

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

**ÉTUDE DE L'EFFET DE DOPAGE SUR LES
PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES A BASE
DE BISMUTH.**

Soutenu le : 26/06/2024

Présenté par : **Smain chaimae**
Devant le jury composé de :

Mr. BENSABA Imad Khaled
Mme. BENDAHAH Abla
Mme. TOUIA Amina

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

Président
Examinatrice
Encadrante

Année universitaire 2023/2024

Je dédie ce travail à :

À mon père Oh mon Dieu, pardonne-lui et aie pitié de lui

À ma mère

À mon seul frère

Toute la famille Smaïn

Toutes mes amies et spécialement mon amie la plus chère

Tous qui m'ont aidé de près ou de loin

Tous ceux que j'aime

Remerciement

En premier lieu, Je remercie ALLAH (الله) le tout-puissant de m'avoir donné le Courage, la volonté et la patience pour mener à terme ce présent travail.

*J'adresse mes sincères remerciements et appréciation à mon Encadrante **Dr. Amina TOUIA** pour tous les précieux conseils et informations qu'elle m'a prodigués et qui a contribué à compléter le sujet de mon étude dans ses différents aspects.*

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

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **Dr. BENDAHAH Abla** d'avoir accepté d'examiner mon travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

Quant à mon père, je le remercie de tout mon cœur de m'avoir soutenu, il ne s'est jamais immiscé entre mes rêves et mes désirs, et sans lui je n'aurais rien réalisé, et merci à ma mère pour le courage.

Enfin, j'adresse également mes remerciements à tous les membres du département de physique et à tous mes enseignant(e)s.

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Processus d'interaction auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham.	20
Figure II.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	26
Figure.III.1.	Structures cristallines des composés ternaires : (a) $\text{BiGd}_{(0.75)}\text{Tb}_{(0.25)}$, (b) $\text{BiGd}_{(0.25)}\text{Tb}_{(0.75)}$, (c) $\text{BiGd}_{(0.5)}\text{Tb}_{(0.5)}$.	33
Figure.III.2.	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.75)}\text{Tb}_{(0.25)}$ pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la GGA-PBE .	35
Figure.III.3.	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.5)}\text{Tb}_{(0.5)}$ pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la GGA-PBE .	35
Figure.III.4.	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.25)}\text{Tb}_{(0.75)}$ pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la GGA-PBE .	36
Figure.III.5.	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{BiGd}_{(0.75)}\text{Tb}_{(0.25)}$ en utilisant l'approximation GGA-PBE .	37
Figure.III.6.	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{BiGd}_{(0.5)}\text{Tb}_{(0.5)}$ en utilisant l'approximation GGA-PBE .	38
Figure.III.7.	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{BiGd}_{(0.25)}\text{Tb}_{(0.75)}$ en utilisant l'approximation GGA-PBE .	38
Figure III.8	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.75)}\text{Tb}_{(0.25)}$, calculée par la GGA-PBE .	40
Figure III.9	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.5)}\text{Tb}_{(0.5)}$, calculée par la GGA-PBE .	41
Figure III.10	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.25)}\text{Tb}_{(0.75)}$, calculée par la GGA-PBE .	42
Figure.III.11.	Variation de volume en fonction de la température à $P=0$ GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).	44
Figure.III.12.	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à $P=0$ GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).	45
Figure.III.13.	Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à $P=0$ GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).	45
Figure III.14	Variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température à $P=0$ GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).	47
Figure III.15	Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à $P=0$ GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).	44
Figure III.16	Variation de l'entropie S en fonction de la température à $P=0$ GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	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-PBE .	35
Tableau III.2	Moment magnétique total et local de l'alliage BiGd_(1-x)Tb_(x) ($x=0.25, 0.5, 0.75$) obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	43

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRAL	
Introduction générale	09
Références Bibliographies	13
CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
I.1. Introduction	15
I.2. L'approximation de Hartree	16
I.3. Approximation de Hartree-Fock	17
I.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité	18
I.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	19
I.6. Différent types de fonctionnelles d'échange-corrélation	20
I.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	20
I.6.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	21
I.6.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	22
I.7. Références Bibliographies	24
CHAPITRE II : LA METHODE (FP-LAPW)	
II.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	26
II.2. Différentes implémentations de l'onde plane augmentée (APW)	27
II.3. Le schéma du plein potentiel	28
II.4. Aspects informatiques	28
II.5. Références bibliographies	29
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III. INTRODUCTION	32
III.1. PROPRIETES STRUCTURALES	32
III.1.2. La Méthode de calcul	33
III.1.3. Constante du réseau de l'alliage ternaire	34
III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES	37

TABLE DES MATIÈRES

III.2.1 Structures de bandes d'énergie	37
III.2.2 Densité d'état	39
III.3.1 Moments magnétiques totaux et locaux	43
III.4. Propriétés thermodynamiques	43
III.4.1. Volume de la maille primitive et le Module de compressibilité	43
III.4.2. Les capacités calorifiques C_v et C_p	46
III.4.3. Le coefficient de dilatation thermique	46
III.4.6. L'entropie du système	48
III.5. Références Bibliographiques	49
Conclusion Générale	51

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction :

