

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت
Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ALLIAGE Ca_2CuBi

Soutenu le : 07/07/2022

Présenté par : GRELLOU Chaimae

Devant le jury composé de :

Dr. BENYAHIA Karima
Dr. HAMAIDA Kheira
Mme. RACHDI Samia
Dr. TOUIA Amina

M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)
M.C.B U.B.B (Ain Temouchent)
M.A.A U.B.B (Ain Temouchent)
M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)

Présidente
Examinatrice
Examinatrice
Encadrante

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce travail ;

*À mon père, Pour son soutien, son affection et la confiance
qu'il m'a accordée.*

*À ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses
sacrifices.*

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la
flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; ma grand-
mère MOBARAKA que j'adore.*

*À la mémoire de mon grand-père AHMED et ma grand-
mère FATIMA que Dieu les garde dans son vaste paradis.*

À le petit frère HABIBE ZAKARIA , la joie de ma vie.

À mon cher frère et ma chère sœur.

*À ma très chère sœur SELIMA , mon bras droit dans cette
vie.*

À mon cher oncle HABIBE , merci de m'aider.

*À mes chères amies qui sont mes sœurs, pour l'amour qu'elle
m'a toujours accordé.*

À tous les membres de ma famille GRELLOU et SELLAK.

Remerciement

Je loue Dieu de m'avoir donné la vie, la santé et d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. C'est grâce à lui que ce présent travail a vu le jour.

Je tiens à remercier mes chers parents qui ont consacré leur vie pour mon bonheur, qui étaient mon support durant mes études.

*J'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de ce mémoire. En première lieu, je tiens, à exprimer ma gratitude et mes remerciements à mon encadreur **Dr. TOUIA AMINA** , elle m'a guidé dans mon travail, m'a aidé à trouver des solutions pour avancer et a fait preuve d'une très grande compréhension et patience avec moi.*

*Je tiens à remercier vivement **Dr. BENYAHIA Karima** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **Dr. Hamaida Khiera** et **Mme. RACHDI Samia** d'avoir accepté d'examiner mon travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

NOTATIONS

H	Hamiltonien d'un système.
T_e	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$ (en coordonnées cartésiennes).
θ_D	Température de Debye
N_A	Le nombre d'Avogadro.
M	La masse molaire
ρ	La densité

CONSTANTES

- h** Constante de Planck : $6,626\ 18(4).10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$
- m_e** Masse d'électron : $9,109\ 53(5).10^{-31}$ kg
- e** Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5).10^{-19}$ Coulomb
- a_0** Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5).10^{-10}$ m
- c** Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s⁻¹
- K_b** Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

INDICES

- Fond*** Relatif à l'état fondamental.
- MT*** Muffin-Tin.
- F*** Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
- H.K*** Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
- K.S*** Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
- DFT*** Théorie de la fonctionnelle de la densité.
- LDA*** Approximation de la densité local.
- GGA*** Approximation du gradient généralisé.
- PBE*** Perdew, Burke et Ernzerhof
- PBEsol*** Perdew, Burke et Ernzerhof solids
- WC*** Wu-Cohen
- LSDA*** Local Spin Density Approximation
- LAPW*** Ondes planes augmentées linéarisées
- APW*** Méthode des ondes planes augmentées
- LAPW*** Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
- FP-LAPW*** Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
- mBJ*** Potentiel de Becke et Johnson modifié
- MN*** Non- magnétique
- E_f*** Niveau de fermi
- DOS*** Densité d'états
- B*** Module de compressibilité (Bulkmodulus)

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure 1	Structure inverse et régulière pour les composés Heusler	2
Figure 2	Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme.	3
Figure I.1	Processus d'interaction auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham.	18
Figure II.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	28
Figure II.2	L'organigramme des programmes dans le code	35
Figure.III.1	Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler Ca_2CuBi .	40
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure inverse de l'alliage Ca_2CuBi et pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-WC	42
Figure III. 3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure régulière de l'alliage Ca_2CuBi et pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-WC.	43
Figure III. 4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Ca_2CuBi pour les deux structures régulière et inverse (NM), calculée par la GGA-WC.	43
Figure III.5	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé Ca_2CuBi en utilisant l'approximation GGA-WC.	44
Figure III.6	Densités d'états totales pour l'alliage Ca_2CuBi obtenues par l'approximation GGA-WC, avec polarisation du spin.	45
Figure III.7	Densités d'états partielles pour l'alliage Ca_2CuBi obtenues par l'approximation GGA-WC, avec polarisation du spin.	45
Figure III.8	Densités d'états partielles pour l'alliage Ca_2CuBi obtenues par l'approximation GGA-WC, avec polarisation du spin.	46
Figure III.9	Variation de paramètre de maille en fonction de la température à différente pression pour l'alliage Ca_2CuBi .	46
Figure III.10	Variation du module de compressibilité avec la pression et la température pour l'alliage Ca_2CuBi .	47

Figure III.11	Variation de la capacité calorifique C_v a volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ca_2CuBi .	50
Figure III.12	Variation de la capacité calorifique C_p a pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ca_2CuBi .	53
Figure III.13 :	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pression pour l'alliage Ca_2CuBi .	54
Figure III.14 :	Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour l'alliage Ca_2CuBi .	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Configuration électronique des 3 éléments chimiques	40
Tableau III.2	Les paramètres structuraux, paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé premier B' . Obtenu par l'utilisation de la GGA-WC. Pour les trois états fondamentaux (NM, FM et AFM).	44
Tableau III.3	Moment magnétique total et local de l'alliage Ca_2CuBi obtenues par l'approximation GGA-WC, avec polarisation du spin.	47

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRAL	
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité	
I.1.Introduction	8
I.2. Equation de Schrödinger et l'Hamiltonien exact du cristal	8
I.3. Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	10
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	10
I.3.2. Approximation de Hartree-Fock	11
I.3.2.a. Approximation de Hartree	11
I.3.2.b. Spin-orbitale	12
I.4.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	13
I.4.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
I.4.1.a. Premier théorème : Hohenberg et Kohn	14
I.4.1.b. Deuxième théorème	15
I.4.2. Equation de Kohn-Sham	16
I.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham	17
I.5. Différent types de fonctionnelles d'échange-corrélation	18
I.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)	18
I.5.2. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	19
I.5.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	20
I.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ-GGA)	21
I.6. Conclusion	22
I.7. Références	23
CHAPITRE II : La méthode de la FP-LAPW	
II.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	27
II.1.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
II.1.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	30
II.1.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	31
II. 2. Description et utilisations du code WIEN2K	31

TABLE DES MATIÈRES

II.2.1. Insérer les paramètres importants	32
II.2.2. Initialisation	32
II.2.3. Calcul auto-cohérent	33
II.3. Références	36
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III. Introduction	39
III.1. Propriétés structurales	40
III.2. Propriétés électroniques et magnétique	44
III.2.1 Structures de bandes d'énergie	44
III.2.2 Densité d'état totale et partielle	44
III.2.3 Propriétés magnétique	47
III.3 Propriétés thermodynamique	48
III.3.1 Le paramètre de maille et le module de compressibilité	50
III.3.2 Capacité calorifique	51
III.3.3 Coefficient de dilatation thermique	53
III.3.4 Température de Debye	54
III.4 Références bibliographies	56
CONCLUSIONS GENERALES	
Conclusion générale	67

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électron et de noyaux en interaction. La théorie quantique des solides, a pour objet l'étude de leurs propriétés physiques à partir de leurs constituants microscopiques, et des interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires [1].

Aujourd'hui, on utilise les matériaux métalliques dans de très nombreux domaines comme les transports, la médecine, l'électricité, l'électronique et bien d'autres... Les métaux sont obtenus à partir de minerais et peuvent être déformés sans se casser : on dit qu'ils sont ductiles. Il faut les chauffer jusqu'à leur température de fusion pour les travailler. Ainsi, la technique du moulage permet de fabriquer toutes sortes de pièces. Les métaux doivent essentiellement leur succès grâce à leurs propriétés mécaniques [2]. Ce sont de très bons conducteurs de d'électricité et de chaleur. Une fois triés, ils peuvent facilement être recyclés [3].

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (micro électronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications [4].

L'électronique conventionnelle est basée sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. L'électron, en plus sa masse et sa charge, possède aussi un degré de liberté supplémentaire, appelé spin. Pendant longtemps, les charges et les spins ont utilisés séparément. La Spintronique (électronique de spin) est un domaine qui associe le contrôle de courant de spins et de charges. La Spintronique concerne l'étude des spins des électrons de conduction un dans les dispositifs intégrables au contraire des dispositifs électroniques. Aujourd'hui,

INTRODUCTION GÉNÉRALE

les applications principales de la Spintronique promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique [5].

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Les matériaux ferromagnétiques sont constitués d'éléments métalliques tels que le fer (surtout), le nickel et le cobalt qui leur permettent de prendre une forte aimantation. Les matériaux ferromagnétiques se partagent en petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont une aimantation parallèle (Figure.1.). Ces domaines tendent à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur, ce qui confère au matériau une forte aimantation, de surcroît les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en l'absence de champ extérieur. Les substances ferromagnétiques sont utilisées pour leurs propriétés magnétiques, car non seulement elles peuvent être aimantées fortement, mais encore elles peuvent le rester, grâce au phénomène d'Hystérésis magnétique, on parle alors d'aimantation rémanente [6-7]. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques (Figure.1.). L'aimantation totale du matériau est alors nulle. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques [6-8].

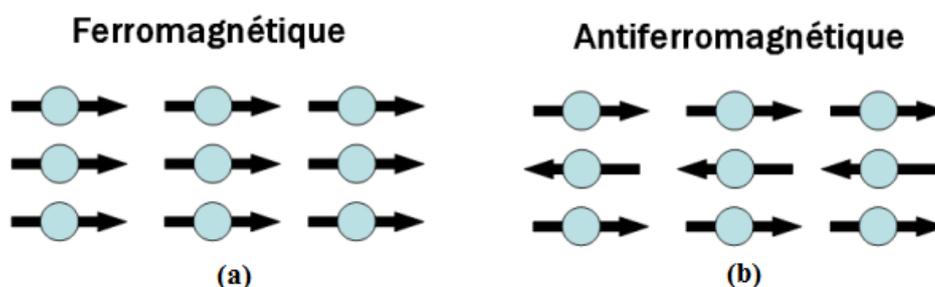


Figure 1 : Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La famille de composés Heusler de la classe X_2YZ , a attiré une attention considérable pour la mise en œuvre en tant que couche magnétique libre dans les dispositifs de couple de transfert de spin tels que la mémoire d'accès aléatoire à couple de transfert de spin (STT-MRAM) [9], un courant polarisé par spin passe par une couche magnétique dure dont l'aimantation est commutée par transfert de moment angulaire [10]. Les X_2YZ (Y = métaux de transition, Z = élément du groupe principal) sont des composés Heusler intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2: 1: 1 [12, 13].

Ces composés se cristallisent dans la structure cubique régulière (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $n^\circ = 225$) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype [11, 12, 13, 14, 15]. On peut observer une autre structure appelé structure inverse Heusler ($F\bar{4}3m$, groupe spatial $n^\circ 216$) si le nombre atomique de Y , $Z(Y)$ est supérieur à celui de X , $Z(X)$, à partir de la même période ($Z(Y) > Z(X)$) (Voir la figure.2.) [5].

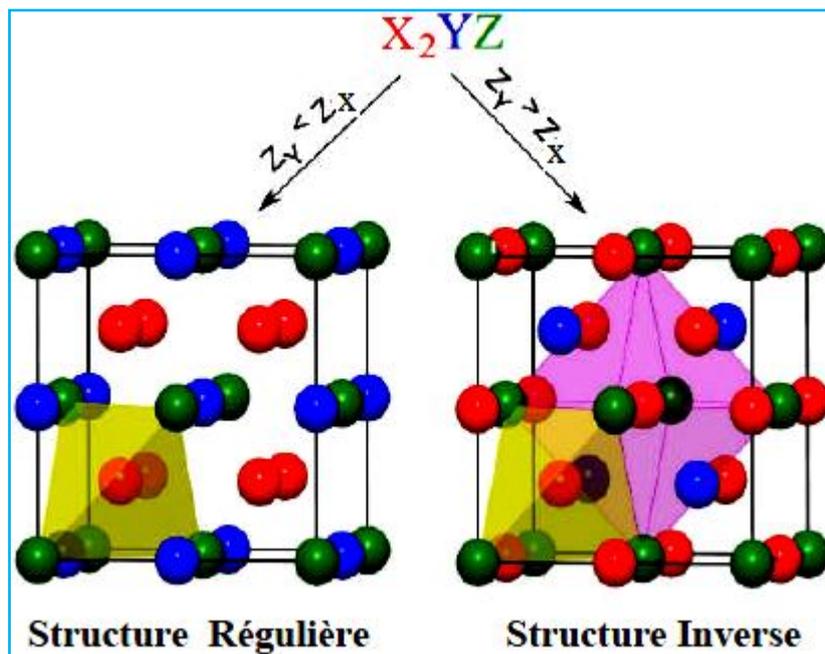


Figure.2. Structure inverse et régulière pour les composés Heusler

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux Full-Heusler X_2YZ ont été intensivement étudiés à cause de leurs nombreuses applications technologiques surtout dans le domaine de l'électronique et la spintronique. Ces matériaux ont requis une place très remarquable durant cette dernière décennie, spécialement dans l'industrie de haute performance, par leurs applications technologiques qui ont envahie divers domaines : comme les mémoires des ordinateurs [16].

