

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

***Etude des propriétés structurales, électroniques,
optiques et thermoélectriques de l'alliage Ba_2CuBi***

Soutenu le : 27/06/2022

Présenté par : DERBAL Ibtissem fatima zahra

Devant le jury composé de :

Dr. MESSAOUDI Ilham Souad
Dr. BENDAHAH Abla
Dr. TOUIA Amina

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
Encadrante

Année universitaire 2021/2022

Je dédie ce mémoire

Louanges à ALLAH, qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long du travail et m'a donné le pouvoir, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce travail à mes parents. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit des sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation

Ces dédicaces vont également à toute ma famille, ma grand mère, mes frères et sœurs, mes oncles et tantes, mes cousins et cousines, c'est très difficile d'exprimer mes sentiments envers vous par de simples mots ; merci pour votre amour, votre affection, vos encouragements, vos sacrifices. Que Dieu vous garde.

Mes amis et mes collègues d'étude Je vous souhaite une bonne réussite.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

DERBAL Ibtissem fatima zahra

Remerciement

Au terme de ce travail, il m'est très agréable de remercier :

Dr. TOUIA Amina, pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant de m'encadrer, ses critiques constructives, son aide inestimable qu'elle m'a apporté, ses qualités humaines et scientifiques qui m'ont amplement aidé à réaliser ce travail. Veuillez trouver ici, Madame, l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements les plus sincères.

Dr. MESSAOUDI Ilham Souad, pour avoir accepté de me faire l'honneur de présider le jury, Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Dr. BENDAHAH Abla, pour avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie de ce jury, qu'elle reçoit ici ma sincère gratitude pour son accord d'examiner ce mémoire.

NOMENCLATURE

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).
N_A	Le nombre d'Avogadro
M	La masse molaire
ρ	La densité
$Fond$	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 of solids
WC	Wu-Cohen
LSDA	Local Spin Density Approximation
LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées
APW	Méthode des ondes planes augmentées
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
mBJ	Potentiel de Becke et Johnson modifié
E_f	Energie de fermi
DOS	Densité d'états

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Premier théorème de Kohn et Hohenberg.	15
Figure I.2	Le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham.	20
Figure .II.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	29
Figure II.2	Organigramme du code Wien2K.	35
Figure.III.1	Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler Ba₂CuBi .	39
Figure.III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Ba₂CuBi pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la GGA-PBEsol	40
Figure III.3	La structure de bandes de l'alliage Ba₂CuBi , obtenu par l'utilisation de la mBJ-GGA pour la structure régulière.	42
Figure III.4	Densité d'état total (DOS) de l'alliage Ba₂CuBi , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.	43
Figure III.5	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage Ba₂CuBi , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière	44
Figure III.6	Fonction diélectrique complexe de l'alliage Ba₂CuBi (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique).	49
Figure III.7	Indice de réfraction de l'alliage Ba₂CuBi .	49
Figure III.8	Atténuation optique de l'alliage Ba₂CuBi .	50
Figure III.9	Réflectivité optique de l'alliage Ba₂CuBi .	50
Figure III.10	Conductivité optique de l'alliage Ba₂CuBi .	51

Figure III.11	Variation de la conductivité électrique de l'alliage Ba₂CuBi en fonction de la température.	52
Figure III.12	Variation de la conductivité thermique de l'alliage Ba₂CuBi en fonction de la température.	53
Figure III.13	Variation du coefficient Seebeck de l'alliage Ba₂CuBi en fonction de la température.	53
Figure III.14	Variation du facteur de puissance de l'alliage Ba₂CuBi en fonction de la température.	54
Figure III.15	Variation du du facteur de mérite (ZT) de l'alliage Ba₂CuBi en fonction de la température.	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Configuration électronique des 3 éléments chimiques.	39
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-PBEsol .	41
Tableau III.3	Energies des bandes interdites indirects en eV, suivant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.	42

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRAL	
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
I.1. INTRODUCTION	9
I.2. EQUATION DE SCHRÖDINGER	9
I.3. APPROXIMATION PROPOSEES POUR RESOUDRE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER	11
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	11
I.3.2. Approximation de Hartree (1928)	12
I.3.3. Approximation de HARTREE-FOCK (1930)	13
I.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	14
I.4.1. Théorèmes et équation de Hohenberg et Kohn	14
I.4.2. Equation de Kohn-Sham	16
I.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham	18
I.5. APPROXIMATIONS DE L'ECHANGE-CORRELATION DANS LA DFT	21
I.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)	21
I.5.2. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	22
I.5.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	22
I.5.4. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin	23
I.5.5. Potentiel de Becke et Johnson modifié (<i>mBJ</i> -GGA)	24
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26
CHAPITRE II : La méthode de la FP-LAPW	
II.1. INTRODUCTION	29
II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES	29
II.3. CONCEPT DE LA METHODE DES ONDES PLANE AUGMENTEES	31

TABLE DES MATIÈRES

LINEARISEES (LAPW)	
II.4 FONCTION DE BASE	31
II.5 AVANTAGE DE LA METHODE LAPW PAR RAPPORT A LA METHODE APW	32
II.6 METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES A POTENTIEL TOTAL (FP-LAPW)	33
II.7 LE CODE WIEN 2k	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	36
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III. INTRODUCTION	38
III.1. PROPRIETES STRUCTURALES	38
III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES	41
III.2.1 Structures de bandes d'énergie	41
III.2.2.Densité d'états totale et partielle	43
III.3.PROPRIETES OPTIQUES	44
III.4.PROPRIETES THERMOELECTRIQUES	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	56
CONCLUSION GÉNÉRALE	
CONCLUSION GÉNÉRALE	59

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La science des matériaux joue un rôle essentiel dans ces tests et leur permet de calculer et de prédire les propriétés physiques. Désormais, l'innovation nouvelle cherche sa matière première dans, le tableau périodique des éléments, et se constitue par rapport au droit commun qui certifie que le mélange de deux substances distinctes ne représente pas un mélange de leurs propriétés, mais entraîne au contraire l'apparition de nouvelles propriétés et qualités propres à l'alliage. Ce dernier a inspiré l'existence de la science des matériaux, qui est devenue une branche importante comme les sciences physiques et la métallurgie. La science des matériaux s'attend à identifier les liens entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que l'ingénierie des matériaux se concentre sur le développement de matériaux avec des structures et des propriétés connues [1].

Les sciences physiques de la matière dense et la science des matériaux sont personnellement liées à la compréhension de l'utilisation des systèmes électroniques et fondamentaux. L'hypothèse quantique des solides vise à se concentrer sur leurs propriétés réelles de leurs composants infinitésimaux. C'est une question d'imagerie et de prédiction de propriétés robustes à partir de sa minuscule structure, et de la coopération entre les molécules qui la composent. Pour comprendre la relation entre ces collaborations au sein des propriétés robustes et l'observation dont elles résultent, des tests sont indispensables [2].

Ces alliages semblent être des matériaux possibles pour certaines applications, en raison de leur structure électronique intrigante, qui rend la conception de telles propriétés séduisante, allant des ferromagnétiques quasi métalliques aux antiferromagnétiques en passant par les semi-conducteurs peu attrayants et même les supraconducteurs. Récemment, de nouveaux domaines d'utilisation sont apparus, en fonction des développements environnementaux tels que la thermoélectricité et les cellules solaires [3].

Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergie non polluantes reste une stratégie fondamentale pour répondre à ces défis énergétiques et environnementaux. Comme pour les autres sources d'énergie alternatives (éolienne, solaire, hydraulique,

INTRODUCTION GÉNÉRALE

biomasse, etc.), la conversion thermoélectrique peut jouer un rôle important dans cette double lutte. Il permet en effet de générer de l'électricité à partir de la chaleur disponible grâce à un dispositif de conversion thermoélectrique (l'effet Seebeck) et apparaît ainsi comme un procédé attractif pour produire de l'énergie propre. En fait, une grande partie de la production mondiale d'énergie finit par être consommée sous forme de chaleur inutilisée. Dans l'industrie automobile, par exemple, les pertes de chaleur représentent plus de 60 % de la consommation de carburant [4].

Les alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le CuMnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Mn, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie [5].

Les alliages Heusler sont également des matériaux thermoélectriques forts prometteurs en raison de leurs propriétés électroniques impérieuses dotés de facteurs de puissance conséquents [6]. Les alliages Heusler comme matériaux thermoélectriques (TE) sont intéressants en raison de leur capacité à transformer efficacement la chaleur en électricité et inversement, cette propriété les rend importants dans le domaine de l'efficacité énergétique. Ces matériaux (TE) ont fait l'objet de recherches pour des applications telles que le domaine du refroidissement ou la production d'énergie [7-9]. Dans le but de développer plus en aval l'étude de ce matériau entamée et prédite par He et al. en 2016 [6]. Les X_2YZ (Y = métaux de transition, Z = élément du groupe principal) sont des composés Heusler intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2: 1: 1 [11, 12]. Ces composés se

INTRODUCTION GÉNÉRALE

crystallisent dans la structure cubique régulière (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $n = 225$) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype [10-14]. On peut observer une autre structure appelée 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 ($Z(Y) > Z(X)$) [15].

Dans le présent travail nous nous intéressons à l'étude de l'alliage Full-Heusler Ba_2CuBi ; ce matériau faisant partie d'une nouvelle classe de semi conducteurs stables et très performants [7,16]. Nous focalisons sur les propriétés structurales, électroniques optiques et thermoélectroniques afin de confirmer l'utilisation de cet alliage ou non dans le domaine d'optoélectronique et thermoélectronique.

Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de **Hartree-Fock**. Moyennant certaines approximations, a transformé la fameuse équation de **Schrödinger** en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité « **DFT** » qui est basée sur les deux théorèmes de **Hohenberg et Kohn** (1964), où l'équation de **Schrödinger** est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour une seule variable la densité électronique, cependant les méthodes ab-initio (de premier-principes) ont joué un rôle grandissant dans la compréhension des systèmes complexes des solides, la plus connue est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) qui a souligné un intérêt immense, elle est considérée comme étant la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) implémentée dans le code **Wien2k**, et qui a fait preuve d'une efficacité extraordinaire [17].

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Notre travail est divisé en deux parties, la première partie est consacrée à l'approche théorique, tandis que la deuxième partie vise à discuter nos résultats de calcul.

- Dans une première partie, nous présenterons les bases de la **DFT**, les équations de **Kohn et Sham**, et différentes approximations pour déterminer les potentiels d'échange et de corrélation. Rappelons le principe de la méthode (**FP-LAPW**)
- La deuxième partie rassemble tous les calculs que nous avons effectués. Nous présentons nos résultats et leur interprétation.
- Enfin, nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. C. Liu, C. K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes, and W. H. Butler, Appl. Phys. Lett. 95, 022509 (2009).
2. 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)
3. Gofryk, K., Kaczorowski, D., Plackowski, T., Leithe-Jasper, A., Grin, Y. «Magnetic and transport properties of the rare-earth-based Heusler phases R Pd Z and R Pd₂Z (Z= Sb, Bi) ». Physical Review B. 2005, 72, 094409
4. Kenfaui Driss « Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux Ca₃Co₄O₉ texturés pour la conversion d'énergie ». Diss. Université de Caen, 2010.
5. HELLAL Tayeb. «Etude premier principes du ferromagnétisme dans les alliages à base de terres rares et métaux de transition ». Diss. 2019.
6. He, J., et al., Ultralow thermal conductivity in full Heusler semiconductors. Physical review letters, 2016. **117**(4): p. 046602.
7. Disalvo, F.J., Thermoelectric cooling and power generation. Science, 1999. **285**(5428): p. 703-706.
8. Snyder, G.J. and E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials. Nature materials, 2008. **7**(2): p. 105.
9. Zhang, X. and L.-D. Zhao, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. Journal of Materiomics, 2015. **1**(2): p. 92-105.
10. F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt. Verh. der Deutsch. Phys. Ges., 5:220, 1903.
11. F. Heusler. Verh. der Deutsch. Phys. Ges., 5:219, 1903.
12. O. Heusler. Ann. Phys., 155:411, 1934.
13. A. J. Bradley and J. W. Rodgers. Proc. Royal Soc. A., 144:340, 1934.
14. T. Graf, S. Parkin, and C. Felser. IEEE Trans. Mag., 47:367, 2011.
15. HELLAL Tayeb « 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)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

16. MATOUGUI, M., « Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ) ». Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis (2019).
17. MENTEFA AMAL « Étude de l'interaction magnétique dans les composés Heusler à base des métaux de transition par la méthode FP LMTO. » Thèse de doctorat : Physique appliquée. Université Djilali Liabes (2021).

