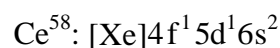
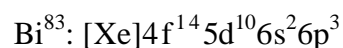
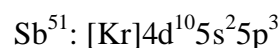
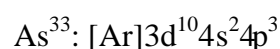
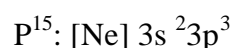
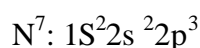


### III.1. Introduction:

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre L'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et son dérivé...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles) et les propriétés thermodynamiques telles que (la capacité calorifique  $C_V$  et  $C_P$ ) pour ces composés. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et enfin celle de Engel-Vosko (EV-GGA).

La configuration électronique de ces éléments est comme suit:



### III.2. La structure cristalline des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) :

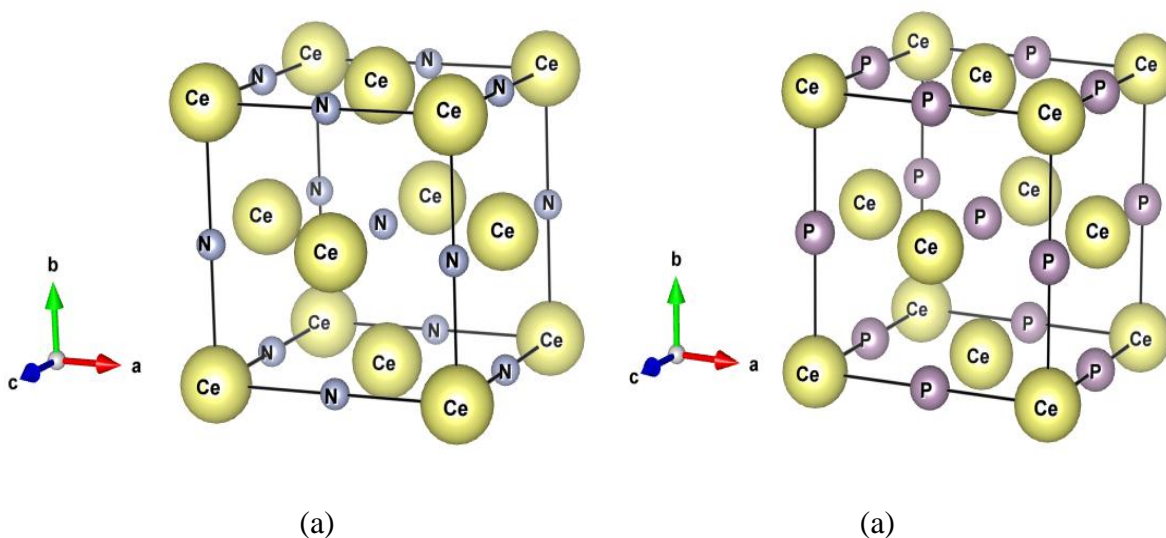
Les composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) disposent d'une structure B1 (de type NaCl) avec un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) et un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m(225)$ . Le motif de la structure est constitué d'un atome Ce et d'un atome de X (X=N, P, As, Sb, Bi) séparés par une demi diagonale du cube. CeX (X=N, P, As, Sb, Bi) peut aussi être décrit comme l'enchevêtrement de deux sous réseaux ioniques, tous deux de structure CFC (Fig. III.1). Les atomes de molécule se trouvent dans les positions suivantes :

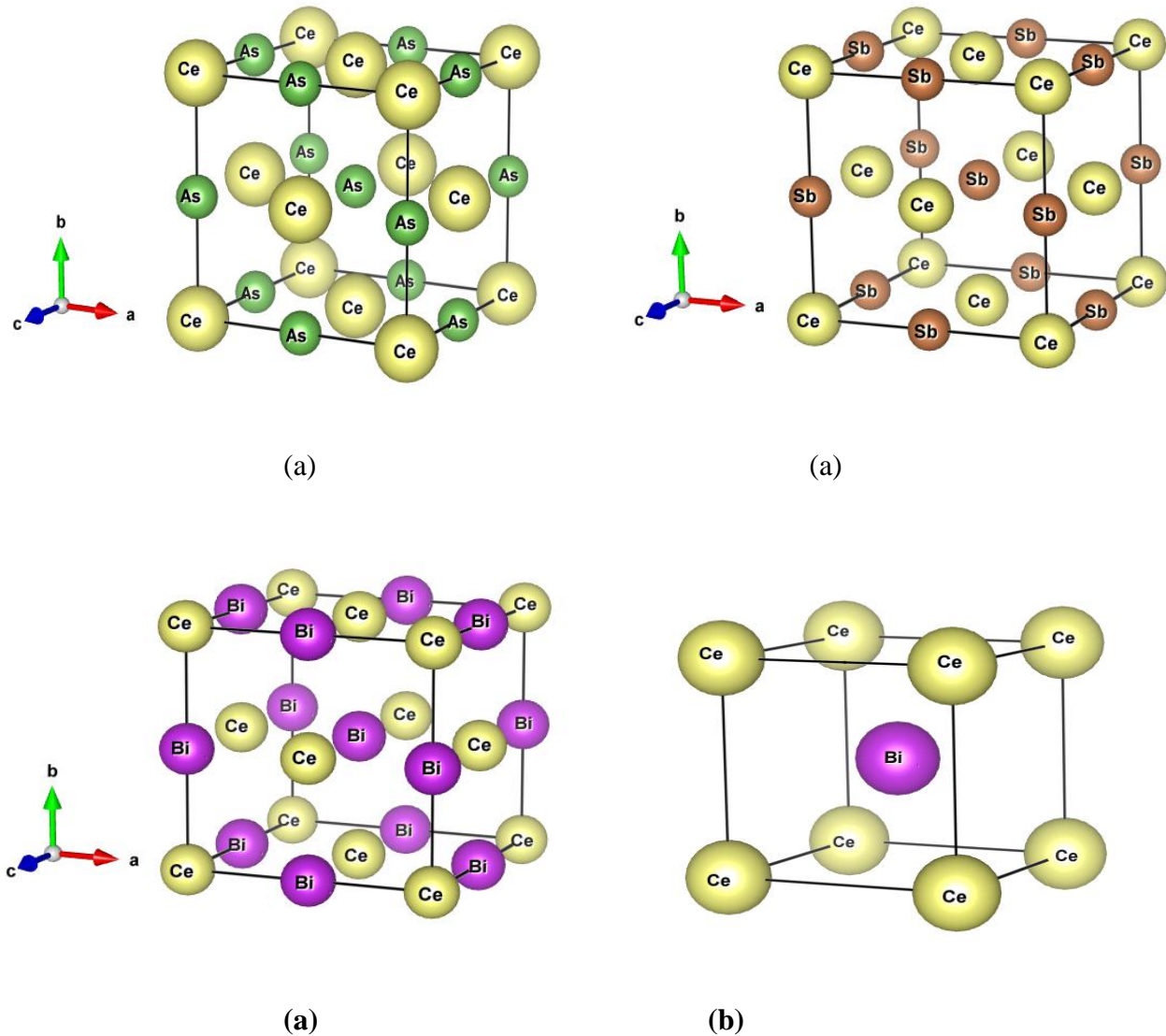
Ce (0, 0,0) et X ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ).

Par contre, dans la phase B2 (type CsCl). Le groupe d'espace de cette structure est  $Pm\bar{3}m(221)$ . Le réseau de Bravais de cette structure est cubique simple (CS). La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions :

Ce (0, 0,0) et X ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ).

La représentation schématique de cette structure dans les deux phases est comme suit:





**Figure (III.1):** La structure cristalline des composées CeX (X=N, P, As, Sb, Bi) dans la phase B1 (a) et CeBi dans la phase B2 (b).

### III.3. Détails de calcul:

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2K. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW).

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes:

L'approximation de la densité local (LDA : local Density approximation) paramétrisée par **perdew** et **wang** [30].

- L'approximation du gradient généralise (GGA :Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par **perdew, Burke et Ernzerhof** [31].
- L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) pour améliorer les gaps énergétiques [35].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions:

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de  $R_{mt}$ .
- ✓ La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et le potentiel sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire  $L_{max}=10$ , et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{MTmin} * K_{max}$  (ou  $R_{MTmin}$  est le plus petit rayon de la sphère atomique,  $K_{max}$  et le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, on s'intéresse la première chose de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin ( $R_{MT}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de  $R_{MT}$  que nous avons utilisé pour Ce, N, P, As, Sb et Bi (Tab.III.1) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères:
  1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
  2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le paramètre de coupure  $R_{MTmin} * K_{max}$  et le nombre de point K. Les valeurs que nous avons utilisées pour Ce, N, P, As, Sb et Bi (Tab.III.1) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorst** et **Pack** [60,61]. Notons que dans ce cadre nous avons utilisé 47 points spéciaux.

Le composé	La phase	L'approximation	$R_{MTmin} * K_{max}$	$K_{points}$	$R_{MT}(Ce)[62]$	$R_{MT}(X)[62]$
CeN	B1	GGA	8	800	2.45	2.10
		LDA	8	800	2.45	2.10
CeP	B1	GGA	9	800	2.75	2.40
		LDA	9	800	2.75	2.40
CeAs	B1	GGA	9	800	2.83	2.50
		LDA	9	800	2.83	2.50
CeSb	B1	GGA	10	800	2.90	2.90
		LDA	9	1000	2.90	2.90
CeBi	B1	GGA	9	800	2.89	2.91
		LDA	10	900	2.89	2.91
	B2	GGA	9	800	2.50	2.50
		LDA	10	900	2.50	2.50

**Tableau (III.1) :** Les valeurs de  $R_{MTmin} * K_{max}$ ,  $K_{points}$ ,  $R_{MT}$  pour  $CeX$  ( $X=N, P, As, Sb, Bi$ ) dans les phases B1 et B2 pour CeBi.

### III.4. Les Propriétés Structurales et transition de phase:

#### III.4.1. Détermination des paramètres structuraux:

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale(LDA) et du gradient généralisée (GGA).

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenue ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [63] donnée par:

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

Où B et B' sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}$ .

Le module de compressibilité est donné par la formule suivante:

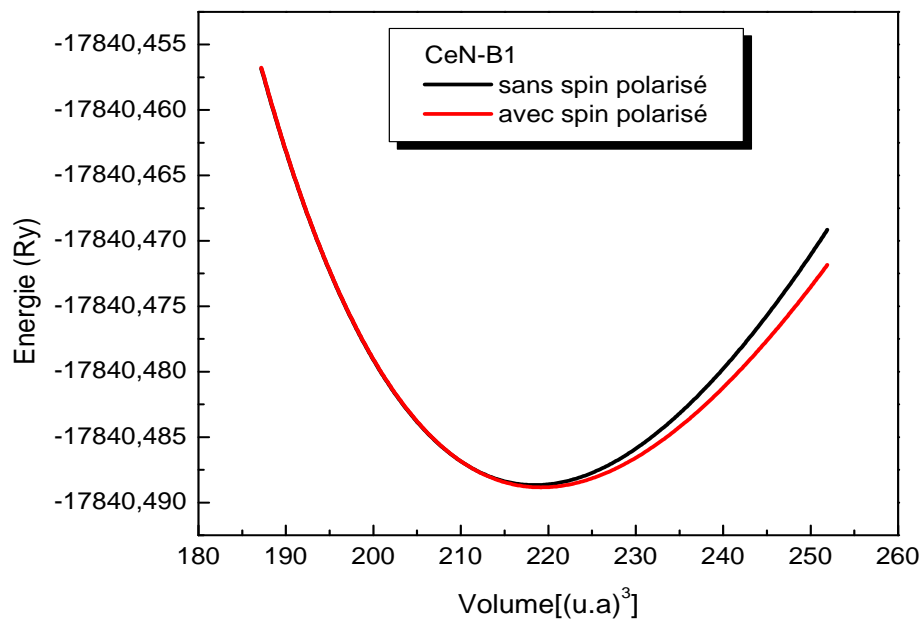
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

B': La dérivée du module de compressibilité:

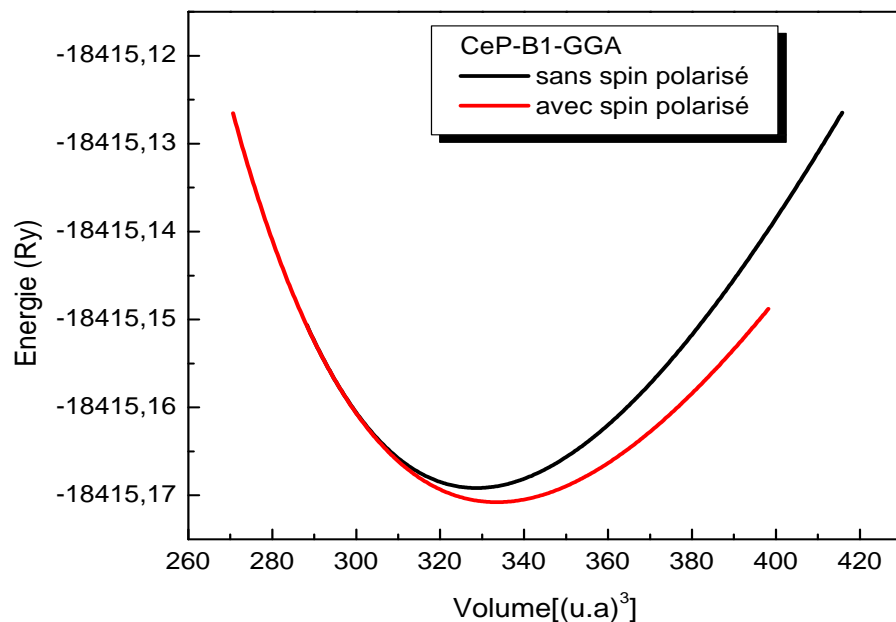
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