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de l'alliage Heusler Ca_2CuBi , en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation GGA-WC avec la méthode de FP-LAPW.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présente l'ensemble des fondements de la 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 et la GGA.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K avec un aperçu sur ce dernier.
- L'essentiel du travail réalisé est regroupée dans le chapitre trois qui résume les différents résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamique de l'alliage Heusler Ca_2CuBi .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Hatraf.I « Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux cubiques de types spinelles ». Thèse de doctorat : physique des matériaux. Université Djilali Liabes.(2017)
2. <https://www.playhooky.fr/technologie/les-materiaux-metalliques>.
3. HIDOURI Abdelmoumen « COURS DE MATERIAUX METALLIQUES » Institut Supérieur des Etudes Technologiques de GaFSa . (2016-2017).
4. Malika LABIDI « Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires. »Thèse de doctorat.UNIVERSITE BADJI MOKHTAR.(2011)
5. HELLALTayeb « Etude premier principes du ferromagnétisme dans les alliages à base de terres rares et métaux de transition » Thèse de doctorat : physique et chimie des matériaux. Université Djilali Liabes. (2019)
6. MATOUGUI, M., Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ). Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis (2019).
7. <https://www.ct-magnet.com/fr/docs-techniques/l-aimant>.
8. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Antiferromagn>.
9. Winterlik, J.; Chadov, S.; Gupta, A.; Alijani, V.; Gasi, T.; Filsinger, K.; Balke, B.; Fecher, G. H.; Jenkins, C. A.; Casper, F., Design Scheme of New Tetragonal Heusler Compounds for Spin-Transfer Torque Applications and Its Experimental Realization. *Advanced Materials* 2012, 24, 6283-6287.
10. Slonczewski, J. C., Current-Driven Excitation of Magnetic Multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1996, 159, L1-L7.
11. Heusler, F.; Starck, W.; Haupt, E., Magnetisch-Chemische Studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 1903, 5, 219-232.
12. Heusler, F.; Take, E., The Nature of the Heusler Alloys. *Transactions of the Faraday Society* 1912, 8, 169-184.
13. Slonczewski, J. C., Current-Driven Excitation of Magnetic Multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1996, 159, L1-L7.

14. Bradley, A. J.; Rodgers, J., The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 1934, 144, 340-359.
15. Graf, T.; Parkin, S. S.; Felser, C., Heusler Compounds—a Material Class with Exceptional Properties. IEEE Transactions on Magnetics 2010, 47, 367-373.
16. Benayed S. « Etude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP ».memoire de master 2 :Modélisation et caractérisation des Matériaux. Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem.(2017).

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

I.1.Introduction :

La **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT :Density Functional Theory)** est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

I.2 Equation de Schrödinger et l'Hamiltonien exact du cristal :

L'équation fondamentale à résoudre et de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par **Erwin Schrödinger** en 1925[1], appelée l'équation de Schrödinger.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de **Schrödinger**[2] :

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

Où ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, contient toute l'information du système. \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien. E est l'énergie propre du système dans l'état considéré. L'Hamiltonien exact du cristal non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) s'écrit comme suite :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

Où chaque terme est défini sous la forme suivante :

- Energie cinétique des noyaux : $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}$ (I.3)

- Energie cinétique des électrons : $T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}$ (I.4)

- Energie d'attraction électrons-noyaux : $V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$ (I.5)

- Energie de répulsion électrons-électrons : $V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ (I.6)

- Energie de répulsion noyaux-noyaux : $V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ (I.7)

Avec

$e = 1.69 \cdot 10^{-19} \text{ C}$: Charge de l'électron.

$m_e = 9.31 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$: Masse de l'électron

M_i : Masse de noyaux

\vec{r}_i, \vec{r}_j : définissent les positions des électrons. (i et $j = 1, 2, \dots, n$) ou n est le nombre d'électron.

\vec{R}_i, \vec{R}_j : définissent les positions des noyaux Z . (i et $j = 1, 2, \dots, n$) ou n est le nombre de noyau.

z_i, z_j : nombres atomique des noyaux

∇ : L'opérateur gradient de la particule

\hbar : Constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

ϵ_0 : Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

Donc, L'Hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.8})$$

La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. Il n'est cependant possible de résoudre cette équation de **Schrödinger** indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes [3]). Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et

l'Hamiltonien. La masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

I.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger :

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de **Born-Oppenheimer** est la première simplification (1927), elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [4], avec une vue de simplifier l'équation de **Schrödinger** (I.1). **Born et Oppenheimer** propose une approche [5] qui sert à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, à cause de l'importante différence de masse entre les deux types de particules (noyaux et électrons) [6]. À titre d'exemple, le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 20000 [7]. Tant que, les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles. Donc, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, les états stationnaires électronique ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient [8]. Autant, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule sont en mouvement dans le champ créé par les noyaux fixe.

Grâce à cette approximation les noyaux sont fixes, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($V_{n-n} = Cste$).

Alors à partir de la relation (I.2) On définit le nouveau Hamiltonien nommé L'Hamiltonien électronique, comme suit :

$$\hat{H}_{el} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{I.9})$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.10})$$

Donc, l'équation de **Schrödinger** se résumera à :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.11})$$

Cette double simplification de **Born-Oppenheimer** permet de réduire de manière significative le degré de complexité à la résolution de l'équation de **Schrödinger** (I.1) où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, de sorte que ψ dépend seulement et explicitement des coordonnées spatiales des électrons (mono-électronique pour T_e, V_{e-n} et bi électronique pour V_{e-e}). Malheureusement, la résolution analytique de cette équation (qui porte le nouveau nom équation électronique) reste encore trop complexe même par voie numérique, en raison du troisième terme qui décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Ce qui fait, le passage au deuxième niveau d'approximation est obligatoire pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation électronique pour les matériaux réels. Ces approximations ont localité généralement :

- Soit sur les fonctions d'ondes : la méthode d'**Hartree-Fock**, cette dernière fonctionne bien pour les molécules et les atomes, mais elle est moins précise pour l'état solide
- Soit sur l'**Hamiltonien** : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans lequel elle est bien adaptée pour le cas des solides.

I.3.2 Approximation de Hartree-Fock :

a. Approximation de Hartree :

C'est la première approximation non perturbative qui permet de résoudre l'équation électronique de **Schrödinger** (I.11), elle était introduite par Hartree en 1928 [9], où il a considéré que les électrons indépendants, c'est-à-dire chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de pair électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons.

La fonction d'onde ψ_e à N électrons se ramène à un produit de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i à un seul électron, où la fonction résulte est appelé la fonction d'onde de Hartree ψ_H donnée par l'expression suivante :

$$\psi_H(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.12})$$

Sauf que, dans ce cadre, le système électronique est imparfaitement décrit, le spin des électrons et le principe d'exclusion de **Pauli** sont négligés. Ce qui fait, l'appel d'une autre d'approximation est important pour mieux décrire ce terme.

b. Spin-orbitale :

La forme de la fonction d'onde multiélectronique qui décrit nettement le comportement de l'électron est déterminé à partir des considérations qui prennent en compte la physique de l'électron :

1. Les électrons sont des particules indiscernables, la corrélation électronique ne doit pas être négligée.
2. Les électrons sont des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque).

A cause de deuxième point, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques ce qui a été négliger par Hartree.

En 1930, **Fock** [10] a proposé la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble pour appliquer le principe d'exclusion de **Pauli**, où la fonction d'onde multiélectronique est d'écrit à l'aide d'un déterminant de **Slater**[11]comme suit :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n)\psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Où :

$\psi_i(\vec{r}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

De sorte que, l'approximation de **Hartree-Fock** tient compte plus finement des interactions, toute une catégorie de méthode basée sur cette approche dit « Interaction de configuration » [12] traite de façon exacte le terme d'échange. Seulement, à cause de l'augmentation très rapide de nombre de configuration avec le nombre d'électron mis en jeu, les corrélations dues aux interactions de coulomb à courte distance sont négligées, ce qui limite la portée de ces calculs à des tous petits systèmes, pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer. Donc, cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Theory Functional*).

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [13,14], elle était issue de la physique de solide, où s'était donnée pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de **Lewellyn Thomas et Enrico Fermi** [15,16]. Pendant lequel, **Thomas et Fermi** ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 **Dirac** [17] a corrigé ce défaut par l'introduit de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de **Thomas-Fermi-Dirac**. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable. Un autre modèle été proposé par **Slater** en 1951 [18] appelée **Hartree-Fock-Slater**, pour réformer le modèle de **Thomas-Fermi-Dirac**, ce dernier modèle été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local où il a été particulièrement utilisée en physique du solide. Ce pendant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par **Hohenberg et Kohn** [19]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis

élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [20]. Plus tard, grâce à l'approche de **Kohn-Sham** [21] les théorèmes de **Hohenberg et Kohn** trouvent un cadre d'application.

1.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

a) **Premier théorème : Hohenberg et Kohn** ont montré qu'il existe une correspondance entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, dans lequel permettant de représenter V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de $\rho(\mathbf{r})$. Par conséquent, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ soit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.14})$$

Où :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.15})$$

Le terme $V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de **Hohenberg et Kohn** (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.16})$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

De l'autre côté :

$$U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{exe}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.17})$$

En conséquence :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{I.18})$$

b) Deuxième théorème : Nous savons qu'à travers la densité de l'état fondamental on peut décrire toutes les propriétés, mais comment on peut savoir si une densité quelconque et celle de l'état fondamental ?

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle), mais pour un potentiel $V_{ext}(r)$ particulier, la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. Cette valeur minimale E_0 , est l'énergie de cet état :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)] \quad (\text{I.19})$$

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ représenté par l'équation (I.16) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e \rho(r)$ et $U_{e-e} \rho(r)$) reste indéterminé, dans ce contexte, **Kohn et Sham [21, 22]** ont proposé l'équation $F[\rho(r)]$ suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.20})$$

Où :

T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'un électrons de densité ρ sans interactions, E_H est l'interaction coulombienne d'Hartree et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, ce dernier terme n'est pas prise en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contribution quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [23, 24]. Par égalité entre les équations (I.16) et (I.20) :

$$T_e [\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e} [\rho(\mathbf{r})] = T_{gaz} [\rho(\mathbf{r})] + E_H [\rho(\mathbf{r})] + E_{xc} [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.21})$$

On trouve (I.22) :

$$E_{xc} [\rho(\mathbf{r})] = \{T_e [\rho(\mathbf{r})] - T_{gaz} [\rho(\mathbf{r})]\} + \{U_{e-e} [\rho(\mathbf{r})] - E_H [\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{I.22})$$

Grâce à cette simplification, le problème à deux inconnues a été remplacé par un problème à une seule inconnue E_{xc} . Ce dernier offre un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de **Schrödinger** en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale.

I.4.2 Equation de Kohn-Sham :

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, on doit résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965 **W.Kohn et L. Sham**[21] ont introduit la notion d'un système fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de **Kohn-Sham** :

La première : donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext} + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.23})$$

Où : $V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$: Le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$: Le potentiel d'échange-corrélation.

La seconde : utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.24})$$

Avec ε_i et $\varphi_i(\mathbf{r})$ sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

La troisième : indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono électroniques φ_i :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.25})$$

Ce formalisme de **Kohn-Sham** est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques, car, l'équation (I.24) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (I.23) et $\varphi_i(\mathbf{r})$ peuvent être utilisé pour déterminer la densité d'électrons.

