précision des résultats. Ces tests portent principalement sur deux paramètres clés : l'énergie de coupure (E_{cutwfc}) et les points K.

L'énergie de coupure (E_{cutwfc}) définit la limite supérieure des ondes planes utilisées dans le développement de la fonction d'onde électronique. Une valeur trop basse

compromet de la précision, tandis qu'une valeur trop élevée augmente inutilement le temps de calcul. Il est donc essentiel d'identifier une valeur optimale assurant la stabilité de l'énergie totale.

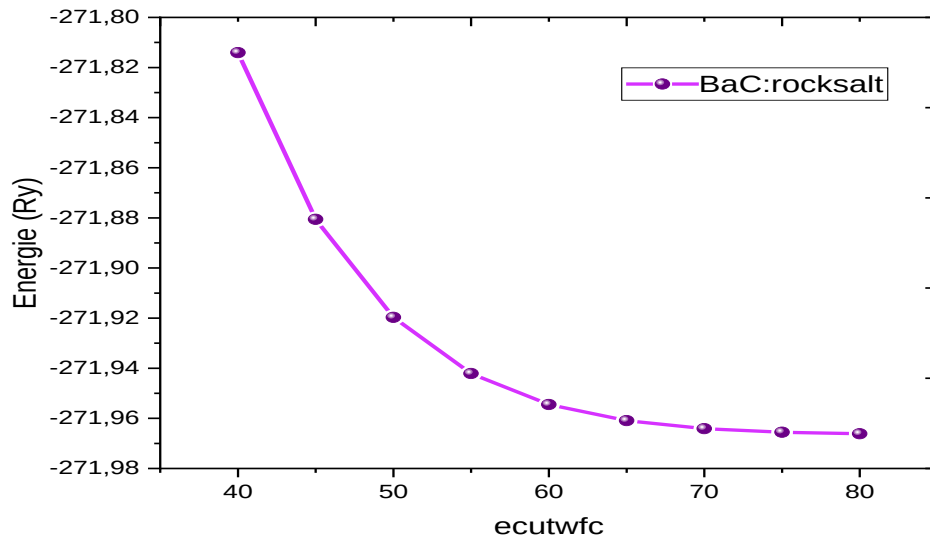


Figure III-1: Variation de l'énergie totale en fonction d'énergie ecutwfc du composé BaC.

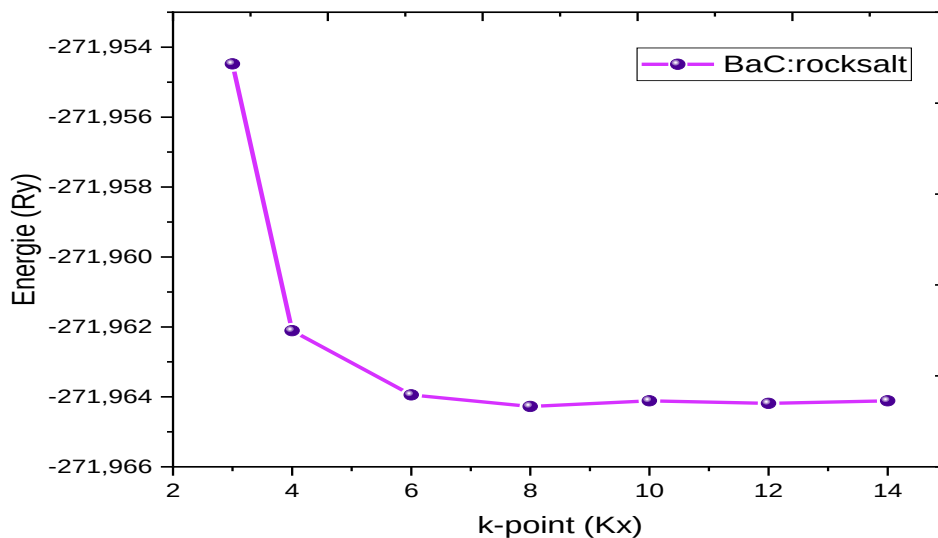


Figure III-2: Variation de l'énergie totale du en fonction des k-points du composé BaC.

Le second paramètre est le maillage des points k, utilisé pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin, selon la méthode de Monkhorst-Pack [59]. Un maillage adapté permet de représenter correctement les propriétés électroniques tout en réduisant le coût computationnel.

Les résultats obtenus, présentés dans les figures (III.1) et (III.2) indiquent qu'une énergie de coupure (Ecut-off) de **70 Ry** est suffisante pour garantir la convergence des calculs. L'intégration dans la zone de Brillouin a été réalisée, avec un maillage de **10 × 10 × 10**. Ces paramètres optimisés ont ensuite été utilisés pour l'étude des propriétés structurales, et électroniques des trois composés considérés.

La structure cristalline ainsi que la phase magnétique la plus stable pour chacun des composés binaires étudiés ont été déterminées après l'analyse de plusieurs configurations possibles. Pour chaque composé, nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume (et donc des paramètres structuraux), en considérant différentes structures cristallines (roksalt, zinc blende et wurtzite) et phases magnétiques, notamment les phases ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM). L'énergie totale a ainsi été évaluée pour les composés BaC, CaC et SrC, avec variation du volume, dans le but d'obtenir les paramètres d'équilibre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), ainsi que sa dérivée (B'). Les valeurs obtenues ont ensuite été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [60], définie comme suit :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V^0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Où :

E_0 : L'énergie totale.

B' : Le module de compressibilité.

V_0 : Le volume à l'équilibre.

Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

Et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.3})$$

La **figure III.3** illustre les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés BaC, CaC et SrC dans l'état ferromagnétique (FM), étudiés dans trois structures cristallines : roksalt (de type NaCl), wurtzite et zinc blende. Les courbes révèlent que, pour les trois composés, la structure roksalt présente l'énergie totale la plus basse à

son volume d'équilibre, indiquant qu'elle est thermodynamiquement la plus stable parmi les structures étudiées. Les structures wurtzite et zinc blende affichent des énergies plus élevées, confirmant leur moindre stabilité. Cette préférence pour la structure rocksalt est caractéristique des composés ioniques comme ces carbures alcalino-terreux, grâce à leur arrangement cubique qui assure une coordination optimale des ions.