Afin d'étudier la stabilité des phases des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi), nous avons effectué deux types de calcul. Le premier sans spin polarisé et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

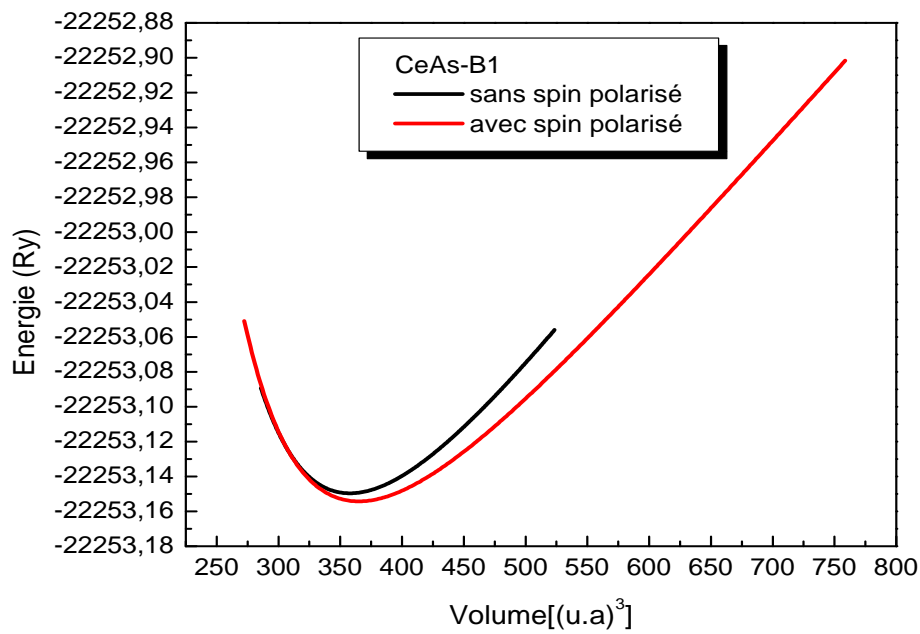
Nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CeX (N, P, As, Sb et Bi) sans et avec spin polarisé dans leur structure. A partir de ces figures, nous constatons que l'état le plus stable pour tous les composés est l'état ferromagnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec des études antérieures.



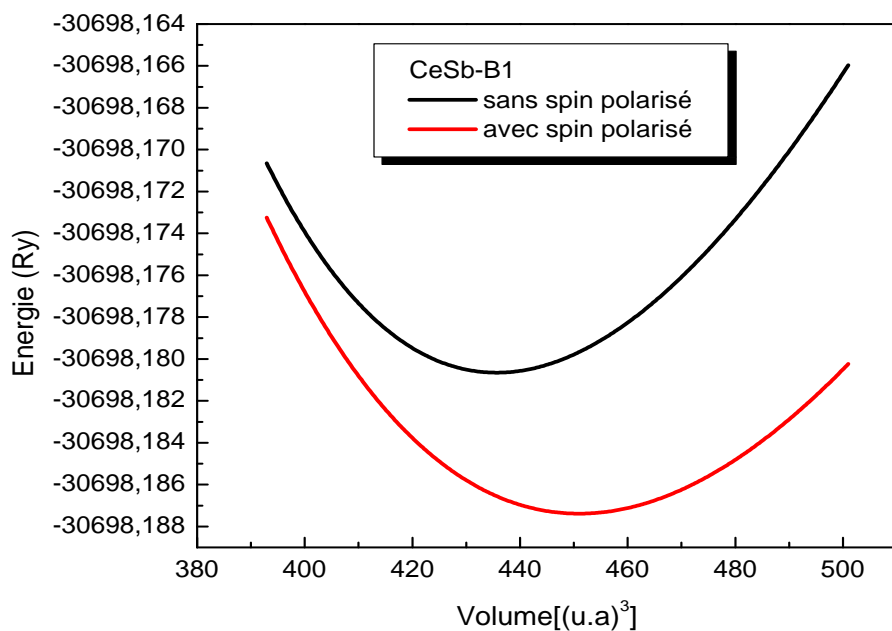
**Figure (III.2):** La variation de l'énergie en fonction de volume du CeN dans la phase B1 avec et sans spin polarisé.



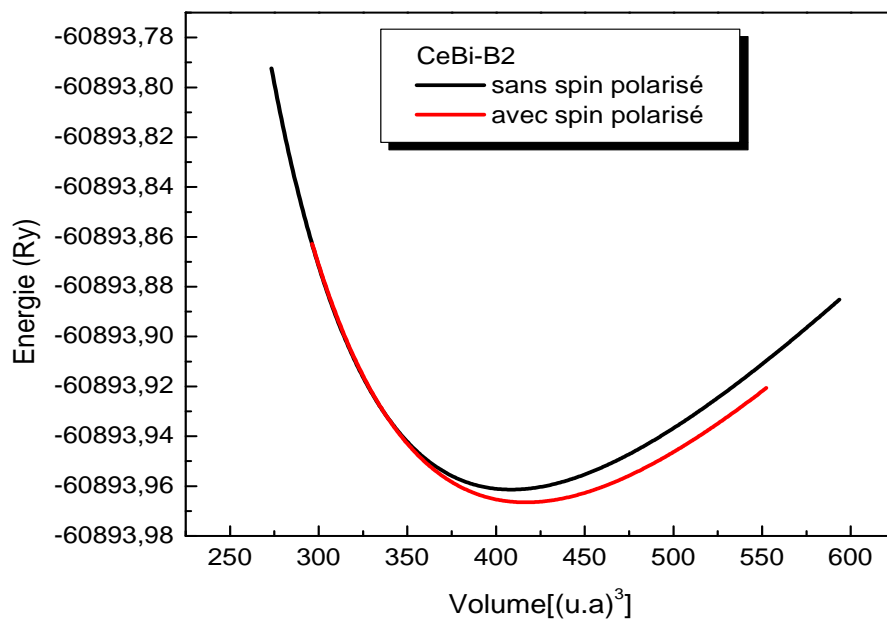
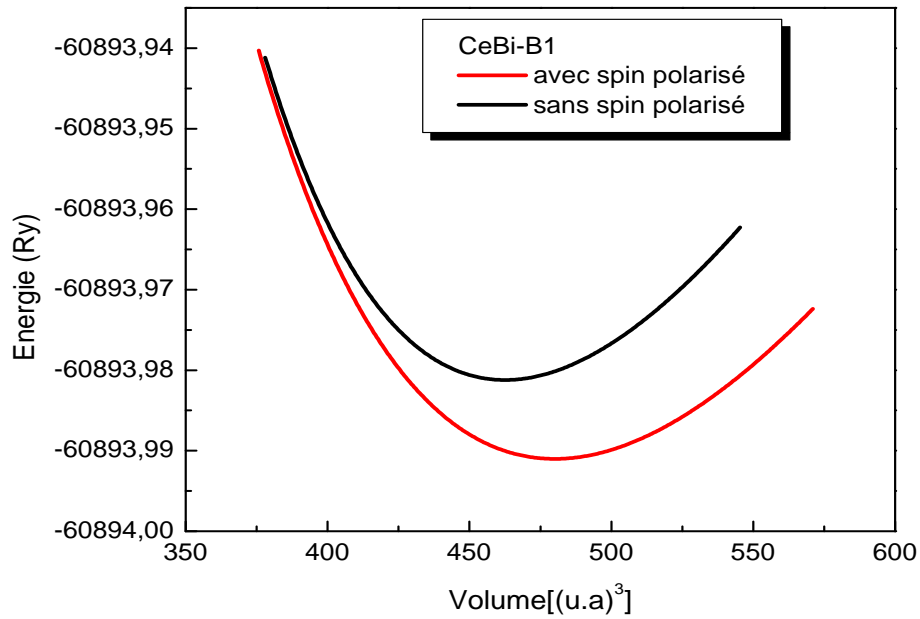
**Figure (III. 3):** La variation de l'énergie en fonction de volume du CeP dans la phase B1 avec et sans spin polarisé.



**Figure (III.4):** La variation de l'énergie en fonction de volume du CeAs dans la phase B1 avec et sans spin polarisé.



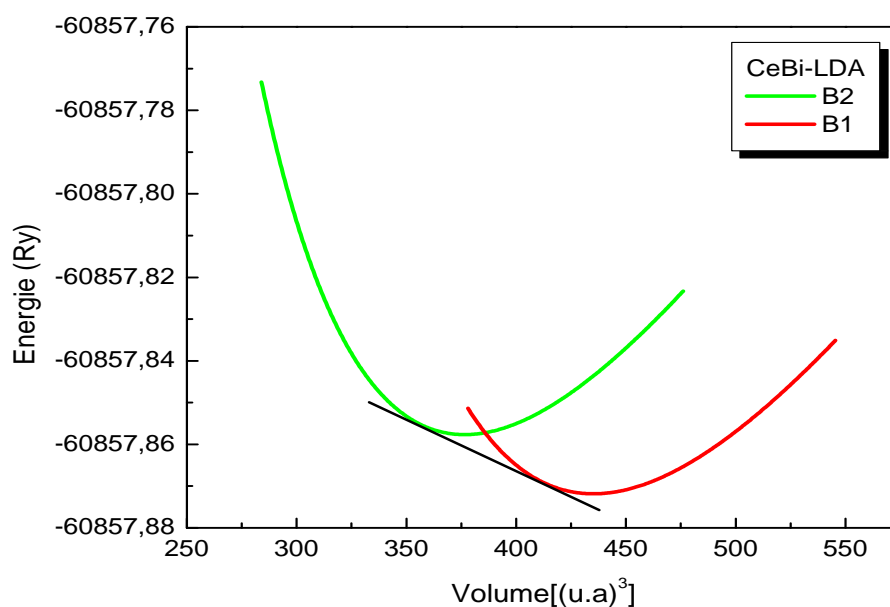
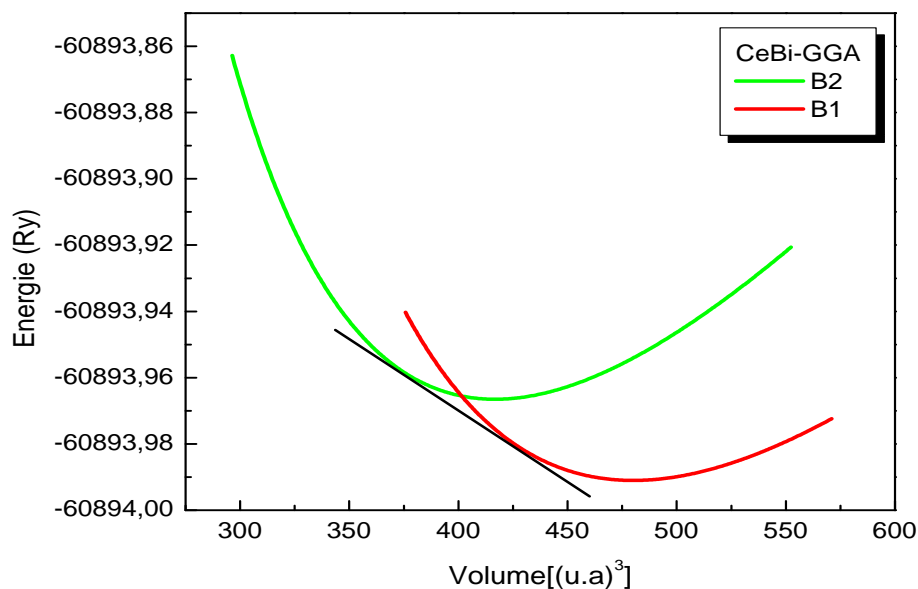
**Figure (III.5):** La variation de l'énergie en fonction de volume du CeSb dans la phase B1 avec et sans spin polarisé.



**Figure (III.6):** La variation de l'énergie en fonction du volume du CeBi dans les phases B1 et B2 avec et sans spin polarisé.

### III.4.2. Etude de la stabilité de phase:

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CeBi dans les deux phases B1 et B2, en utilisant l'approximation GGA (figure (III.7)), on constate que la phase la plus stable est la phase B1.



**Figure (III.7):** La variation de l'énergie en fonction du volume du CeBi calculer par GGA et LDA.

Dans le tableau(III.2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module compressibilité et l'énergie totale minimale calculées de façon ab initio en utilisant la LDA et la GGA.

Le composé	La phase	Les grandeurs	GGA	LDA	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
<b>CeN</b>	<b>B1</b>	a(A°)	5.059	4.9707	5.024[64]	5.020[65]
		E <sub>0</sub> (Ry)	-17840.487563	-17826.670405	/	/
		B(Gpa)	152.1942	183.6336	158.1[64]	156[66]
		B'	4.8576	5.8317	3.3[64]	4[66]
<b>CeP</b>	<b>B1</b>	a(A°)	5.8225	5.6953	5.909	5.7194
		E <sub>0</sub> (Ry)	-18415.170704	-18399.891618	/	/
		B(Gpa)	74.4982	96.1413	64[67]	62[67]
		B'	5.9516	5.4666	/	/
<b>CeAs</b>	<b>B1</b>	a(A°)	6.007430	5.8513	6.08166	6.072
		E <sub>0</sub> (Ry)	-22253,154263	-22233,999736	/	/
		B(Gpa)	59.8706	83.9568	69[68]	73[68]
		B'	5.5074	5.2644	/	2[68]
<b>CeSb</b>	<b>B1</b>	a(A°)	6.4417	6.2475	6.42041	6.412
		E <sub>0</sub> (Ry)	-30698.187386	-30674.158051	/	/
		B(Gpa)	44.6152	67.7908	72[69]	37[69]
		B'	3.7288	5.5811	/	7
<b>CeBi</b>	<b>B1</b>	a(A°)	6.5773	6.3657	6.48922	6.500
		E <sub>0</sub> (Ry)	-60893.991011	-60857.871838	/	/
		B(Gpa)	42.4181	59.5908	50[70]	49.6
		B'	4.1422	5.2115	/	2.10
	<b>B2</b>	a(A°)	3.9527	3.8212	/	3.3285
		E <sub>0</sub> (Ry)	-60893.966514	-60857.857665	/	/
		B(Gpa)	47.9221	59.7179	/	/
		B'	4.0087	4.9648	/	/

**Tableau(III.2):** Les paramètres structuraux des composées CeX (X=N, P, As, Sb et Bi).

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes:

- ✓ L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du changement de l'atome X=N, P, As, Sb et Bi respectivement quel que soit l'approximation utilisée.
- ✓ La diminution du module de compressibilité lors du changement de l'atome X=N, P, As, Sb et Bi respectivement quel que soit l'approximation utilisée.
- ✓ Les valeurs obtenues dans l'approximation GGA sont mieux que LDA.
- ✓ Pour le paramètre de réseau et le module de compressibilité dans la phase B1, on remarque un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales, quel que soit L'atome X= (N, P, As, Sb et Bi) et quel que soit l'approximation utilisée.