I.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Déterminer l'état Fondamental du système revient alors à résoudre les équations de **Kohn-Sham**, de manière auto-cohérente(ou *self-Consistent Field SCF*) l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(\mathbf{r})$ avec l'équation (I.23) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (I.24) pour φ_i , dans la dernière procédure, les solution φ_i sont réinjectées dans l'équation (I.25) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(\mathbf{r})$...et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

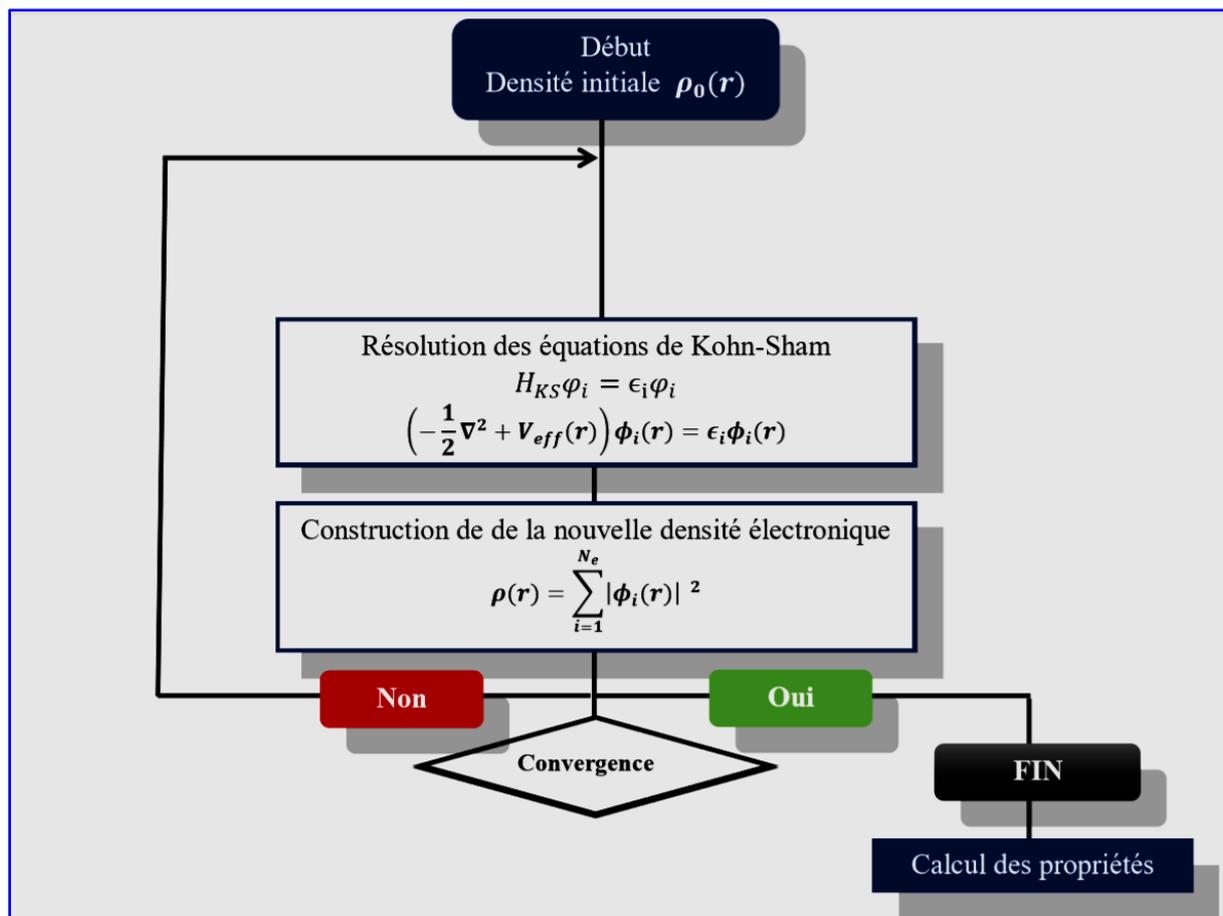


Figure I.1 : Processus d'interaction auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham.

I.5 Différent types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Le schéma de **Kohn-Sham** d'écrit ci-dessus est exact sauf que, nous négligeons jusqu'à présent que nous ne connaissons pas la fonction d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation pour pouvoir appliquer la DFT. Nous présentons ici des approximations standards, qui ont été largement utilisées tel que ; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I.5.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*), a été proposée en 1965 par **Kohn et Sham** [21], elle repose sur deux points principaux :

1. Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .
2. Le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène.

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, et postule que la fonction d'échange-corrélation est de la forme suivant [25] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.26})$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante $\rho(r)$.

Où le potentielle de l'échange et corrélation V_{xc}^{LDA} est obtenu comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.27})$$

En plus de ça le terme ε_{xc}^{LDA} est ressemblé de deux termes ; un terme relatif à l'échange ε_x et un terme relatif à la corrélation ε_c comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = E_x^{LDA}[\rho(r)] + E_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{I.28})$$

D'après la fonctionnelle d'échange de **Dirac**[17], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.29})$$

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ε_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par **Ceperley et Alder**[26].

I.5.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA :

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin (spin haut $\rho \uparrow$ et spin bas $\rho \downarrow$), alors la LDA doit être étendue à

l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [27, 28] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int [\rho(\mathbf{r}),] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{I.30})$$

I.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [29], est une amélioration de LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, non uniforme et non-local, ce qui tenir en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Donc, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $\nabla\rho(r)$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad (\text{I.31})$$

Où ϵ_{xc}^{GGA} représente l'énergie d'échange-corrélation par électrons dans un système d'électrons en interactions mutuelle de densité inhomogène.

Dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et d'corrélation est d'écrite comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.32})$$

Seulement que, malgré les nombreux succès de la LSDA et la GGA, on ne peut pas dire que ces méthodes sont parfaites pour approximer le potentiel d'échange-corrélation.

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (**Wu-Cohen**) [30] et EV (**Engel Vosko**) [31], la plus utilisées actuellement physique du solide est la fonctionnelle PBE de **Perdew, Burke et Ernzerhof** [32]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison

de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Vander Walls, liées à des corrélations de longue portée.

I.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié (*mBJ*-GGA) :

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA et GGA) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elle sous-estime la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 **Becke et Johnson**[33] vont proposer une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par **Tran et Blaha** en 2009[34], il s'agit du potentiel de **Becke et Johnson modifié** *mBJ* (*modifide Becke Johnson Potentiel*), qui permet de calculer les énergies de gap des solides avec une précision meilleure. Le potentiel *BJ* modifié (*mBJ*) proposé par **Tran et Blaha** est de la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{I.33})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \text{ Représente la densité des électrons.}$$

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \text{ Représente la densité de l'énergie cinétique.}$$

Le paramètre c 'est donné par la relation suivant :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell}^{r'} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.34})$$

Avec : V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux paramètre indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = - 0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

Et $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ dans l'équation (I.35) représente le potentiel de **Becke-Roussel** (BR) [35] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivant [36] :

$$\mathbf{V}_{\mathbf{x},\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(\mathbf{1} - \mathbf{e}^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \mathbf{x}_{\sigma}(\mathbf{r}) \mathbf{e}^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{I.35})$$

Où : le terme x_{σ} est déterminé d'après une équation non linéaire contient $\rho_{\sigma}(r), \nabla\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2\rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$ et le terme $b_{\sigma}(r)$ est calculé par la relation suivante :

$$\mathbf{b}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\mathbf{x}_{\sigma}^3(\mathbf{r}) \mathbf{e}^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.36})$$

I.6. Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, électroniques, et magnétique de la matière.

La **DFT** est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Il existe des techniques de calcul des propriétés physique mises au point au cours des dernières décennies, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électronique et structurales des systèmes les plus complexes. [36].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Blaha, P.; Schwarz, K., Electron Densities and Chemical Bonding in Tic, Tin, and Tio Derived from Energy Band Calculations. *International Journal of Quantum Chemistry* **1983**, 23, 1535-1552.
2. Schrödinger, E., An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical review* **1926**, 28, 1049.
3. Burrau, O., *Kgl Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd* **1927**, 7, 14.
4. B.Wissem, thèse de Doctorat « Etude des propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », Université Abdellhamid ibn Badis de Mostaganem- Faculté des sciences et de latechnologie (2014).
5. Born, M.; Oppenheimer, J. R., On the Quantum Theory of Molecules. Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет **1927**.
6. Lines, M. E.; Glass, A. M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*; Oxford university press, 2001.
7. Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; John Wiley & Sons, 2015.
8. Kohanoff, J., *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*; Cambridge university press, 2006.
9. Hartree, D. R. In *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press: 1928; pp 89-110.
10. Fock, V., „Selfconsistent Field “Mit Austausch Für Natrium. *Zeitschrift für Physik* **1930**, 62, 795-805.

11. Slater, J. C., Atomic Shielding Constants. *Physical Review* **1930**, 36, 57.
12. T. OUAHRANIA, thèse de doctorat, « calcul des propriétés structurales, thermiques et Optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW », Université Abou Bakr bel-kaid, Tlemcen, le 20 Janvier (2011).
13. Jensen, F., The Basis Set Convergence of the Hartree–Fock Energy for H 2. *The Journal of chemical physics* **1999**, 110, 6601-6605.
14. Harvey, J. N., Dft Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds. *Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry I* **2004**, 151-184.
15. Thomas, H. L., On the Capture of Electrons by Moving Electrified Particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character* **1927**, 114, 561-576.
16. Fermi, E., *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, 602.
17. P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, (1927) 542.
18. J. C. Slater. *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
19. P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136, (1994) 864-870.
20. W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
21. W. Kohn and L.J. Sham *Phys. Rev.* 140, (1965) 1133.
22. L. J. Sham and W. Kohn. *Phys. Rev.* 145, (1966) 561.
23. J. Harris and R. O. Jones, *J. Phys. F4*, (1974) 1170.
24. A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, (1986) 407.
25. S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by step introduction*, (2nd edition), ISBN 978-90-807215, (2002-2013) 1-7.
26. D.M. Ceperly and B. L. Alder, *Phys. Rev. Lett*, Vol. 45, 566, (1980).
27. P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, (1967) 567.
28. N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B.* 13, (1976) 5362.
29. J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, (1985) 1665.
30. W. Zhiqiang and R. E. Cohen. *Phys. Rev. B* 73, 235116-2006).
31. Y. Wang and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45, P 13298 (1992).
32. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, p3865 (1996).

33. A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, (2006) 221101.
34. F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, (2009) 226401.
35. A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
36. ABBOUD nour elhayet et BOBBOU ibtissem mémoire master « Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler », Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2019).

CHAPITRE II

LA METHODE (FP-LAPW)

II.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées basées sur le formalisme de la DFT. Les choix effectués pour simplifier la résolution des équations de **Kohn-Sham**, sont basés principalement sur deux points :

1- Choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de **Kohn-Sham**, ces bases de fonctions d'ondes sont classées dans trois types comme suit :

- ❖ Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *linear combination of atomic orbitals LCAO* ».
- ❖ Ondes planes « *Plane waves PW* ».
- ❖ Ondes planes augmentées linéarisées « *linearized augmented plane wave LAPW* ».

2- Choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c'est-à-dire, le potentiel externe, où on pourra citer trois formes du potentiel :

- ❖ Le modèle de jellium.
- ❖ La méthode des pseudo-potentiels
- ❖ La méthode tous électrons.

On ne s'intéresse qu'à la description d'une seule approche implémentée dans notre code de calcul « *WIEN2K* »: ondes planes augmentées linéarisées, à potentiel total (FP-LAPW).

II.1.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater (référence 11 chapitre I) a stipulé que la solution de l'équation de **Schrödinger** pour un potentiel constant est une onde plane, avec une vue d'une base qui emploie des fonctions autre que les ondes planes, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale [1,2]. Ce pendant pour décrire le potentiel

crystallin il faut introduire l'approximation de Muffin tin. Selon ce dernier, la cellule unitaire se divise en deux types de régions, illustré sur la **Figure II.1**, telle que :

- ✚ **La région** à l'intérieur de **sphère** atomique (I) « *muffin tin* » définie par des sphères de rayon $R_\alpha R_\beta$, respectivement, qui ne se chevauchent pas. On considère ce dernier comme première région, dans les quels le potentiel est à système sphérique et les solutions radiales de l'équation de **Schrödinger** sont employées.
- ✚ La seconde région (II) qui décrit **la région interstitielle** restante avec l'expansion de base d'onde plane et potentielle est considéré constante.

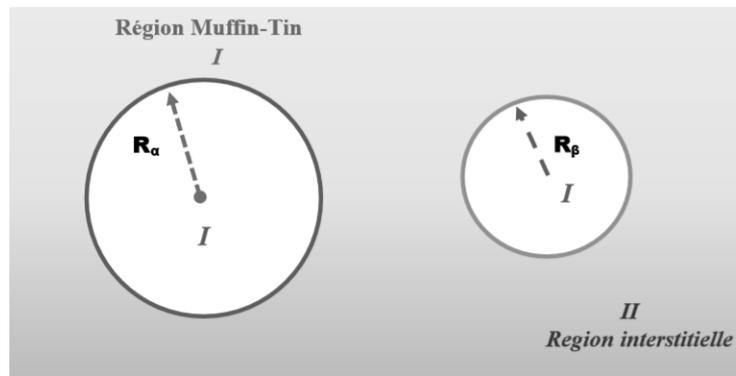


Figure II.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_I(r)$ respectivement pour les régions sphériques et interstitielles comme suit :

$$\varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ OÙ } r < R_\alpha \quad (\text{II.1})$$

$$\varphi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \text{ OÙ } r > R_\alpha \quad (\text{II.2})$$

Où Ω est le volume de la cellule, A_{lm} et C_G les coefficients du développement en harmonique sphériques $Y_{lm}(r)$ est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, K est la valeur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque. La fonction $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de **Schrödinger** avec l'énergie E_l s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Avec : $V(r)$ et E_l représente respectivement le potentiel Muffin-tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales indiquées par équation (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur, où cette orthogonalité disparaît sur la frontière de la sphère [3,4]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Avec U_1 et U_2 sont les solutions correspondantes respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

Slater introduit une approximation, appelée l'approximation muffin-tin (MT), où il justifie le choix particulier de ces fonctions [4,5], présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de **Schrödinger** dans un potentiel constant.