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

I. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

I.1.INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous présentons les bases théoriques de **la méthode ab- initio** utilisée dans ce travail. Nous commençons par introduire une approximation quantique fondamentale pour résoudre **l'équation de Schrödinger [1-2]** pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock.

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT : est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXIe 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 [3].

I.2.EQUATION DE SCHRÖDINGER :

Comprendre les propriétés d'un matériau consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux en interaction forte qui le constitue. Malheureusement, comme le disait Dirac en 1929, il est extrêmement difficile de résoudre l'équation de Schrödinger pour un tel système [4].

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

Ou :

E: Energie propre du système.

Ψ : Fonction d'onde du système (la fonction d'onde de toutes les coordonnées).

\hat{H} : l'opérateur Hamiltonien.

L'Hamiltonien exacte 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 :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (I.2)$$

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien prennent la forme explicite 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 [5]). 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 PROPOSEES POUR RESOUDRE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER :

I.3.1. Approximation de BORN-OPPENHEIMER :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon Born et Oppenheimer [6], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

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

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.9) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [7]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique ρ au lieu de sa fonction d'onde.

I.3.2. Approximation de HARTREE:

L'approximation introduite par **Hartree** [8] en **1928**, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, chaque électron se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde à N_e électrons se ramène à un produit de n fonction d'ondes Ψ_i à un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.10})$$

L'**Hamiltonien** électronique donné par l'équation (I.2), s'écrit comme la somme des **Hamiltonien** à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \quad (\text{I.11})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. **Hartree** a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (**self-consistent Field méthode, SCF**) comme un moyen qualitatif pour résoudre l'équation de **Schrödinger** (l'équation I.1),

mais malgré tout cette approximation souffre cependant de différents problèmes : l'**Hamiltonien** de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.3.3 Approximation de HARTREE-FOCK (1930):

L'approximation de **Hartree-Fock** [9] est l'extension de l'approximation de **Hartree**, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de **Pauli**, qui découle du principe de **Heisenberg**, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux particules. **Fock** a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de **Slater** :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ Est le facteur de normalisation. $\psi_i(\vec{r}_i)$ Représente la fonction d'onde d'un système de « n » électrons dans la représentation spin orbite.

Cette approximation conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules [10].

Elle ne tient pas compte aussi des effets de corrélations électroniques. C'est plus facile de comprendre la méthode de **Hartree-Fock** étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la **DFT**.

I.1.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) :

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [11,12], 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** [13,14]. 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** [15] 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 [16] 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** [17]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [18]. Plus tard, grâce à l'approche de **Kohn-Sham** [19] les théorèmes de **Hohenberg et Kohn** trouvent un cadre d'application.

I.4.1. Théorème et équations de HOHENBERG ET KOHN :

L'approche de **Hohenberg et Kohn** [20] vise à faire de la **DFT** une théorie exacte pour le système à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

Théorème 1 : « l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.13})$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de **Hohenberg et Kohn**.

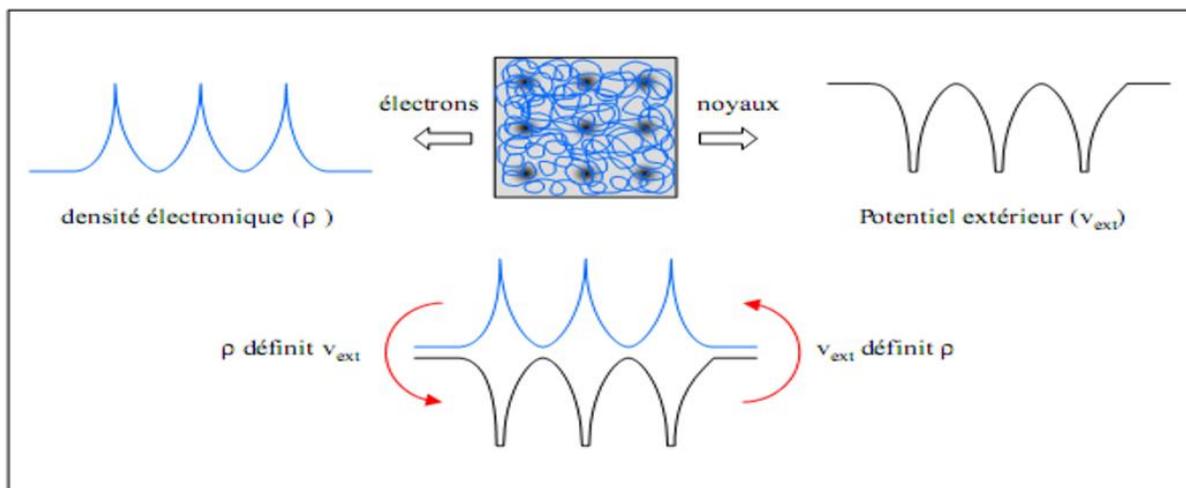


Figure I.1 : Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

Théorème 2 : le second théorème de **Hohenberg-kohn** stipule que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante :

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental »

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.14})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.15})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.16})$$

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T[\rho]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron, $V_{ee}[\rho]$:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.17})$$

Sous cette forme, l'application et l'utilité de la **DFT** dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho]$.

Remarque : les théorèmes de **Hohenberg et Kohn** ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{I.18})$$

I.4.2. Equation de KOHN ET SHAM :

En 1965, **Kohn et Sham** [21] ont eu l'idée de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} cette approche a pour but de déterminer les propriétés exacte d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à articles indépendantes, en pratique cette révolution en la

matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de **Kohn et Sham** remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement résolubles, cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes :

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

$$\mathbf{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_H[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.19})$$

Avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}$: le potentiel de Hartree.

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

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équation de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (ϕ_i) :

$$\left(-\frac{1}{2\nabla^2} + \mathbf{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.20})$$

Avec ϵ_i^{KS} et $\phi_i(r)$ sont les énergies propres et les fonctions d'ondes propres, respectivement.

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.21})$$

La méthode de **Kohn et Sham** donne des solutions exactes du problème à N électrons en interactions, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(r)]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.

I.4.3. Résolution des équations de KOHN-SHAM :

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{sp}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.22})$$

Tel que : $H_{sp} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right)$ est l'Hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

Il existe diverses méthodes pour résoudre les équations de **Kohn et Sham**. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{est}), le potentiel d'échange corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Dans cet mémoire on a choisi un type de représentation, celui de (**FP-LAPW**) (Full potential-linearized augmented plane wave) qu'on va voir en détail dans la partie suivante.

Dans la méthode **FP-LAPW**, les orbitales de **Kohn et Sham** peuvent être écrits sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{I.24})$$

Où : $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La solution de l'équation de **Kohn et Sham** est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de **Kohn et Sham** pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'interactions auto-cohérent, la procédure habituelle est décrite sur le schéma de la **Figure. I.2**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour

diagonaliser l'équation séculaire $H - \varepsilon_i S$. Tel que H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.25})$$

Où l'indice i représente le nombre d'interaction (i) et α le paramètre de mixage.

La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à (à ce que la convergence soit atteinte).

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (vois la **Figure. I.2**) :

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération
- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point
- Résoudre l'équation de **Kohn-Sham**
- Calculer la nouvelle densité.
- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- Calculer les différentes grandeurs physiques (énergie, force,...) ; Fin de calcul.

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de **Kohn-Sham**. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation demeure inconnu et ne peut être exprimée d'une façon exacte.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

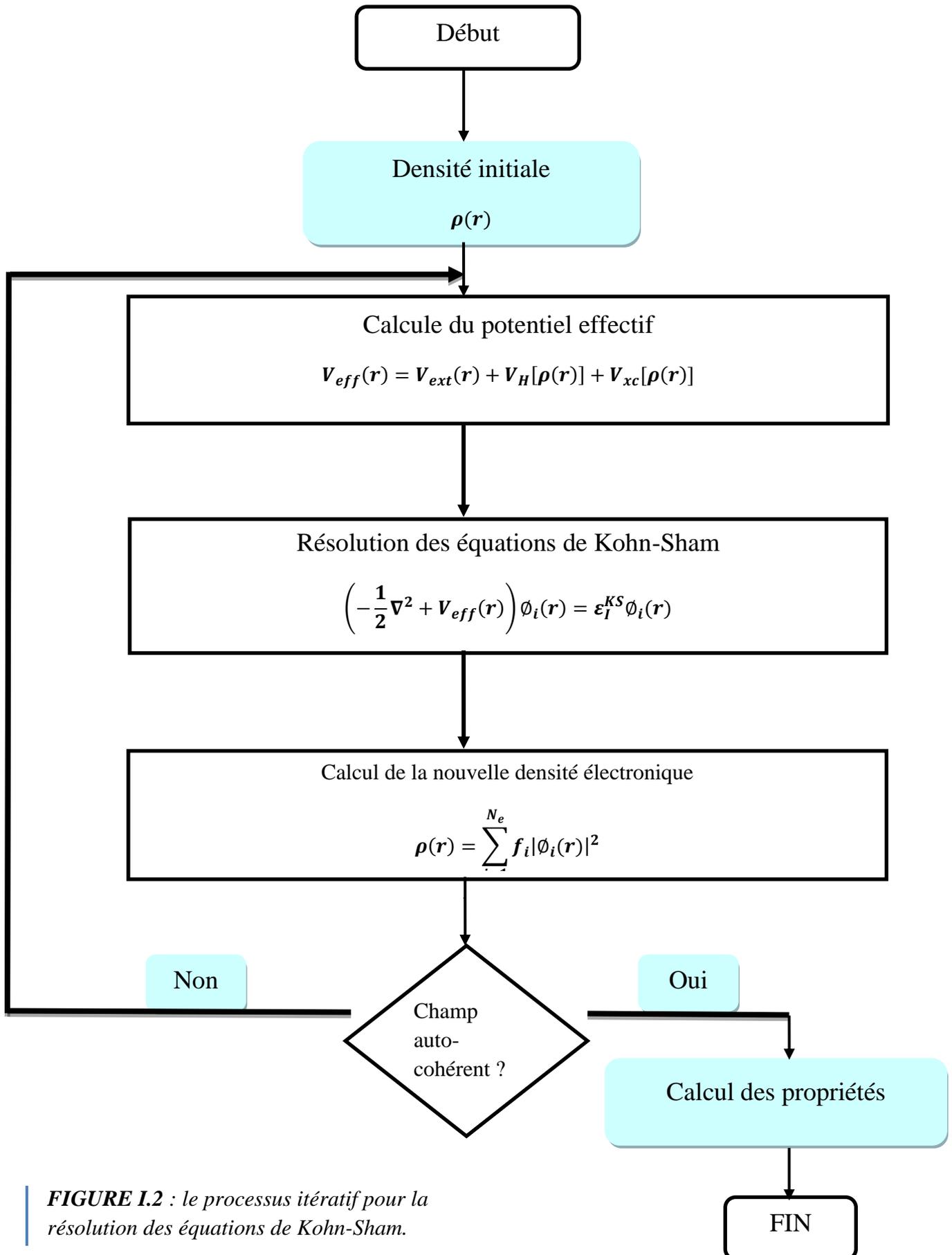


FIGURE I.2 : le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

I.1.5. APPROXIMATIONS DE L'ÉCHANGE-CORRELATION DANS LA DFT :

La théorie DFT est au stade des équations de **Kohn et Sham**, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de **Kohn-Sham** réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation E_{xc} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de **Kohn-Sham**, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle propre DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de **Kohn-Sham** en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de **thomas-Fermi-Dirac** [22]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized approximation GGA).

I.5.1. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA) :

L'approximation LDA [23] (en anglais Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de **Kohn et Sham**. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

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

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$ constante. La fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{I.27})$$

Où : $\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$: fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c^{LDA}[\rho(r)]$: fonctionnelle de corrélation

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par **Dirac [24]** (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par **Slater**) :

$$\epsilon_x^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{I.28})$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs para-métrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; **Barth et Hedin(1972) [25]**, **Vosko et al (1980) [26]**, **Perdew et Zunger (1981) [27]**. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de **Monte-Carlo** quantiques de **Ceperley et Alder [28]**. Rappelons que LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à fort effets de corrélations (bandes f ou d'étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système.