### III.4.3. Transformation structurales des phases à haute pression:

#### III.4.3.1. Rappel de la thermodynamique:

Dans le domaine des sciences des matériaux, la pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides. Ce paramètre peut induire des variations structurales sans augmenter l'agitation thermique et présente donc des avantages par rapport aux paramètres température et composition. L'effet direct de la pression est de réduire (compression) ou augmenter (dilatation ou tension) le volume par changement des distances inter atomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres et/ou apparition de nouvelles transitions de phases. Ces transitions s'accompagnent souvent d'une augmentation de la coordinence, de changements de la nature de la liaison chimique et même de l'énergie interne et donc modifications des paramètres d'équilibre. Bien évidemment, les propriétés physiques du matériau dépendent de la structure cristalline [71].

L'existence d'un état d'équilibre dans un matériau impose une liaison implicite appelée équation fondamentale entre un certain nombre de variables judicieusement choisies caractéristiques de l'état du matériau [72].

Le comportement de l'enthalpie libre (l'énergie de Gibbs)  $G$  en fonction de la pression pour une transition du premier ordre nous permet de déterminer la pression de transition de phase [72]. L'enthalpie libre est définie par la relation:

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{III. 4})$$

Où:  $E_0$ : Energie à l'équilibre (l'énergie interne)

P: pression appliqué

V: le volume à pression donné

T: Température

#### III.4.3.2. Détermination de la pression de transition:

L'application de la pression sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition ( $p_t$ ), le matériau change sa phase

structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte.

A haute pression le composé CeX subisse une transition de phase structurale de la phase B1 vers la phase B2. Pour calculer la pression de transition ( $p_t$ ) on a utilisé deux méthodes:

- **La première méthode:** pour trouver la pression de transition ( $p_t$ ) à partir des courbes  $E(V)$  on a calculé la pression suivant la relation suivante:

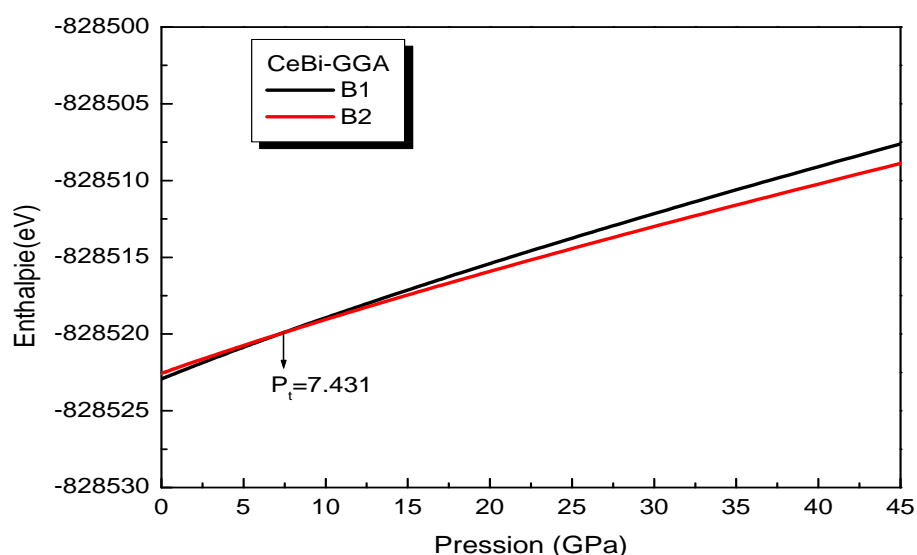
$$P_t = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \quad (\text{III. 5})$$

La transformation de phase de B1 vers B2 est illustrée sur les figures (III.7).

- **La deuxième méthode:** la transformation de phase est déterminée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs, les calculs théoriques sont effectués à 0 k donc l'énergie de Gibbs devient égale à l'enthalpie:

$$H = E_0 + PV \quad (\text{III. 6})$$

Nous avons calculé la variation des enthalpies en fonction de la pression pour Le composées CeBi dans les deux phases B1 et B2 en utilisant l'approximations GGA. La transformation de phase de B1 vers B2 est illustrée sur les figures (III.8).



**Figure (III.8):** La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeBi dans les deux phases B1 et B2 calculé par GGA et LDA.

Nos résultats sont résumés dans les tableaux (III.3-4)

Le composé	$P_t(\text{GPa})$ B1-B2			
	GGA	LDA	Exp	Autre
CeBi	6.2832	2.8785	13.4	20

**Tableau(III.3):** Les valeurs de la pression de transition ( $p_t$ ) calculé par la méthode de la tangente en utilisant GGA et LDA.

Le composé	$P_t(\text{GPa})$ B1-B2			
	GGA	LDA	Exp	Autre [70]
CeBi	7.431	/	/	13

**Tableau(III.4):** Les valeurs de la pression de transition ( $p_t$ ) calculé par la méthode de l'enthalpie en utilisant GGA et LDA.

### III.5. les Propriétés électroniques des CeX (N, P, As, Sb et Bi):

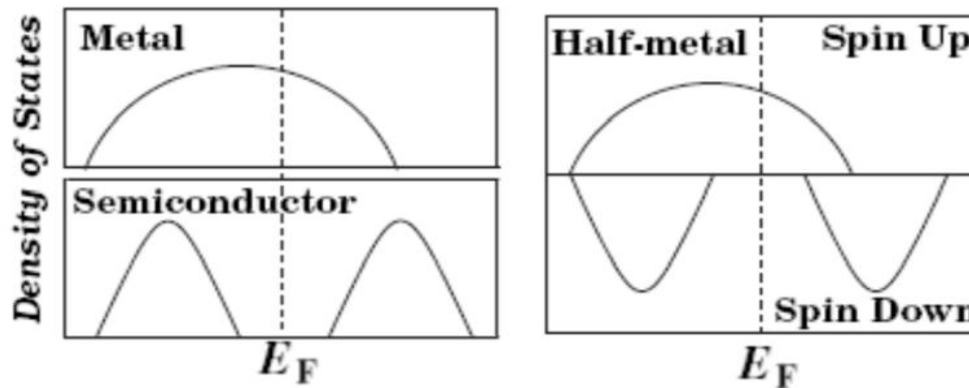
L'explication exacte de la structure de bande électronique des curiums est un problème exceptionnellement demandé à cause des états 4f et les propriétés électroniques et du transport sont toujours mises en question. [73].

Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les éléments métalliques du tableau périodique ont un petit nombre d'électrons de valence (moins de 4 en général) qui sont faiblement liés à leur atome. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons.

Le terme désigne un état de la matière, en l'occurrence l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. De la matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique. Ainsi, attester qu'un matériau est "métallique" revient à examiner sa structure de bandes énergétiques qui indiquerait l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'auront les électrons d'être promus dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique [74].

De même, l'état semi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement

pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Comme la figure (III.10) représente.



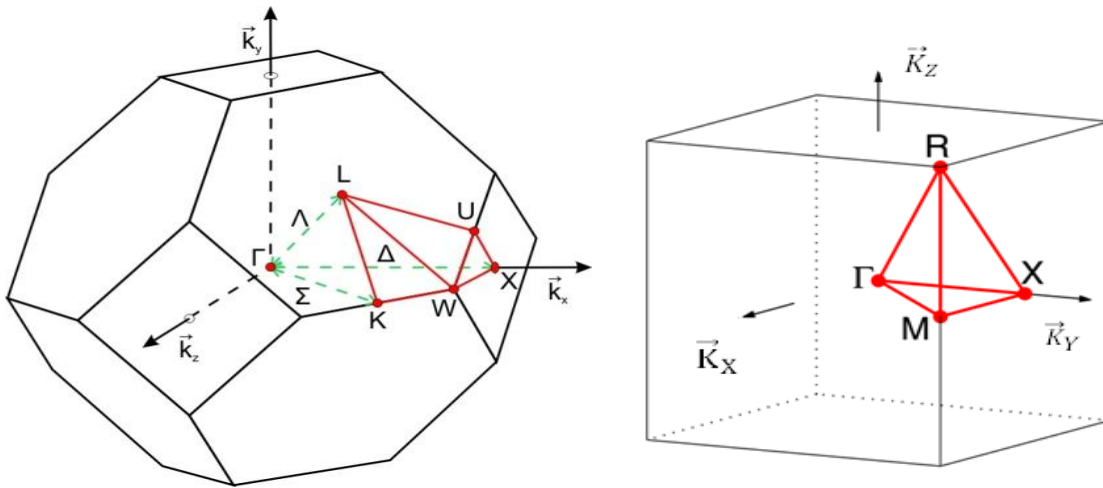
**Figure (III.9):** Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [75].

### III.5.1. La structure de bande:

Pour comprendre le comportement d'un matériau, il est nécessaire de connaître l'équation de dispersion  $E = f(K)$  ou bien les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes d'énergie sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de haute symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins

La première zone de Brillouin des structures CFC et CC, est illustré dans la Figure (III.12).



**Figure(III.10):** La première zone de Brillouin des structures CFC à gauche et CS à droite.

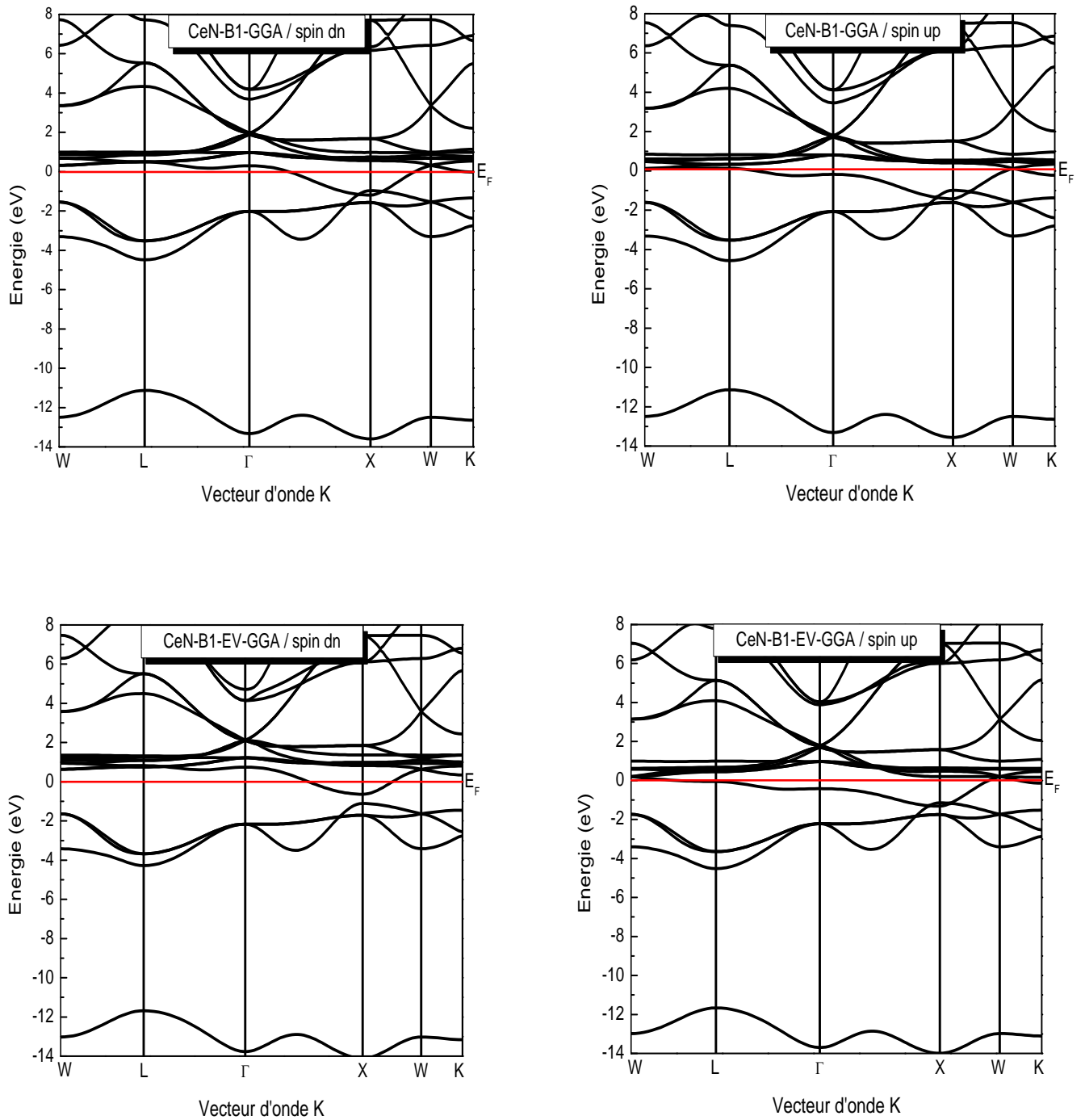
Pour calculé les bandes d'énergie des composés CeX (X=N, P, As, Sb, Bi) le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin, Nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant l'approximation GGA, EV-GGA dans les phases B1 et B2.