Il est utile de subdiviser la discipline de la science et de l'ingénierie des matériaux en sous-disciplines de la science des matériaux et de l'ingénierie des matériaux. Au sens strict, la science des matériaux consiste à étudier les relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux (c'est-à-dire pourquoi les matériaux ont leurs propriétés). En revanche, l'ingénierie des matériaux implique, sur la base de ces corrélations structure-propriété, la conception ou l'ingénierie de la structure d'un matériau pour produire un ensemble prédéterminé de propriétés. D'un point de vue fonctionnel, le rôle d'un scientifique des matériaux est de développer ou de synthétiser de nouveaux matériaux, tandis qu'un ingénieur des matériaux est appelé à créer de nouveaux produits ou systèmes utilisant des matériaux existants et/ou à développer des techniques de traitement des matériaux. La plupart des diplômés des programmes de matériaux sont formés pour être à la fois des scientifiques des matériaux et des ingénieurs des matériaux. La structure est, à ce stade, un terme nébuleux qui mérite quelques explications. En bref, la structure d'un matériau concerne généralement l'agencement de ses composants internes. Les éléments structuraux peuvent être classés en fonction de leur taille et à cet égard, il existe plusieurs niveaux [1]:

- Structure subatomique : implique des électrons dans les atomes individuels, leurs énergies et leurs interactions avec les noyaux.
- Structure atomique : se rapporte à l'organisation des atomes pour produire des molécules ou des cristaux.
- Nanostructure : traite des agrégats d'atomes qui forment des particules (nanoparticules) qui ont des dimensions à l'échelle nanométrique (inférieures à environ 100 nm).
- Microstructure : les éléments structuraux qui sont soumis à une observation directe à l'aide d'un certain type de microscope (éléments structuraux ayant des dimensions comprises entre 100 nm et plusieurs millimètres).
- Macrostructure : éléments structurels visibles à l'œil nu (avec une plage d'échelle comprise entre plusieurs millimètres et de l'ordre du mètre).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux solides ont été commodément regroupés en trois catégories de base : les métaux, les céramiques et les polymères, un schéma basé principalement sur la composition chimique et la structure atomique. La plupart des matériaux appartiennent à un groupe distinct ou à un autre. De plus, il existe des composites qui sont des combinaisons techniques de deux ou plusieurs matériaux différents. Une autre catégorie est celle des matériaux avancés - ceux utilisés dans les applications de haute technologie, telles que les semi-conducteurs, les biomatériaux, les matériaux intelligents et les matériaux issus de la nano-ingénierie [1].

Une grande variété de méthodes sont mises en œuvre dans les programmes informatiques pour approximer les fonctions d'onde, qui sont les solutions aux équations d'onde complexes. Ces fonctions d'ondes moléculaires portent les informations sur tous les électrons, les coordonnées spatiales et de spin. La fonction d'onde est calculée mécaniquement quantique en résolvant l'équation d'onde non relativiste de Schrödinger. La plupart de ces méthodes sont développées sur la base d'un modèle à un électron dans lequel les électrons se déplacent indépendamment sous l'influence du potentiel moyen d'autres électrons, noyaux et champs externes (méthode Hartree Fock). Ces fonctions d'onde à un électron constituent des orbitales atomiques. Étant donné que la molécule de toute substance est constituée d'atomes, une méthode très efficace a donc été développée pour étendre les orbitales moléculaires sous la forme d'orbitales atomiques centrées [2].

Ces méthodes peuvent être classées en deux classes. Le premier est celui de Hartree Fock dans le cadre de l'interaction de configuration ou des méthodes de clusters couplés qui sont basés sur la fonction d'onde et peuvent être utilisés pour des molécules contenant jusqu'à quelques dizaines d'atomes et sont susceptibles de fournir des résultats précis. La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la densité électronique (DFT) qui peut être utilisée sur les systèmes contenant quelques dizaines à quelques centaines d'atomes. La DFT offre une large gamme d'applicabilité et des résultats raisonnablement précis dans de nombreux cas [2].

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. [3, 4]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique. [5]

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement et c'est ce que l'on appelle une vanne de spin. En prenant les applications principales :

- Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
- Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
- MRAM : (Magnetic Random Access Memory) C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires.
- Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne [6,7].

Les matériaux XBi ((X = Tb, Gd) ont des propriétés variées (structure, électronique, magnétisme, etc.) et ont suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines. Spintronique et la réfrigération magnétique [8]. Divers phénomènes intéressants dans les matériaux contenant des terres rares proviennent de l'interaction complexe entre les électrons locaux des terres rares « 4f » et les électrons « s, p, d » itinérants. En fonction des atomes constitutifs, les composés RX présentent des propriétés métalliques, semi-conducteurs, semi-métalliques et fermions lourds, ainsi qu'une sensibilité élevée à la température, à la pression et au dopage [8]. D'un point de vue théorique, les propriétés structurales et électroniques de XBi ((X = Tb, Gd) ont été déterminées par BELGACEM Sabrina [9], l'état le plus stable pour ces binaires XBi (X= Tb, Gd) est l'état ferromagnétique. De plus, ces composés XBi (X= Tb,Gd) possèdent plusieurs phases. Nous nous intéressons qu'à la phase compacte (plus stable) de structure NaCl dite aussi structure chlorure de sodium ou (B1) [10]. Nous avons employé la méthode

INTRODUCTION GÉNÉRALE

FP-LAPW pour étudier les composés $\text{BiGd}_{1-x}\text{Tb}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) dans sa version GGA (PBE) approximation du gradient généralisé [11].