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 ρ_\uparrow et spin bas ρ_\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 [29, 30] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I.29})$$

I.5.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [31,32] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans

l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité (\vec{r}) alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale (\vec{r}) et de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ l'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3 r \quad (\text{I.30})$$

Où :

$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction simultanée de densité inhomogène.

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [33] et EV (Engel Vosko) [34], la plus utilisée actuellement physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [35]. 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. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin :

Pour les systèmes magnétiques (ceux à coches d, f incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui représentent les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [29,36] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3 r \quad (\text{I.31})$$

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

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

I.5.5. 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 [37] vont proposer une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009 [38], 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 :

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

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

Le paramètre c 'est donné par la relation suivant :

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

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) [39] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivant [40] :

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

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 :

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. E. Schrödinger, Ann. Physiq 79,361(1926)
2. A. Szabo and N.S. Ostlund. Dover Publications. New York, (1996).
3. L. H. Thomas. Proc. Cambridge PHIL. Roy. Soc. 23,542 (1927)
4. HAMRI, Bouabdallah. « Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti_2VZ ($Z= Ge, Sn, Pb$) ». Diss. 2016.
5. O. Burrau, Klg. Danske, Videnskab. 7, (1927).
6. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
7. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
8. D.R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys.Sci., 24 : 89 426,(1928).
9. V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- 10.N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- 11.F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
12. J. N. Harvey, 112, (2004) 151.
- 13.L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, (1927) 542.
- 14.E. Fermi. Rend Accad.Naz.Linei. 6, (1927) 602.
- 15.P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, (1927) 542.
- 16.J. C. Slater. Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- 17.P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136, (1994) 864-870.
- 18.W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- 19.W. Kohn and L.J. Sham Phys. Rev. 140, (1965) 1133.
- 20.Hohenberg and W.Kohn.phys.Rev.B, 136 :864-870,(1994).
- 21.L.J.Sham and W.Kohn.Phys.Rev.145,561 (1965).
- 22.J.Kohanoff, « Electronic Structure Calculations for solids and Molecules-Theory and computational Methods » (Cambridge University Press UK, 2006).
- 23.R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- 24.J.C.Slater, phys.Rev. 81, 385 (1951).
- 25.U.Van Barth and L.Hedin, J.Phys.C 5 , 1629 (1972).

-
26. S.H. Vesko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J.Phys. 58 (1980) 1200.
 27. J.P.Perdew and A.Zunger, Phys.Rev. B 23 (1981) 5048.
 28. D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
 29. P.M.Marcus, Int. J. Qyant. Chem.Symp. 1, 567 (1967).
 30. N. Elyashar and D. D. Koelling, Phys. Rev. B. 13, (1976) 5362.
 31. J.P.Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
 32. Rémi Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ », thèse doctorat, université de Toulouse (2010).
 33. W.Zhigang and R. E. Cohen. Phs. Rev. B 73, 235116(2006).
 34. Y. Wang and J.P.Perdew, Phys.Rev. B. 45, P 13298 (1992).
 35. J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzehoft, Phys.Rev.Lett. 77, p3865(1996).
 36. N.Elyashar and D.D. Koelling , Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).
 37. A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, (2006) 221101.
 38. F. Tran and P.Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, (2009) 226401.
 39. A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
 40. 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. INTRODUCTION :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES :

Slater [2] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

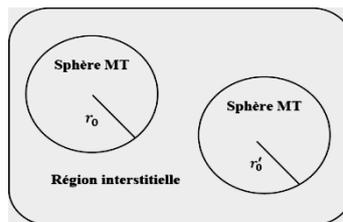


Figure .II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Alors la fonction d'ondes $\emptyset(r)$ est de la forme suivante :

$$\emptyset(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_{\alpha} \end{cases}$$

- R_{α} Représente le rayon de la sphère MT.
- r représente les positions à l'intérieur des sphères α et β .
- Ω est le volume de la maille unitaire,
- $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont des coefficients du développement
- Y_{lm} \mathbf{G} est le vecteur de l'espace réciproque.
- \mathbf{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

$U_l(r)$ Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donné par :

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

E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.1) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater [3,4] a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions constantes de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Par contre les fonctions radiales, sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Le problème présenté dans la relation (II.2) repose sur la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère n'est pas assuré. Ou bien, il est indispensable d'imposer cette difficulté dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} . En fonction des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donnés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.3})$$

J_l est la fonction de Bessel donné par : $j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées à la fonction $U_1(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (II.3). Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_1(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [6].

II.3. CONCEPT DE LA METHODE DES ONDES PLANE AUGMENTEES LINEARISEES (LAPW) :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description de potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [4], Koelling et Arbman [5] basé sur l'idée de Marcus.

II.4. FONCTION DE BASE :

Dans la méthode LAPW les fonctions de base MT sont des combinaisons linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{ml}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)U_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW et la fonction $U'_l(r)U_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.4})$$

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r \geq R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

B_{lm} Sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions radiale U_l . On remarque que dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnel que les ondes planes augmentées dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, \mathbf{r}) = U_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, \mathbf{r}) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.6})$$

Où $0((E - E_l)^2)$: dénote l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être diverse en plusieurs fenêtres, ou la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

II.5. AVANTAGE DE LA METHODE LAPW PAR RAPPORT A LA METHODE APW :

On peut les résumer en quelques points

- En utilisant la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non décuplement des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variable au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variable.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement.

II.6.METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES A POTENTIEL TOTAL (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Audmented Plane Waves*) [7] 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 :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \\ \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

II.7. LE CODE WIEN 2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN 2k, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs [8]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [9], des minéraux [10], des surfaces des métaux de transition [11] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [12]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [13] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [14]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell (figure.II.2).

La procédure de calcul ab-initio (figure II.2) dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** : fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** : permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF)

par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** : calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i - 1$.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

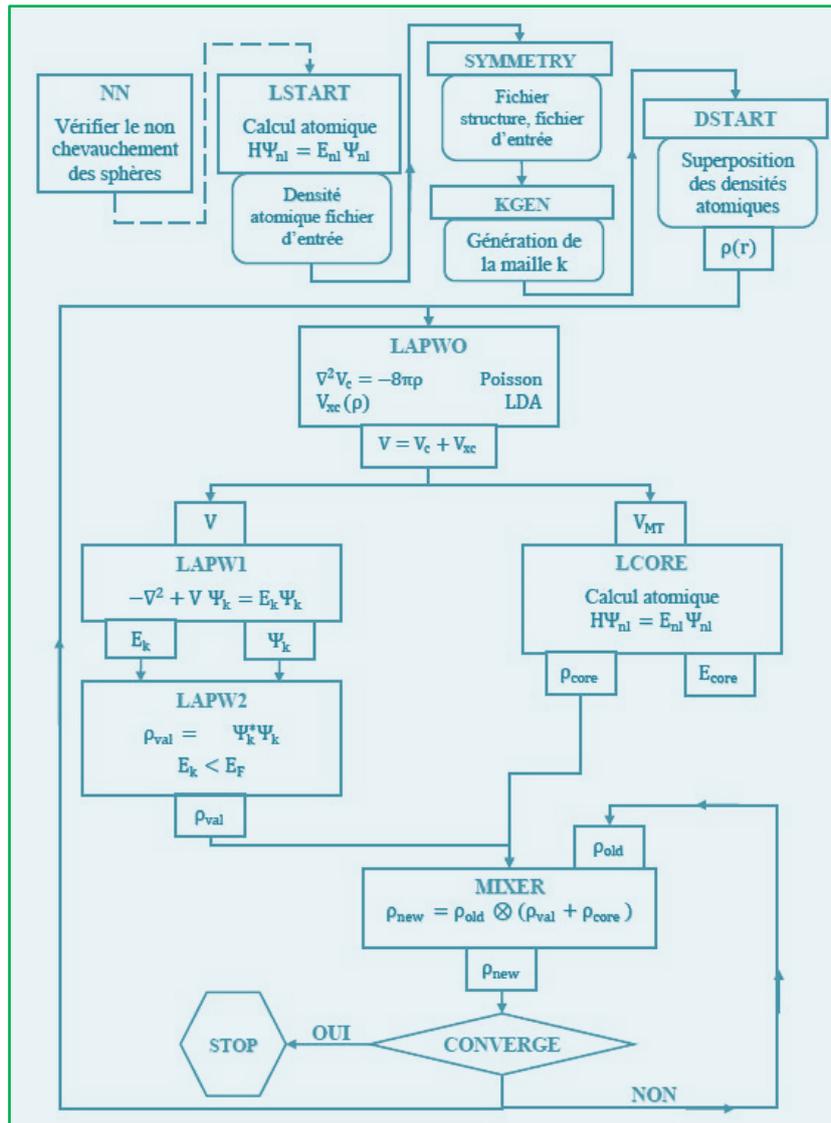


Figure II.2: Organigramme du code Wien2K [15].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. H.tuzcuoglu. « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl ». Physique. Université Paris 13, 2014. Français.
2. S.Lardjane. ; « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt ». Université de Technologie de Belfort-Montbeliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
3. W.C. Topp and J.j. Hopfield , Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
4. T.STARKLPFF AND j. D. Joannopoulos, Phys.REV. b 16, 5212 (1977).
5. D. D. Koelling and G.O. Arbman , J. Phys. F5, 2041 (1975).
6. O.K. Andersen , Phys. Rev. B12,3060-3083 (1975).
7. D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, (1979) 662-665.
8. P. Blaha, K.Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz : WIEN2K user guide (2012).
9. Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz; « Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors ». American Mineralogist, 1996.81: p. 545-549.
10. Kohler, B., et al., «Frustrated H-Induced Instability of $\text{Mo}(110)$ ». Physical Review Letters, 1995.74(8): p. 1387-1390.
11. Wang, X.G., et al., «The Hematite (Fe_2O_3) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry ». Physical Review Letters, 1998. 81(5): p. 1038-1041.
12. Blaha, P., K. Schwarz, and P. Dufek, WIEN97. 1997, Technische Universität Wien: Vienna.
13. Blaha, P., et al., Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor.
14. Resta, R.; «Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach» .Review of Modern Physics, 1994. 66(3): p. 899-915.
15. F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. INTRODUCTION :

Nous étudierons dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du matériau Full-Heusler **Ba₂CuBi** ; ce matériau faisant partie d'une nouvelle classe de semi conducteurs stables et très performants [1]. Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés physiques de l'alliage **Ba₂CuBi** avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2K. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew Burke-Ernzerhof solids (PBE-sol), l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [2-4] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la méthode **FP-LAPW**, la cellule unitaire est divisée en deux régions : une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT et une région interstitielle située entre les sphères [5, 6]. Les calculs sont performés par une expansion des fonctions d'onde jusqu'à $l_{max} = 10$ à l'intérieur de muffin-tin, tandis que la densité de charge de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = 12$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $R_{mt} * K_{max} = 8$ (où R_{mt} est le plus petit des rayons de la sphère atomique et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde K). Ces paramètres sont trouvés adéquats pour atteindre la convergence avec une tolérance énergétique de 10^{-4} Ry et l'énergie qui sépare les états de valences des états de cœur, a été choisie égale à -6 eV. **Le nombre de points k** utilisé dans la première zone de Brillouin [7, 8] égale à **1500**. Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (**RMT**) égale à 2,5 Bohr pour les trois atomes **Ba, Cu et Bi**.

III.1. PROPRIETES STRUCTURALES :

Le matériaux full Heusler **Ba₂CuBi** cristallise dans la structure cubique régulière (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $n^\circ = 225$) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype dans cette

structure, l'atome de Ba 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 Wyckoff . On peut observer une autre 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 Ba : 4a (0, 0, 0), Ba : 4b (0,25, 0,25, 0,25), Cu : 4c (0,5, 0,5, 0,5) et Bi : 4d (0,75, 0,75, 0,75) [9-13] (Voir la figure.III.1.). Les configurations électroniques sont résumées dans le tableau (III.1) [8, 9].