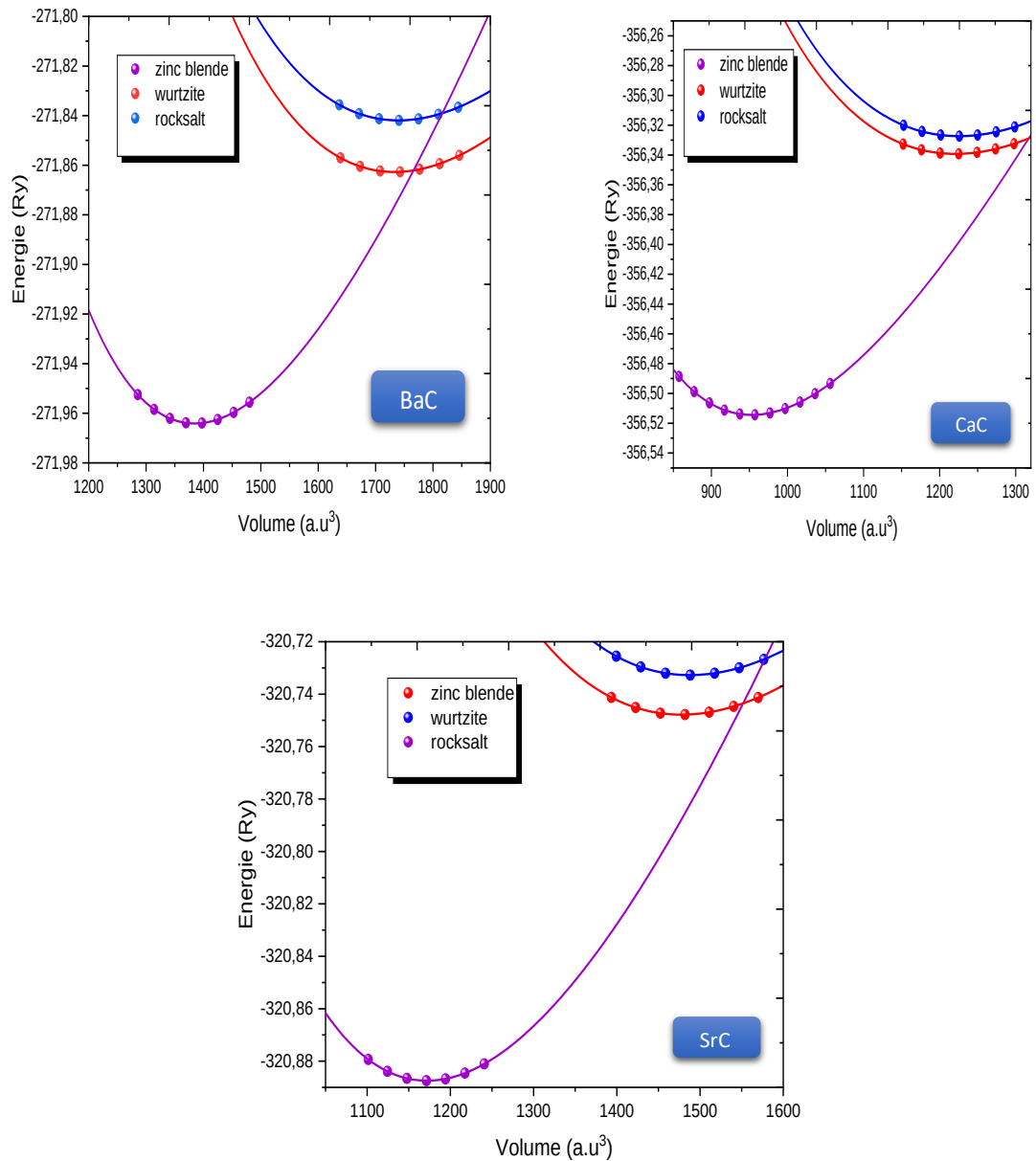


Figure III-3: variation de l'énergie totale en fonction du volume du composés BaC, CaC et SrC.

Pour déterminer l'état magnétique le plus stable de chaque composé binaire (BaC, CaC et SrC), les variations de l'énergie totale en fonction du volume ont été calculées pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les courbes correspondantes, obtenues pour la structure roksalt, sont présentées dans la **figure III.4**. L'analyse de cette figure montre que, pour BaC, CaC et SrC dans la structure roksalt, l'état ferromagnétique (FM) est associé à l'énergie totale la plus basse, le désignant comme l'état magnétique le plus stable. En revanche, les états antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) présentent des énergies plus élevées, les rendant moins favorables thermodynamiquement.

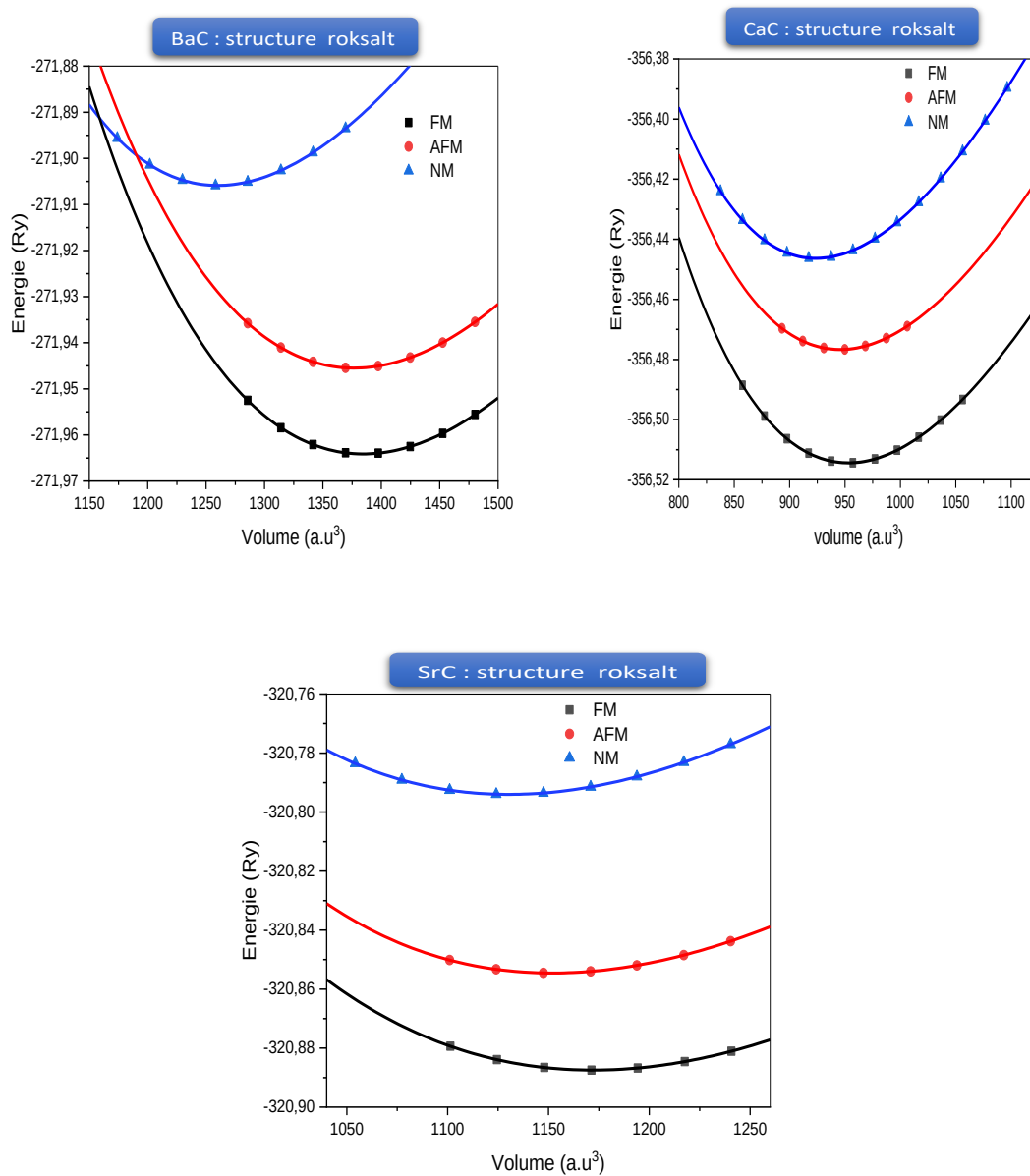


Figure III-4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des carbures binaires BaC, CaC et SrC dans les états (FM), (AFM) et (NM).