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

- Le premier chapitre présente l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange corrélation ainsi que ces différentes approximations telles que la GGA et LDA.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode des ondes planes augmentée linéarisées avec un potentiel total implémentée dans le code WIEN2K avec un aperçu sur ce dernier.
- L'essentiel du travail réalisé est regroupée dans le chapitre trois qui résume les différents résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heusler $\text{BiGd}_{1-x}\text{Tb}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. WILLIAM D. CALLISTER, JR, DAVID G. RETHWISCH « Materials Science and Engineering » September 2017, 10th Edition
2. Ram Kumar « Quantum Computational Ab-initio Methods with Different Perturbation Theories and their Application to Nonlinear Optical Material Investigations ». Department of Physics, BSNV PG College, Lucknow, UP, India. International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN (Online): 2319-7064
3. M Ziese, "Spin transport in semiconductors", in Spin Electronics (Springer, 2001), pp. 396-415.
4. Gary A Prinz, "Magnetoelectronics," science **282** (5394), 1660-1663 (1998).
5. KHOBZAOUI Chaima Cherifa « Etude ab-initio des propriétés physiques des composés Half-Heusler $XPtBi$ ($X=Ho,Er$).» 2019-2020. Université Ain Temouchent -BELHADJ Bouchaib
6. K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura J. Phys. Soc. Jpn. 19, (1964) 1494
7. ABBOUD nour elhayet et BOBBOU ibtisssem mémoire master « Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler », Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2019).
8. Petit, L., et al., Rare-earth pnictides and chalcogenides from first-principles. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016. 28: p. 223001.
9. BELGACEM Sabrina « Etude de premier principe des propriétés physiques des matériaux XBi ($X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) dans la structure de type NaCl et pour les trois états NM, FM et AFM. » 2020-2021. Université Ain Temouchent -BELHADJ Bouchaib.
10. Nespolo, M., Basic Elements of Crystallography. By Nevill Gonzalez Szwacki and Teresa Szwacka. Pan Stanford Publishing, 2010. Pp. xi+ 195. Price (paperback) GBP 49.99. ISBN 978-981-4241-59-5. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 2012. 68(3): p. 430-432.
11. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Physical review letters 77 (18), 3865 (1996).

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

1.1. Introduction

Les simulations ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisent des lois et des principes de la mécanique quantique plutôt que des données empiriques pour modéliser les propriétés physiques des matériaux. Ainsi, les méthodes peuvent être appliquées à des cas généraux où les données expérimentales ne sont pas disponibles. Cependant, la DFT est une théorie de l'état fondamental, et tous les calculs sont donc effectués à 0 K. Les effets les plus cruciaux des vibrations thermiques peuvent être inclus à travers les approximations harmoniques et quasi-harmoniques, mais les effets de l'anharmonicité au-delà de la dilatation thermique sont toujours exclus [1]. Pour étudier les propriétés des atomes, des molécules et des solides, l'équation dite de Schrödinger est devenue l'outil de base avec lequel travaillent les théoriciens de l'état solide. L'équation de Schrödinger indépendante du temps a la forme [2] :

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

Qui s'est avéré résoudre assez exactement le problème avec un noyau et un électron, comme l'atome d'hydrogène. Cependant pour un solide le système est décrit par la fonction d'onde à plusieurs électrons $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i donne la position et le spin de la particule i . Dans un solide, nous avons généralement affaire à 10^{23} particules, ce qui rend le problème très complexe. Examinons de plus près l'Hamiltonien qui décrit l'ensemble du système

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\nabla^2}{2M_{\mathbf{k}}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e^2 Z^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\mathbf{k}} \sum_i \frac{e^2 Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mathbf{k}}|} \quad (\text{I.2})$$

Où \hbar est la constante de Planck, R_k est la coordonnée nucléaire du k ème noyau, r_i la coordonnée électronique du i ème électron et M_k et m sont les masses correspondantes. Z est la charge nucléaire. Les deux premiers termes de l'Eq. (I.2) sont les opérateurs d'énergie cinétique pour les noyaux et les électrons, respectivement et le troisième terme décrit l'interaction noyau-noyau, V_{NN} . Le terme suivant dans l'éq. (I.2) est

l'interaction électron-électron, V_{ee} . Le dernier terme est l'interaction entre les électrons et les noyaux et pourrait être considéré comme un potentiel externe, V_{ext} , agissant sur les électrons.

Puisque l'Hamiltonien décrit un système fortement couplé impliquant à la fois des électrons et des noyaux, il est assez difficile à résoudre. La première approximation que nous introduisons est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette approximation, les noyaux sont considérés comme stationnaires, de sorte que l'énergie cinétique nucléaire sera nulle. Maintenant, l'Hamiltonien d'énergie totale peut être exprimé comme :

$$\hat{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e^2 Z^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_k \sum_i \frac{e^2 Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{I.3})$$

I.2. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree fournit un moyen de réduire l'Eq. (I.3) à un problème que nous pouvons résoudre facilement. Dans l'Eq. (I.3), le potentiel que ressent un certain électron dépend de la position de tous les autres électrons. Cependant, ce potentiel peut être approximé par un potentiel moyen d'une seule particule :

$$V_d(\mathbf{r}_i) = e^2 \sum_{j \neq i} n_j \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I.4})$$

Où n_j sont les nombres d'occupation orbitale et $\psi_j(\mathbf{r}_j)$ est une équation d'onde à une particule, c'est-à-dire une solution à l'équation d'onde à une particule,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_d(\mathbf{r}_i) \right] \Psi_i(\mathbf{r}_j) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}_j) \quad (\text{I.5})$$

Avec cette simplification, l'ensemble d'équations devient maintenant séparable. Cependant, les équations sont toujours non linéaires et doivent être résolues de manière cohérente par itération. Selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique. Cependant, la fonction d'onde dans la théorie de Hartree :

$$\Psi_i(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = \prod_i^N \Psi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \quad (\text{I.6})$$

N'est pas antisymétrique sous l'échange de coordonnées électroniques et ne suit donc pas le principe de Pauli. De plus, l'approximation de Hartree ne parvient pas à représenter comment la configuration des électrons $N - 1$ affecte les électrons restants. Ce problème a été corrigé par la théorie de Hartree-Fock.