Les représentations définies dans les expressions (II.1) et (II.3) soient continués sur les limites de sphère MT , est nécessaire, de ce fait les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction du coefficient C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Où ce dernier est exprimé comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_1(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.5})$$

Avec j_l la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R est le rayon de la sphère MT .

Dans cette méthode (APW), les ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients vibrationnelle, où les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ces deux coefficients C_G et E_l . De l'autre côté les fonctions individuelles indiquées par G deviennent aussi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, où on peut obtenir alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, mais il y a des problèmes rencontrés dans cette méthode comme : La continuité aux limites des sphères et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Pour défaire ces problèmes, plusieurs modifications à la méthode APW. Ont été apportées, notamment celles proposées par **Andersen et Koelling [6, 16]**.

II.1.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [7, 8] a été proposée en 1979 par Anderson [9]. Dans laquelle, il conçoit une linéarisation de la méthode APW, où cette méthode était destinée pour résoudre les équations de **Kohn et Sham** afin de trouver la densité de l'état fondamental, dans ce dernier, l'énergie de chaque fonction d'onde radial à l'intérieur des sphères atomiques MT est linéarisée où en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r), Y_{lm}(r)$ et de leur dérivées $\dot{U}_l(r), Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où les fonctions $U_l(r)$ ont la même détermination établies dans la méthode APW (équation II.7), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils sont correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$, dans lequel la fonction $\dot{U}_l(r), Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.7})$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieure des sphères, l'addition de la dérivée de la fonction radiale permet une amélioration dans la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [10, 11].

Les ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode *APW*[12].

II.1.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP- LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Audmented Plane Waves*)[9] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode *LAPW* pour pouvoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* , où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \\ \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Egalement, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

II. 2.Description et utilisations du code *WIEN2K* :

WIEN2K est un code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Lluiz*[13,14] de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (*WIEN93, WIEN95 et WIEN97...ect*). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation **UNIX**, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et la méthode (**FP-LAPW**). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

II.2.1 Insérer les paramètres importants :

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *casz.struct* (signification : nom de matériau. struct) par des paramètres atomiques suivant :

- ✓ Le type de réseau.
- ✓ Le groupe d'espace.
- ✓ Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- ✓ Les angles (α , β et γ).
- ✓ Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (X, y et z).
- ✓ Les rayons de muffin-tin (Rmt), donnés en unités atomiques (rayons de Bohr).

II.2.2 Initialisation

Après avoir généré ce fichier « *case.struct* », On effectue l'initialisation par la commande *init_lapw* pour enclenche plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants [15] :

- ✚ **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé *cas.output nm*.
- ✚ **SGROUP** : Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé *cas.struct-sgroup*.
- ✚ **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *cas.struct_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomique et met en évidence les nombres quantiques (l, m) pour les harmonique sphériques matérialisé en fichier « *case.in_st* ».
- ✚ **LSTART** : ce programme effectue la calcul relativise des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées

ensuite par DSTART, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).

- ✚ **KGGEN** :génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (*Z.B*). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z. B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».
- ✚ **DSTART** :ce programme génère une densité de charge initial pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomique générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier « *case.clmsum* », mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, « DSTART » doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « *case.clmup(dn)* ».

II.2.3 Calcul auto-cohérent :

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « *run – lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp – lapw* ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- ✚ **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{XC} et où la densité d'électrons totale comme input.
- ✚ **ORB** :Ce programme est à exécuter seulement à DFT + U (GGA + U ou LSDA + U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- ✚ **LAPW1** :Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.

- ✚ **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densité d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- ✚ **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la part sphérique du potentiel.
- ✚ **MIXER** : Calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons pour l'itération suivante.

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de **Wien2k** sont illustrées sur l'organigramme de la figure II.2 ci-dessous [17].

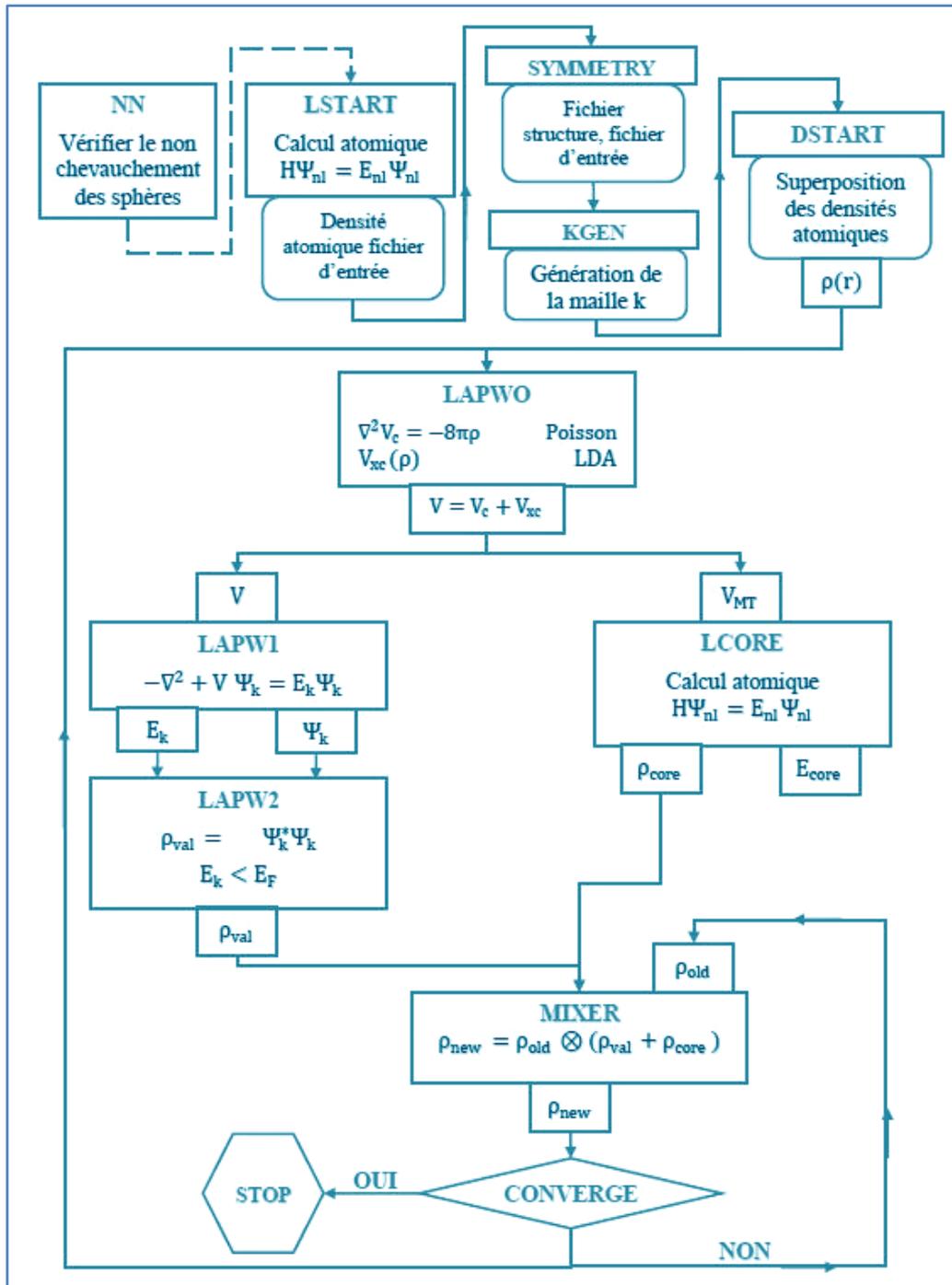


Figure II. 2 : L'organigramme des programmes dans le code Wien2k [15]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. T. OUAHRANIA, thèse de doctorat, calcul des propriétés structurales, thermiques et Optiques des composés chalcopyrites par la méthode « FP-LAPW », Université Abou Bakr bel-kaid, Tlemcen, le 20 Janvier (2011).
2. H.ZENASNI, thèse de doctorat, « Etude théorique des propriétés magnétiques, Electroniques et structurales des alliages hausler », Université Abdou Bakr bel-kaid, Tlemcen,(2013).
3. J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, (1964) 35.
4. V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett* 27, (1970) 811.
5. T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16,(1977) 5212.
6. D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F*5, (1975) 2041.
7. G. Kresse, J. Hafner and R.J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 4, 7451 (1992).
8. T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F*5, (1979) 661.
9. D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, (1979) 662-665.
10. S.AMEL, thèse de doctorat « Etude des Propriétés Spintronic du Double Pérovskite Type $ABCO_6$ », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2017).
11. A.AMAL, thèse de doctorat, « Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2014).
12. B. Farouk, thèse de doctorat, « Polytypisme dans les composés **II-VI** : Etude de premier principe », Université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, (21/06/2015).
13. P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
14. P. Blaha et al. « An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties ». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).
15. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz : WIEN2K userguide (2013).
16. O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*12, (1975) 3060-3083.

17.ABBOUD nour elhayet et BOBBOU ibtissem mémoire master « Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler », Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2019).

Chapitre III

Résultats et discussions

III. INTRODUCTION :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de l'alliage full-Heusler **Ca₂CuBi**. Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code Wien2K. En effet, au niveau de nos calculs de ce matériau **Ca₂CuBi**, l'approximation du gradient et généralisée GGA-WC a été appliqué dans les trois états : non-magnétique (NM), ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM), à savoir :

- Le choix des valeurs des rayons Muffin-tin R_{mt} (Ca, Cu et Bi) = 2.5 u.a est basé sur deux critères :
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin-tin (MT).
 2. Eviter le chevauchement des sphères Muffin-tin [1].
- Le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{max} = 8$, déterminant le nombre de fonctions de base. R_{mt} est le plus petit rayon des sphères MT dans la cellule unitaire et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- Le paramètre $l_{max} = 10$ qui représente le cut-off pour les fonctions angulaires (à l'intérieur de la sphère). Il n'est pas nécessaire d'utiliser un l_{max} plus large que l'exige la condition ($R * K_{max} = l_{max}$), cela peut induire un comportement instable à la limite de la sphère MT.
- Le paramètre $G_{max} = 12$ qui représente la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé dans le développement de Fourier (ondes planes) de la densité de charges. Pour la GGA, le gradient est calculé dans le maillage déterminé par G_{max} .
- Le nombre des **k points=1500** représentant le maillage de la première zone de Brillouin. Ces derniers conduiront à la détermination des k -points spéciaux (selon la nature de la structure : cubique, hexagonale, monoclinique,...etc.) décrivant la zone irréductible de la zone de Brillouin.

- L'énergie qui sépare les états de valences des états de cœur, a été choisie égale à -6 eV.

III.1. PROPRIETES STRUCTURALES :

Le matériau full Heusler Ca_2CuBi cristallise dans la structure appelé structure inverse Heusler ($F\bar{4}3m$, groupe spatial n° 216) si le nombre atomique de Z (Y) est supérieur à celui de Z(X), Les positions occupée sont Ca : 4a (0, 0, 0), Ca : 4b (0,25, 0,25, 0,25), Cu : 4c (0,5, 0,5, 0,5) et Bi : 4d (0,75, 0,75, 0,75) [3-7] (Voir la figure.III.1.). Les configurations électroniques sont résumées dans le tableau (III.1) [2, 3]. On peut observer une autre structure cubique régulière (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, n° = 225) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype dans cette structure, l'atome de Ca occupent les positions 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5) et l'atome de Cu occupe la position 4c (0,25, 0,25, 0,25), tandis que l'atome Bi occupe la position 4d (0,75, 0,75, 0,75) suivant les coordonnées de Wyckcoff .