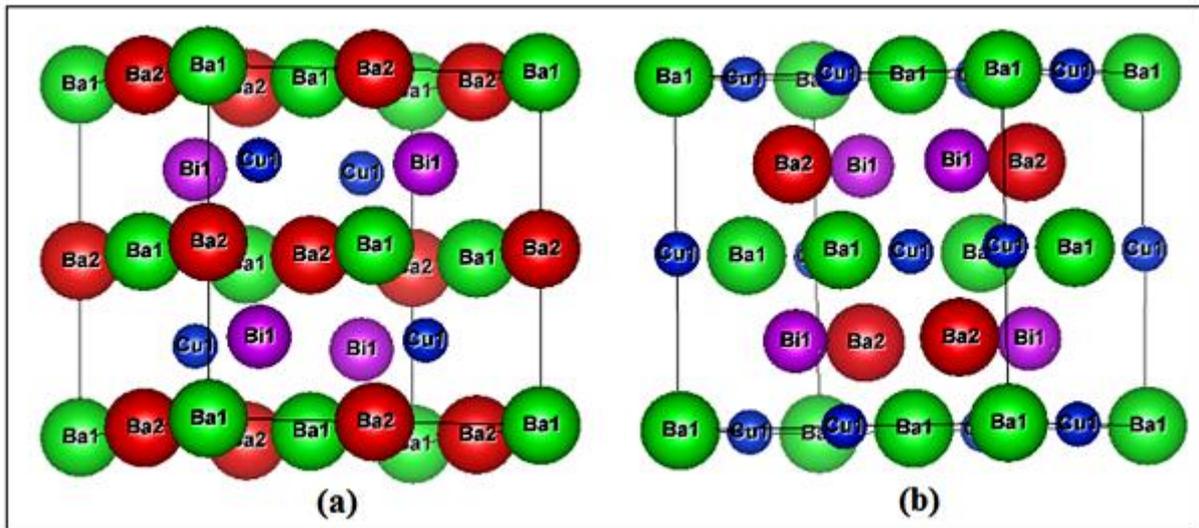


Figure.III.1. Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler **Ba₂CuBi**.

Tableau III.1 : Configuration électronique des 3 éléments chimiques [14].

Élément chimique			Famille d'éléments	Configuration électronique ⁻
56	Ba	Baryum	Métal alcalino-terreux	[Xe] 6s ²
29	Cu	Cuivre	Métal de transition	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
83	Bi	Bismuth	Métal pauvre	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³

Le calcul de l'énergie totale pour différents volumes a été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBEsol pour déterminer les valeurs d'équilibre (Le volume d'équilibre V_0 , le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B') du réseau cristallin caractérisant notre matériau full Heusler **Ba₂CuBi** correspondant a l'énergie totale minimale E_0 . Les paramètres structuraux du réseau a l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie

totale en fonction du volume, utilisant pour cela l'équation de Murnaghan [15] donnée par :

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

B: le module de compression à l'équilibre.

B' : dérivée du module de compression par rapport à la pression

V_0 : le volume d'équilibre de la maille à une pression nulle

-Le volume V_0 et l'énergie E_0 ainsi que le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 sont déterminés par le minimum de la courbe $E_T(V)$.

La **Figure.III.2** montre la variation de l'énergie totale de l'alliage Full-Heusler **Ba₂CuBi** en fonction du volume. Il est clair que la structure la plus stable pour le composé **Ba₂CuBi** correspond bien à la structure cubique régulière, où cette structure présente toujours l'énergie totale minimale E_0 que la structure cubique inverse.

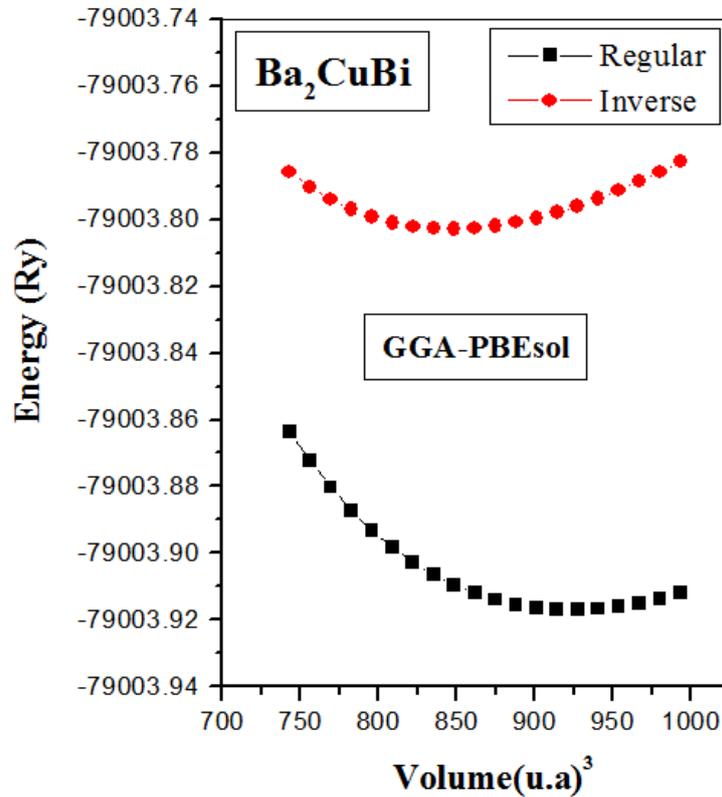


Figure.III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **Ba₂CuBi** pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la **GGA-PBEsol**.

Le tableau III.2 montre les résultats structuraux obtenus pour le matériau **Ba₂CuBi** et qui sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques des alliages Ba₂AuBi et Ba₂AgBi [1,16]. 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 **Ba₂CuBi**. Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

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-PBEsol**.

		Ba₂CuBi			
Approximations	Structures	a_0(Å)	B(GPa)	B'	E_0 (Ry)
GGA-PBEsol	Régulière	8.1796	30.7294	3.95	-79003.91694
	Inverse	7.95	31.1705	4.56	-79003.80295
Autre calculs					
Ba ₂ AuBi	Régulière	8.3667 [1]	29.5316 [1]	4.4659 [1]	-
Ba ₂ AgBi	Régulière	8.4579 [16]	26.234[16]	4.269[16]	

III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES

III.2.1 Structures de bandes d'énergie :

La structure de bandes nous permet d'avoir une visibilité de l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et de ce fait de délimiter avec une grande précision les bandes d'énergie permises et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié (isolant, conducteur et semi conducteur) de nos composés. Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime généralement le gap d'énergie [17,18], l'approximation mBJ donnant de meilleurs résultats et proches de l'expérience [19]. La structure de bandes énergétiques nous révèle que l'alliage Full-Heusler **Ba₂CuBi** a un gap indirect (**Figure III.3**) du fait que le maximum de la bande de valence (le long de l'axe de haute symétrie L) ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction (le long de l'axe de haute symétrie Δ), indiquant un comportement semi-

conducteur avec gap indirect (L- Δ). L'approximation mBJ-GGA, qui convient le mieux au calcul du gap donne de valeur de l'ordre de 0.475 eV (Tableau III.3).

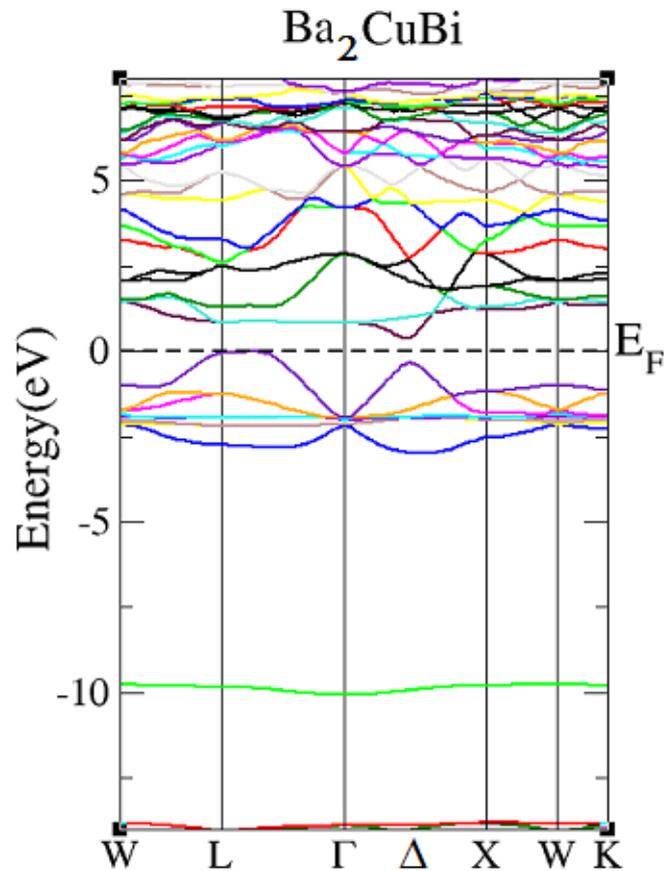


Figure III.3. La structure de bandes de l'alliage Ba_2CuBi , obtenu par l'utilisation de la mBJ-GGA pour la structure régulière.

Tableau III.3 : Energies des bandes interdites indirects en eV, suivant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

	Ba₂CuBi
	Gap indirect (eV)
	L-Δ
mBJ –GGA	0.475
GGA-PBEsol	0.311

III.2.2 Densité d'état :

Les densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) calculées en utilisant l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) pour le composé Full-Heusler **Ba₂CuBi** sont représentée dans les Figures III.4 et III.5. Nous observons qu'au-dessous du niveau de Fermi, la bande de valence est fortement dominée par les états Cu-d et Bi-s avec toutefois une contribution mineure des états Bi-p, alors qu'en dessus du niveau de Fermi, dans la bande de conduction, le PDOS est prédominé par les états Ba-f avec une certaine contribution des états Ba-d et Bi-P.

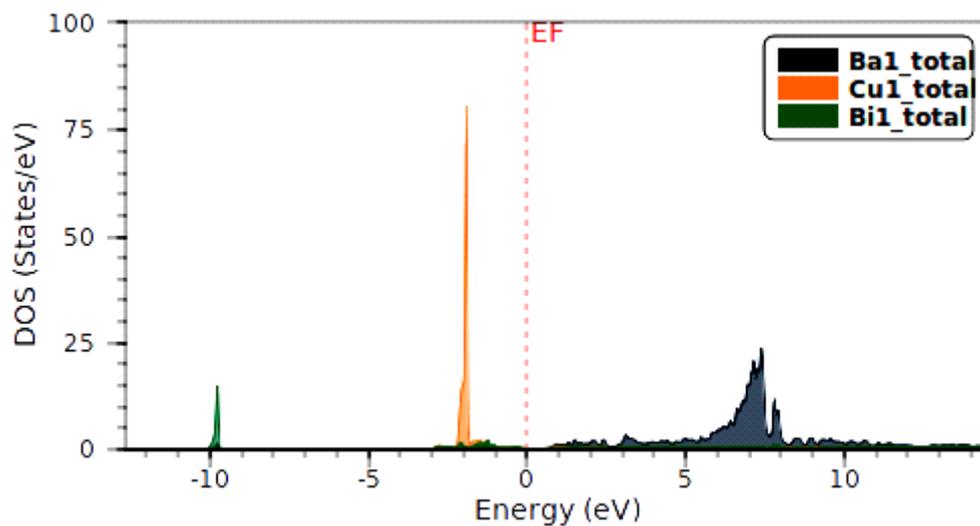


Figure III.4 : Densité d'état total (DOS) de l'alliage **Ba₂CuBi**, calculée par la **mBJ-GGA** pour la structure régulière.