I.3. Approximation de Hartree-Fock

Nous affirmons qu'une solution de $H\Psi = E\Psi$ est donnée par tout état Ψ qui rend stationnaire la quantité suivante :

$$E = \frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)} \quad (\text{I.7})$$

Selon le principe variationnel [3], la valeur d'espérance normalisée de l'énergie est minimisée par la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ . Une meilleure description consiste à remplacer la fonction d'onde Eq. (I.6) par un déterminant de Slater des fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi_i(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1\sigma_1) & \Psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.8})$$

Il s'agit d'une combinaison linéaire de produits de la forme donnée par l'Eq. (I.6) et tous les autres produits pouvant être obtenus par la permutation des $r_i \sigma_i$ entre eux. L'équation de Hartree-Fock qui découle d'une minimisation d'énergie est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_d(r_i) \right] \Psi_i(r_j) - \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) \delta_{s_i s_j} = \varepsilon_i \Psi_i(r_j) \quad (\text{I.9})$$

Le dernier terme du côté gauche dû à l'échange provient de la fonction d'onde (déterminant de Slater). Ce terme n'opère qu'entre électrons de même spin, c'est ce qu'on appelle le terme d'échange. En plus de cela, il devrait également y avoir une interaction de corrélation entre les électrons, qui n'est pas incluse ici. Par conséquent, l'énergie de corrélation peut être décrite comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock. Une autre approche plus efficace pour traiter les électrons dans un solide sera introduite dans les sections suivantes.

I.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn [4], puis étendus par Kohn et Sham [5].

Tout d'abord, l'énergie de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons se révèle être une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$,

$$E[\mathbf{n}] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + F[\mathbf{n}] \quad (\text{I.10})$$

Selon la théorie de Hohenberg et Kohn, on peut séparer la fonctionnelle $F[\mathbf{n}]$ en deux termes

$$F[\mathbf{n}] = \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\mathbf{n}] \quad (\text{I.11})$$

Le premier terme à droite est la contribution usuelle de Coulomb électron-électron, et le second terme $G[\mathbf{n}]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique. Kohn et Sham ont proposé l'approximation suivante pour la fonctionnelle $G[\mathbf{n}]$,

$$G[\mathbf{n}] = T[\mathbf{n}] + E_{xc}[\mathbf{n}] \quad (\text{I.12})$$

Où $T[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité électronique $n(\mathbf{r})$. Cependant, il est impossible de trouver une expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} . Pour traiter le problème de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} , une approximation des plus utiles a été introduite, à savoir l'approximation de densité locale (LDA). Cette approximation est exacte dans la limite des densités variant lentement. Dans LDA, l'énergie d'échange-corrélation est remplacée par :

$$E_{xc}[\mathbf{n}] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\mathbf{n}] d\mathbf{r} \quad (\text{I.13})$$

Où le ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

Maintenant, nous écrivons la densité électronique en termes de fonctions d'onde à un électron, $\psi(\mathbf{r})$, comme :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.14})$$

Où N est le nombre total d'électrons.

L'équation de Schrödinger à une particule devient maintenant

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

Où l'unité atomique $\hbar = 2m_e = e^2/2 = 1$ a été utilisée. Le potentiel effectif à un électron, V_{eff} , est donné par :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.16})$$

Où

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta(n(\mathbf{r}))} \quad (\text{I.17})$$

L'ensemble des équations, (I.15) – (I.17) sont connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham, qui doivent être résolues de manière auto-cohérente, tout comme les approximations Hartree et Hartree-Fock.