Les figures (III.11 –16) représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

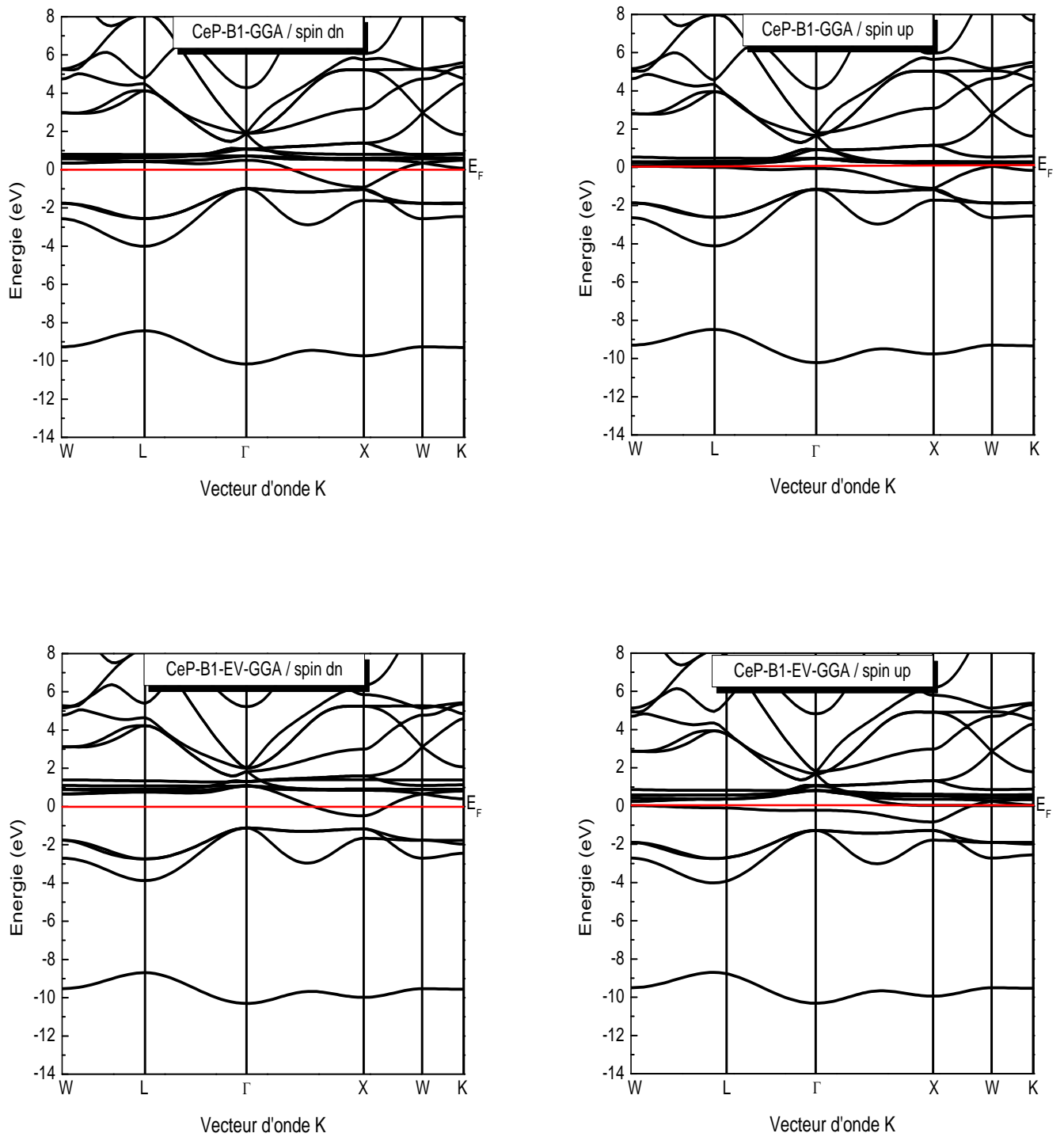
- ✓ Pour la phase cubique B1, nous constatons que toutes les composés CeX (X=N, P, As, Sb, Bi) sont des métaux (conducteur), c'est pour spin up.
- ✓ Pour la phase cubique B2, nous constatons que le composé CeBi est un métaux (conducteur), c'est pour spin up.

Pour spin down, nos résultats est comme suit :

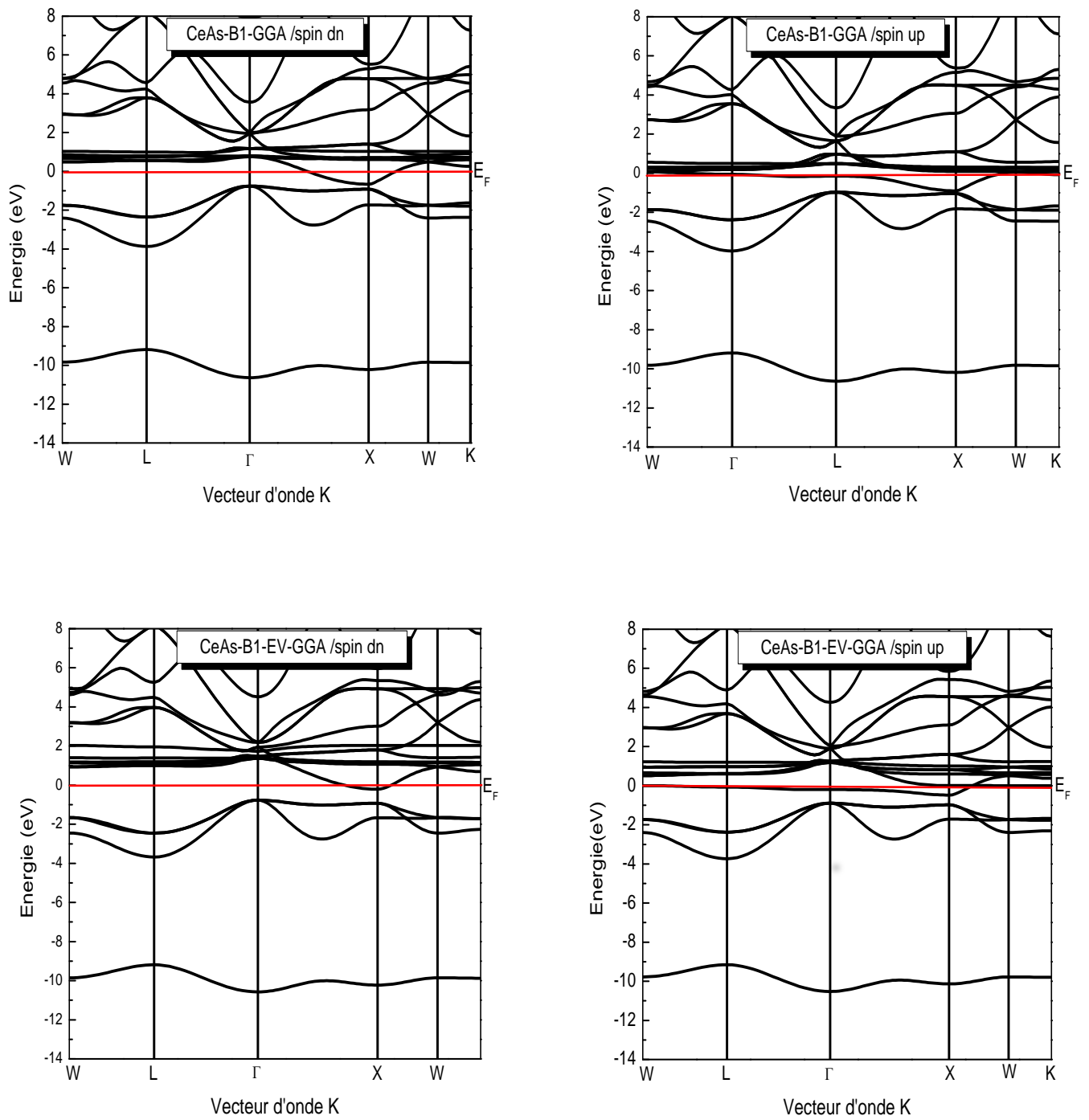
- ✓ Pour les composés CeSb et CeBi dans la phase B1, nous constatons que le minimum de la bande de conduction se trouve au point X et le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$ . Donc le composé CeSb et CeBi est semi-métaux. avec un gap indirect ( $\Gamma$  -X) dans la phase B1.



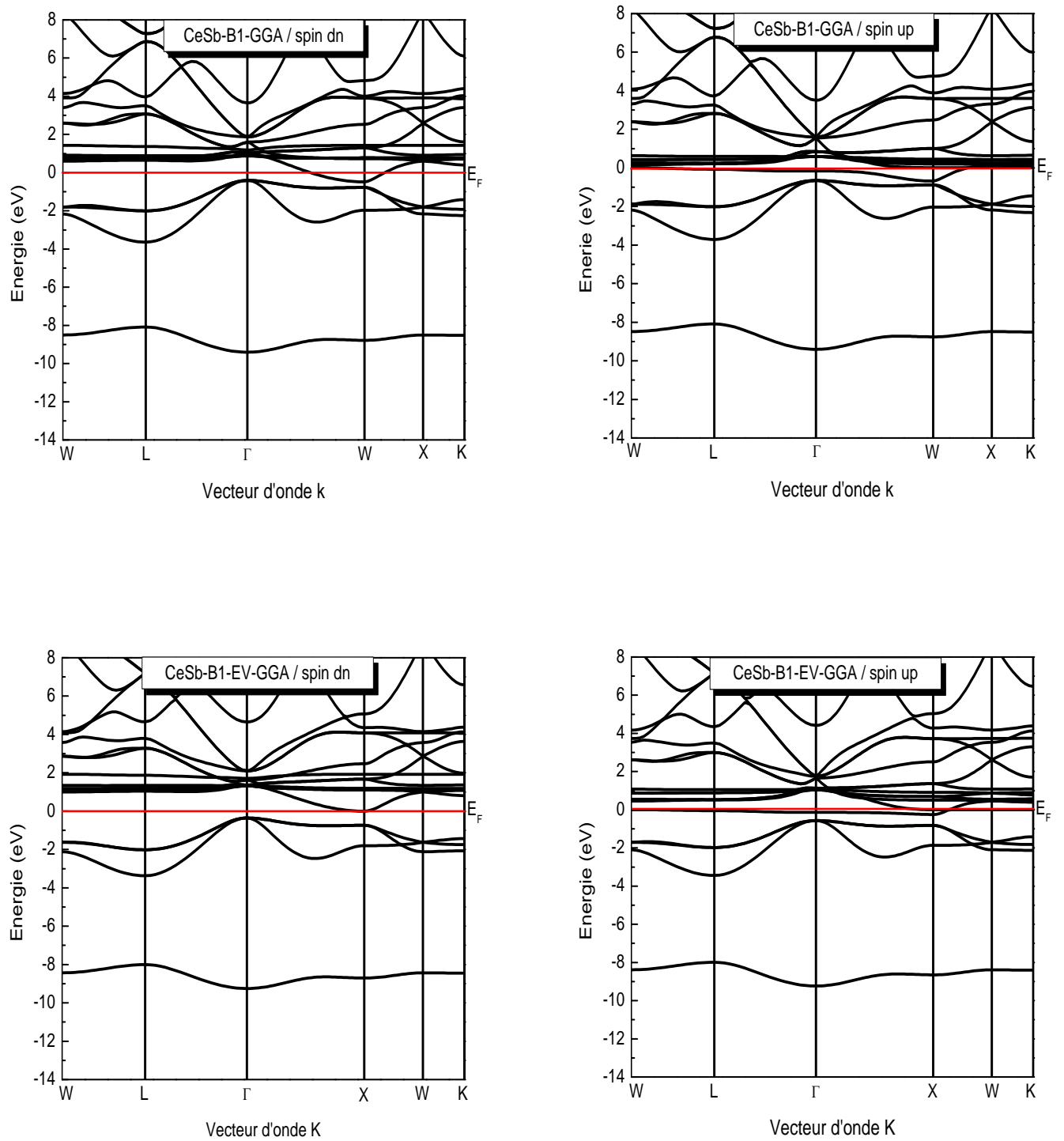
**Figure (III.11):** La structure de bandes de CeN dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA