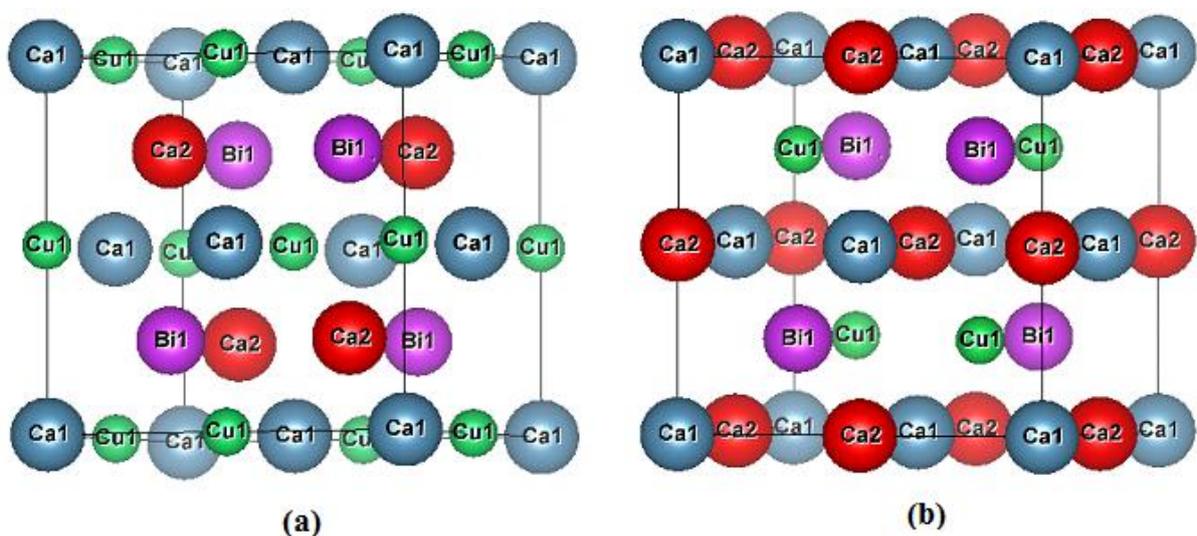


Figure.III.1. Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler Ca_2CuBi .

Tableau III.1 : Configuration électronique des 3 éléments chimiques [8].

Élément chimique			Famille d'éléments	Configuration électronique
20	Ca	Calcium	Métal alcalino-terreux	$[\text{Ar}] 4s^2$
29	Cu	Cuivre	Métal de transition	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$
83	Bi	Bismuth	Métal pauvre	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$

Dans nos calculs, la première étape est d'effectuée l'optimisation structurale de l'alliage full-Heusler **Ca₂CuBi** étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{1/B'} \quad (\text{III.1})$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(v)$, et le module de compressibilité B est déterminer par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (\text{III.2})$$

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

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Ou $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

La méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [10] et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour calculer les propriétés structurales de trois phases : non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans ce travail par l'approximation du gradient généralisé GGA-WC [11] pour les deux types de structures Heusler (régulières et inverses). La stabilisation de l'état non-magnétique ou magnétique (ferromagnétique ou antiferromagnétique) est déterminée à partir de la minimisation de l'énergie en fonction du volume. Les Figures (III.2, III.3, III.4) montrent les courbes d'optimisation des énergies totales de l'alliage **Ca₂CuBi** dans les trois états non-magnétique (NM) et magnétiques (ferromagnétique (FM) ou antiferromagnétique

(AFM)). Nos résultats montrent que la configuration non-magnétique (NM) est plus stable que la configuration ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) pour ce composé Ca_2CuBi . On remarque pour notre composé la structure inverse présente toujours l'énergie totale la plus basse que l'autre structure régulière.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.2). Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B' de l'alliage Ca_2CuBi . Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

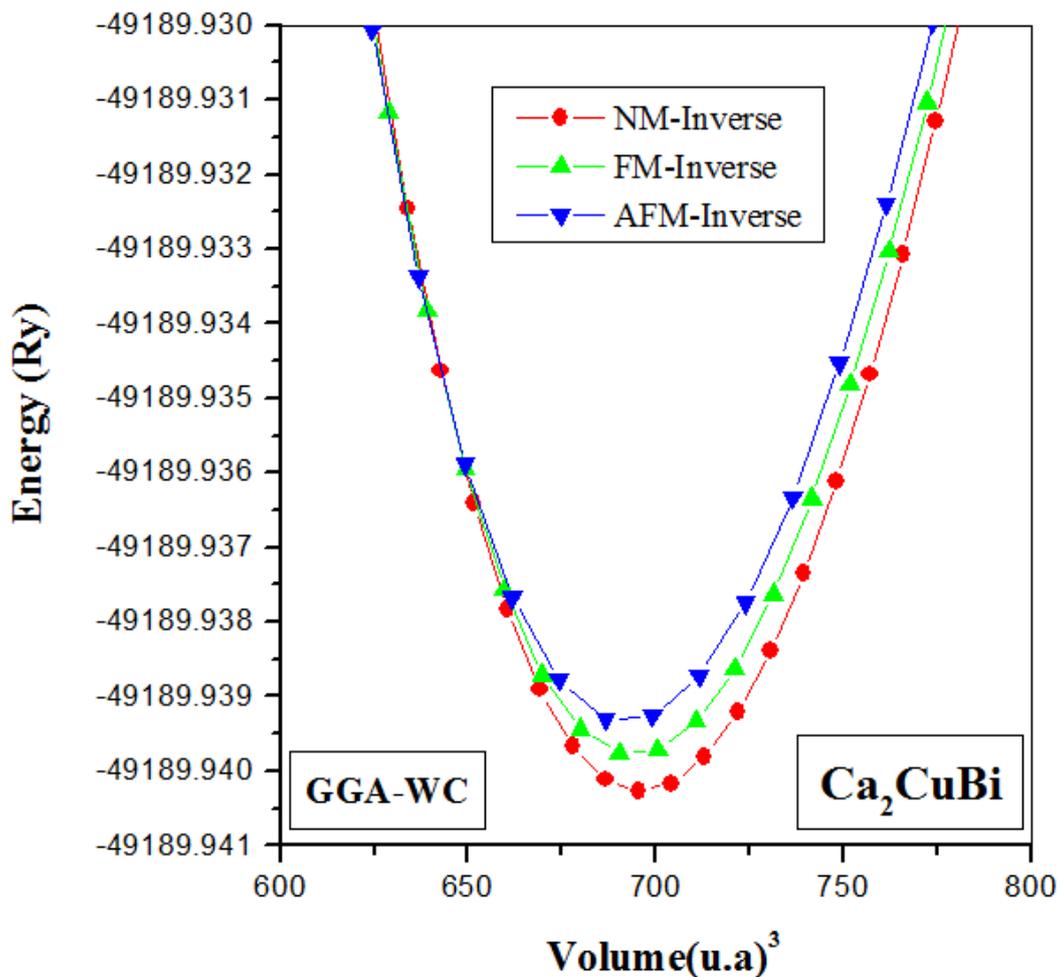


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure inverse de l'alliage Ca_2CuBi et pour les trois états (NM, FM et AFM), calculée par la GGA-WC.

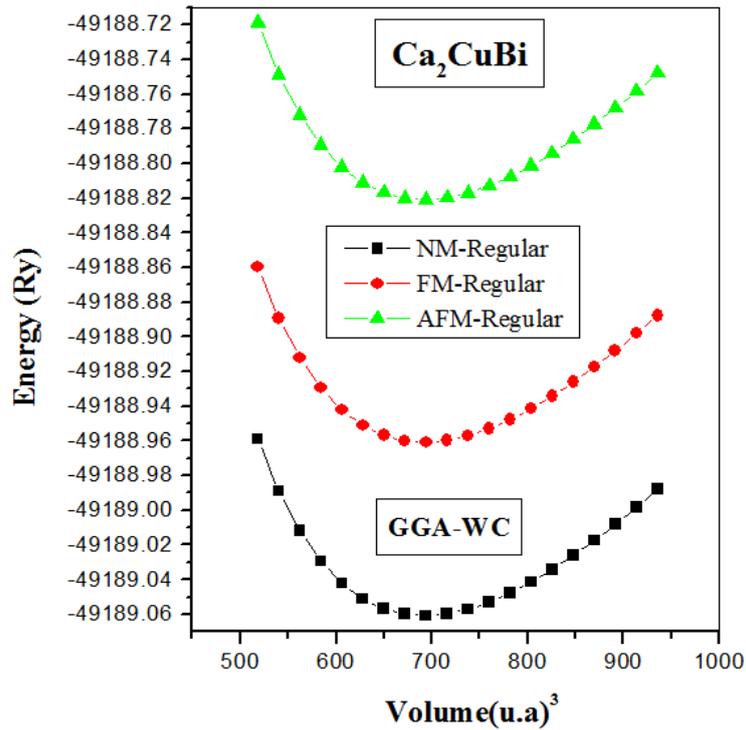


Figure III. 3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure régulière de l'alliage Ca₂CuBi et pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-WC.

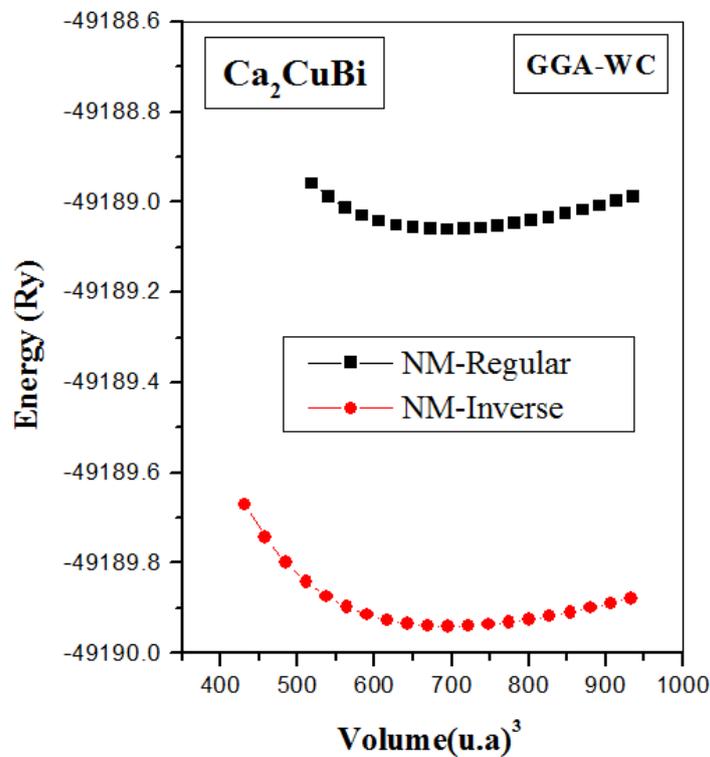


Figure III. 4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Ca₂CuBi pour les deux structures régulière et inverse (NM), calculée par la GGA-WC.

Tableaux III.2 : Les paramètres structuraux, paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé premier B' . Obtenus par l'utilisation de la **GGA-WC**. Pour les trois états fondamentaux (NM, FM et AFM).

<i>Matériau</i>	<i>État fondamental</i>	<i>a (Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>E₀</i>
Ca₂CuBi	NM-Inverse	7.45	35.43	3.6995	-49189.94027
	FM-Inverse	7.44	34.84	3.9755	-49189.93979
	AFM-Inverse	7.43	34.55	4.1791	-49189.93935
	NM- Régulière	7.42	40.72	4.13	-49189.06076
	FM- Régulière	7.43	39.69	4.0710	-49188.96077
	AFM- Régulière	7.44	40.73	4.1285	-49188.82076

III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES :

III.2.1 Structures de bandes d'énergie :

Le calcul de structure de bande de l'alliage **Ca₂CuBi** a été réalisé suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure cubique [12], calculée à $P=0$ GPa et $T=0$ K, en utilisant l'approche du gradient généralisé (**GGA-WC**) avec polarisation du spin et pour la structure inverse. La structure de bande de notre composé est relative pour les deux cas de spin-up et de spin-down, nos résultats sont illustrés dans la figure **III.5**. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bande des électrons à spin-up et celle des électrons à spin-down, ce qui indique un caractère métallique. On remarque aussi la structure de bande de notre composé **Ca₂CuBi** pour les deux cas de spin-up et de spin-down sont similaires ce qui confirme clairement le caractère non magnétique.

III.2.2 Densité d'état totale et partielle :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables de la liaison [13], nous avons tracé les densités d'états totale (DOS) et Partielle (PDOS) de l'alliage **Ca₂CuBi** . Les figures

(III.6, III.7, III.8) montrent la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) calculée en en utilisant l'approche du gradient généralisé (GGA-WC) avec polarisation du spin (FM) entre -8 et 8 eV par rapport au niveau de Fermi et dans la structure inverse.