Tableau III-1: paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie totale $E_{\min}$ (eV) pour les trois composées BaC, CaC et SrC.

Composé	Paramètres	Notre travail	Résultats dans littérature	E _{min}
		GGA-PBESol	Théoriques	
Phase roksalt				
BaC	<i>a</i> (Å)	5.898	5.67 ^a	-271.96411
	B (GPa)	42.49		
	B'	4.12		
CaC	<i>a</i> (Å)	5.208	5.286 ^a	-356.5144
	B (GPa)	66.02		
	B'	4.09		
SrC	<i>a</i> (Å)	5.579	6.12 ^c	-320.88746
	B (GPa)	50.95		
	B'	3.31		
Phase zinc blende				
BaC	<i>a</i> (Å)	6.365	6.49 ^d	-271.84193
	B (GPa)	27.38		
	B'	3.74		
CaC	<i>a</i> (Å)	5.662	5.75 ^d	-356.32734
	B (GPa)	45.28		
	B'	3.85		
SrC	<i>a</i> (Å)	6.041	6.15 ^d	-320.73274
	B (GPa)	36.57		
	B'	3.91		
Phase hexagonale (wurtzite)				
BaC	<i>a</i> (Å)	8.536	<i>a</i> = 4.4108 ^b <i>c</i> = 7.9193 ^b <i>c/a</i> = 1.795 ^b	-135.93136
	<i>c/a</i>	1.618		
	B (GPa)	29.3		
	B'	3.57		
CaC	<i>a</i> (Å)	7.615	a = 3.927 ^b c = 6.9012 ^b	-178.16962
	<i>c/a</i>	1.605		
	B (GPa)	44.7		
	B'	3.82		
SrC	<i>a</i> (Å)	8.104	a = 4.1338 ^b c = 7.3577 ^b	-160.37391
	<i>c/a</i>	1.610		
	B (GPa)	35.8		
	B'	3.81		

^aRef [11], ^bRef [14], ^cRef [15], ^dRef [16]

Le **tableau III.1** présente les résultats de l'optimisation structurale des composés BaC, CaC et SrC. Les paramètres de maille obtenus par nos calculs y sont comparés aux données théoriques disponibles dans la littérature. À notre connaissance, aucune donnée

expérimentale n'a encore été rapportée pour ces carbures, ce qui souligne l'importance de cette étude théorique.

III.3 Propriétés mécaniques et stabilities thermodynamique :

III.3.1 Stabilité thermodynamique :

Deux grandeurs physiques sont prises en compte pour évaluer la stabilité thermodynamique : la première est l'énergie de cohésion d'un cristal, définie comme l'énergie requise pour séparer tous les atomes d'un solide cristallin et les ramener à l'état d'atomes isolés. Une énergie de cohésion plus basse signifie des liaisons plus fortes et un cristal plus stable, l'énergie de cohésion est donnée par :

$$E_{\text{cohésion}} = E(\text{XC}) - E(\text{X isolé}) - E(\text{C isolé})$$

La deuxième est l'énergie de formation d'un cristal, désigne la variation d'énergie associée à la formation d'un solide cristallin à partir de ses atomes constitutifs dans leurs états standards (par ex, Crystal) dans des conditions spécifiques (généralement à 0 K et pression standard). Elle quantifie la stabilité de la structure cristalline : une énergie de formation plus basse indique un cristal plus stable thermodynamiquement.

$$E_{\text{formation}} = E(\text{XC}) - E(\text{X}_{\text{Crystal}}) - E(\text{C}_{\text{Crystal}})$$

Tableau III-2: Énergies de cohésion et de formation (en Ry/formule) des carbures alcalino-terreux (BaC, CaC, SrC) dans les structures Rocksalt, Wurtzite et Zinc Blende.

	Roksalt	Wurtzite	Zinc blende
Energie de cohésion [Ry/formule]			
BaC	-0,556	-0,530	-0,525
CaC	-0,594	-0,550	-0,547
SrC	-0,551	-0,516	-0,512
Energie de formation [Ry/formule]			
BaC	0,204	0,229	0,235
CaC	0,167	0,210	0,213
SrC	0,187	0,223	0,226

Le **tableau III.2** présente les énergies de cohésion et de formation, exprimées en Ry par formule pour trois composés (BaC, CaC et SrC) dans trois structures cristallines différentes : rocksalt, wurtzite et zinc Blende.

L'analyse des énergies de cohésion montre que la structure rocksalt est la plus stable pour les composés BaC, CaC et SrC, avec des valeurs respectives de -0.556 Ry, -0.594 Ry et -0.551 Ry, plus basses (négatives) que celles des structures wurtzite et zinc blende. Parmi ces composés, CaC dans la structure rocksalt présente l'énergie de cohésion la plus négative, indiquant une plus grande stabilité structurale. Concernant les énergies de formation, toutes positives, la structure rocksalt donne les valeurs les plus faibles : 0.167 Ry pour CaC 0.187 Ry pour SrC et 0.204 Ry pour BaC. Ces valeurs positives révèlent une instabilité thermodynamique, expliquant pourquoi ces composés ne peuvent être synthétisés dans des conditions standard de pression et de température.

III.3.2 Constantes d'élasticités

Lorsqu'un solide est soumis à des forces extérieures, il peut subir un déplacement et/ou une déformation. On qualifie un matériau d'élastique lorsqu'il retrouve spontanément sa forme initiale après suppression des contraintes appliquées. Les déformations élastiques sont donc par nature, réversibles.

À proximité de la position d'équilibre atomique, l'énergie d'un solide peut être approximée comme une fonction quadratique de ses paramètres structurels. Lorsqu'une contrainte est appliquée au cristal, celui-ci subit une déformation homogène, ce qui modifie ses paramètres.

Dans cette région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'établir une relation linéaire entre la contrainte et la déformation, connue sous le nom de loi de Hook, et qui s'écrit comme suit [61,62]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

III.4

Où :

σ_{ij} est le tenseur des contraintes.

ε_{kl} est le tenseur des déformations.

C_{ijkl} est le tenseur d'élasticité du matériau.

La stabilité mécanique des cristaux cubiques s'exprime par les conditions suivantes sur les constantes élastiques [63] :

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{III.5}$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} > 0$$

Pour les cristaux cubiques, le tenseur d'élasticité a seulement trois composantes indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} [13]. Le tenseur C_{ij} (en matrice) a forme suivante [62] :

$$\begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{array} \quad \text{III.6}$$

Les propriétés mécaniques macroscopiques peuvent être obtenues à partir des constantes élastiques [62,64] comme le module de Young ou d'élasticité E , donné par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{III.7}$$

Le coefficient de Poisson ϑ :

$$\vartheta = \frac{3B-2G}{3B+G} \quad \text{III.8}$$

Et le module de cisaillement G , mesure la résistance du matériau à la déformation sous l'effet d'une contrainte de cisaillement.