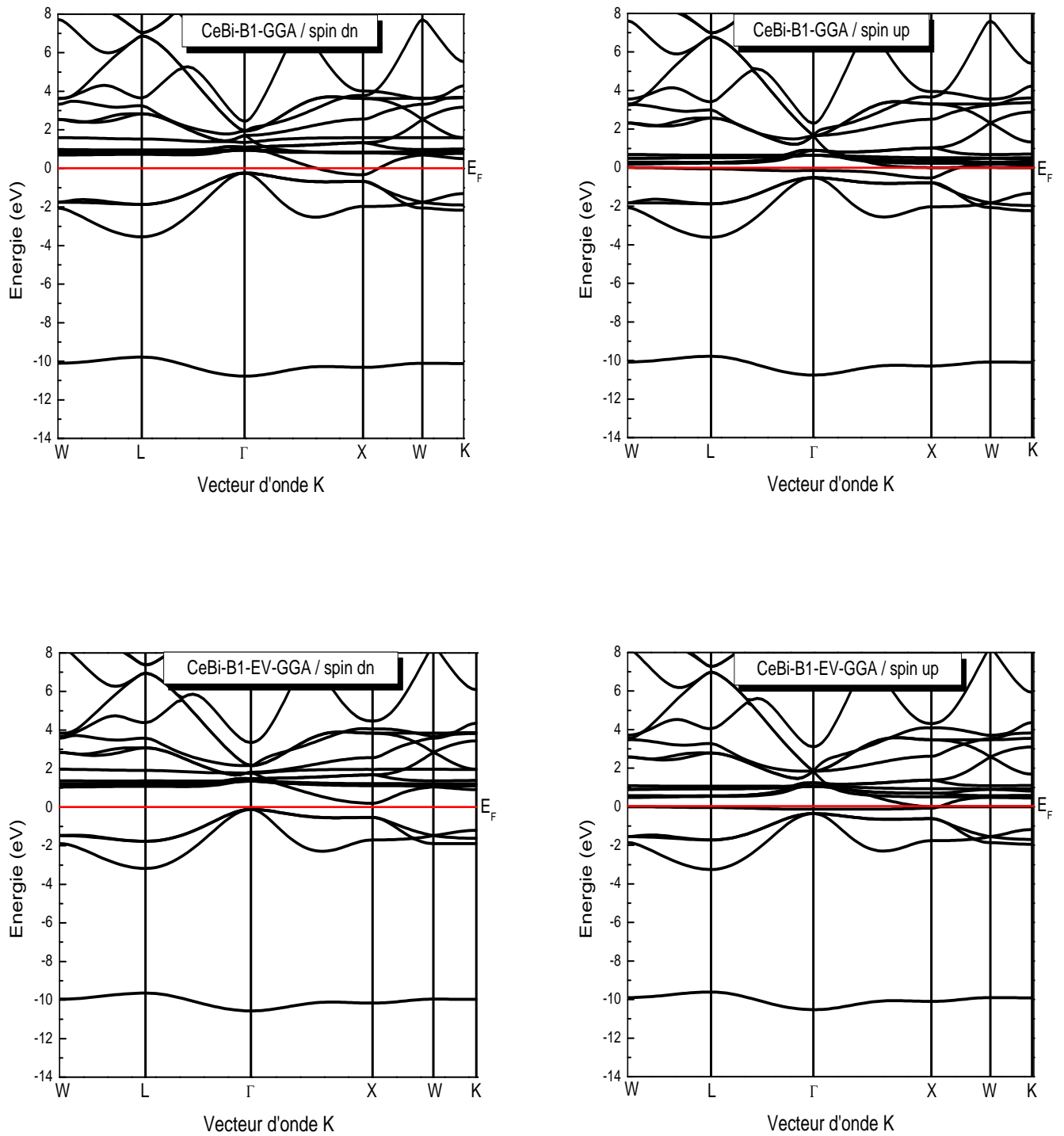
**Figure (III.12):** La structure de bandes de CeP dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA.



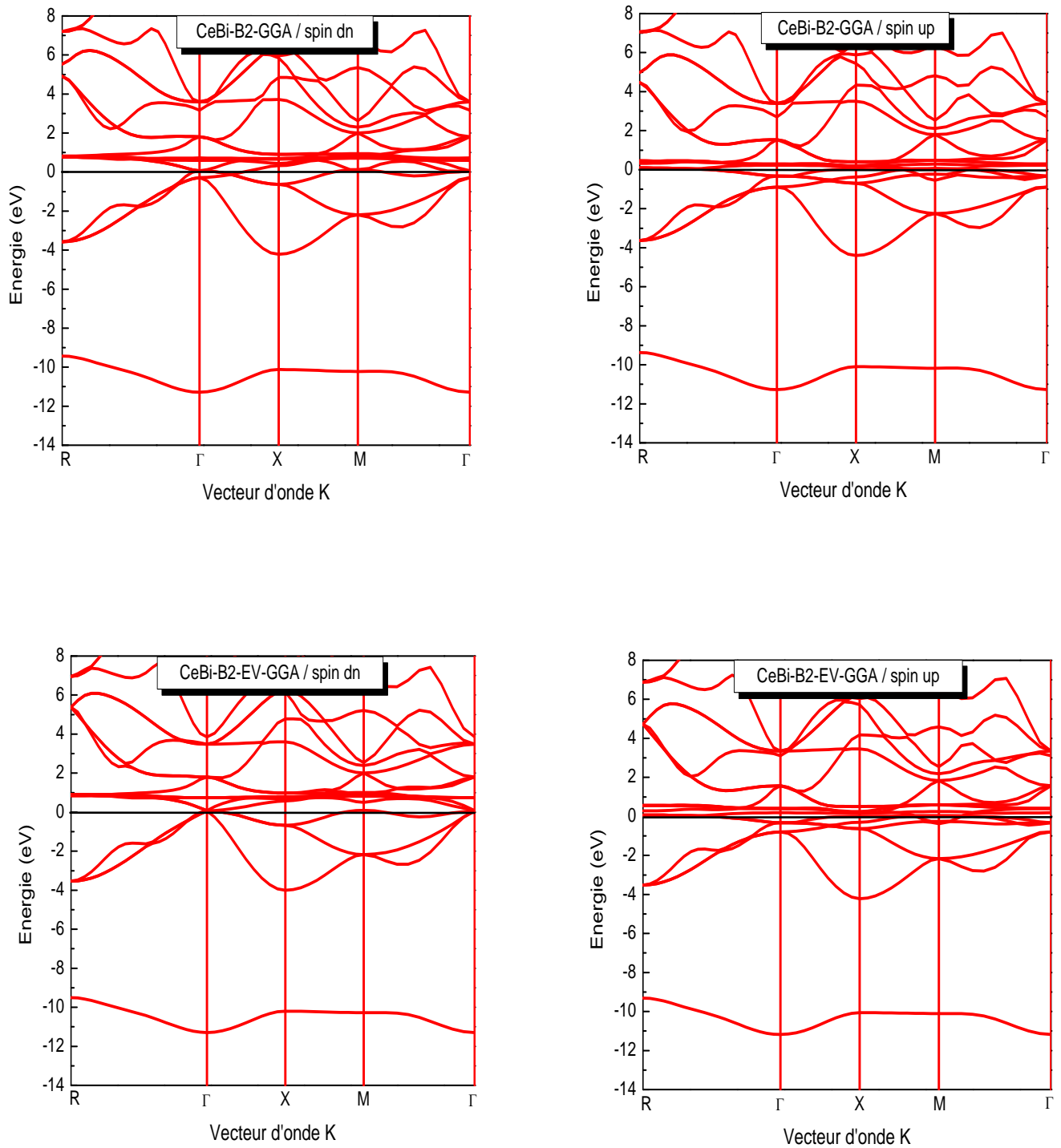
**Figure (III.13):** La structure de bandes de CeAs dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA.



**Figure (III.14):** La structure de bandes de CeSb dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA.



**Figure (III.15):** La structure de bandes de CeBi dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA.



**Figure (III.16):** La structure de bandes de CeBi dans la phase B2 calculé par GGA et EV-GGA.

Nous avons résumé nos résultats dans le tableau suivant:

Le composé	La phase	Eg (eV)	
		GGA	EV-GGA
CeSb	B1 ( $\Gamma$ -X)	/	0.35295
CeBi	B1 ( $\Gamma$ -X)	/	0.31343

**Tableau (III.5):** Les valeurs des gaps (eV) pour le composé CeSb dans la phase B1 et pour le composé CeBi dans les deux phases B1 et B2 en utilisant les approximations GGA et EV-GGA.

- ❖ Nos résultats sont acceptables malgré l'absence des données expérimentales et théoriques pour faire une comparaison.
- ❖ Le problème de la nature conductrice de ces composés reste toujours ; et les méthodes de calculs se diffèrent d'un résultat à un autre.

### III.5.2. La densité d'états électronique:

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [76].

Le DOS est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe.

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère de s de p, ou de d. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielle dans les phases cubiques B1 et B2, en utilisant l'approximation GGA et EV-GGA. Les figures (III.17.22) représentent les.

On remarque que les densités d'états calculées pour les composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) sont très semblables. On peut distinguer pour chaque TDOS de ces matériaux trois régions

importantes, deux régions de la bande de valence (VB1 et VB2) et l'autre de la bande de conduction CB1.

- ❖ La figure (III.19) représente la densité d'états totale et partielle de CeN dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA. montrent que la bande de valence est dominée par les états de N, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de Ce.
  - Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distinctes séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1 et VB2.
  - La plus basse bande de valence VB1 qui est située dans la gamme (-13.21 eV à -11.20 eV), provient presque entièrement de l'orbitale s du N.
  - la partie supérieure VB2 localisée entre (-4.12 eV et  $E_F$  eV), résulte principalement par la contribution de l'orbitale p du N, avec une faible contribution de l'orbitale f du Ce.
  - La bande de conduction CB1 entre ( $E_F$  et 2.41eV), montre des contributions significatives et une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce. Par contre, entre (2.41eV et 9.5eV), montre une intensité faible qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Ce et de l'orbitale p de N.
  
- ❖ La figure (III.20) représente la densité d'états totale et partielle de CeP dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA, montrent que la bande de valence est légèrement dominée par les états de P, tandis que la bande de conduction est presque dominée par les états de Ce, ce qui suggère la contribution de la liaison ionique entre Ce et P.
  - La région inférieure de la bande de valence VB1 comprise entre (-9.9 et -8.7 eV), provient presque entièrement des états de P (l'orbitale s du P).
  - La région supérieure de la bande de valence VB2 qui est située entre (-3.5 et -1.17 eV) conduit principalement par la contribution des états de P (l'orbitale p du P)
  - La bande de conduction CB1 entre ( $E_F$  et 1.71eV), montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce. Par contre, entre (2.88eV et 11.74eV), montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d du Ce et de l'orbitale p de P.
  
- ❖ La figure (III.21) représente la densité d'états totale et partielle de CeAs dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA. Le même comportement électronique de la densité d'états du CeP est observé presque pour CeAs. La bande de valence est aussi légèrement dominée par les états de As, tandis que la bande de conduction est légèrement dominée par les états de Ce, ce qui suggère aussi la contribution de la liaison ionique dans CeAs

- La région inférieure de la bande de valence VB1 entre (-10.23eV et -9.1eV) nous pouvons constater l'allure à intensité relativement faible qui est principalement dominée par la contribution de l'orbitale s du As.
  - La région supérieure de la bande de valence VB2 entre (-3.58eV et  $E_F$ ), nous pouvons constater l'allure à intensité relativement faible qui est principalement dominée par la contribution de l'orbitale p du As.
  - La bande de conduction CB1 entre ( $E_F$  et 2.5eV), montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce. Par contre entre (2.5eV et 12.5eV), montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d du Ce et de l'orbitale p de As.
- ❖ La figure (III.22) représente la densité d'états totale et partielle de CeSb dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA. montrent que la bande de valence est légèrement dominée par les états de Sb, tandis que la bande de conduction est presque dominée par les états de Ce, ce qui suggère la contribution de la liaison ionique entre Ce et Sb.
- la partie VB1 entre (-9eV et -8.12eV), provient presque entièrement de l'orbitale s du Sb.
  - La partie VB2 entre (-3.45eV et  $E_F$ ), résulte principalement par une intensité relativement faible qui est principalement dominée par la contribution de l'orbitale p du Sb.
  - La bande de conduction CB1 entre ( $E_F$  et 1.66eV), montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce. Par contre entre (1.66eV et 5.9eV), montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d du Ce et de l'orbitale p de Sb.
- ❖ La figure (III.23) représente la densité d'états totale et partielle de CeBi dans la phase B1 calculé par GGA et EV-GGA. . montrent que la bande de valence est légèrement dominée par les états de Sb, tandis que la bande de conduction est presque dominée par les états de Ce, ce qui suggère la contribution de la liaison ionique entre Ce et Sb.

#### Par GGA:

- La plus basse bande de valence VB1 qui est située dans la gamme (-11.67eV et -10.95eV), pour spin up, nous pouvons constater l'allure à intensité relativement faible qui est principalement dominée par la contribution de l'orbitale s du Bi. Et pour spin down, nous pouvons constater l'allure à intensité relativement faible qui est principalement dominée par la contribution de l'orbitale s du Bi entre (-10.95eV et -9.25eV).

- la partie supérieure VB2 localisée entre (-4.17eV et  $E_F$ ), pour spin up montre une intensité faible est dominée principalement par la contribution de orbitale p du Bi. mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce. et faible contribution de l'orbitale p du Bi.
- La bande de conduction CB1 entre ( $E_F$  et 0.98eV), pour spin up montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce mais pour spin down montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce. Par contre, entre (1eV et 6.3eV), montre une intensité faible qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Ce et de l'orbitale p du Bi.

**Par EV-GGA:**

- La partie VB1 entre (-10.3eV et -9.5eV), provient presque entièrement de l'orbitale s du Bi.
  - La partie VB2 entre (-2.95eV et  $E_F$ ), résulte principalement par une intensité relativement faible qui est principalement dominée par la contribution de l'orbitale p du Bi.
  - La bande de conduction CB1 entre ( $E_F$  et 2.42eV), montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitale f du Ce. Par contre entre (2.42eV et 6eV), montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d du Ce et de l'orbitale p de Bi.
- ❖ La figure (III.24) représente la densité d'états totale et partielle de CeBi dans la phase B2 calculé par GGA et EV-GGA. On a les mêmes résultats qu'obtient pour la phase B1 par l'approximation EV-GGA.

Nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenus sont presque similaires et sont très semblables pour les composés CeX (N, P, As, Sb et Bi) et que la contribution de l'atome Ce (précisément l'orbital f) est le beaucoup plus au niveau de fermi. On peut distinguer pour chaque d'états totale DOS de ces matériaux trois régions importantes, deux régions de la bande de valence (VB1 et VB2) et l'autre de la bande de conduction.

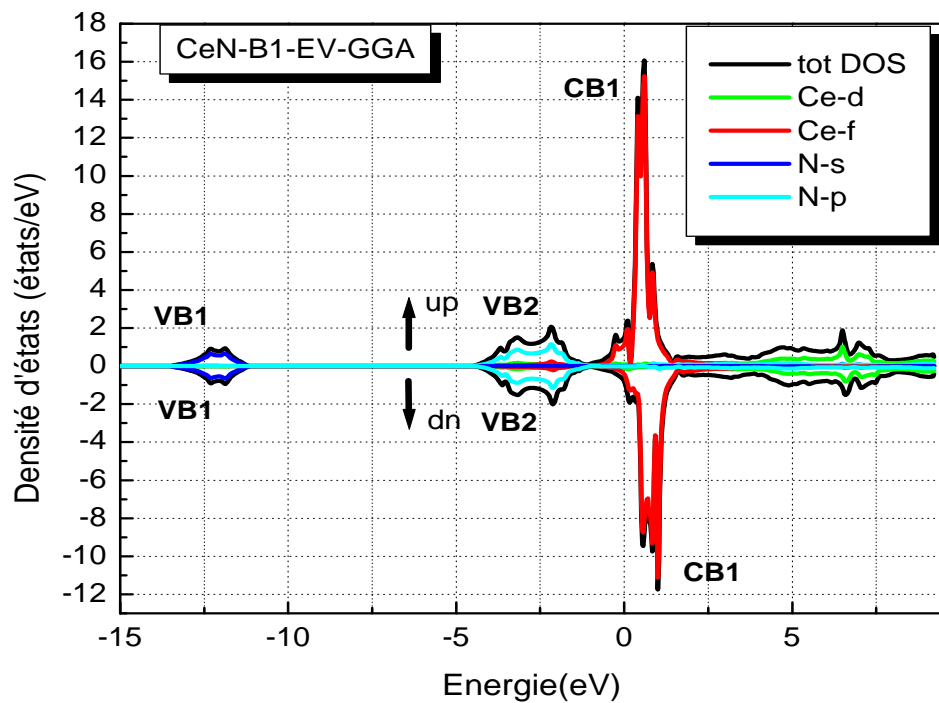
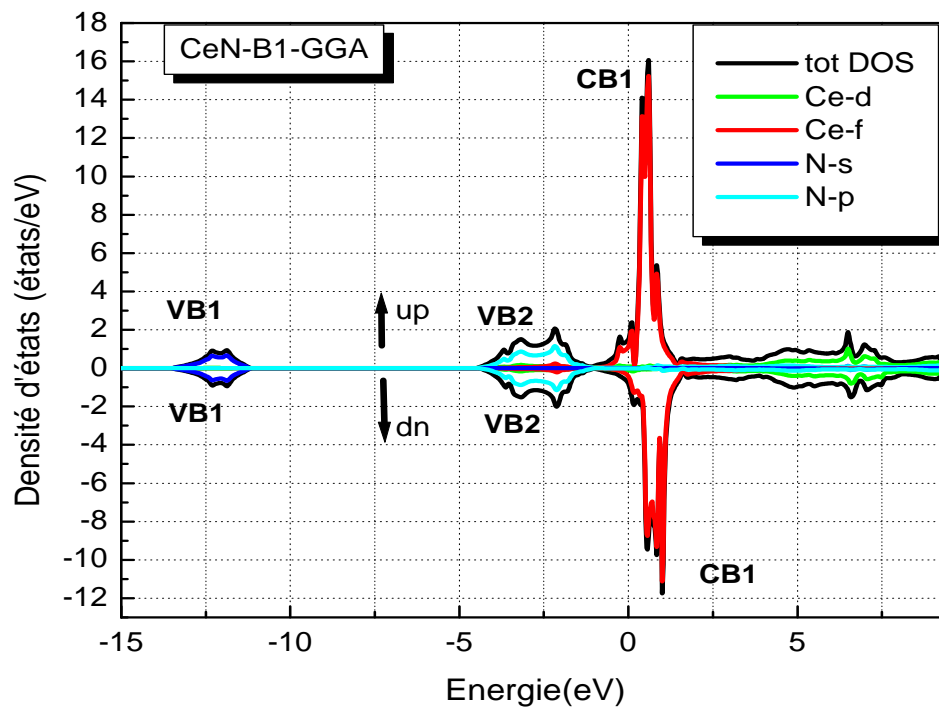
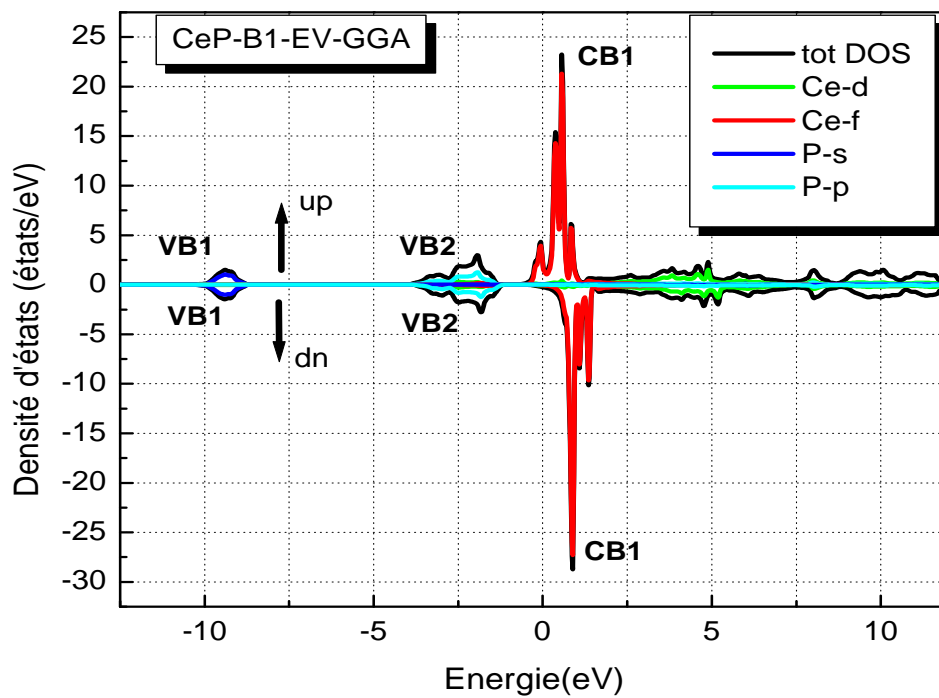
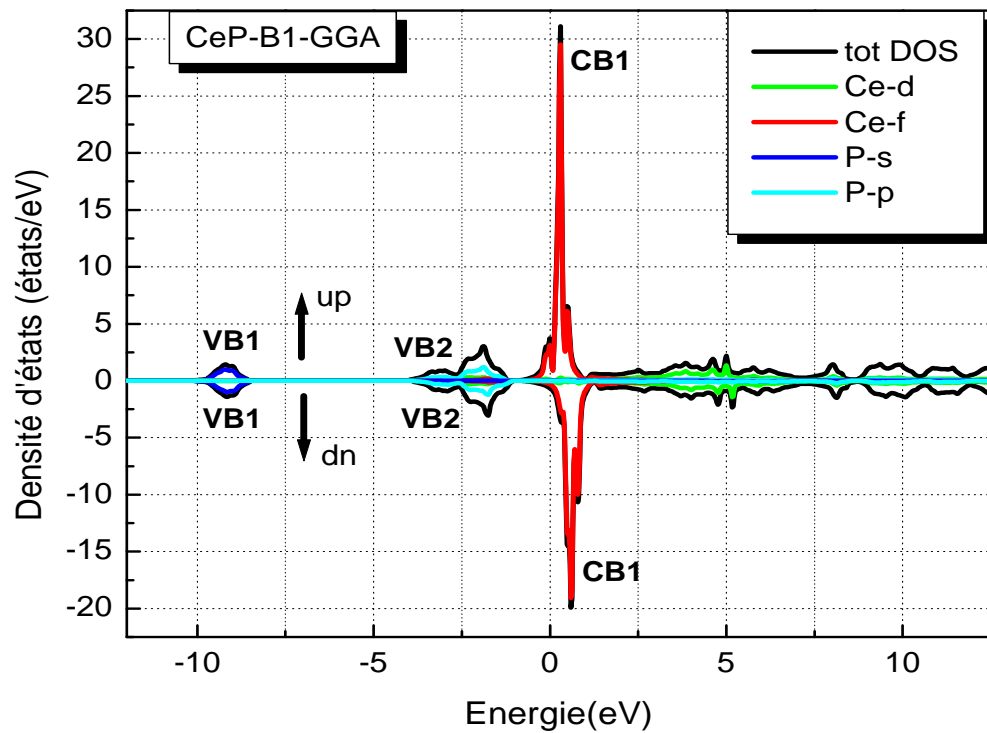
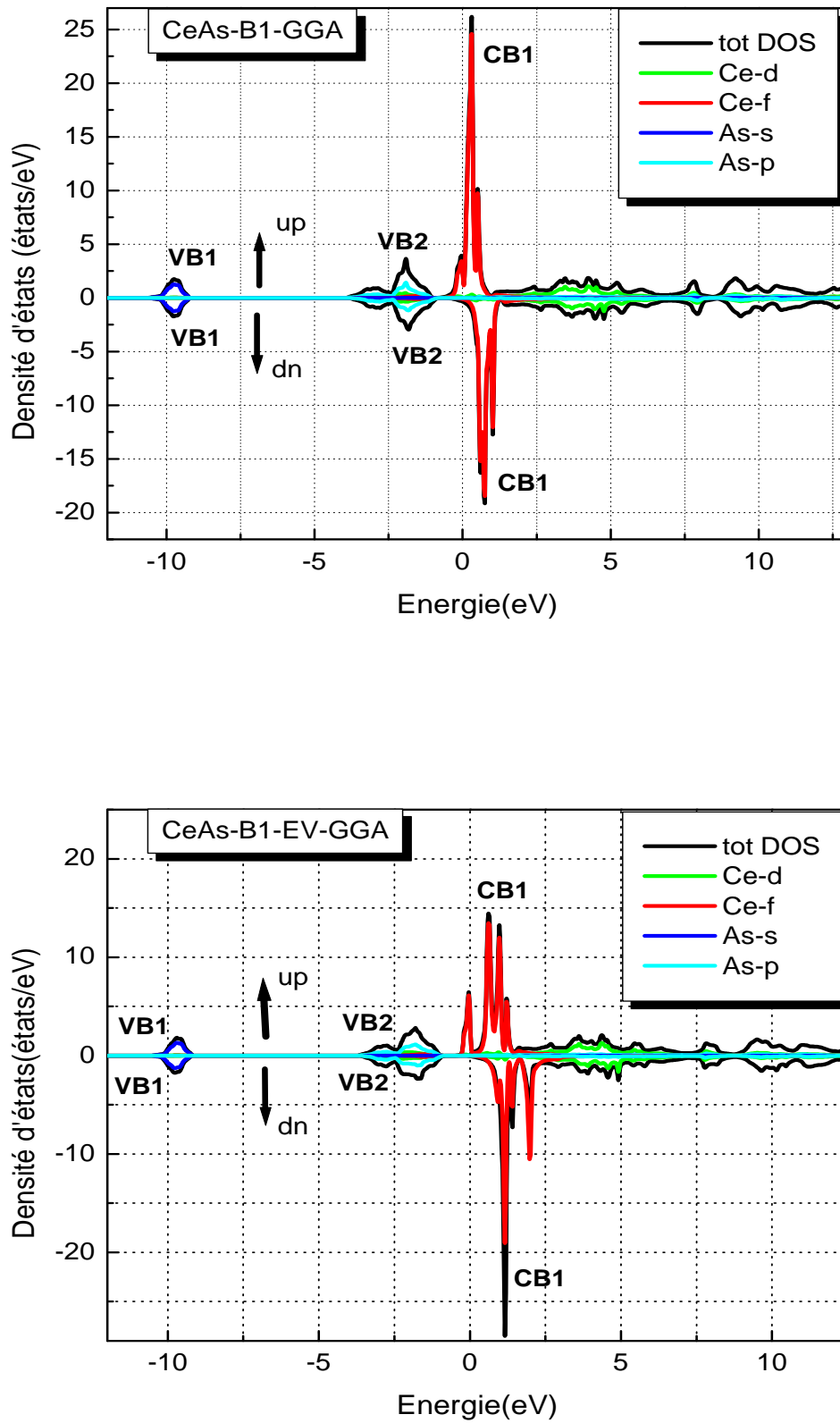