I.5. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

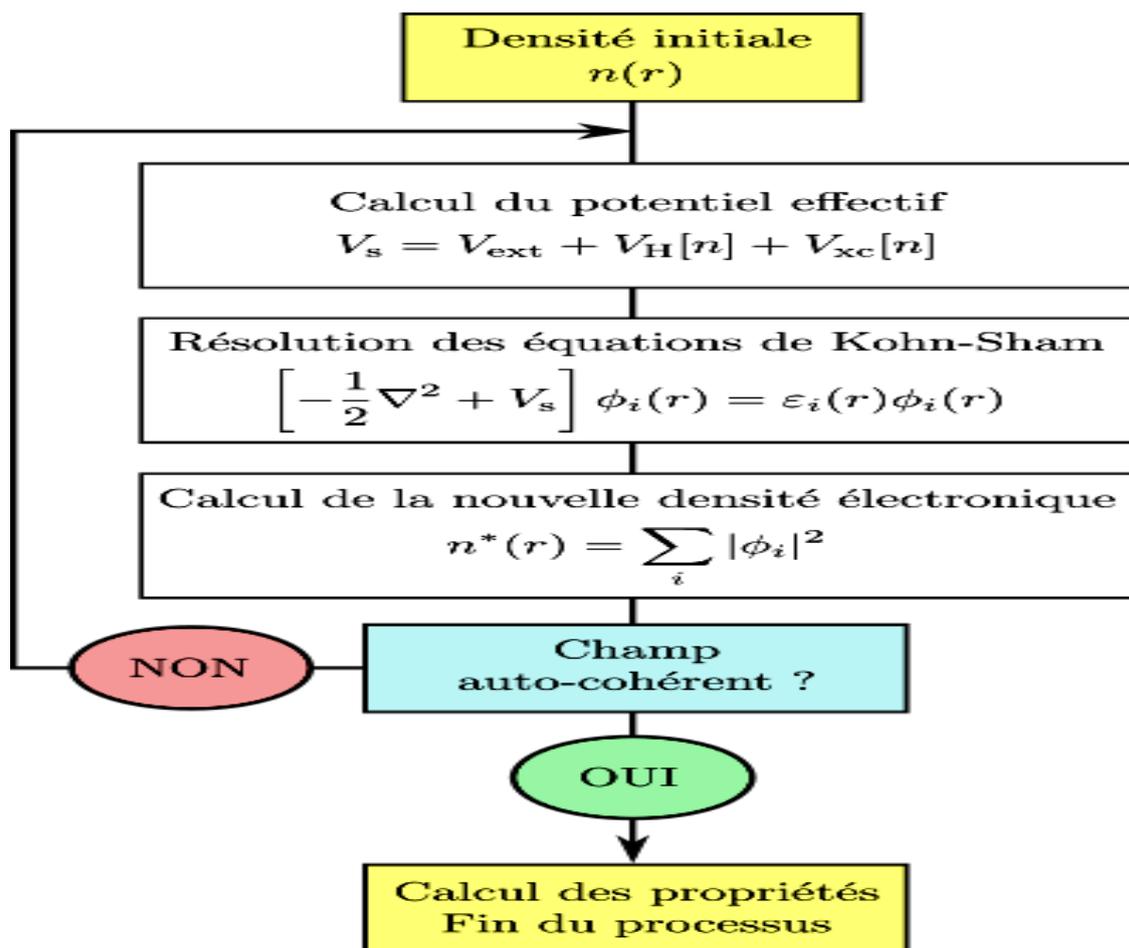


Figure I.1 : Processus auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham.

I.6 Différent types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

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

I.6.1 Approximation da la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham [6], elle repose sur deux points principaux :

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

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, et postule que la fonction d'échange-corrélation est de la forme suivant [7] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.18})$$

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

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

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.19})$$

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = E_x^{LDA}[\rho(r)] + E_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{I.20})$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [7], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.21})$$

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ε_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [8].

I.6.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA :

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

l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [9, 10] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int [\rho(\mathbf{r}),] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{I.22})$$

I.6.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [11], est une amélioration de LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, non uniforme et non-local, ce qui tenir en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Donc, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et du gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad (\text{I.23})$$

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

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.24})$$

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

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [12] et EV (Engel Vosko) [13], la plus utilisées actuellement physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [14]. 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.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. Brent Fultz, "Vibrational thermodynamics of materials," *Progress in Materials Science* 55 (4), 247-352 (2010).
2. David J Singh and Lars Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. (Springer Science & Business Media, 2006).
3. Neil W Ashcroft and N David Mermin, *Solid state physics*. (Cengage Learning, 2022).
4. P Hohenberg and WJPR Kohn, "Density functional theory (DFT)," *Phys. Rev* 136 (1964), B864 (1964).
5. Walter Kohn and Lu Jeu Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review* 140 (4A), A1133 (1965).
6. Walter Kohn and LJ Sham, presented at the CONFERENCE PROCEEDINGS- ITALIAN PHYSICAL SOCIETY, 1996 (unpublished).
7. Stefaan Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* 4 (0), 41 (2002).
8. David M Ceperley and Berni J Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical review letters* 45 (7), 566 (1980).
9. Paul M Marcus, "Variational methods in the computation of energy bands," *International Journal of Quantum Chemistry* 1 (S1), 567-588 (1967).
10. N Elyashar and DD Koelling, "Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: niobium," *Physical Review B* 13 (12), 5362 (1976).
11. JP Perdew, DC Langreth, and V Sahni, "Corrections to the local density approximation: Gradient expansion versus wave-vector analysis for the metallic surface problem," *Physical Review Letters* 38 (18), 1030 (1977).
12. Z Wu and RE Cohen, 2005.
13. John P Perdew and Yue Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical review B* 45 (23), 13244 (1992).
14. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters* 77 (18), 3865 (1996).

CHAPITRE II

LA METHODE (FP-LAPW)

II.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

L'un des schémas les plus précis pour résoudre les équations de Kohn – Sham est la méthode d'onde plane linéarisées augmentée à plein potentiel (FP-LAPW) suggérée par Andersen [1] sur laquelle est basé notre code WIEN2k. Dans la méthode LAPW [2] un ensemble de base est introduit qui est particulièrement adapté au problème en divisant la cellule unitaire en région (I) sphères atomiques non chevauchantes (centrées sur les sites atomiques) et une région (II) interstitielle Figure II.1. Pour la construction des fonctions de base, mais uniquement à cette fin, l'approximation Muffin-tin (MTA) est utilisée selon laquelle le potentiel est supposé être à symétrie sphérique à l'intérieur des sphères atomiques mais constant à l'extérieur. Dans les deux types de régions, différents ensembles de bases sont utilisés.

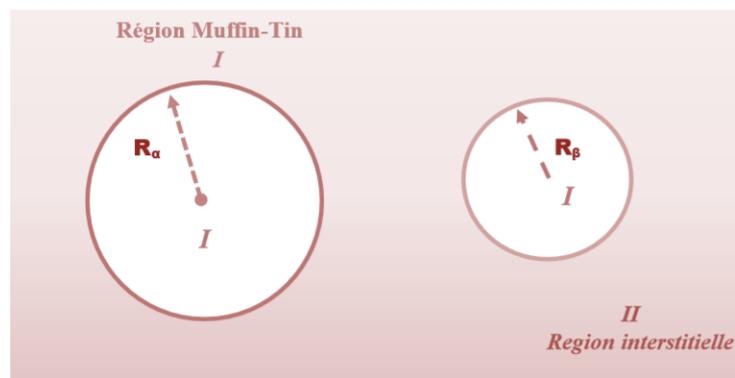


Figure II.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

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

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

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

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

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

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

Avec : $V(r)$ et E_l représente respectivement le potentiel Muffin-tin et l'énergie de linéarisation [3,4].