Dans le but d'évaluer la stabilité mécanique de nos composés, les constantes élastiques ont été calculées à l'aide du code Elastic [65] en se basant sur les données issues des calculs effectués par le code Quantum ESPRESSO [55].

Cette section présente les constantes élastiques obtenues pour les composés alcalino-terreux BaC, CaC et SrC, cristallisant dans la structure rocksalt. Ces constantes permettent non seulement de vérifier la stabilité mécanique des composés, mais également de déterminer plusieurs propriétés mécaniques macroscopiques.

Le **tableau III.3** regroupe les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} exprimées en GPa obtenues dans le cadre de travail. à partir de ces constantes plusieurs

modules mécaniques ont été déduits, tels que le module de cisaillement G , le module de Young E ainsi que d'autres grandeurs dérivées notamment le facteur d'anisotropie A , le rapport B/G et le coefficient de Poisson ν . Ces résultats sont présentés dans le **tableau III.4**.

Tableau III-3: Les constantes élastiques (en GPa) pour les composés BaC, CaC et SrC.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}
BaC	Ce travail	118.1	1.9	12.5
CaC	Ce travail	143.7	28.1	36.3
SrC	Ce travail	90.7	30.9	24.8
	Théorique	87.3 ^a	26.8 ^a	25.6 ^a

^aRef [13]

Tableau III-4: Les modules Young E (GPa) et de cisaillement G (GPa), le facteur anisotropie A , le coefficient de Poisson ν pour les trois composés BaC, CaC et SrC dans la structure rocksalt.

		G	E	ν	A	B/G
BaC	Ce travail	24.44	61.07	0.25	25.670	1.66
CaC	Ce travail	43.76	107.69	0.23	2.580	1.52
SrC	Ce travail	26.73	68.24	0.28	0.426	1.90
	Théorique	27.37 ^a	68.75 ^a	0.26 ^a	0.85 ^a	1.72 ^a

^aRef [13]

Les propriétés élastiques des composés BaC, CaC et SrC dans la structure rocksalt, tirées des **tableaux III.3 et III.4**, ont été analysées en utilisant les critères de Farnetsevich et al. [66], Haines et al. [67] et Pugh [68]. Le coefficient de Poisson ν indique la nature des

liaisons, pour BaC ($\nu = 0.25$), SrC ($\nu = 0.28$) et CaC ($\nu = 0.23$), les valeurs sont proches de 0.25, suggérant un caractère principalement ionique selon Haines et al. [67]. CaC, avec un (ν) légèrement plus faible, montre une légère contribution covalente. Le rapport de Pugh (B/G) évalue la ductilité : BaC (B/G = 1.66), CaC (B/G = 1.52) et SrC (B/G = 1.90) ont des valeurs supérieures à 0.57 et en plus $\nu < 0.33$, confirmant un comportement fragile (Farntsevich et al.).

Le module de Young (E) et le module de cisaillement (G) reflètent la rigidité : CaC est le plus rigide, que SrC et BaC. Les constantes élastiques confirment cette tendance, avec CaC présentant un $C_{11} = 143.7 \text{ GPa}$, indiquant une forte résistance à la compression. Le facteur d'anisotropie révèle une forte anisotropie pour BaC et CaC, mais SrC est presque isotrope, en accord avec les données théoriques [13]. Nos résultats pour SrC sont proches des valeurs théoriques [13], validant nos calculs. En l'absence de données expérimentales, ces résultats sont prédictifs et suggèrent que BaC, CaC et SrC, bien que rigides et ioniques.

III.4 Propriétés électroniques et magnétiques

III.4.1 Structure de Bande

La théorie des bandes constitue un modèle quantique fondamental en physique des solides. Elle permet de décrire les niveaux d'énergie accessibles aux électrons au sein d'un matériau. Selon ce modèle, les électrons ne peuvent occuper que certaines plages d'énergie bien définies, appelées bandes d'énergie, séparées par des zones interdites où aucune valeur d'énergie n'est autorisée. Cette approche conduit naturellement à la notion de structure de bandes, qui joue un rôle essentiel dans l'analyse des propriétés électroniques des matériaux.

Pour analyser les propriétés électroniques des composés binaires BaC, CaC et SrC, nous avons examiné leur structure de bande dans l'état ferromagnétique, en considérant exclusivement la structure cristalline de type roksalt (NaCl). Les **figures III.5, III.6 et III.7** présentent les structures de bandes pour les spins majoritaires (up) et minoritaires (down), ainsi que la densité d'états totale (DOS). L'analyse de ces figures montre que, pour BaC et SrC, un gap énergétique est observé dans le canal de spin majoritaire autour du niveau de Fermi, indiquant un comportement semi-conducteur, tandis que dans le canal de spin minoritaire, des bandes traversent ce niveau, révélant un caractère métallique. Ce contraste est caractéristique des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques, où la

conduction dépend exclusivement du canal de spin majoritaire, ce comportement est demi-métallique est confirmé par l'allure de la densité d'états totale.

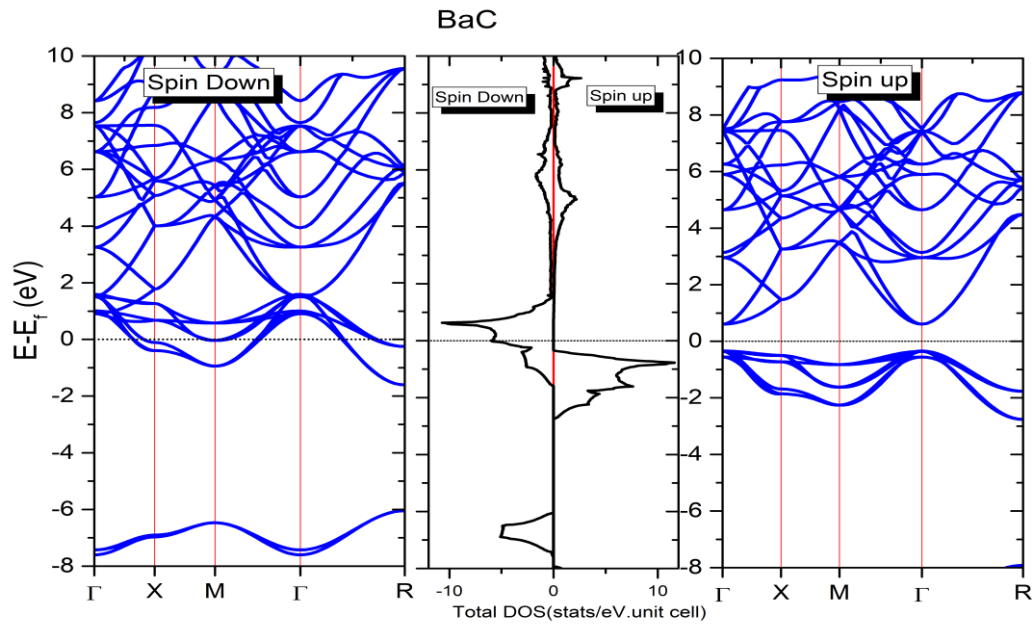


Figure III-5: Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale du composé BaC.