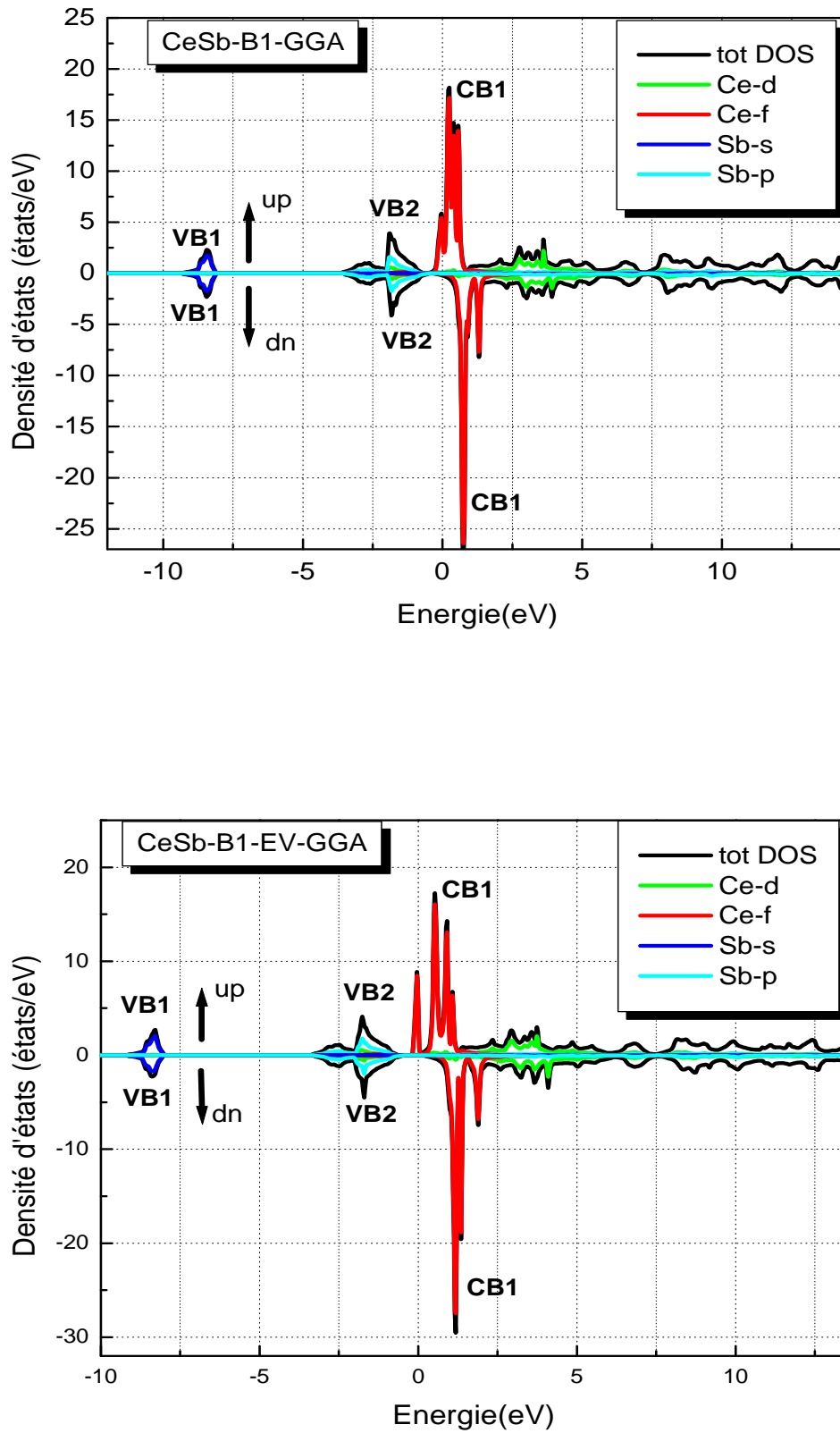
Figure (III.17): La densité d'états de CeN dans la phase B1 calculée par GGA et EV-GGA.



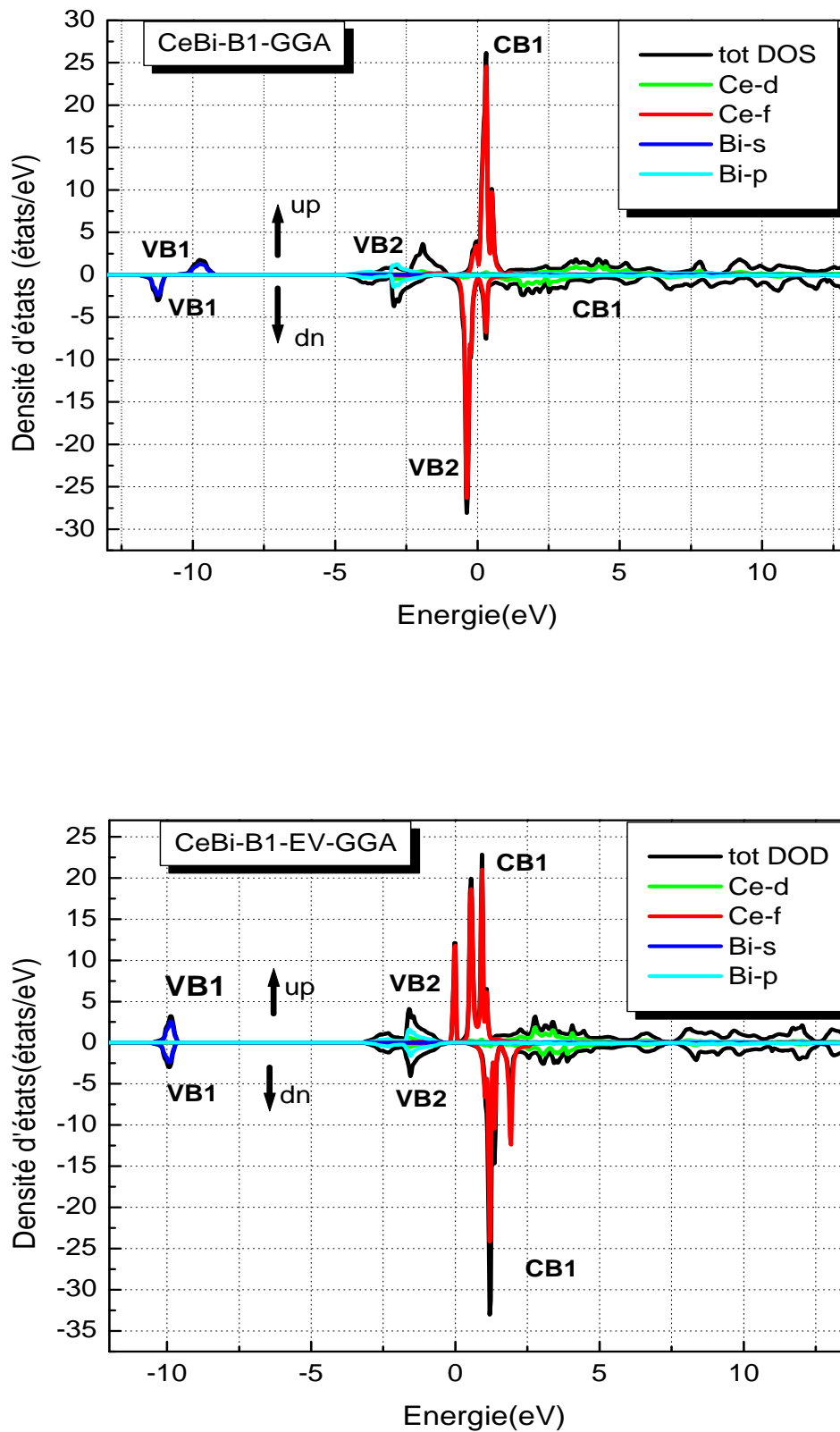
**Figure (III.18):** La densité d'état de CeP dans la phase B1 calculée par GGA et EV-GGA.



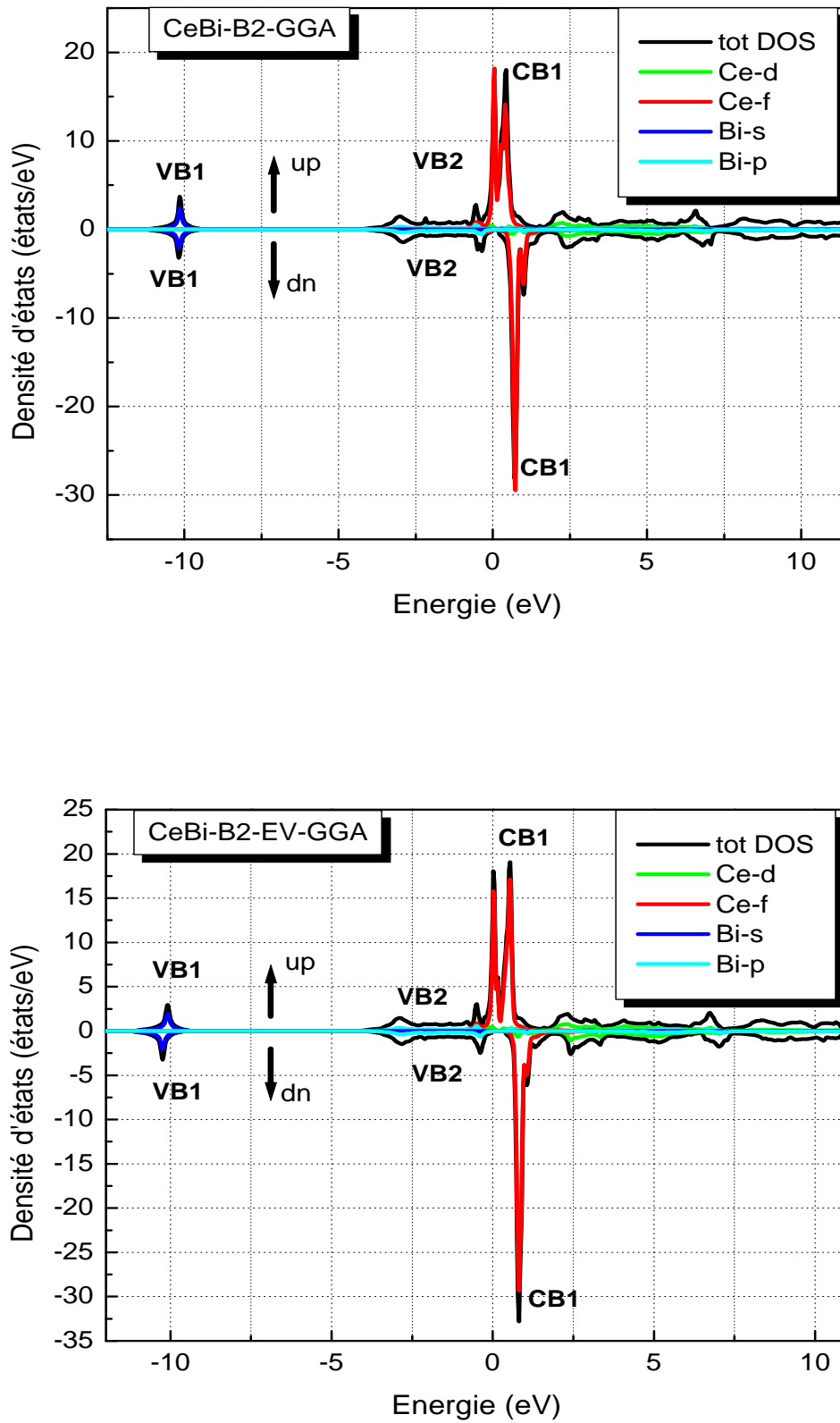
**Figure (III.19):** La densité d'états de CeAs dans la phase B1 calculée par GGA et EV-GGA.



**Figure (III.20):** La densité d'états de CeSb dans la phase B1 calculée par GGA et EV-GGA.



**Figure (II.21):** La densité d'états de CeBi dans la phase B1 calculée par GGA et EV-GGA.



**Figure (III.22):** La densité d'états de CeBi dans la phase B2 calculée par GGA et EV-GGA.

### III.6. Les propriétés magnétiques des CeX(N, P, As, Sb et Bi):

Nous avons vérifié la stabilité magnétique des CeX(N, P, As, Sb et Bi) en étudiant les phases non magnétiques (NM) et magnétiques (M). Nous avons constaté que les cinq binaires sont stables dans la phase ferromagnétique.

#### III.6.1. Rappel de magnétisme:

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [77]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements : Une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ( $\vec{L}$ ) ou de spin ( $\vec{S}$ ) non nuls.

Les propriétés magnétique des composés résultent des interactions agissant sur les moments ( $\vec{L}$ ) et ( $\vec{S}$ ) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{III. 7})$$

Où  $\mu_B$  est le magnétique de Bohr.

#### III.6.2. Moment magnétique des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) :

Nous avons calculé le moment magnétique totale ainsi que ceux des atomes Ce, N, P, As, Sb et Bi et les comparés avec les résultats disponibles théoriques et expérimentaux.

Le tableau (III.6) montre les moments magnétiques ( $m_0$ ) calculées pour CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) par l'approximation GGA et l'approximation EV-GGA.

Le composée	La phase	L'approximation	$m_0$ totale ( $\mu_0$ /atome)	$m_0$ interstitielle	$m_0$ (Ce) ( $\mu$ /atome)	$m_0$ (X) ( $\mu$ /atome)	$m_{0exp}$	$m_{0th}$
CeN	B1	GGA	0.43623	0.09125	0.37315	-0.02818	/	/
CeP	B1	GGA	0.64427	0.09978	0.56113	-0.01664	0.79	0.79
CeAs	B1	GGA	0.84971	0.11158	0.77295	-0.03482	/	/
CeSb	B1	GGA	0.92498	0.06836	0.88914	-0.03252	/	/
CeBi	B1	GGA	1.01307	0.03346	1.02649	-0.04689	/	/
	B2	GGA	1.03313	0.27740	0.80881	-0.05308	/	/

**Tableau (III.6):** les valeurs théoriques et expérimentales de moments magnétiques ( $m_0$ ) calculées pour les CeX (X=N, P, As, Sb, Bi) par l'approximation GGA.

On note que le moment magnétique totale est égal à  $1 \mu_B$  pour les alliages CeX (X=N, P, As, Sb et Bi). On conclut que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique total. On constate toujours du tableau (III.6) que la contribution de l'atome Ce est beaucoup plus grande que celle de l'atome X au niveau de fermi.