II.2. Différentes implémentations de l'onde plane augmentée (APW) :

La dépendance énergétique des fonctions radiales atomiques décrites ci-dessus peut être traitée de différentes manières. En APW, cela se fait en trouvant l'énergie qui correspond à l'énergie propre de chaque état. Cela conduit à un problème de valeurs propres non linéaire, puisque les fonctions de base deviennent dépendantes de l'énergie. Dans LAPW [5, 6], une linéarisation de la dépendance énergétique est introduite en résolvant l'équation radiale de Schrödinger pour une énergie de linéarisation fixe mais en ajoutant la dérivée énergétique de cette fonction. Les deux coefficients correspondants peuvent être choisis de manière à faire correspondre (à la limite de la sphère atomique) la solution atomique à chaque PW en valeur et en pente, qui déterminent les deux coefficients de la fonction et sa dérivée. LAPW conduit à un problème général standard de valeurs propres mais la base PW est moins efficace que dans APW. Un nouveau schéma, APW plus orbitales locales, combine les avantages des deux méthodes. L'appariement se fait uniquement en valeur, mais ce nouveau schéma conduit à une accélération significative de la méthode (jusqu'à un ordre de

grandeur) tout en gardant la grande précision du LAPW. Une description de ces trois types de schémas (APW, LAPW, APW+ lo) mentionnés ci-dessus constitue la base du nouveau code WIEN2k [7].

II.3. Le schéma du plein potentiel :

L'approximation muffin-tin (MTA : muffin-tin approximation) a été fréquemment utilisée dans les années 1970 et fonctionne raisonnablement bien dans les systèmes (métalliques) hautement coordonnés tels que les métaux cubiques à faces centrées (fcc). Cependant, pour les solides liés de manière covalente, les structures ouvertes ou en couches, le MTA est une mauvaise approximation et conduit à de sérieuses divergences avec l'expérience. Dans tous ces cas un traitement sans aucune approximation de forme est indispensable. Le potentiel et la densité de charge sont tous deux élargis en harmoniques de réseau (à l'intérieur de chaque sphère atomique) et en série de Fourier (dans la région interstitielle). Leur forme est donc tout à fait générale, de sorte qu'un tel schéma est appelé calcul du plein potentiel. Le choix des rayons de sphère n'est pas très critique dans les calculs de plein potentiel contrairement au MTA, dans lequel on obtiendrait différents rayons comme choix optimal selon que l'on regarde le potentiel (maximum entre deux atomes adjacents) ou la densité de charge (minimum entre deux atomes adjacents). Par conséquent, dans MTA, il faut faire un compromis, mais dans les calculs de plein potentiel, on peut gérer efficacement ce problème.

II.4 Aspects informatiques :

Dans la dernière version WIEN2k [8], l'ensemble de base alternatif (APW) est utilisé à l'intérieur des sphères atomiques pour les orbitales importantes (ondes partielles) qui sont difficiles à converger (états p, d ou f de valence la plus externe). Ou pour les atomes, où de petites sphères atomiques doivent être utilisées. Pour toutes les autres vagues partielles, le schéma LAPW est utilisé. De plus, de nouveaux algorithmes pour résoudre le problème général des valeurs propres, qui nécessitent beaucoup d'informatique, ont été implémentés. La combinaison des développements algorithmiques et de l'augmentation de la puissance des ordinateurs a conduit à une

amélioration significative des possibilités de simuler des systèmes relativement grands sur du matériel informatique modéré. Désormais, les ordinateurs personnels (PC) ou un cluster de PC peuvent être utilisés efficacement à la place des puissants postes de travail ou des superordinateurs qui étaient nécessaires il y a une dizaine d'années. Plusieurs considérations sont essentielles pour un code informatique moderne et ont été prises en compte dans le développement du nouveau package WIEN2k [8].

La précision est extrêmement importante dans le cas présent. Ceci est réalisé grâce à un ensemble de base bien équilibré, qui contient des fonctions radiales numériques qui sont recalculées à chaque cycle d'itération. Ainsi, ces fonctions s'adaptent aux effets dus au transfert de charge ou à l'hybridation, sont précises à proximité du noyau.

La convergence PW peut essentiellement être contrôlée par un seul paramètre, à savoir l'énergie de coupure correspondant à la composante PW la plus élevée. Il n'y a aucune dépendance à la sélection d'orbitales atomiques ou de pseudo-potentiels. Il s'agit d'une méthode à plein potentiel et entièrement électronique. Les effets relativistes (y compris le couplage spin-orbite) peuvent être traités avec une qualité comparable à la résolution de l'équation de Dirac. L'efficacité et les bonnes performances doivent être aussi élevées que possible. La taille de matrice plus petite de la nouvelle base mixte APW /LAPW permet de gagner du temps sur l'ordinateur ou permet d'étudier des systèmes plus grands.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES :

1. Anderson, O. K. 1975. Phys. Rev. B12, 3060.
2. Madsen, G. H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjostedt, E., Nordstrom, L. 2001. phys. Rev. B 64.
3. JC Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method", in Advances in quantum chemistry (Elsevier, 1964), Vol. 1, pp. 35-58.
4. Volker Heine and Martin JG Lee, "Resolution of Ambiguity in Derivation of Pseudopotentials from Phase Shifts," Physical Review Letters 27 (12), 811 (1971).
5. G Kresse, J Hafner, and RJ Needs, "Optimized norm-conserving pseudopotentials," Journal of Physics: Condensed Matter 4 (36), 7451 (1992). T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, (1979) 661.
6. T Takeda and J Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," Journal of Physics F: Metal Physics 9 (4), 661 (1979).
7. Blaha, P., Schwartz, K., Luitz, J. 1999. WIEN97. A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package For Calculating Crystal Properties Karlheinz Schwartz, Techn. Universität Wien, Austria.
8. Blaha, P., Schwartz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka. D., Luitz, J. 2001. WIEN97. An Augmented Plane Wave + Local Orbital program For Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwartz, Techn. Universität Wien, Austria

Chapitre III

**Propriétés structurales, électroniques et magnétiques
des composés $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$)**

III. INTRODUCTION :

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la DFT [2] est implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) [3,4], pour obtenir les paramètres de maille. 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 (la région qui reste). La valeur du rayon Muffin-tin RMT a été fixée à 2.5 a.u. pour Bi, Gd, Tb. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères Muffin-tin jusqu'à $l=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un Cut off (rayon de coupure) R_{MT} . $K_{\text{max}}=7$ (ou RMT est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Dans les sphères atomiques la valeur maximale de l est $l_{\text{max}}=10$, tandis que l'extension de la densité de charge a été prise à $G_{\text{max}}=12$ (a.u.)⁻¹.