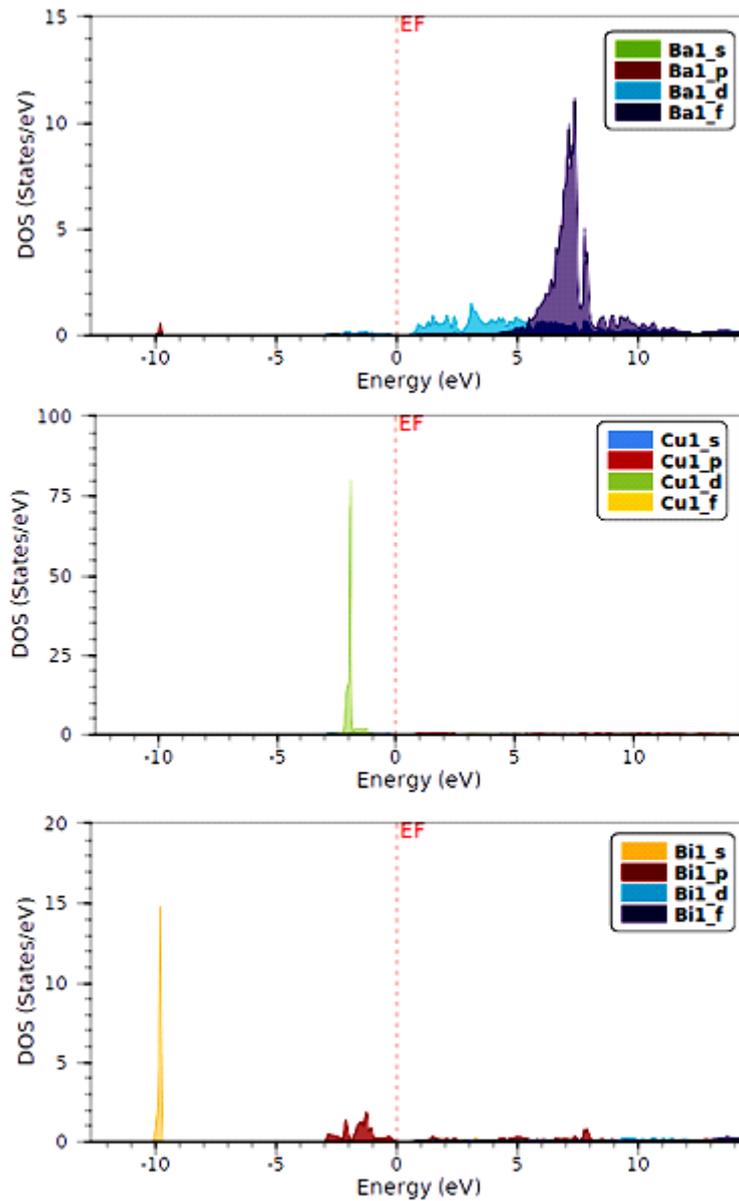


Figure III.5 : Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage Ba_2CuBi , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.

III.3. LES PROPRIETES OPTIQUES :

Deux paramètres macroscopiques décrivent complètement l'interaction d'une onde électromagnétique et d'un milieu : la permittivité diélectrique (ϵ) et la perméabilité magnétique (μ). Étant donné qu'une grande majorité des matériaux optiques réagissent très faiblement à un champ magnétique, la perméabilité relative est prise égale à 1.

L'interaction rayonnement-matière peut provoquer des transitions électroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ [20] donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.2})$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [21] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle nk | P_{nn'}(k) | n'k \rangle|^2 f(k_n)(1 - f(k_{n'}))M \quad (\text{III.3})$$

Avec

$$M = \delta(E_n(k) - E_{n'}(k) - \hbar\omega) \quad (\text{III.4})$$

Dans cette équation, e est la charge de l'électron, m sa masse, Ω est le volume du cristal, $f(K_n)$ est la fonction de distribution de Fermi, $|n, K\rangle$ et $|n', k\rangle$ sont les fonctions d'ondes de l'état initial (valence) et l'état final (conduction) correspondant à la même valeur du vecteur d'onde k . $E_{n,k}$, $E_{n',k}$ et $\hbar\omega$ sont les énergies de l'état initial (valence), l'état final (conduction) et de l'onde électromagnétique incidente respectivement. $\delta(E_{n,k} - E_{n',k} - \hbar\omega)$ est la deuxième règle désélection pour les transitions et signifie qu'il ne peut y avoir de transitions que si la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est égale à l'énergie du photon. La première règle désélection énonce que seulement les transitions directes sans changement du vecteur d'onde sont permises.

L'intégration à travers la zone de Brillouin dans l'équation ci-dessus est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [22]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [23]. La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [24] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.5})$$

Rappel 1: la partie imaginaire de la permittivité diélectrique caractérise l'importance des pertes de l'énergie incidente dans le milieu par absorption.

Rappel 2: en absence de collisions, les oscillations des électrons libres seront déphasées par rapport au champ externe à 180°. Cela explique le signe négatif devant la partie réelle de la permittivité diélectrique des métaux ($\epsilon_{\text{reel}} < 0$).

La fonction diélectrique est un concept mathématique, elle n'est pas accessible expérimentalement à partir des mesures optiques directes. Les entités accessibles sont la réflectivité $R(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'atténuation (extinction) $\kappa(\omega)$. Les quantités expérimentalement observables sont liées à la partie réelle est imaginaire de la fonction diélectrique comme suit :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{(III.6)}$$

$$n(\omega) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.7)}$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.8)}$$

La fonction diélectrique lie le champ électrique \vec{E} à la polarisation \vec{P} par la formule :

$$\vec{P}^j = \epsilon^{ij} \vec{E}^j \quad \text{(III.9)}$$

ϵ^{ij} est un tenseur symétrique de rang deux ayant 6 paramètres indépendants ϵ^{xx} , ϵ^{xy} , ϵ^{xz} , ϵ^{yy} , ϵ^{yz} et ϵ^{zz} . Ces composantes dépendent de la symétrie du cristal. Pour un système triclinique les six composantes sont nécessaires. Pour un système hexagonal dit aussi système uniaxial, seulement ϵ^{xx} , ϵ^{yy} , ϵ^{zz} subsistent avec $\epsilon^{xx} = \epsilon^{yy}$. Dans un cristal isotrope, tous les axes principaux sont arbitraires. Les trois valeurs propres du tenseur diélectriques sont égales $\epsilon^{xx} = \epsilon^{yy} = \epsilon^{zz}$ c'est le cas de notre alliage **Ba₂CuBi**. Même si un cristal cubique n'est pas du tout isotrope dans l'espace, ses propriétés diélectriques le sont entièrement, comme si le milieu était un liquide ou un verre. Une mesure expérimentale est réalisée par onde lumineuse \vec{E} parallèle ou perpendiculaire à l'axe c . Pour cela on utilise la notation $\epsilon(\omega) //$ ou $\epsilon(\omega) \perp$, telque [25,26] :

$$\frac{\varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY}}{2} = \varepsilon(\omega) \perp \quad (\text{III.10})$$

$$\varepsilon_{ZZ} = \varepsilon(\omega) \parallel \quad (\text{III.11})$$

Les différentes propriétés optiques de l'alliage **Ba₂CuBi** obtenues on utilisant la **GGA-mBJ**, relatives à la fonction diélectriques complexe, la conductivité optique complexe, l'indice de réfraction et la réflectivité sont illustrées sur les Figures (**III.6** à **III.10**).

- Il est à rappeler que la partie imaginaire de la permittivité diélectrique caractérise l'importance des pertes de l'énergie incidente dans le milieu par absorption.
- Nous donnons ci-après quelques valeurs illustratives de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$. La valeur de $\varepsilon_1(\omega)$ pour les énergies (fréquences) très basse est symbolisée par ε_0 :
Ba₂CuBi : $\varepsilon_{0xx(\text{réel})}=19.13$.
- Les maxima de $\varepsilon_2(\omega)$ sont souvent associés aux transitions inter-bandes qu'il faut filtrer par la suite en appliquant les règles de transitions discutées précédemment. Nous recensons comme même ces maxima comme suit :
Ba₂CuBi : $\varepsilon_{2xx(\text{Img})}(E=1.05 \text{ eV})=26.87$ (pic d'intensité élevé).
- Les maxima de $\varepsilon_1(\omega)$: **Ba₂CuBi** : $\varepsilon_{1(\text{réel})}(E=0.85 \text{ eV})=30.56$ (Pic d'intensité élevé).
- Le passage de $\varepsilon_1(\omega)$ par zéro avec une pente positive identifie l'excitation de plasmon (ε_p) (Les plasmons sont des oscillations collectives d'un gaz d'électrons, par exemple à des fréquences optiques). Nous pouvons recenser d'après la courbe **III.6** les différentes excitations plasmoniques comme suit :
Ba₂CuBi : $E_{\varepsilon_{1(\text{réel})}}=2.64 \text{ eV}$, $E_{\varepsilon_{1(\text{réel})}} = 9.92 \text{ eV}$

- Nous reportons ci-après l'indice de réfraction $n(\omega)_{\max}$ et le coefficient d'atténuation $\kappa(\omega)_{\max}$ (Figures. **III.7-III-8**) : **Ba₂CuBi** : n_{xx} (E=0.89 eV) = 5.71. **Ba₂CuBi** : κ_{xx} (E=2.70 eV) = 2.90 (Pic d'intensité élevé).
- La Figure **III.9** montre la réflectivité de notre matériau pour un rayonnement électromagnétique parallèle. Les maxima représentent l'indice de réflexion maximum que peut présenter le **Ba₂CuBi** : R_{xx} (1eV) = 53 % (Pic d'intensité élevé).
- Si la conductivité optique est synonyme de présence charge libre dans la bande de conduction, alors dans notre cas (semi-conducteur à T = 0K), cela veut dire que des électrons de la bande de valence ont acquis une énergie suffisante pour franchir le gap. Nous pourrions donc estimer que **le seuil énergétique minimal pour avoir une valeur de conduction est le point sur l'axe des énergies où la courbe de $\sigma(\omega)$ prend une allure ascendante considérable**. Ce seuil énergétique n'est en fait que le gap chimique indirect. Une lecture de Figure **III.10** nous révèle le gap chimique suivant : **Ba₂CuBi** : $E_{g_{xx}}=0.4$ eV.

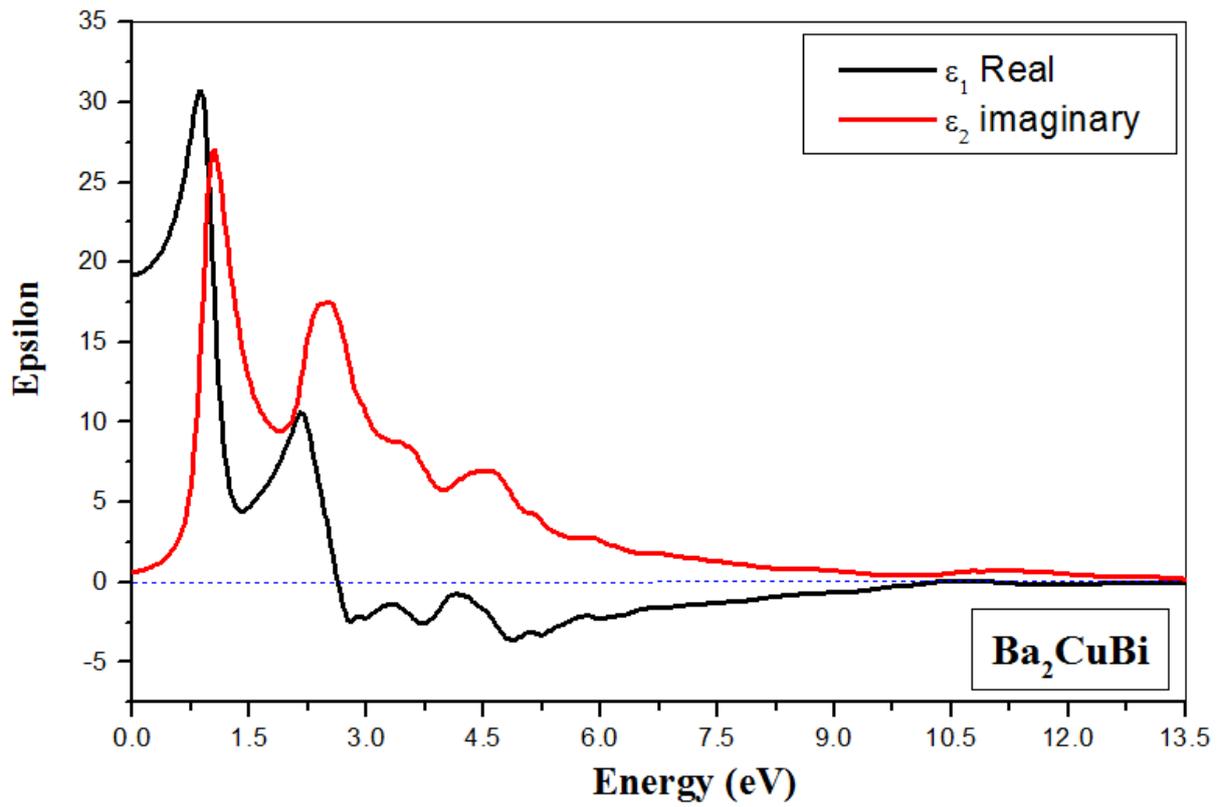


Figure III.6 : Fonction diélectrique complexe de l’alliage Ba_2CuBi (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique).