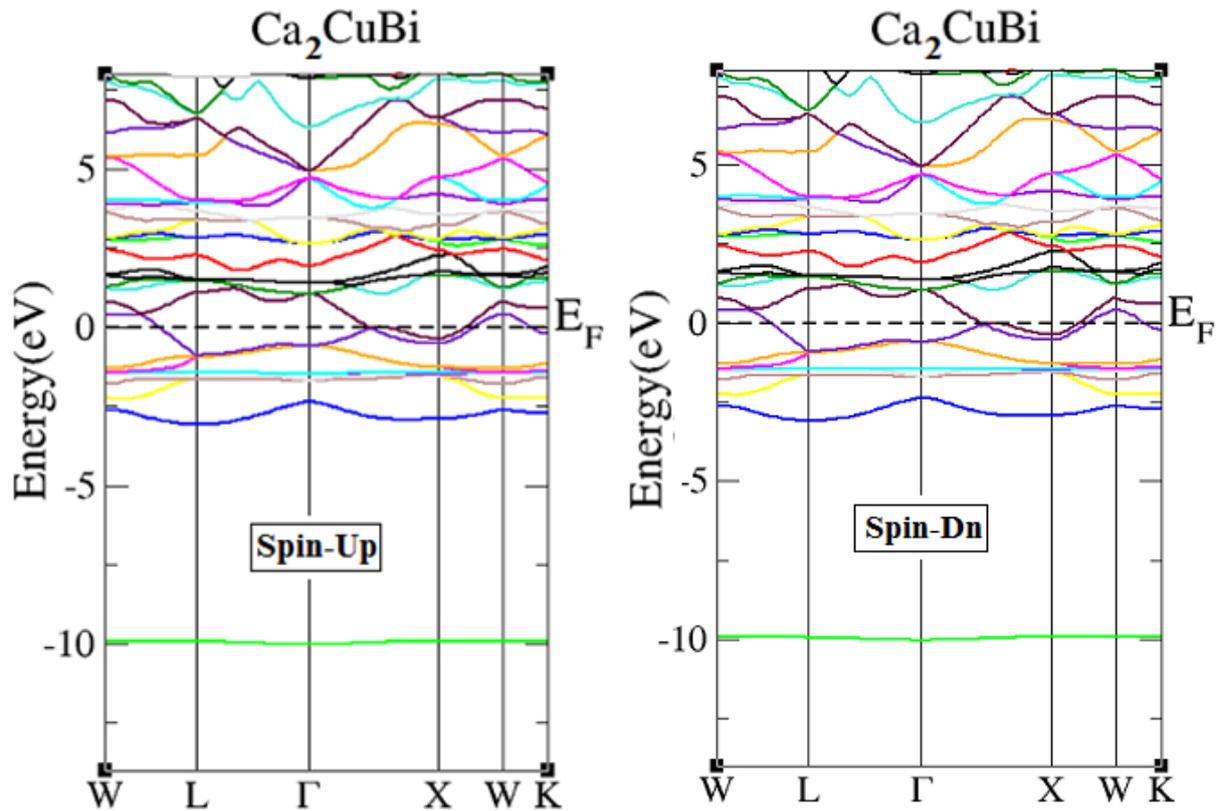


Figure III.5 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé Ca_2CuBi en utilisant l'approximation GGA-WC.

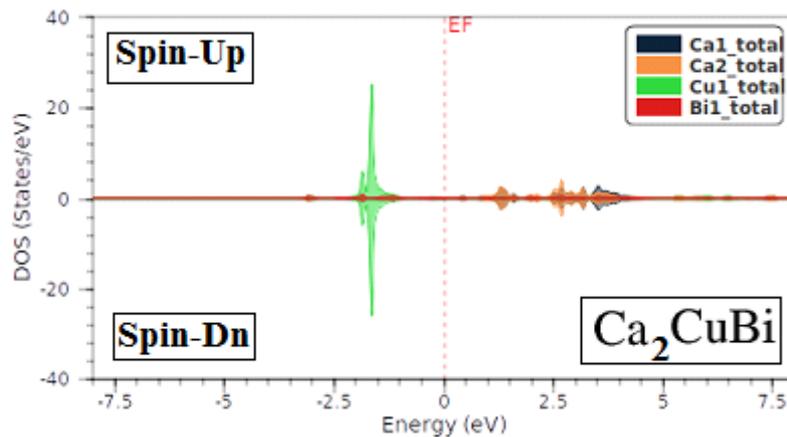


Figure III.6 : Densités d'états totales pour l'alliage Ca_2CuBi obtenues par l'approximation GGA-WC, avec polarisation du spin.

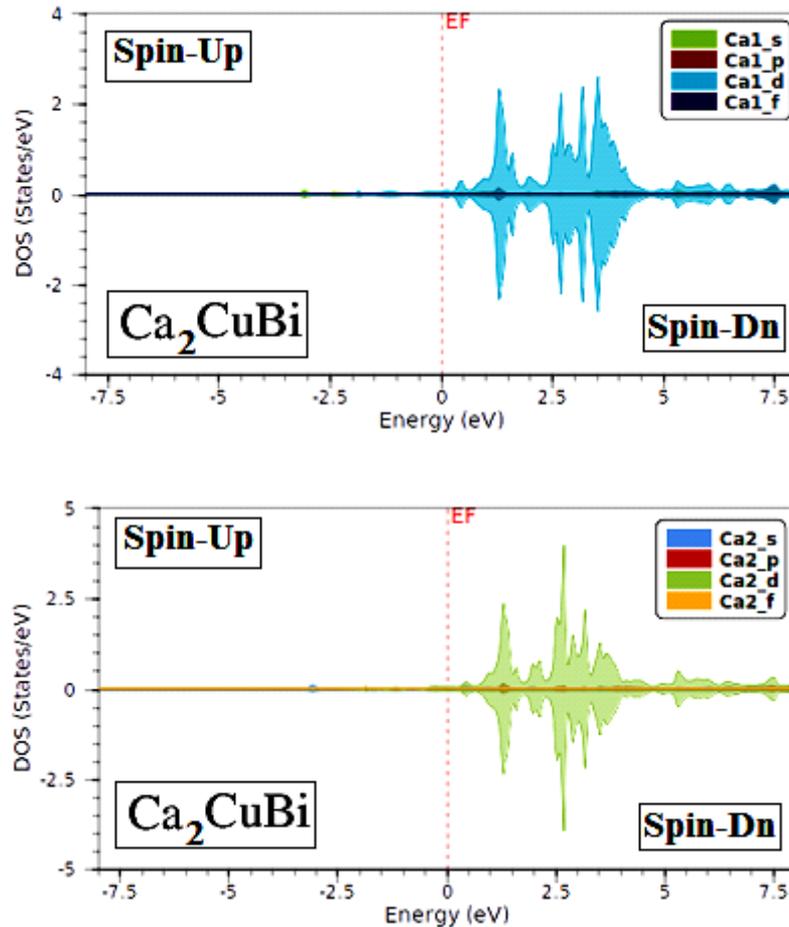


Figure III.7 : Densités d'états partielles pour l'alliage Ca_2CuBi obtenues par l'approximation GGA-WC, avec polarisation du spin.

✚ Dans le cas de l'alliage Ca_2CuBi on constate les densités d'états totale (DOS) et Partielle (PDOS) calculées en (GGA-WC) avec polarisation du spin:

- Au dessous du niveau de Fermi les états sont entièrement dominés par les états **Cu-d** (up et dn), avec une certaine contribution des états **Bi-p** (up et dn) et **Bi-f** (up et dn).
- Autour de niveau de Fermi, les états sont dominés **Bi-p** (up et dn), **Bi-f** (up et dn) et **Ca-d** (up et dn).
- Les états situés environ 1eV et plus en dessus de E_f proviennent essentiellement des états **Ca-d** (up et dn) et **Bi-p** (up et dn).

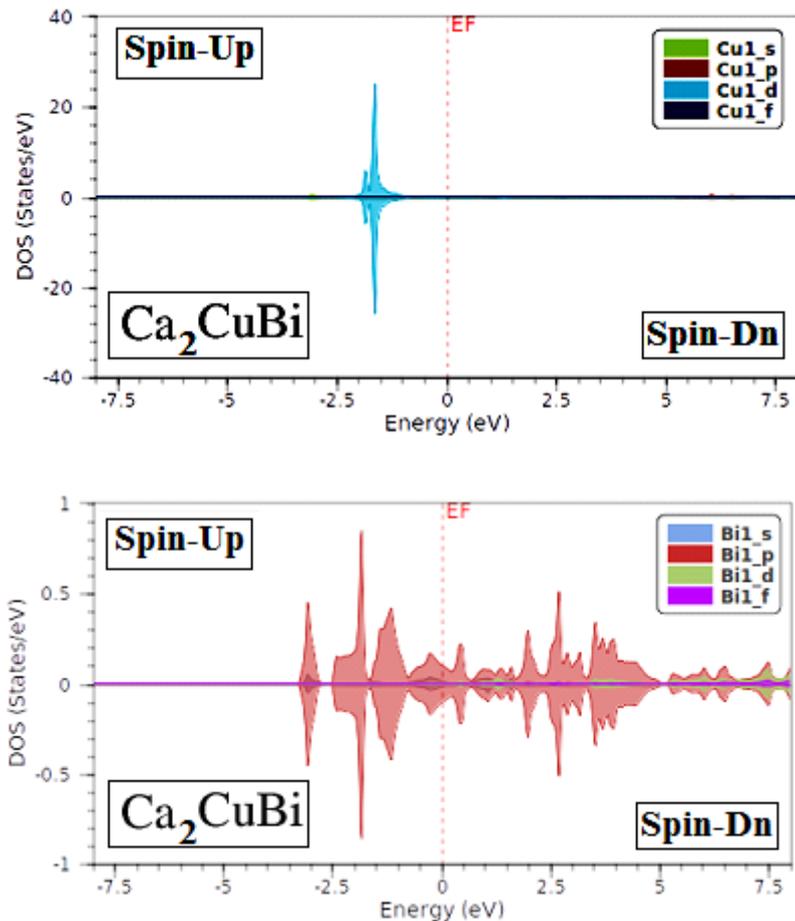


Figure III.8 : Densités d'états partielles pour l'alliage **Ca₂CuBi** obtenues par l'approximation **GGA-WC**, avec polarisation du spin.

III.2.3 Propriétés magnétiques :

Nous avons calculé les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels de l'alliage full-Heusler **Ca₂CuBi**, en utilisant l'approximation **GGA-WC** et avec polarisation du spin. D'après le tableau III.3 le composé **Ca₂CuBi** possède un moment magnétique très faible et négatif, cela confirme le comportement non magnétique de ce composé.

Tableau III.3 : Moment magnétique total et local de l'alliage **Ca₂CuBi** obtenues par l'approximation **GGA-WC**, avec polarisation du spin.

	Magnetic moment (μ_B)					
	Ca ₂ CuBi					
	Ca ₁	Ca ₂	Cu	Bi	interstitiel	Total
GGA-WC	-0.00007	-0.00004	0.00003	-0.00021	-0.00133	-0.00162

III .3. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES :

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19^{ème} siècle que s'est développé cette science sous l'impulsion de savants tels que Laplace, Carnot Clausius, et bien d'autres. Le développement de cette science durant le 19^{ème} siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques.

Pour étudier les propriétés thermodynamique de l'alliage **Ca₂CuBi** nous appliquons le modèle de debye quasi harmonique dans le programme GIBBS [14].

Le modèle de debye quasi harmonique nous permet d'obtenir toute les quantités thermodynamique à partir des propriétés des énergies et volume calculé à l'équilibre.

La fonction GIBBS $G^*(V, P, T)$ est exprimé comme suit :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}} [\theta(V), T] \quad (\text{III.4})$$

Ou $E(v)$ est l'énergie totale par cellule unitaire correspond à la constante hydrostatique de la pression, $\theta_D(V)$ est la température de debye, et A_{vib} est la vibration de l'énergie libre.

Selon le modèle de debye quasi-harmonique de la densité des états de phonons on peut écrire : A_{vib} [15] :

$$A_{\text{vib}}(\theta_D, T) = Nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{III.5})$$

Ou n est le nombre d'atomes par unité de formule K_B est la constante de Boltzmann, $D(\theta_D/T)$ qui représente l'intégrale de debye.

Pour un solide isotrope θ_D est exprimé par : [14,16]

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.6})$$

Ou M est la masse moléculaire par cellule unitaire et B_s est le module de mesure de la compressibilité adiabatique du cristal, qui approximé par une compressibilité statique comme suit [17] :

$$B_s \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.7})$$

$f(\sigma)$ et B_s sont données par réfs. [18,19]

L'équation de GIBBS G^* en fonction de (V, P, T) peut être minimisé par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.8})$$

D'après l'équation III-19 nous obtenons l'équation thermique (EOS) $V(P, T)$ la capacité thermique du volume constant C_v et le coefficient thermique de dilatation α sont donnés par [20] :

$$C_v = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{(3\theta_D)}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right] \quad (\text{III.9})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T T} \quad (\text{III.10})$$

Ou γ est le paramètre de Gruneisen, est définit come suit :

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta_D(V))}{d \ln V} \quad (\text{III.11})$$

Pour étudier les propriétés thermiques du composé **Ca₂CuBi** sous haute température et haute pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Dans un premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$), dans l'approximation statique, a été réalisé et équipé du numérique EOS (equation of state) afin de déterminer ses paramètres structuraux à la température ambiante et à la pression zéro, puis tirer les propriétés macroscopiques comme fonction de la pression et de la température des relations thermodynamiques classiques. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température

de 0 à 1000 K on utilisant la **GGA-WC**, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable.