III.1. PROPRIETES STRUCTURALES :

Nous avons établi le calcul pour plusieurs paramètres de réseaux pour déterminer les propriétés d'équilibre statique : le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa première dérivée. Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale en fonction de volume. Les états d'énergies fondamentaux calculés, en fonction des volumes des composés $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) . Pour modéliser le système (GdBi dopé au Tb), nous avons préparé une super-cellule cubique ($1 \times 1 \times 1$) de huit atomes, ensuite nous avons remplacé un, deux et trois atomes de Gadolinium (Gd) par le Terbium(Tb) pour obtenir respectivement des composés avec les concentrations de 25% ,50%, et 75% comme indiqué dans la Figure III.1. Pour $x = 0.25$ et $x = 0.75$, la structure cristalline est cubique avec le groupe spatial $\text{Pm}3\text{m}$ N°221, tandis que pour $x= 0.50$, le cristal présente une structure tétragonale avec le groupe spatial $\text{P4}/\text{mmm}$ N°123 [5].

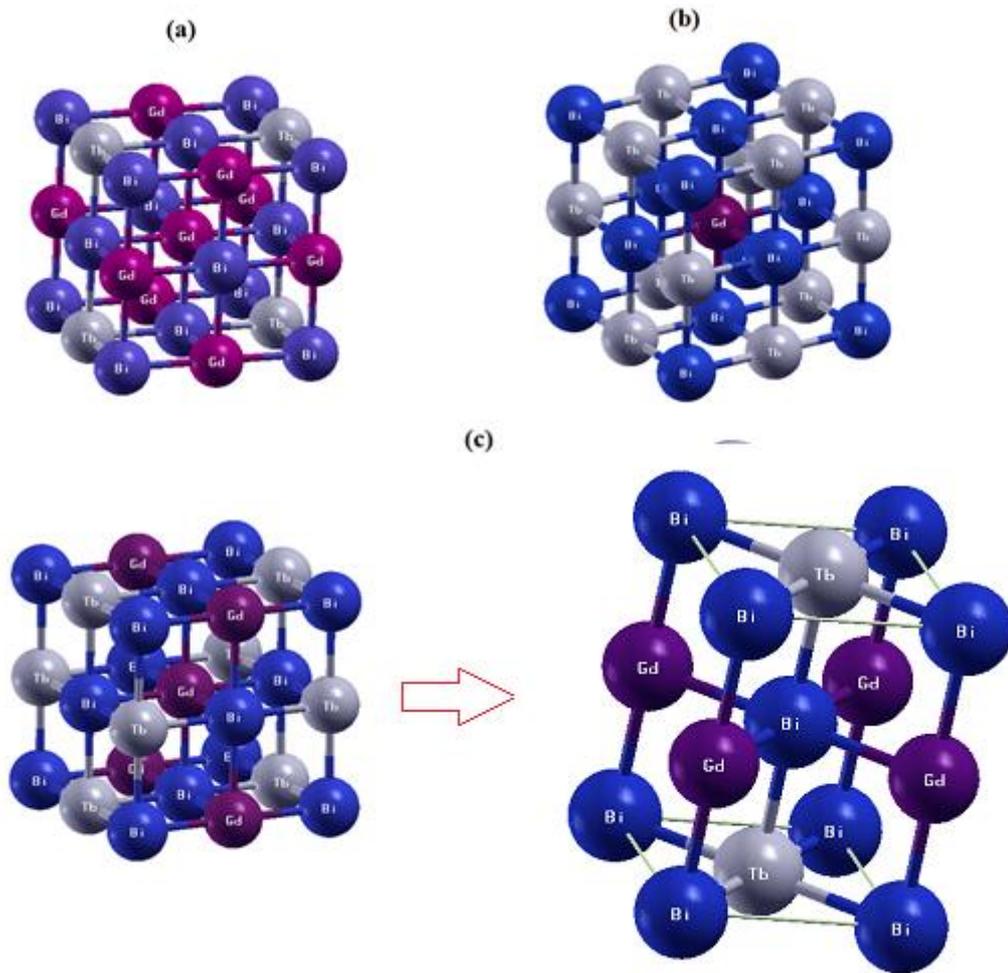


Figure.III.1. Structures cristallines des composés ternaires : (a) $\text{BiGd}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}$, (b) $\text{BiGd}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}$, (c) $\text{BiGd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$,

III.1.2. La Méthode de calcul :

Les méthodes traditionnelles, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [6] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [7], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [8,9] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes. Dans le cas général,

$$xAC(a_{AC}) + (1 - x)BC(a_{BC}) \rightarrow A_xB_{(1-x)}C(a_{eq}) \quad (\text{III.1})$$

III.1.3. Constante du réseau de l'alliage ternaire :

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Vegard's à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [10]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

Notons $a(x)$: La constante du réseau de l'alliage et a_{AC} , a_{BC} les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = a(A_xB_{(1-x)}C) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC}$$

Avec

a_{AC} : paramètre du réseau du composé binaire AC ($a_{GdBi}=6.3108\text{Å}$).

a_{BC} : paramètre du réseau du composé binaire BC. ($a_{TbBi}=6.2759\text{Å}$)