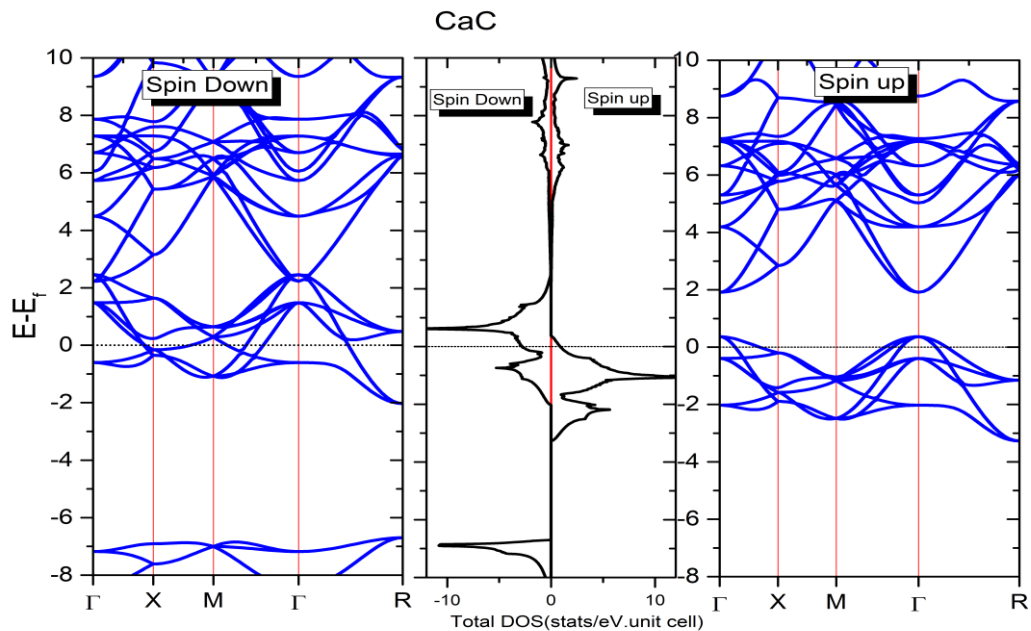


Figure III-6: Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale du composé CaC.

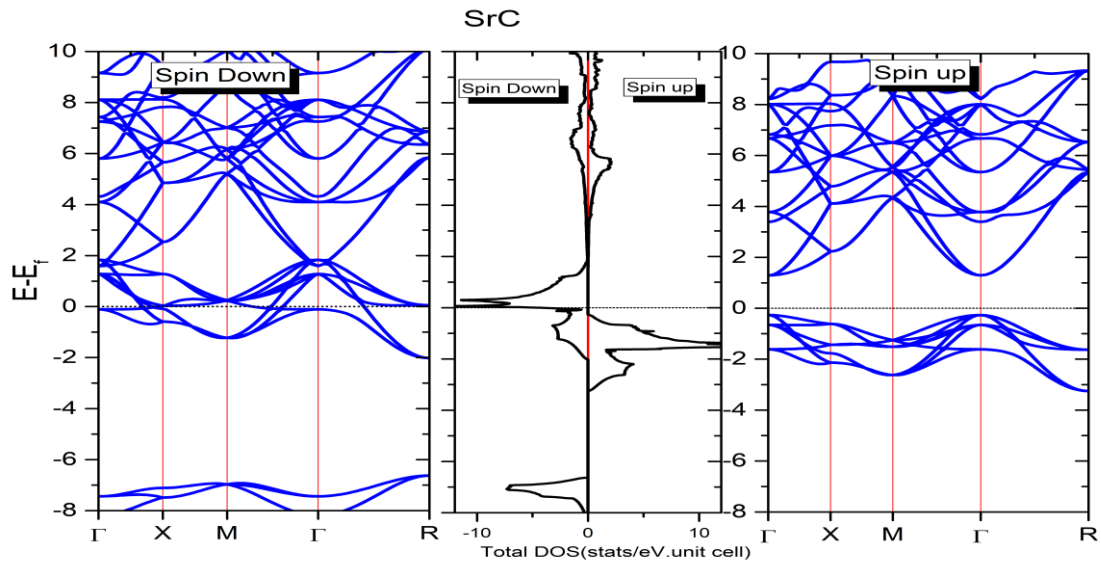


Figure III-7: Structure de bandes d'énergie et densité d'états totale du composé SrC.

En revanche, pour CaC, le niveau de Fermi se situe dans une bande permise, suggérant un comportement métallique global. De plus, pour BaC et SrC, le gap est direct au point de symétrie Γ dans le canal majoritaire, renforçant leur statut de matériaux demi-métallique idéaux pour la spintronique. Les faibles valeurs des gaps, détaillées dans le **tableau III.3**, ouvrent des perspectives pour des applications spinélectroniques. Ces résultats, en l'absence de données expérimentales, mettent en lumière le potentiel de ces carbures dans des technologies avancées comme le stockage magnéto-électronique.

Tableau III-5: L'énergie de gap du BaC, CaC et SrC dans l'approximation GGA-PBE.

Composé	Energie de Gap (eV)
BaC	0.9517
SrC	1.564

III.5 Densité d'États (DOS)

Le DOS est une propriété largement utilisée dans les systèmes quantiques en physique de la matière condensée, il désigne le niveau d'énergie des électrons, des photons ou des phonons dans un cristal solide [69].

Le **figure III.8** illustre la densité d'états électronique totale (TDOS : Total Density of States) des composés MC (M = Ba, Ca et Sr), dans la structure rocksalt de type NaCl, en séparant les contributions des électrons de spin up et spin down.

L'analyse de ces courbes révèle que, pour les trois composés, la densité d'états au niveau de Fermi est nulle pour le spin up, tandis qu'elle est non nulle pour le spin down. Ce comportement est typique des matériaux demi-métallique, qui agissent comme des conducteurs pour un spin et comme des isolants ou semi-conducteurs pour l'autre. Cela souligne le potentiel d'application de ces matériaux dans le domaine de la spintronique.