III.3.1. Le paramètre de maille et le Module de compressibilité :

Dans la **Figure III.9** nous présentons le schéma du paramètre de maille, en fonction de la température à différente pression pour le composé **Ca₂CuBi**. Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux est plus important pour la gamme de température supérieure à 100 K. De l'autre côté, avec l'augmentation de pression P (de 0 à 40 GPa), le paramètre de maille diminue à une température donnée (de 0 à 1000K).

La **Figure III.10** montre la variation de module de compressibilité par rapport à la température, à une pression donnée. On peut remarquer que le module de compressibilité est à peu près constant de 0 à 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente pour $T > 100$ K. La compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression, à une température donnée. À $T=0$ K et une pression nulle, $B = 35.25$ GPa.

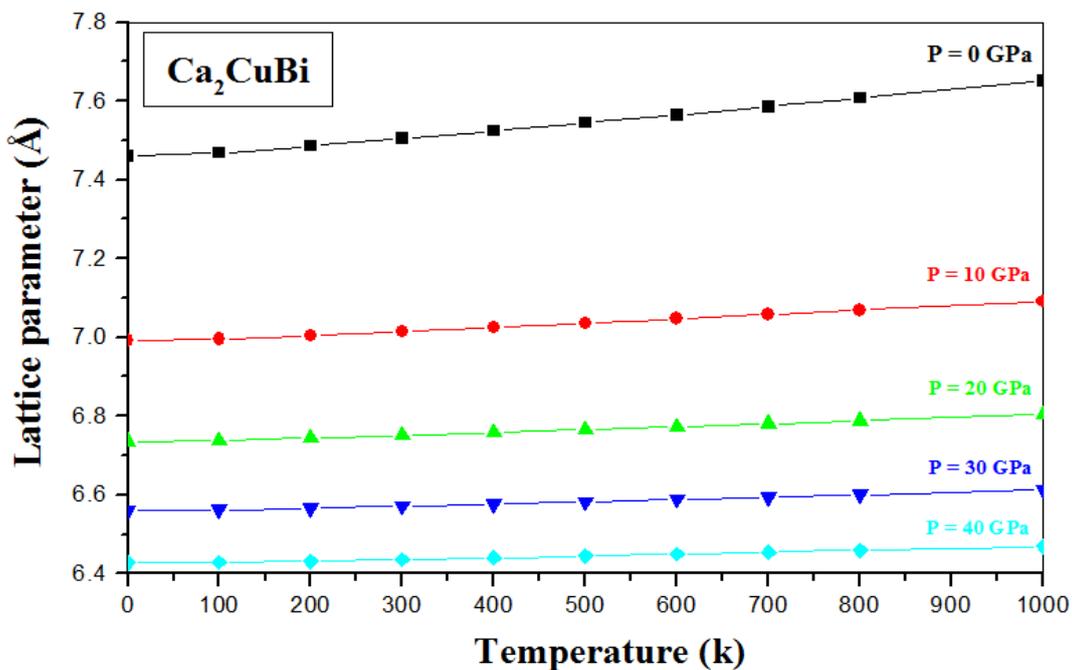


Figure III.9 : Variation de paramètre de maille en fonction de la température à différente pression pour l'alliage **Ca₂CuBi**.

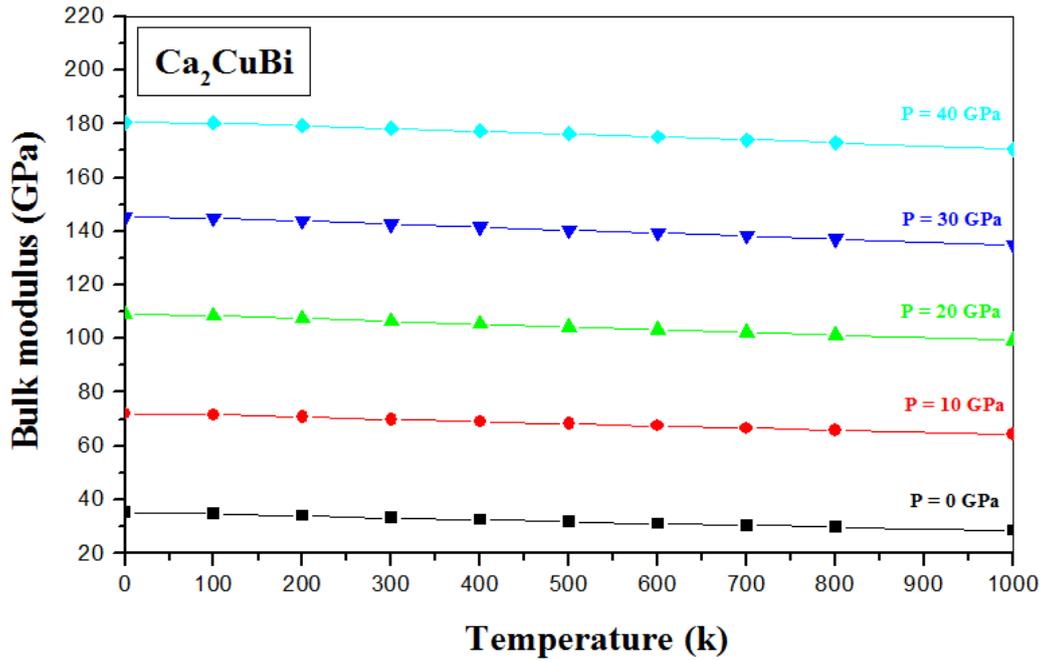


Figure III.10 : Variation du module de compressibilité avec la pression et la température pour l'alliage Ca_2CuBi .

III.3.2. Capacité calorifique :

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance, non seulement décrit ses propriétés vibratoires mais elle est nécessaire pour de nombreuses applications. Deux cas limites bien connus pour cette grandeur et qui sont correctement décrits par la théorie de l'élasticité [21]. A haute température, la capacité calorifique à volume constant C_v ne dépend pas beaucoup de la température et tend vers la limite de Dulong-Petit [22-23], ceci est vrai pour tous les solides à des températures élevées. A des températures suffisamment basses, C_v est proportionnelle à T^3 [21].

La variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 40 GPa est représentée sur la **Figure III. 11**. Il se trouve que lorsque $T < 400$ K, la capacité calorifique C_v augmente avec l'augmentation de la température. A plus haute température ($T > 300$ K) C_v tend vers la limite petit et Dulong ($C_v = 3nR \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$), qui est commun à toutes les matières solides à haute température. A haute température s'approche de $99.59 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ca_2CuBi est montrée sur la **Figure III. 12.** Lorsque la température augmente, les variations de C_p sont similaires à celles de C_v précisément aux basses températures. Aux hautes températures, C_p se comporte différemment par rapport à C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante. L'effet de la pression sur la capacité calorifique à pression constante C_p est similaire à celui de C_v .

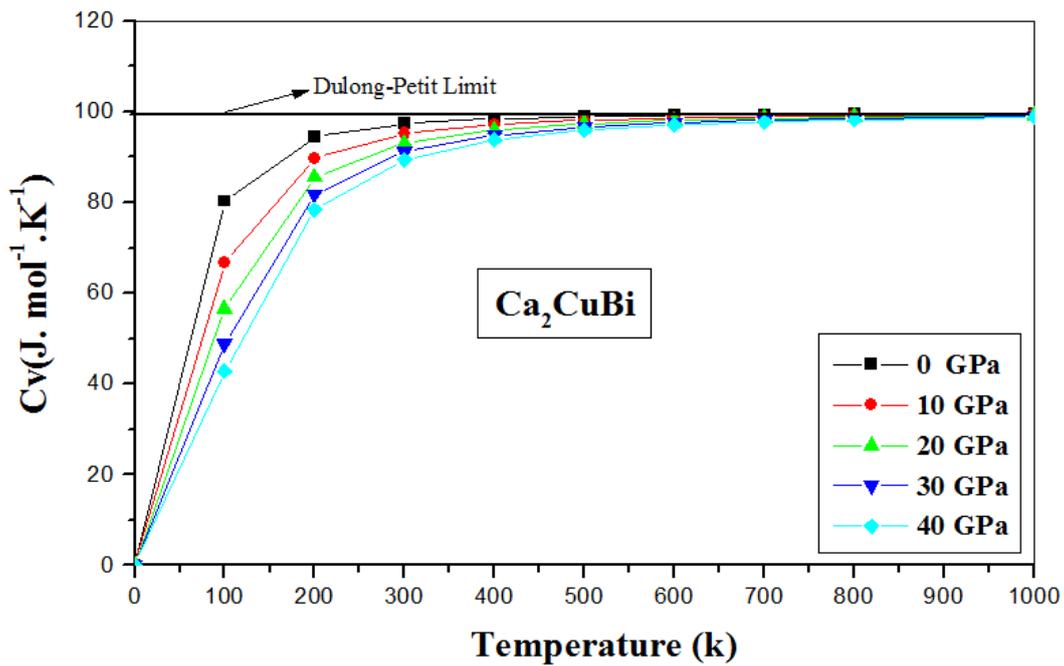


Figure III.11 : Variation de la capacité calorifique C_v a volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ca_2CuBi .

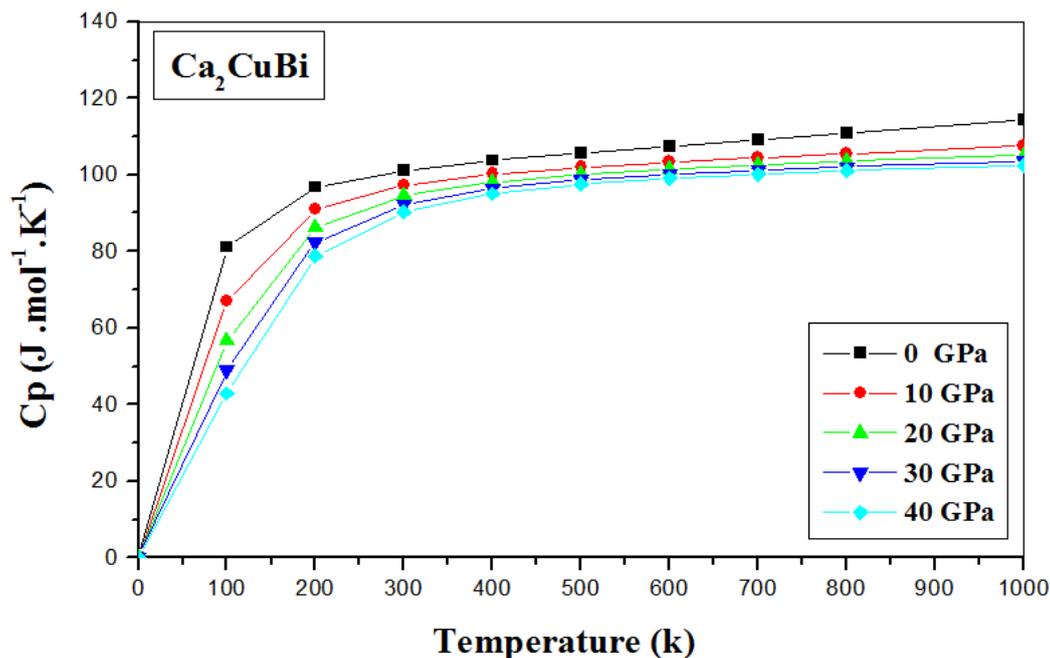


Figure III.12 : Variation de la capacité calorifique C_p a pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ca_2CuBi .

III.3.3.Coefficient de dilatation thermique :

Dans un solide, les atomes possèdent une énergie thermique et vibrent autour de leur position moyenne. Cette vibration dépend de la température mais aussi du voisinage des atomes, plus précisément du potentiel créé par les atomes environnants. À basse température, les potentiels interatomiques peuvent être décrits de façon harmonique: pour des températures proches de $T = 0 \text{ K}$, les atomes restent centrés sur leur position moyenne r_0 . Ce n'est plus le cas pour des températures élevées: l'anharmonicité des potentiels interatomiques introduit une dépendance de la position moyenne des atomes avec la température, ce qui cause le phénomène de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation mesure l'augmentation relative de volume d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre, en général la pression ou la température, mais également la concentration. Comme le coefficient de dilatation thermique a un comportement anharmonique, nous n'attendons pas à ce que la variation de ce paramètre soit linéaire.