Le moment magnétique total de la structure B1 croit lors du changement de l'atome X=N, P, As, Sb et Bi.

Le tableau (III.7) montre la densité d'états au niveau de fermi  $N(E_F)$  calculées pour les CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) par l'approximation GGA et l'approximation EV-GGA.

Le composé	La phase	L'approximation	N(E <sub>F</sub> )	
			dn	Up
CeN	B1	GGA	10.64	20.06
		EV-GGA	10.64	20.06
CeP	B1	GGA	8.99	58.60
		EV-GGA	3.34	27.53
CeAs	B1	GGA	4.85	42.31
		EV-GGA	0.80	68.17
CeSb	B1	GGA	2.92	52.48
		EV-GGA	0.00	63.66
CeBi	B1	GGA	1.62	59.60
		EV-GGA	0.00	248.05
	B2	GGA	1.80	137.97
		EV-GGA	0.00	202.84

**Tableau (III.7):** densité d'états au niveau de fermi du composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) par l'approximation GGA et EVG-GA dans la phase B1 et B2 pour CeBi.

On constate que le  $N(E_F)$  s'annule pour le spin down dans la phase B1 et la phase B2 ce qui confirme la demi-métallicité du matériau CeBi.

On remarque que le  $N(E_F)$  s'annule pour le spin down dans la phase B1 ce qui confirme la demi-métallicité du matériau CeSb.

Pour la phase B1 N(EF) ne s'annule pas pour les deux directions du spin ce qui indique la métallicité des matériaux CeX (N, P et As).

### III.7. Les propriétés thermiques des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi):

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux semi-conducteurs.

#### III.7.1. Modèle de Debye:

En physique statistique et en physique du solide, le **modèle de Debye** est une explication, développée par **Peter Debye** en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Il rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

#### III.7.2. Loi de Dulong et Petit:

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à  $3R$  (en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) où  $R$  est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français **Louis Dulong** et **Alexis Thérèse Petit** pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

#### III.7.3. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye:

L'équation d'état EOS (Equation Of State) et le potentiel chimique sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'EOS d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis à vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression  $P$  et la température  $T$ . Le potentiel chimique  $\mu$  (équivalent à la fonction molaire de Gibbs  $G_m$ ) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase.

Théoriquement, la détermination de l'EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe sont également deux objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe  $T$  et subit une pression hydrostatique constante  $P$ , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase [78].

Dans notre étude, les propriétés thermiques de nos composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) ont été déterminés en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [79], cette approximation, mise en oeuvre dans le code Gibbs2. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy)  $G^*(V; P, T)$  peut être écrite sous la forme:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (III.8)$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale pour la cellule unitaire, correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, est la température de Debye, et  $A_{vib}$  est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [80, 81] comme suit:

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] D(\theta/T) \quad (III.9)$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par cellule unitaire,  $D(\theta/T)$  représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope,  $\theta$  est donné par [80] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/3} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (III.10)$$

Où

$M$  : la masse moléculaire par cellule unitaire.

$B_S$ : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye,  $B_S$  le module de compressibilité isotherme  $B_T$ , approximé par la compressibilité statique [79]:

$$B_S \cong B_T V \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (III.11)$$

$f(\sigma)$ : est tirée à partir des Refs [79-82], le facteur de Poisson est  $\sigma$  est égale à 0.25 [83]. Par conséquent, la fonction de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$ .

$$\left[ \frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (III.12)$$

La résolution de l'équation (III.12) donne l'équation d'état thermique (EOS)  $V(P, T)$ . La capacité calorifique  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont exprimés comme suit [84]:

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (III.13)$$

$$S = nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (III.14)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (III.15)$$

$\gamma$ : est le paramètre de Gróneisen, qui est défini par:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (III.16)$$

### III.7.4. Gibbs2:

on utilise le programme GIBBS2 pour étudier l'influence de pression et de température sur les propriétés thermodynamiques des phases solides à l'aide des données obtenues par les calculs ab-initio (l'énergie en fonction de volume qui sont les seules nécessaires data pour commencer les calculs avec ce code) et dans le cadre de l'approximation quasi-harmonic.

#### III.7.4.1. l'utilisation de Gibbs2:

Créer un dossier (exemple : G).

Créer deux dossiers (exemple: Gib « input file » et out2 « output file »).

Copier file « eosfit » (wien2K : optimisation de volume) et renommer avec l'extension « .ing ».

### III.7.5. Effet de la température et de la pression:

Nous avons présenté nos résultats de La capacité calorifique à volume constante  $C_V$  et à pression constante  $C_P$  pour les composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi). Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 1000K et de pression 0 à 10GPa.

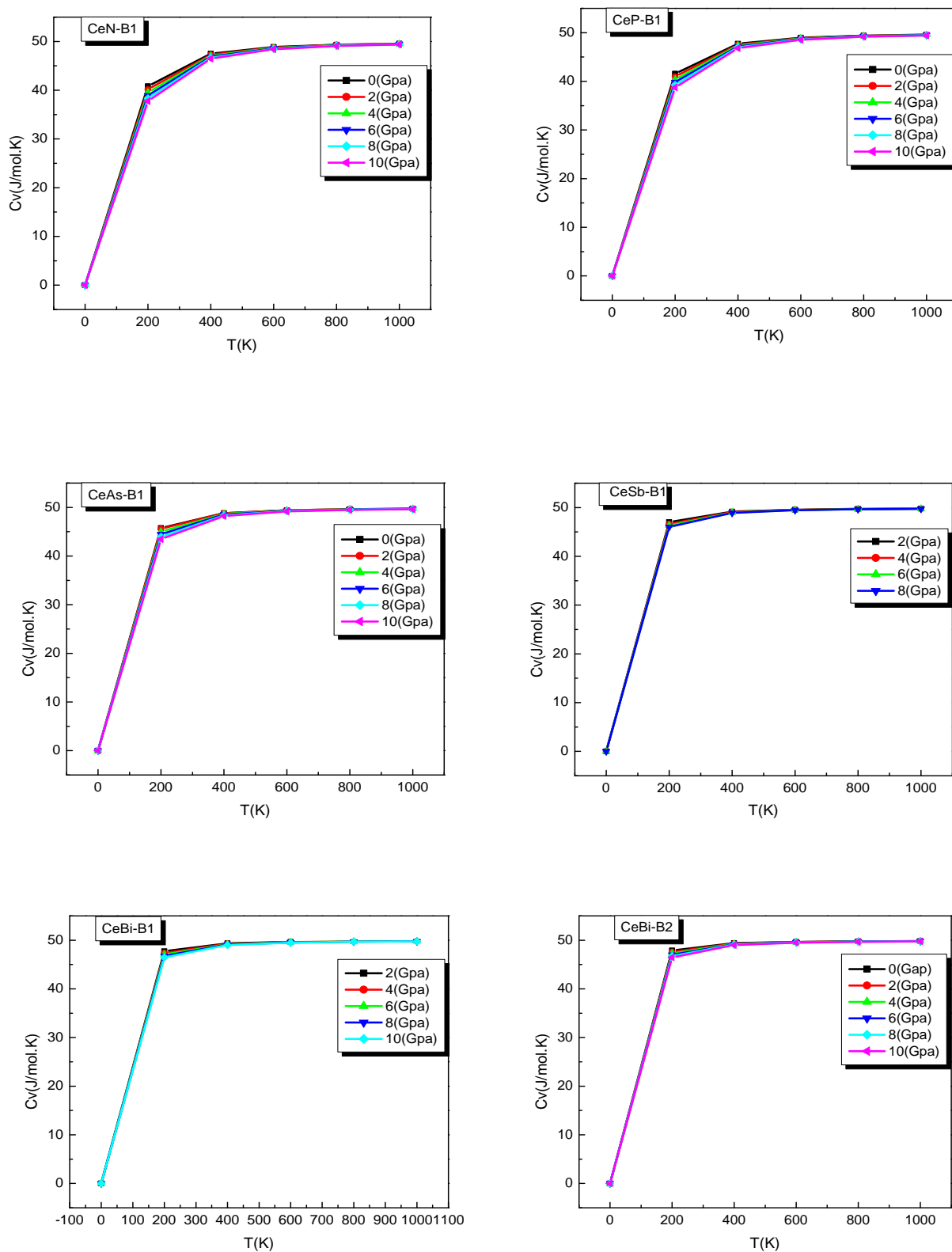
#### III.7.5.1. La capacité calorifique à volume constante $C_V$ et à pression constante

$C_P$ :

$C_V$	$C_P$
La capacité thermique à volume constant d'un corps est définie à partir de son énergie interne U, et son énergie totale lorsque le corps est macroscopiquement au repos et ne soumis à aucune action extérieure :	La capacité thermique à pression constante d'un corps est définie à partir de son enthalpie H:

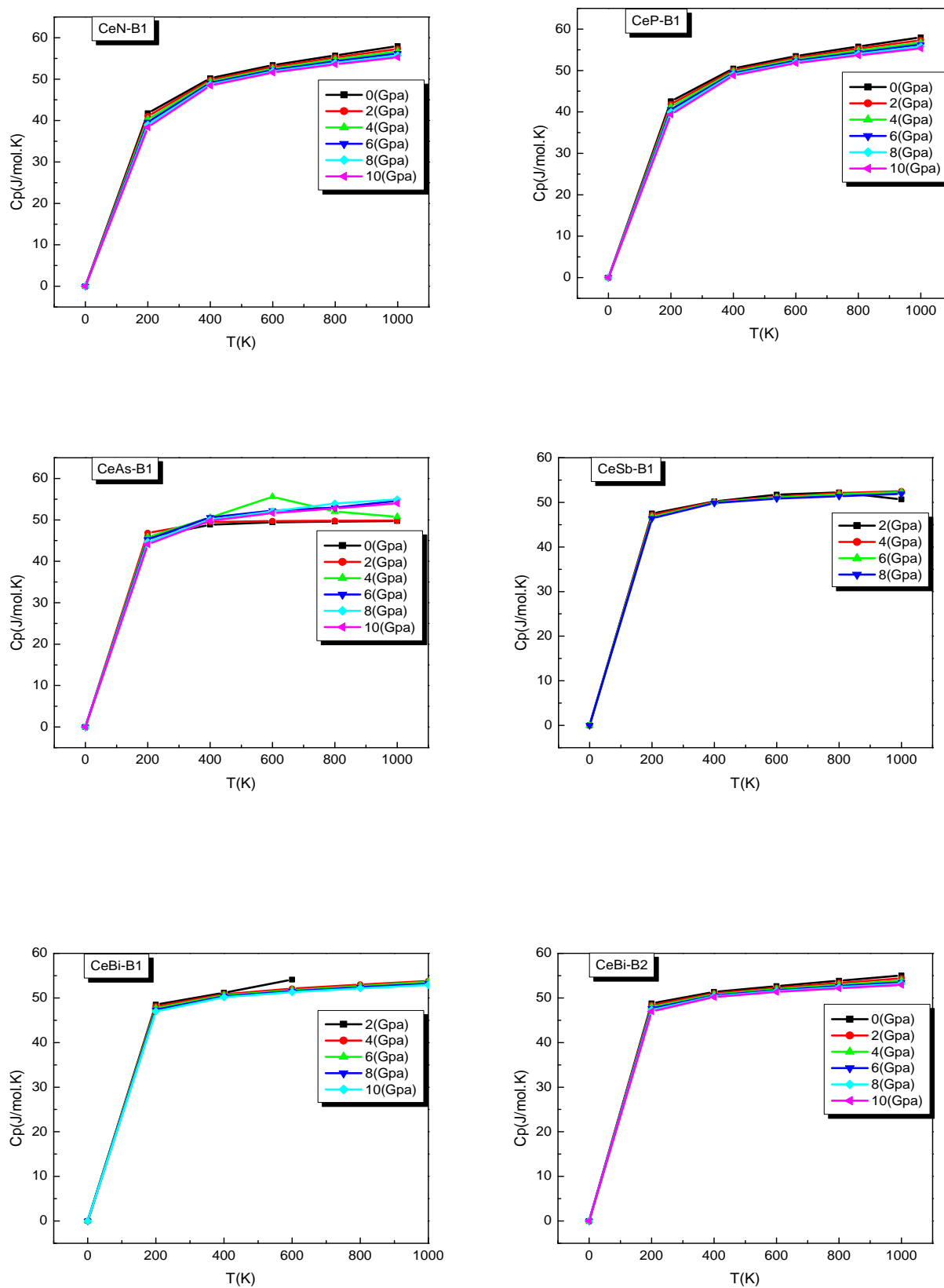
$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$	$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$
--	---

La capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles. La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'applications. Elle est une des propriétés thermiques les plus importantes. L'évolution de la capacité calorifique à un volume constant  $C_V$  avec la température à différentes pressions pour les composés binaires est illustrée sur la figure (III-23). Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique  $C_V$  est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit (49 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Nous avons observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée.



**Figure III.23:** Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la température à différentes pressions pour CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la phase B1 et dans la phase B2 pour CeBi.

La variation de la capacité calorifique à une pression constante  $C_p$  en fonction de la température pour  $CeX$  ( $X=N, P, As, Sb$  et  $Bi$ ) est illustrée dans la figure (III.24). Cette variation de  $C_p$  pour les composés étudiés présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de variation des valeurs de  $C_p$  à plus basse température est similaire à celle de  $C_v$ . Cependant, dans le domaine des hautes températures il augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la valeur de  $C_p$  décroît en augmentant la pression.



**Figure III.24:** Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la phase B1 et dans la phase B2 pour CeBi.