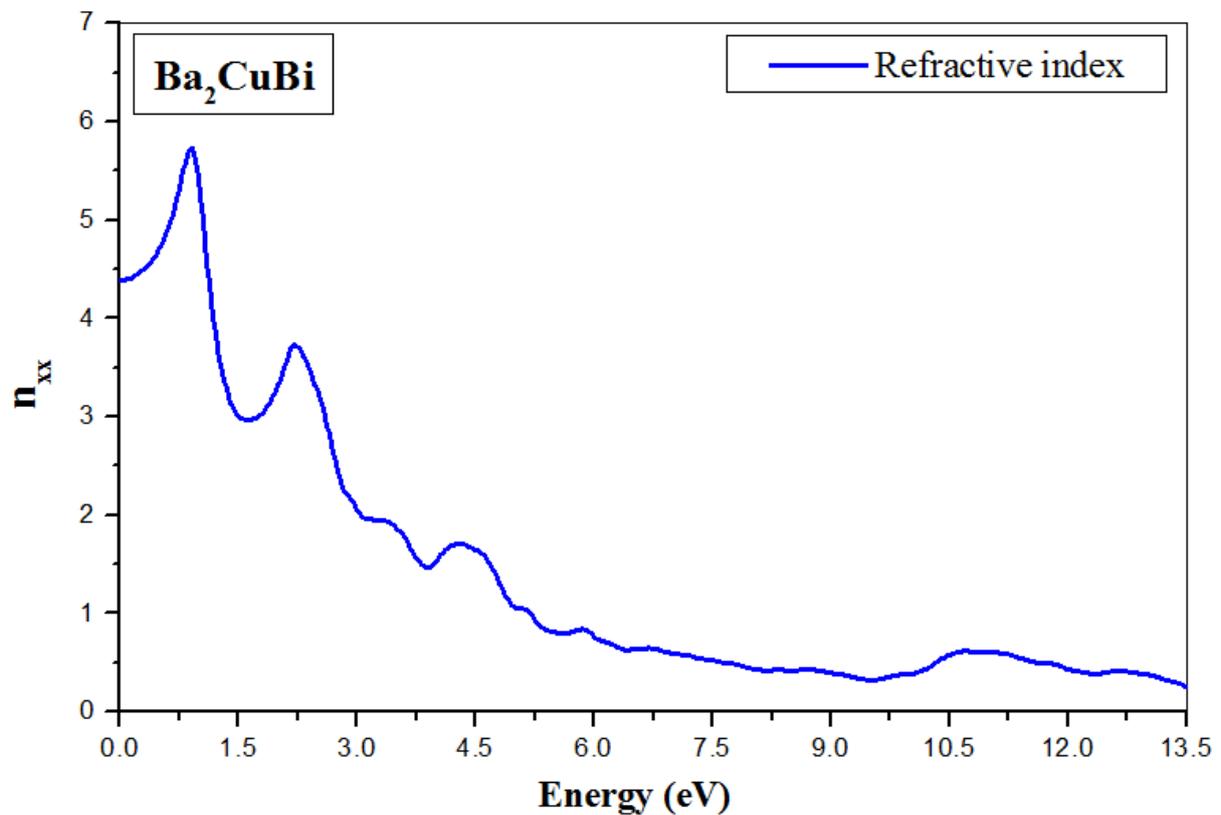


Figure III.7 : Indice de réfraction de l’alliage Ba_2CuBi .

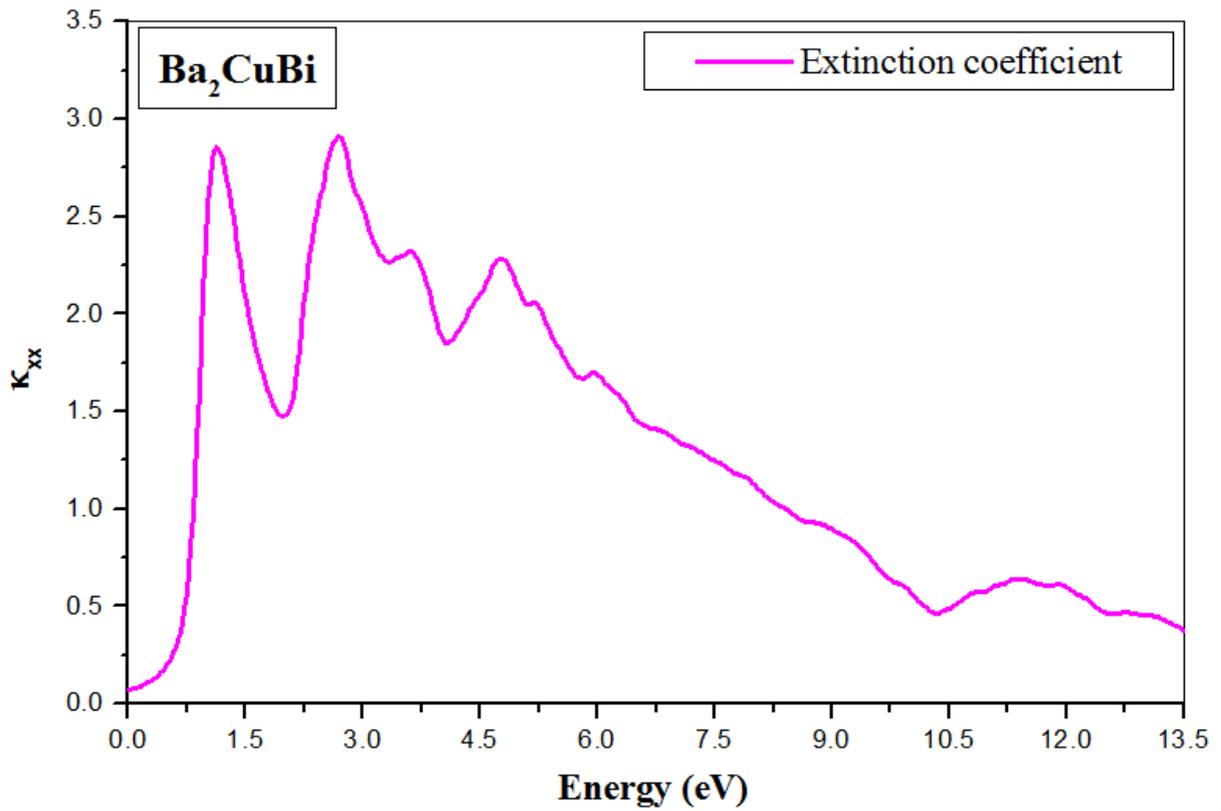


Figure III.8 : Atténuation optique de l'alliage Ba_2CuBi .

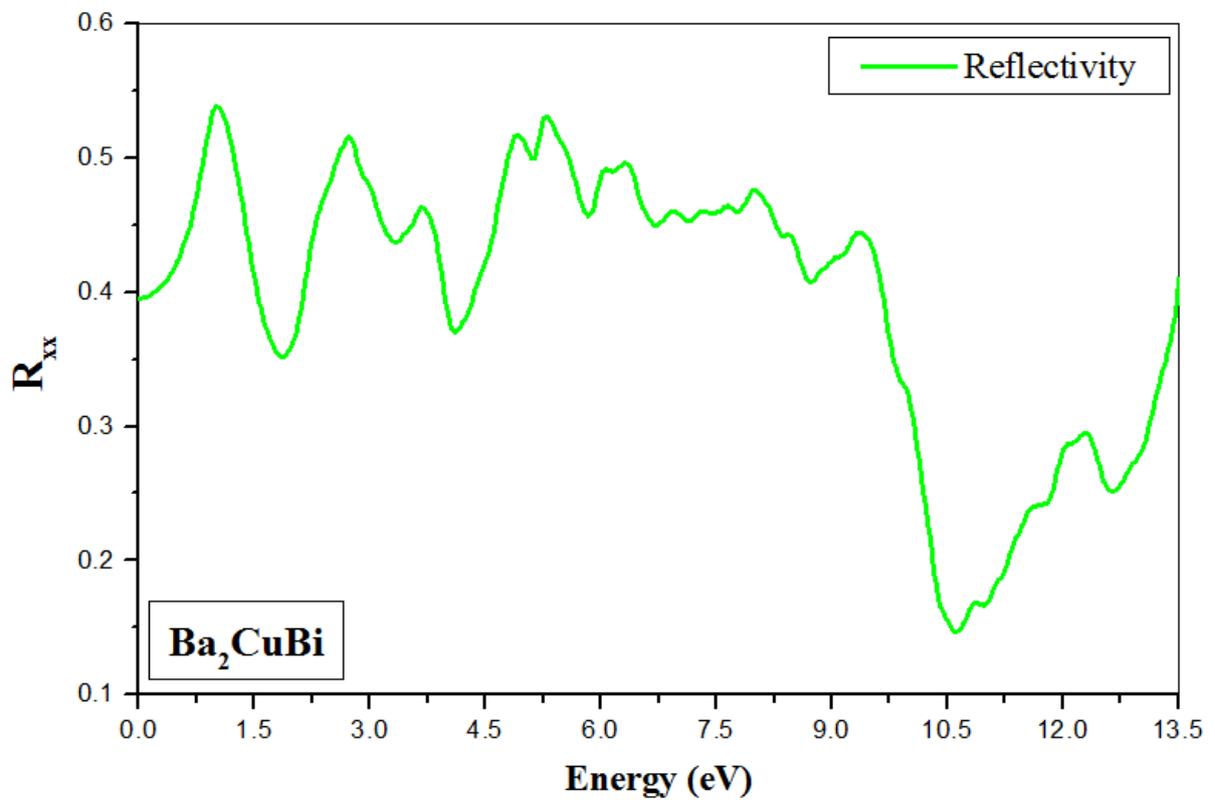


Figure III.9 : Réflectivité optique de l'alliage Ba_2CuBi .

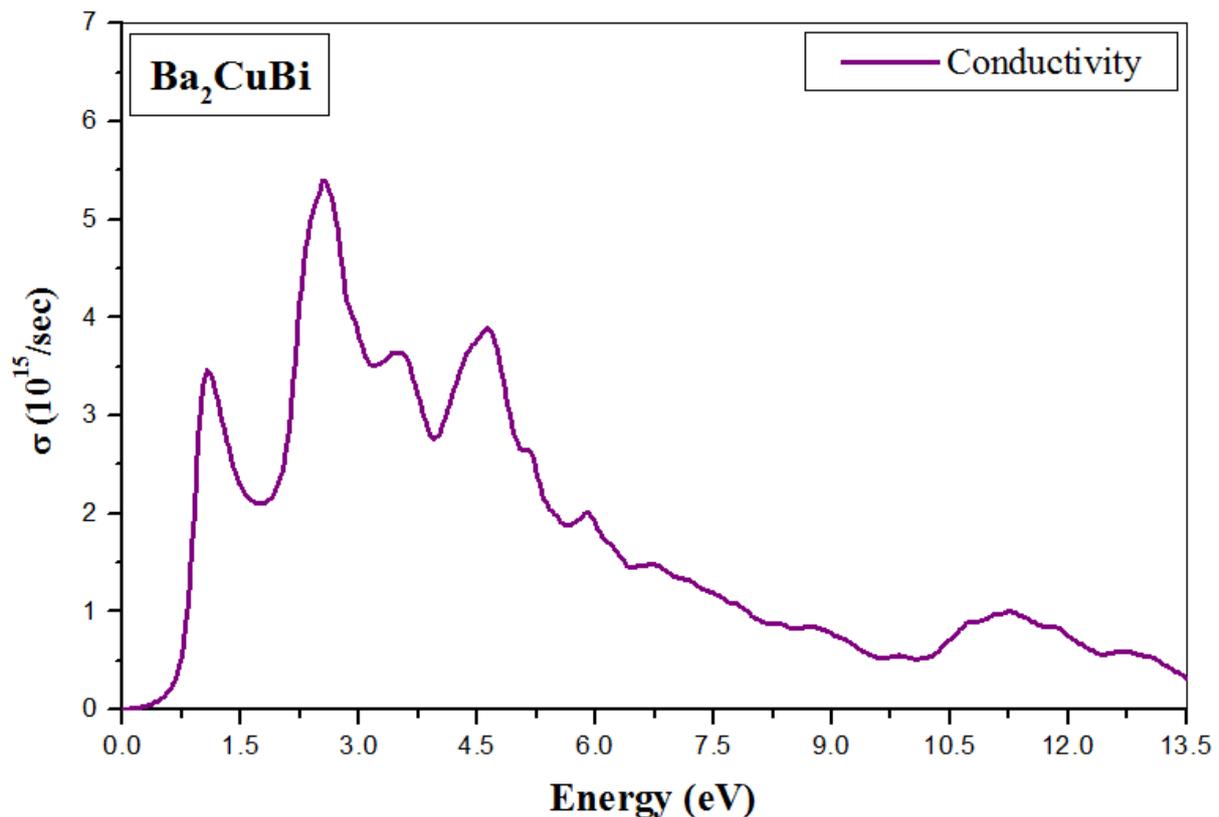


Figure III.10 : Conductivité optique de l'alliage **Ba₂CuBi**.