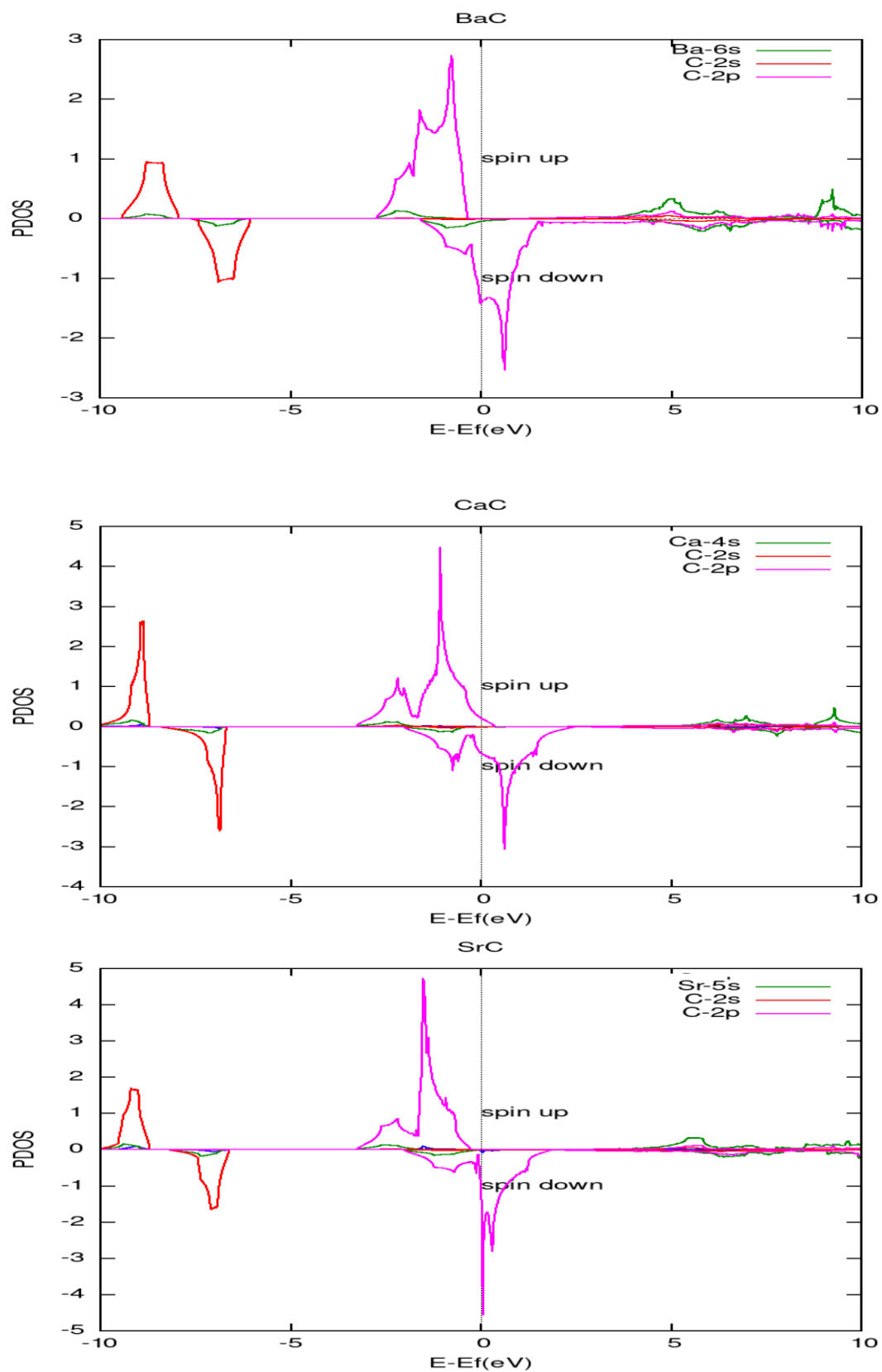


Figure III-8: Densité d'état partielle en fonction de l'énergie du BaC, CaC et SrC dans la structure rocksalt.

Afin d'approfondir l'analyse des propriétés électroniques des composés MC ($M = \text{Ba, Sr, Ca}$), nous avons étudié la densité d'états projetée (PDOS), qui permet de distinguer la contribution de chaque orbital atomique à la densité d'états totale. Cette analyse fournit des informations précieuses sur les mécanismes de liaison chimique et la nature de la conduction électronique.

La **figure III.8** montre que, dans les trois cas, la principale contribution au niveau de Fermi (E_f) provient des orbitales **2p** du carbone, en particulier dans le canal de spin conducteur (spin down). Cela indique que les états électroniques responsables de la conduction sont essentiellement localisés sur les atomes de carbone.

En revanche, les orbitales **s** des métaux alcalino-terreux ($\text{Ba-6s, Sr-5s, Ca-4s}$) présentent une contribution très faible autour de niveau de Fermi, ce qui suggère que leur rôle principal est de transférer des électrons vers le carbone plutôt que de participer directement à la conduction. Ce comportement est typique des liaisons ioniques partiellement covalentes, où l'anion (le carbone) porte la majeure partie de la densité électronique active.

III.6 Propriétés magnétiques

L'origine du magnétisme dans les composés de type XC (où $X = \text{Ba, Ca et Sr}$) est principalement attribuée à la polarisation des électrons de l'atome de carbone comme l'indique le **tableau III.6**. Les résultats obtenus montrent que le moment magnétique atomique de l'élément alcalino-terreux X (μ_M) est très faible, ne dépassant pas $0.14 \mu_B$, tandis que la contribution principale au moment magnétique total (μ_{totale}) provient essentiellement de l'atome de carbone avec des valeurs comprises entre 1.34 et $1.49 \mu_B$.

Ce comportement s'explique principalement par l'hybridation entre les états **p** de carbone **C** avec les états **d** de l'élément alcalino-terreux X avec la même symétrie [12,14].

Les valeurs calculées du moment magnétique total par unité formule (μ_{totale}) sont en bon accord avec les données théoriques rapportées dans la littérature, avec une valeur moyenne avoisinant $2.00 \mu_B$ pour l'ensemble des composés considérés.

Tableau III-6: présente les moments magnétiques totaux et partiels pour chacun des composés étudiés.

Composé		$\mu_{\text{totale}} (\mu_B)$	$\mu_M (\mu_B)$	$\mu_C (\mu_B)$
BaC	Ce travail	2.00	0.1375	1.4927
	Théorique	2.00 ^a	0.14 ^a	1.56 ^a
CaC	Ce travail	1.97	0.1296	1.3422
	Théorique	2.00 ^a	0.15 ^a	1.52 ^a
SrC	Ce travail	2.00	0.1127	1.4827
	Théorique	2.00 ^a	0.12 ^a	1.61 ^a

^aRef [16]

Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude *ab initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des carbures des métaux alcalino-terreux XC (où $X = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$), cristallisant dans la structure cubique de type rocksalt. Cette étude s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des pseudopotentiels associée aux ondes planes (PP-PW), telle qu'implémentée dans le code de Quantum Espresso. Le traitement des interactions d'échange et de corrélation a été effectué dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) permettant une description plus précise des propriétés électroniques des matériaux considérés. Les résultats essentiels obtenus au terme de cette étude sont les suivants :

Nous avons identifié la configuration structurale la plus stable pour chacun des composés, en comparant leur énergie totale dans différentes phases cristallines (rocksalt, wurtzite et zinc blende). Les résultats montrent que la structure de type rocksalt est la plus favorable thermodynamiquement pour tous les carbures étudiés. Afin de mieux caractériser le comportement mécanique des composés BaC, CaC et SrC, nous avons calculé les constantes élastiques fondamentales C_{11} , C_{12} et C_{44} . À partir de ces données, nous avons également déterminé d'autres grandeurs élastiques dérivées, telles que le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν ainsi que le facteur d'anisotropie A . Ces résultats fournissent des informations importantes sur la rigidité, la stabilité mécanique et le degré d'anisotropie élastique de chacun des composés étudiés.

L'analyse de la structure électronique montre un comportement métallique ou semi métallique selon le composé et l'état de spin considéré. Les calculs des densités d'état partielles (PDOS) et totale (TDOS). Confirment une nature demi-métallique ferromagnétique pour BaC, CaC et SrC.