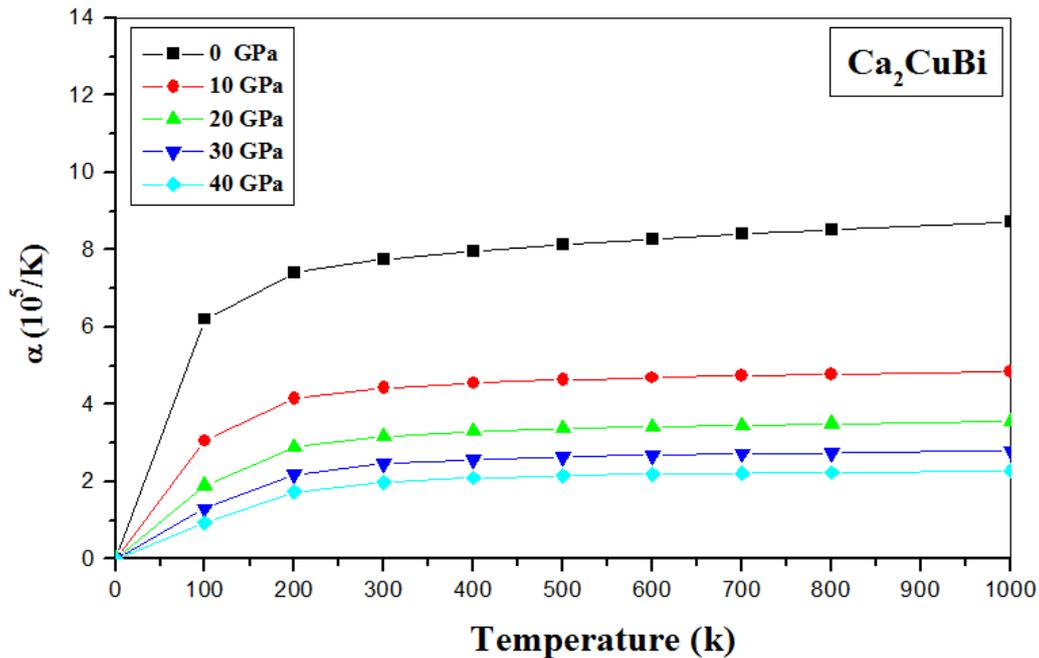


Figure III.13 : Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage **Ca₂CuBi**.

Dans la **Figure III.13**, on présente l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique (α). On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. À une pression donnée le coefficient thermique α augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 400 K. Au-dessus de cette température, α se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée. A la pression zéro et 300 K, le coefficient de dilatation thermique α est de 8.77 K^{-1} .

III.3.4. Température de Debye :

La **Figure III.14** montre l'évolution de la température de Debye θ_D avec la température à plusieurs pressions. On voit que θ_D est à peu près constant de 0 à 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression. En confrontant cette courbe à celle **III.10**. Relative au module de compressibilité, nous remarquons un comportement similaire c'est-à-dire à θ_D et B évoluent de la même

manière. L'augmentation de la compressibilité mène à la décroissance de la température, ce résultat est en accord avec le fait qu'un matériau dur possède une température de Debye élevée. Notre calcul de θ_D à pression nulle et la température ambiante est égale à 214.44 K. Cela pourrait être une indication que le modèle quasi-harmonique de Debye est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en termes de calcul temps.

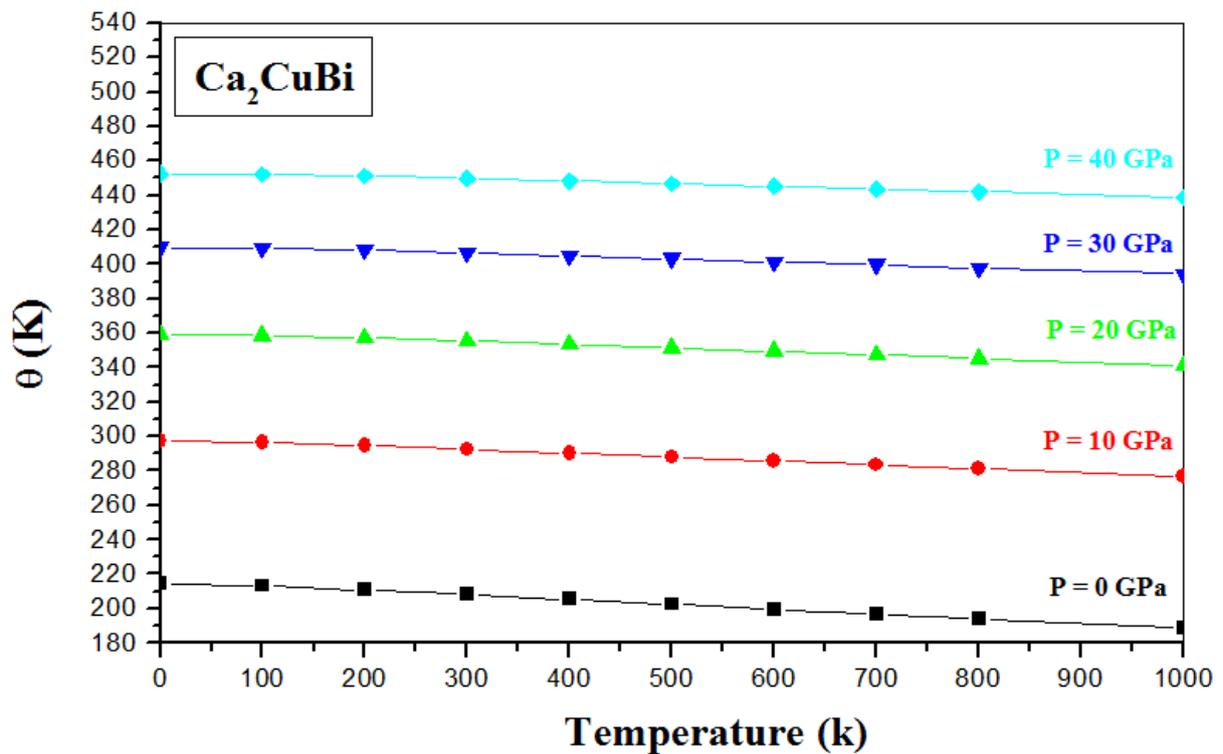


Figure III.14 : Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour l'alliage Ca_2CuBi .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. KHOBZAOUI Chaima Cherifa «Etude ab-initio des propriétés physiques des composés Half-Heusler $XPtBi$ ($X=Ho,Er$) », Université Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent, (2020).
2. Heusler, F.; Take, E., The Nature of the Heusler Alloys. Transactions of the Faraday Society 1912, 8, 169-184.
3. Pack, J. D.; Monkhorst, H. J., " Special Points for Brillouin-Zone Integrations"—a Reply. Physical Review B 1977, 16, 1748.
4. Heusler, F.; Starck, W.; Haupt, E., Magnetisch-Chemische Studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges 1903, 5, 219-232.
5. Heusler, O., Kristallstruktur Und Ferromagnetismus Der Mangan- Aluminium -Kupferlegierungen. Annalen der Physik 1934, 411, 155-201.
6. Bradley, A. J.; Rodgers, J., The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 1934, 144, 340-359.
7. Graf, T.; Parkin, S. S.; Felser, C., Heusler Compounds—a Material Class with Exceptional Properties. IEEE Transactions on Magnetics 2010, 47, 367-373.
8. https://fr.wikipedia.org/wiki/Configuration_électronique.
9. Murnaghan, F.: The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America. 30(9), 244 (1944).
10. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, 'WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology. User Guide, WIEN2k 12.1 (Release 30.08.2012).
11. Wu, Z.; Cohen, R. E., More Accurate Generalized Gradient Approximation for Solids. Physical Review B 2006, 73, 235116.
12. ABOUD nour elhayet et BOBBOU ibtissem mémoire master « Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler », Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2019).

13. BELKHOUANE Mohammed ,Thèse de Doctorat, « Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z= \text{Al}, \text{Si}$) $\text{Fe}_2\text{MnAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ ».UniversitedjillaliliabesFaculte des sciences exactes Sidi bel abbes.2016
14. M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña; GIBBS: Isothermal isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi harmonic Debye model; *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
15. M. A. Blanco, A. M. Pendas, E. Francisco, J. M. Recio, and R. Franco; Thermo dynamical properties of solids from microscopic theory: Applications to MgF_2 and Al_2O_3 ; *J. Molecular StructureTheochem.* 368, 245 (1996).
16. M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, and A. M. Pendas; First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides; *Phys. Rev. B* 66, 144112 (2002).
17. S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, and M. L. Cohen; Ab initio calculation of pressure coefficients of band gaps of silicon: Comparison of the local-density approximation and quasiparticle results; *Phys. Rev. B* 39, 7840 (1989).
18. E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, and A. M. Pendas; Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF_2 ; *J. Phys. Chem.* 102, 1595 (1998).
19. E. Francisco, M. A. Blanco, and G. Sanjurjo; Atomistic simulation of SrF_2 polymorphs; *Phys. Rev. B* 63, 094107 (2001).
20. R. Hill; The elastic behavior of a crystalline aggregate; *Proc. Phys. Soc. London A* 65, 349 (1952).
21. Haines, J.; Léger, J.; Bocquillon, G., *Annu Rev Mater Res.* *Annu Rev Mater Res* 2001, 31, 1-23.
22. Pugh, S., 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* 1954, 45, 823-843.
23. BENKHALED Maroua «Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de l'alliage half-Heusler TaIrSn par la méthodeFP-LAPW. »,Université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent,(2020).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait pour objectif essentiel est de présenter une étude ab-initio au sein de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) d'une classe d'alliage appelés les alliages Full-Heusler **Ca₂CuBi**. Ce matériau a été étudié par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées a potentiel total (FP-LAPW) mis en application dans le code Wien2k en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-WC, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques.

- ✚ Nos résultats montrent que la configuration non-magnétique (NM) est plus stable que la configuration ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) pour ce composé **Ca₂CuBi**.
- ✚ Il est clair que la structure la plus stable pour le composé **Ca₂CuBi** correspond bien à la structure cubique inverse, où cette structure présente toujours l'énergie totale minimale E_0 que la structure cubique régulière.
- ✚ Les résultats de la structure de bande montrent que le composé **Ca₂CuBi** présente un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction au niveau de Fermi E_F , ce qui indique un caractère métallique.
- ✚ Les densités d'états totales de l'alliage **Ca₂CuBi** montrent qu'il existe une symétrie entre spin-up et spin-down ce qui confirme clairement le caractère non magnétique.
- ✚ A propos de l'étude des propriétés magnétiques, on a trouvé que le composé **Ca₂CuBi** présente un caractère non-magnétique.
- ✚ Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, les dépendances du module de compressibilité, les capacités calorifiques et de la température de Debye ...ect, sur la température et la pression ont été obtenues avec succès..

En perspectives, nous souhaitons étudier d'autres propriétés physiques de ce composé pour enrichir notre travail aussi utilisé d'autres approximations et faire une analyse comparative.

Abstract:

In this work, the structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of the Full-Heusler Ca_2CuBi in the inverse structure and for the three states nonmagnetic (NM), ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM), were presented using a first principle calculation. We applied the linearized augmented plane wave method with Full potential (FP-LAPW), based on density functional theory (DFT). In addition, the generalized gradient approximation (GGA) was used to describe the exchange-correlation potential. The results obtained for the density of states and the band structure reveal that our compound has a metallic character. Through the quasi-harmonic Debye model, the dependence of the primitive cell volume, expansion coefficient α , bulk modulus B, heat capacity (C_p and C_v), Debye temperature θ_D , on temperature and pressure have been obtained successfully

Keywords: FP-LAPW, Wien2k, Ca_2CuBi , electronic, thermodynamic.

Résumé :

Dans ce travail, Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de l'alliage Full-Heusler Ca_2CuBi dans la structure inverse et pour les trois états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ont été présentés en utilisant un calcul de premier principe. Nous avons appliqué la méthode des ondes planes augmentée linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). En plus, l'approximation du gradient généralisée (GGA) à été utilisée pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Les résultats obtenus pour la densité d'états et la structure de la bande révèlent que notre composé a un caractère métallique. Grâce au modèle de Debye quasi-harmonique, la dépendance du volume cellulaire primitif, du coefficient de dilatation α , du module de masse B, de la capacité thermique (C_p et C_v), de la température de Debye θ_D ont été obtenus avec succès.

Mots Clés : FP-LAPW, Wien2k, Ca_2CuBi , électronique, thermodynamique.

ملخص :

في هذا العمل، تم تقديم الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والديناميكية الحرارية للمركب Ca_2CuBi في الهيكل العكسي وللحالات الثلاث غير المغناطيسية (NM) والمغناطيسية (FM) والمغناطيسية المضادة (AFM)، باستخدام طريقة FP-LAPW والتي تركز على نظرية كثافة الدالية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. في هذه النظرية قمنا باستخدام حد كمون التبادل و الترابط (EC) عولج بتقريب مختلف (GGA). تكشف النتائج التي تم الحصول عليها أن مركبنا له طابع معدني باستخدام. النموذج شبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج جيبس، و تحديد بنية الخلية الأولية، معامل الانضغاطية، درجة ديباي، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط و معامل التمدد.

الكلمات المفتاحية: الإلكترونيات، الديناميك الحرارية، Ca_2CuBi , Wien2k, FP-LAPW,