III.4. LES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES :

La thermoélectricité transforme la chaleur en électricité. Dans ce cas, c'est le flux de chaleur qui provoque un déplacement des porteurs de charges et donc l'apparition d'un courant électrique. Dans un premier temps, nous examinons l'effet de la température sur la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, la conductivité thermique, le facteur de puissance et le facteur de mérite [27] en utilisant le code BoltzTrap [28].

La courbe de la conductivité électrique en fonction de la température est illustrée à la Figure III.11. La conductivité électrique de l'alliage **Ba₂CuBi** augmente avec la température, elle atteint une valeur maximale de 1.85×10^{19} ($1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$) pour une température de 1000 K. Dans un semi-conducteur lorsque la température augmente, des électrons de valence passent dans la bande de conduction (« n » augmente), et donc la conductivité d'un semi-conducteur augmente avec la température.

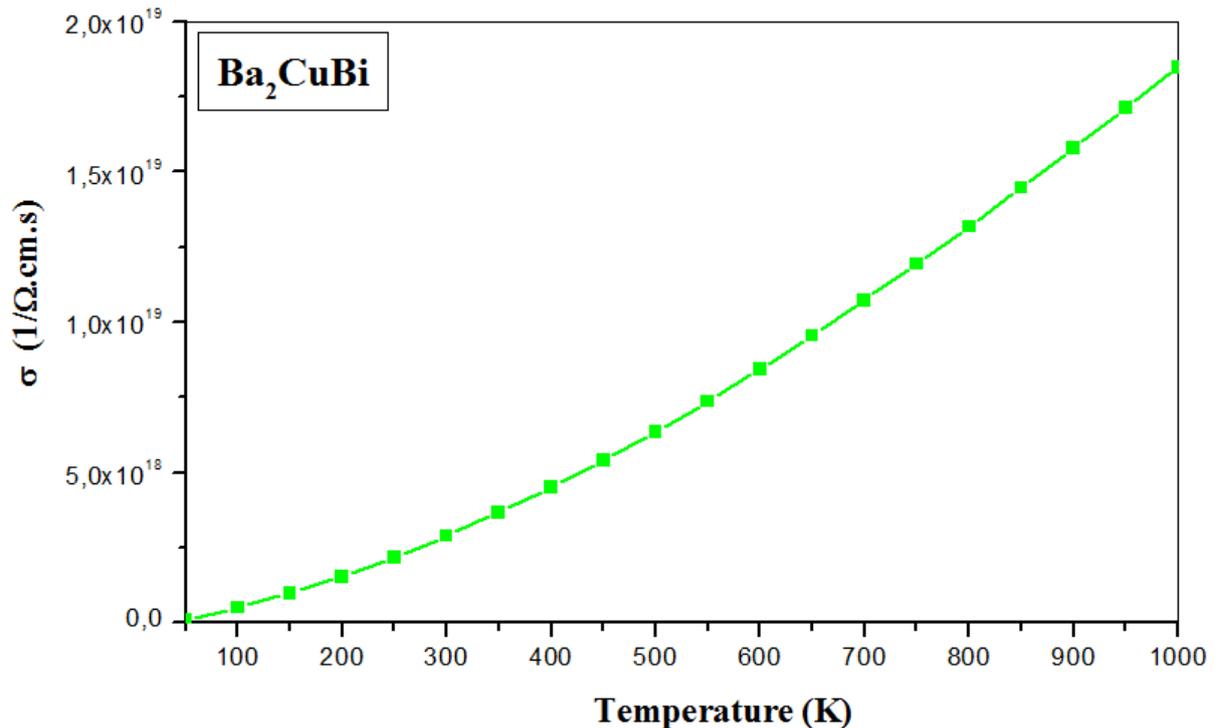


Figure III.11 : Variation de la conductivité électrique de l'alliage Ba_2CuBi en fonction de la température.

La conductivité thermique est composée de deux termes, un terme qui dépend du paramètre de maille et un terme électronique, sachant que chaque terme a une dépendance à la température différente. À température ambiante, la conductivité thermique est principalement affectée par la structure du réseau (plus de 98 %) [29]. La figure III.12 montre une conductivité thermique plus élevée de l'alliage Ba_2CuBi qui augmente continuellement avec la température. Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur.

La figure III.13 montre la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température. Le signe positif du Seebeck coefficient ($S > 0$) pour l'alliage Ba_2CuBi suggère une conduction du matériau réalisée par des trous ; donc, ce matériau est de type p. Le coefficient Seebeck de l'alliage Ba_2CuBi décroît lorsque la température augmente jusque $T = 150$ K puis se stabilise aux températures les plus élevées (200-600K). Nous remarquons que la conductivité électrique varie de manière opposée avec le coefficient Seebeck.

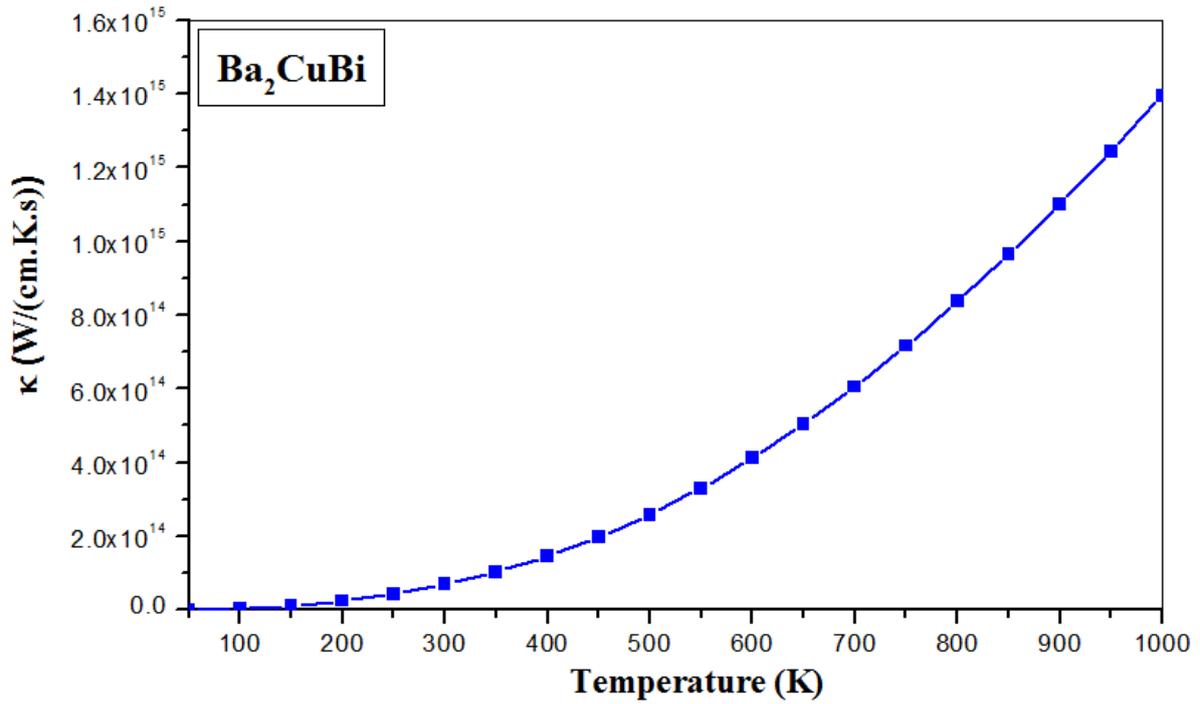


Figure III.12 : Variation de la conductivité thermique de l'alliage **Ba₂CuBi** en fonction de la température.

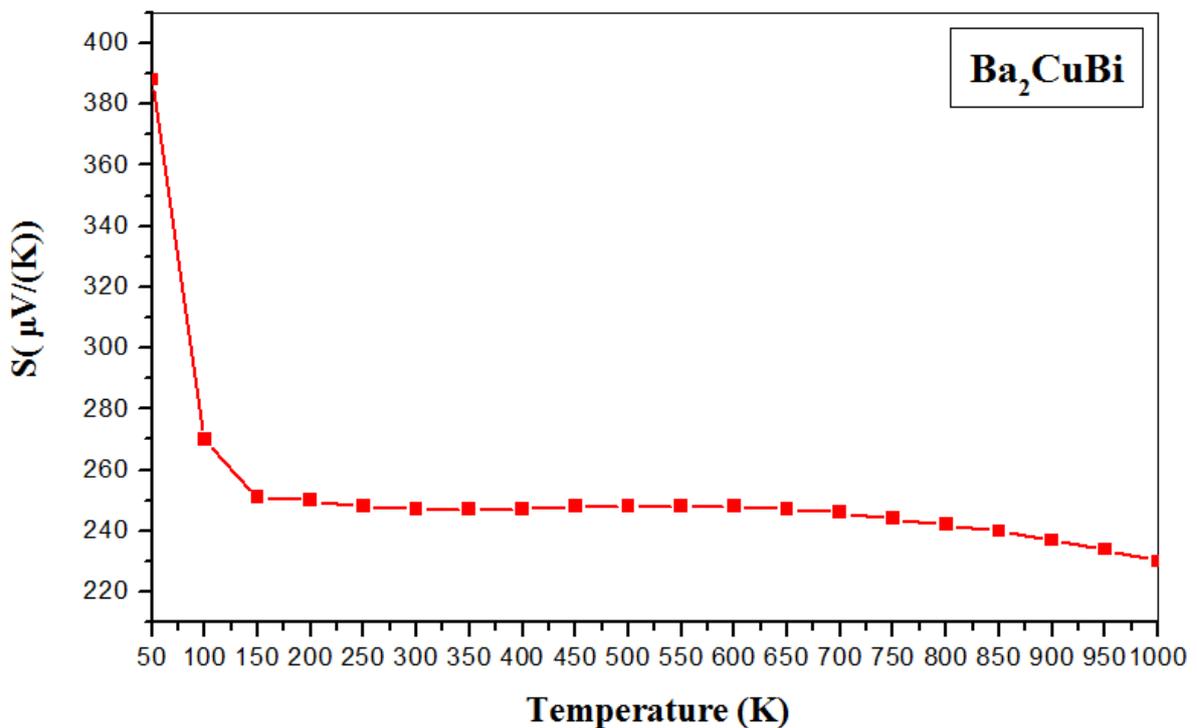


Figure III.13 : Variation du coefficient Seebeck de l'alliage **Ba₂CuBi** en fonction de la température.

La variation du facteur de puissance en fonction de la température est présentée sur la figure III.14. L'alliage Ba_2CuBi a un distinct comportement; Le facteur de puissance augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux est plus important pour la gamme de température supérieure à 200 K.