Enfin, l'étude des propriétés magnétique a révèle un moment magnétique total d'environ $2\mu_B$ par unité formule, principalement localisé sur les atomes de carbone, cela confirme que la polarisation des électrons p du carbone est à l'origine du comportement magnétique observé. De plus, les moments magnétiques atomiques associés aux éléments Ba, Ca et Sr restent négligeables, conformément à ce qui est rapporté dans la littérature. Ces résultats mettent en lumière le rôle central de l'atome de carbone dans la formation du moment magnétique dans ces carbures alcalino-terreux, soulignant ainsi leur potentiel pour des applications en spintronique, où le contrôle du spin électronique est fondamental. La faible contribution magnétique des éléments alcalino-terreux confirme la spécificité du

carbone dans la polarisation spin. Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives prometteuses pour le développement de dispositifs spintroniques à la fois performants et accessibles éléments clés des technologies de l'information de demain.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Wang, Y. Yan, D. Zhou, Y. Liu, Evolution of crystal and electronic structures of magnesium dicarbide at high pressure, *Scientific Reports* 5 (2015) 17815.
- [2] H. Roueindeji, Alkaline-earth metals: coordination chemistry and catalytic applications, PhD Thesis, Université Rennes 1, 2020. <https://theses.hal.science/tel-03118326/> (accessed March 11, 2025).
- [3] B. Xiao, J. Feng, J.C. Chen, L. Yu, Crystal structures and electronic properties of MC₂ (M= Mg, Ca, Sr, Ba) by comparative studies based on ab-initio calculations, *Chemical Physics Letters* 448 (2007) 35–40.
- [4] U. Ruschewitz, Binary and ternary carbides of alkali and alkaline-earth metals, *Coordination Chemistry Reviews* 244 (2003) 115–136.
- [5] D.K. N'Dri, Laboratoire De Chimie Des Matériaux Inorganiques, (n.d.).
- [6] Alkaline Earth Metal - an overview | ScienceDirect Topics, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/alkaline-earth-metal> (accessed February 20, 2025).
- [7] K.M. Fromm, Chemistry of alkaline earth metals: It is not all ionic and definitely not boring!, *Coordination Chemistry Reviews* 408 (2020) 213193.
- [8] publication_1_1129_24.pdf, (n.d.). https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_1_1129_24.pdf (accessed February 20, 2025).
- [9] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, 2010. <https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=Q00mDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA30&dq=C.+E.+Housecroft+et+A.+G.+Sharpe,+Chimie+inorganique.+De+Boeck+Supérieur,+2010.&ots=JAb52rOFFw&sig=uNWlUE9A-AFUf6ujH4I8AXGl2M8> (accessed May 8, 2025).
- [10] N. Zheng, Y. Jin, Band-gap and Slater–Pauling rule in half-metallic Ti₂-based Heusler alloys: A first-principles study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 3099–3104.
- [11] S. Dong, H. Zhao, First-principles studies on magnetic properties of rocksalt structure MC (M= Ca, Sr, and Ba) under pressure, *Applied Physics Letters* 98 (2011). <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/98/18/182501/167139> (accessed March 8, 2025).
- [12] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 174442. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174442>.
- [13] B. Ikram, E.L. Abdelaziz, C.-E.R. Habib, Étude de la stabilité mécanique et thermodynamique des composés à base de métaux alcalins et alcalino-terreux par premiers principes, (2018). <https://dspace.univ-sba.dz/handle/123456789/788> (accessed February 20, 2025).
- [14] C. Zhang, S. Yan, Half-metallic ferromagnetism in wurtzite MC (M= Ca, Sr, Ba and Mg), *Solid State Communications* 149 (2009) 387–392.
- [15] Half-metallic sp⁻electron ferromagnets in rocksalt... - Google Scholar, (n.d.). https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=Half-metallic+sp+-electron+ferromagnets+in+rocksalt+structure%3A+The+case+of+SrC+and+BaC&btnG= (accessed March 8, 2025).

- [16] D.P. Rai, A. Shankar, R. Khenata, M.P. Ghimire, R.K. Thapa, Ferromagnetism in d0 binary compounds MC (M= Be, Mg, Ca, Sr, Ba and Ra): a modified becke Johnson potential study, *Journal of Advanced Physics* 5 (2016) 337–343.
- [17] A. RAHAL Oussama, Etude du Premier Principe des Propriétés Structurales et Optoélectroniques des Matériaux Heuslers, PhD Thesis, université ibn khaldoun-tiaret, 2020. <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/3819> (accessed March 2, 2025).
- [18] S. BOUZIANE, Etude des propriétés structurales électroniques et thermoélectrique de l'alliage full-Heusler????? Val, PhD Thesis, université ibn khaldoun-tiaret, 2021. <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/3661> (accessed March 9, 2025).
- [19] S. Benmoussa, etude de l'aimantation et de l'hysteresis des materiaux ferromagnetiques doux (fe, fesi), phd thesis, universite kasdi merbah ouargla, 2017. <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/14615> (accessed March 2, 2025).
- [20] H. BELMESSAOUD, Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Élastiques de Full-Heusler Co₂CrAl: une étude ab initio par le code QUANTUM ESPRESSO, PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun, 2023. <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/14272> (accessed March 2, 2025).
- [21] H. BEKKAR, Etude des Propriétés Structurales, électroniques, Magnétiques, élastiques pour La Demi Métalliques et La Ferromagnétiques du Sr_{1-x}TM_xS (TM= Fe, Co) pour Application a la Spintronique, PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun, 2023. <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/14260> (accessed March 2, 2025).
- [22] L.A. Messiad Habiba, Modélisation Statique et Dynamique des matériaux magnétiques doux, (2023). <https://dspace.univ-guelma.dz/xmlui/handle/123456789/14704> (accessed March 2, 2025).
- [23] A. GUENDOOUZ, Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches ferromagnétiques par microscopie à champ proche et effet Kerr magnéto-optique, PhD Thesis, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2011. <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=56816> (accessed March 2, 2025).
- [24] H. Gourari, Étude ab-initio des propriétés structurales électroniques et magnétiques des alliages quaternaires d'heusler CoFeMnSi, PhD Thesis, université ibn khaldoun-tiaret, 2019. <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/3148> (accessed March 2, 2025).
- [25] D. Abdelkader, Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des pérovskites magnétiques (La, K, Na) XO₃, PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, 2020. <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/539> (accessed March 2, 2025).
- [26] K. Nadjat, Modélisation de l'hystérésis magnétique en vue de son intégration dans un code de calcul de champ électromagnétique, Université de Batna Magistère En Électrotechnique (2006).
- [27] B. Karima, Modélisation de l'hystérésis magnétique en vue d'une application industrielle, PhD Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2015. <https://www.ummo.dz/dspace/bitstream/ummo/8651/1/BouchaibKarima.pdf> (accessed March 10, 2025).
- [28] M. DAFRI, Caractérisation et modélisation du comportement des matériaux magnétiques sous effets des contraintes thermique et fréquentielle, PhD Thesis, 2021. <https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/11335> (accessed March 11, 2025).
- [29] E. Favre-Nicolin, Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite, PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2003. <https://theses.hal.science/tel-00005480/> (accessed March 9, 2025).