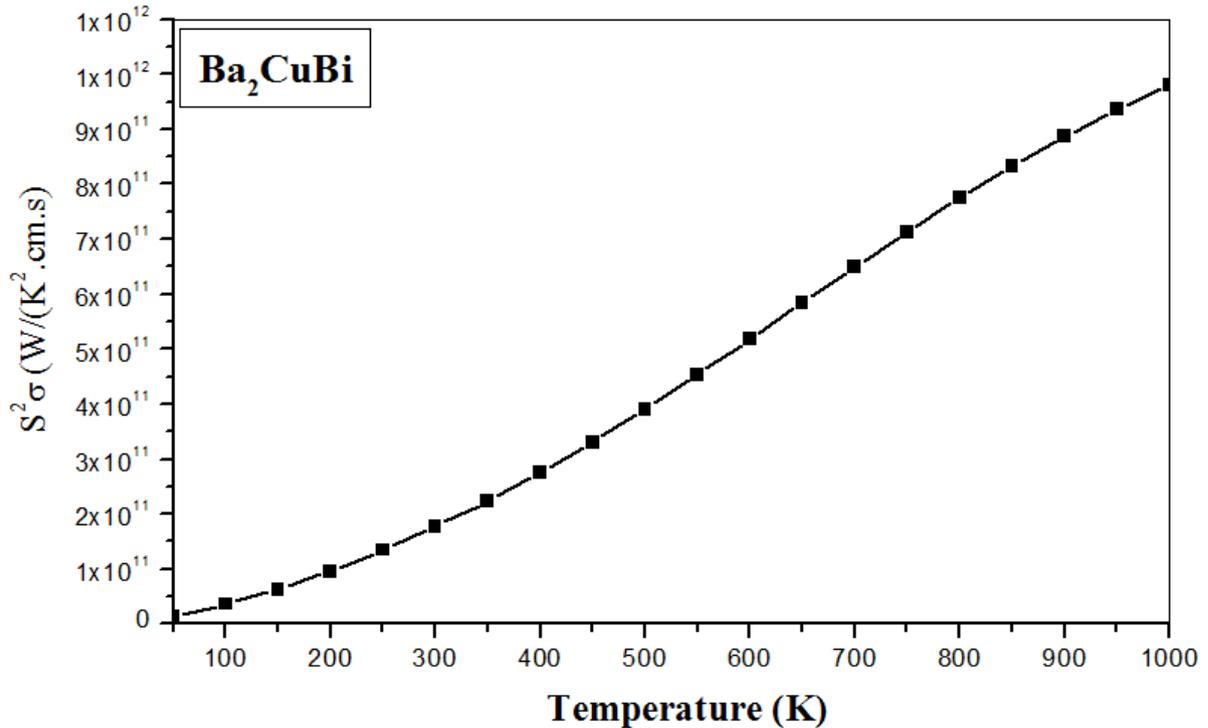


Figure III.14 : Variation du facteur de puissance de l'alliage Ba_2CuBi en fonction de la température.

La variation du facteur de mérite en fonction de la température est présentée sur la figure III.15. La courbe de facteur mérite ZT est décroissant pour ce composé Ba_2CuBi sur toute la plage de la température. La valeur la plus élevée de $ZT = 0.90$ est principalement due à la conductivité thermique (le facteur de mérite est défini comme $ZT = S^2\sigma T / \kappa$) [30].

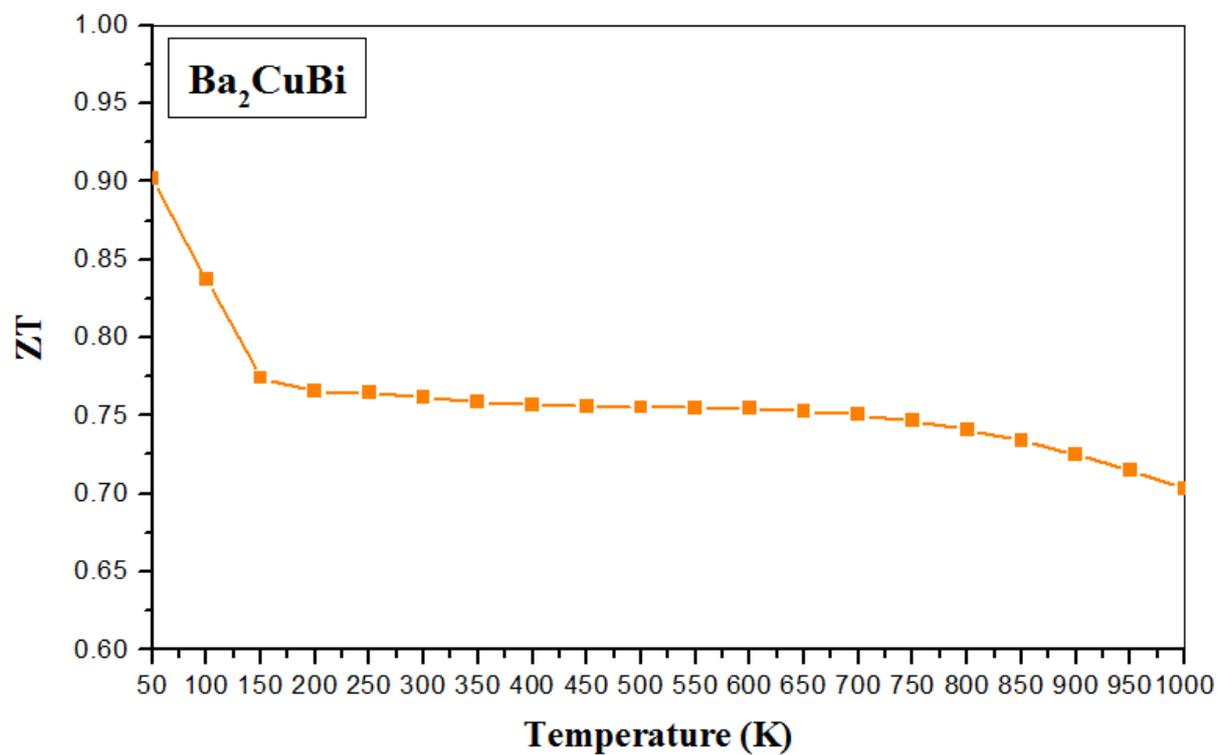


Figure III.15 : Variation du facteur de mérite (ZT) de l'alliage **Ba₂CuBi** en fonction de la température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. MATOUGUI, M., « Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ) ». Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis (2019).
2. Tran, F. and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 2009. 102(22): p. 226401.
3. Becke, A. and M. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 1989. 39(8): p. 3761.
4. Becke, A.D. and E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange. 2006, AIP.
5. Chenine djohar, thèse de doctorat « Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites » université abdelhamid ibn badis de Mostaganem (2019).
6. 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).
7. H.J. Monkhorst , J.D. Pack , *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188 .
8. J.D. Pack , H.J. Monkhorst , *Phys. Rev. B* 16 (1977) 174 8 .
9. F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt. *Verh. der Deutsch. Phys. Ges.*, 5:220, 1903.
10. F. Heusler. *Verh. der Deutsch. Phys. Ges.*, 5:219, 1903.
11. O. Heusler. *Ann. Phys.*, 155:411, 1934.
12. A. J. Bradley and J. W. Rodgers. *Proc. Royal Soc. A*, 144:340, 1934.
13. T. Graf, S. Parkin, and C. Felser. *IEEE Trans. Mag.*, 47:367, 2011.
14. https://fr.wikipedia.org/wiki/Configuration_%C3%A9lectronique
15. Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944. 30(9): p. 244-247.
16. M Matougui, et al “Electronic structure, mechanical and thermoelectric properties of the full Heusler Ba₂AgZ (Z = Bi, Sb) alloys: insights from DFT study” <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01943-9>

17. Dufek, P., P. Blaha, and K. Schwarz, Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids. *Physical Review B*, 1994. 50(11): p. 7279.
18. Engel, E. and S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. *Physical Review B*, 1993. 47(20): p. 13164.
19. Camargo-Martínez, J. and R. Baquero, Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors. *Physical Review B*, 2012. 86(19): p. 195106.
20. C. Shouxin, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 597.
21. R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, J. Gonzalez, *J. Phys. :Condens. Matter* 9, (1997) 6579.
22. M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66, (2002) 144112.
23. E. Francisco, J. K. M. Recio, M. A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102, (1998) 1595.
24. E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 094107.
25. T. Miyake, P. Zhang, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 74, (2006) 245213.
26. Ciftci, Y.O., Evecen, M.: First principle study of structural, electronic, mechanical, dynamic and optical properties of half-Heusler compound LiScSi under pressure. *Phase Transitions* 91, 1206–1222 (2018).
27. Wei, J., Wang, G.: Thermoelectric and optical properties of half-Heusler compound TaCoSn: a first-principle study. *J. Alloy. Compd.* 757, 118–123 (2018).
28. G.K.H. Madsen ; D.J. Singh ; BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.* 03.007(2006)
29. Kaur, K., Kumar, R.: Giant thermoelectric performance of novel TaIrSn Half Heusler compound. *Phys. Lett. A* 381, 3760–3765 (2017)
30. Touia, A.; Benyahia, K.; Tekin, A., First-Principles Calculations of Structural, Electronic, Optical, and Thermoelectric Properties of LuNiBi and LuNiSb Half-

Heusler. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2021, 34, 2689-2698.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage **Ba₂CuBi** avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2K. Le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof solids (PBE-sol).

- Il est clair que la structure la plus stable pour le composé **Ba₂CuBi** correspond bien à la structure cubique régulière, où cette structure présente toujours l'énergie totale minimale E_0 que la structure cubique inverse.
- La structure de bandes énergétiques nous révèle que l'alliage Full-Heusler **Ba₂CuBi** a un gap indirect ($L - \Delta$) indiquant un comportement semi-conducteur.
- L'étude des propriétés optiques de l'alliage **Ba₂CuBi**, nous mène à conclure que le **Ba₂CuBi** a un comportement optique isotrope. Le matériau est apte pour des applications dans le domaine du photovoltaïque. Le seuil énergétique minimal pour avoir une valeur de conduction, n'est en fait que le gap indirect qui égale à $E_{\text{gxx}}=0.4 \text{ eV}$ est raisonnablement en bon accord avec nos résultats électroniques.
- Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques, et qui se révèlent très intéressantes et prometteuses en raison de la conductivité thermique élevée, du coefficient de Seebeck élevé et de la conductivité électrique élevée du matériau **Ba₂CuBi**, concrétisés en cela par le facteur de mérite se rapprochant de l'unité (à $T=50\text{K}$).

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 the present work, we investigated the physical properties of **Ba₂CuBi** alloy in the regular structure using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory DFT. Regarding the Full-Heusler **Ba₂CuBi** compound, the results show, according to the electronic properties of this alloy, that it has a semiconductor behavior with an indirect gap and this by using the GGA-PBEsol and mBJ-GGA approximations, moreover, this compound is characterized by a very high value of the figure of merit (ZT) and of the Seebeck coefficient (S) and which make these compounds promising candidates for thermoelectric applications,

Keywords: Semiconductor, FP-LAPW, mBJ, optical properties, thermoelectric properties.

Résumé :

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés physiques de l'alliage **Ba₂CuBi** dans la structure régulière en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. En ce qui concerne le composé Full-Heusler **Ba₂CuBi**, les résultats montrent, d'après les propriétés électroniques de cet alliage, qu'il a un comportement semi-conducteur avec un gap indirect et ce en utilisant les approximations GGA-PBEsol et mBJ-GGA, par ailleurs ce composé est caractérisés par une valeur très importante du facteur de mérite (ZT) et du coefficient de Seebeck (S) et qui font de ce composé de candidat prometteur pour des applications thermoélectriques.

Mots clés: Semi-conducteur, FP-LAPW, mBJ, propriétés optiques, propriétés thermoélectriques.

ملخص :

في ه ذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية للمركب **Ba₂CuBi** في البنية العادية باستعمال طريقة **FP-LAPW** و التي ترتكز على نظرية كثافة الدالية (DFT). فيما يتعلق بالمركب **Ba₂CuBi** ، تظهر النتائج ، وفقاً للخصائص الإلكترونية لهذا المركب ، أن له سلوك شبه الناقل مع فجوة غير مباشرة وذلك باستخدام تقريب GGA-PBEsol و mBJ-GGA ، علاوة على ذلك ، يتميز هذا المركب بقيمة عالية جداً ل (ZT) ومعامل سيببيك (S) والتي تجعل هذا المركب مرشح واعد للتطبيقات الكهروحرارية ،.

الكلمات المفتاحية: شبه الناقل ; FP-LAPW ; mBJ; الخواص الضوئية ; الخواص الكهروحرارية.