- [30] M. Moradi, A. Mohammadi, M. Afshari, Z. Soltani, The half-metallicity of zinc-blende CaC/GaAs(001) heterojunction: A density functional theory study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 332 (2013) 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.12.019>.
- [31] N. Xing, H. Li, J. Dong, R. Long, C. Zhang, First-principle prediction of half-metallic ferrimagnetism of the Heusler alloys Mn_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$) with a high-ordered structure, *Computational Materials Science* 42 (2008) 600–605.
- [32] G.Y. Gao, K.L. Yao, Half-metallic sp-electron ferromagnets in rocksalt structure: The case of SrC and BaC, *Applied Physics Letters* 91 (2007). <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/91/8/082512/326591> (accessed March 8, 2025).
- [33] G.Y. Gao, K.L. Yao, Z.L. Liu, Y.L. Li, J.L. Jiang, Y.C. Li, Half-metallic ferromagnetism of Cr-doped rutile TiO_2 : A first-principles pseudopotential study, *Physica B: Condensed Matter* 382 (2006) 14–16. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.01.501>.
- [34] La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et... - Google Scholar, (n.d.). https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=La+Th%C3%A9orie+de+la+Fonctionnelle+de+la+Densité%C3%A9+et+ses+applications+en+Nanotechnologie&btnG= (accessed May 7, 2025).
- [35] A. Habibirad, O. Baghani, H. Azin, E. Hesameddini, A novel meshless method for time Caputo-space Riesz fractional Schrödinger equation, *Mathematics and Computers in Simulation* 225 (2024) 446–460. <https://doi.org/10.1016/j.matcom.2024.05.027>.
- [36] J. Chen, Z. Xu, Y. Chen, Chapter 1 - Introduction of density functional theory, in: J. Chen, Z. Xu, Y. Chen (Eds.), *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals*, Elsevier, 2020: pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817974-1.00001-6>.
- [37] P.G. Jambrina, J. Aldegunde, Computational tools for the study of biomolecules, in: *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2016: pp. 583–648. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444636836000204> (accessed May 9, 2025).
- [38] D. Music, R.W. Geyer, J.M. Schneider, Recent progress and new directions in density functional theory based design of hard coatings, *Surface and Coatings Technology* 286 (2016) 178–190.
- [39] M. Verdaguer, V. Robert, 8.04 - Fundamentals, Principles, and Concepts of Molecular Magnetism and Spintronics, in: J. Reedijk, K. Poeppelmeier (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2013: pp. 131–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00819-6>.
- [40] F. KABECHE, K. HAMDI, Etude des propriétés structurales et électroniques d'un alliage ternaire $\text{ZnxCd}_{1-x}\text{Te}$ pour les applications photovoltaïques, 2022. <http://www.univ-tissemsilt.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/2299/MM537-014.pdf?sequence=1> (accessed May 11, 2025).
- [41] E. Nasnas, M. Talem, Propriétés structurales, élastiques électroniques et magnétiques du composé quaternaire heusler CoFeTiSi , 2021. <http://dspace.univ-tissemsilt.dz/bitstream/handle/123456789/2281/MM530-056.pdf> (accessed May 11, 2025).
- [42] T. Benchabane, Etude ab-initio des propriétés magnétiques de l'alliage FePt L 1 2, PhD Thesis, UMMTO, 2019. <https://dspace.ummto.dz/items/bdca94c6-f11a-4d61-b6b5-a94846c6f0a4> (accessed May 10, 2025).
- [43] P.K. Misra, Chapter 7 - Electron–Electron Interaction, in: P.K. Misra (Ed.), *Physics of Condensed Matter*, Academic Press, Boston, 2012: pp. 199–242. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384954-0.00007-4>.

- [44] N. Argaman, G. Makov, Density functional theory: An introduction, *American Journal of Physics* 68 (2000) 69–79.
- [45] S.M. Aouadi, H. Gao, A. Martini, T.W. Scharf, C. Muratore, Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review, *Surface and Coatings Technology* 257 (2014) 266–277.
- [46] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [47] T. Nikšić, D. Vretenar, P. Ring, Relativistic nuclear energy density functionals: Mean-field and beyond, *Progress in Particle and Nuclear Physics* 66 (2011) 519–548.
- [48] C.C.M. Rindt, S.V. Gastra-Nedea, Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems, in: *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Elsevier, 2015: pp. 375–415. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782420880500158> (accessed May 9, 2025).
- [49] B. Karima, Étude de premier-principes des alliages nitrures quaternaires dans la phase cubique pour des applications spintroniques., PhD Thesis, 2021. <https://dspace.univ-sba.dz/handle/123456789/840> (accessed May 10, 2025).
- [50] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [51] A. Benamer, Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires: APT3 (A= Mg, Sc, Y et Zr). Effet du bore et de la pression hydrostatique, PhD Thesis, 2018. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/2236> (accessed May 11, 2025).
- [52] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045–1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [53] T. Fujiwara, T. Hoshi, Optimized Ultrasoft Pseudopotentials, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997) 1723–1729. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.66.1723>.
- [54] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [55] L. Martin-Samos, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, (2009). <https://infoscience.epfl.ch/entities/publication/91b50b27-0a57-4e7a-a7d5-94f51da96917/files> (accessed May 10, 2025).
- [56] R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G.V. Engen, K.H.J. Buschow, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024–2027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>.
- [57] N. Kervan, S. Kervan, A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoGa Heusler compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 645–648.
- [58] S. -H. Jhi, J. Ihm, Study of the Electronic Structure and the Role of Gallium 3d Electrons in Gallium Nitride, *Physica Status Solidi (b)* 191 (1995) 387–394. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221910213>.
- [59] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, “Special points for Brillouin-zone integrations”—a reply, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748–1749. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>.

- [60] V.G. Tyuterev, N. Vast, Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy, *Computational Materials Science* 38 (2006) 350–353. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.08.012>.
- [61] B. Saadiya, E.B. Bachir, Étude ab-initio du ferromagnétisme dans les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques de type MBI ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$), 2018. <https://dspace.univ-sba.dz/handle/123456789/891> (accessed May 31, 2025).
- [62] S. SAADA, Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium, PhD Thesis, Université de mohamed kheider biskra, 2020. <https://thesis.univ-biskra.dz/5119/> (accessed June 1, 2025).
- [63] A.F. Young, J.A. Montoya, C. Sanloup, M. Lazzeri, E. Gregoryanz, S. Scandolo, Interstitial dinitrogen makes PtN 2 an insulating hard solid, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 153102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.153102>.
- [64] M. Radjai, Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl; Br; I}$), PhD Thesis, 2020. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3608> (accessed June 1, 2025).
- [65] R. Golezorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, ElaStic : Un outil pour calculer les constantes élastiques du second ordre à partir des premiers principes, *Computer Physics Communications* 184 (2013) 1861–1873. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.010>.
- [66] D. Varshney, S. Shriya, Elastic, mechanical and thermodynamic properties at high pressures and temperatures of transition metal monocarbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 (2013) 375–401. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.013>.
- [67] J. Haines, J. Léger, G. Bocquillon, Synthesis and Design of Superhard Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1–23. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.1>.
- [68] 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* 45 (1954) 823–843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [69] R. Marchiori, 8 - Mathematical Fundamentals of Nanotechnology, in: A.L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, O.N. Oliveira (Eds.), *Nanostructures*, William Andrew Publishing, 2017: pp. 209–232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4.00008-5>.