Sur les Figures III.2, III.3, III.4 sont tracées les courbes représentant l'énergie totale des composés $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en fonction du volume, les calculs sont effectués dans la phase ferromagnétique (FM), les propriétés structurales de l'état fondamental, tels que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont obtenus, nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation de Murnaghan [11]. Le Tableau III.1 contient les résultats de calculs réalisés avec l'approximation PBE-GGA. La diminution de la constante de réseau de $x=0.25$ à 0.5 due à la différence entre les rayons atomiques, fait, diminue le volume de la cellule unitaire conduisant à une augmentation du module de compressibilité, ce qui rend le composé dur. En revanche l'augmentation de la constante de réseau de $x=0.5$ à 0.75 fait, augmente le volume de la cellule unitaire conduisant à une diminution du module de compressibilité, ce qui rend le composé fragile. À notre connaissance, des résultats expérimentaux ou théoriques comparables pour les composés $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) ne sont pas disponibles. Ces résultats ont assuré la fiabilité des calculs de

premier principe actuels. Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques.

Tableau III.1 : 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-PBE**.

Matériaux	$a_{VCA}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'	$E_0(\text{Ry})$
BiGd_(0.75)Tb_(0.25)	6.3020	6.4122	-	35.9340	4.7931	-263774.292794
BiGd_(0.5)Tb_(0.5)	6.2933	4.2642	6.2932	82.9255	5.7774	-264651.38894
BiGd_(0.25)Tb_(0.75)	6.2846	6.3860	-	51.4902	3.1913	-265528.501042

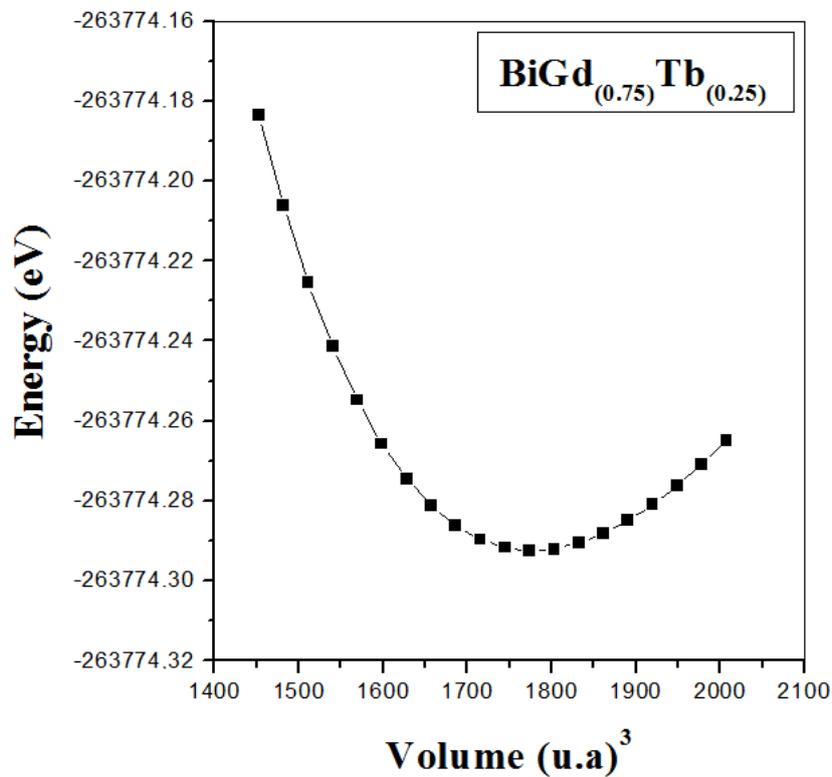


Figure.III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **BiGd_(0.75)Tb_(0.25)**, calculée par la **GGA-PBE**.

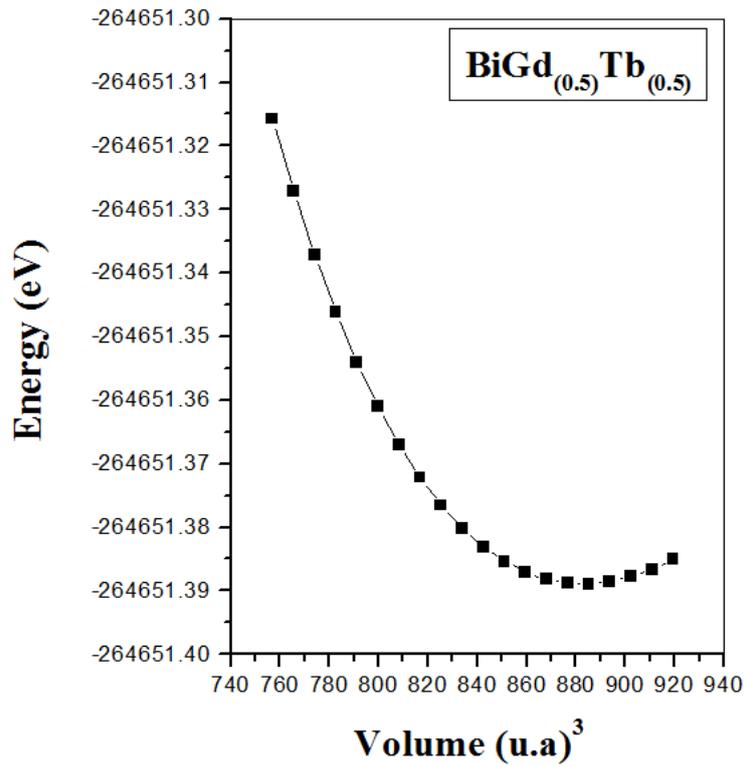


Figure.III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.5)}\text{Tb}_{(0.5)}$, calculée par la GGA-PBE.

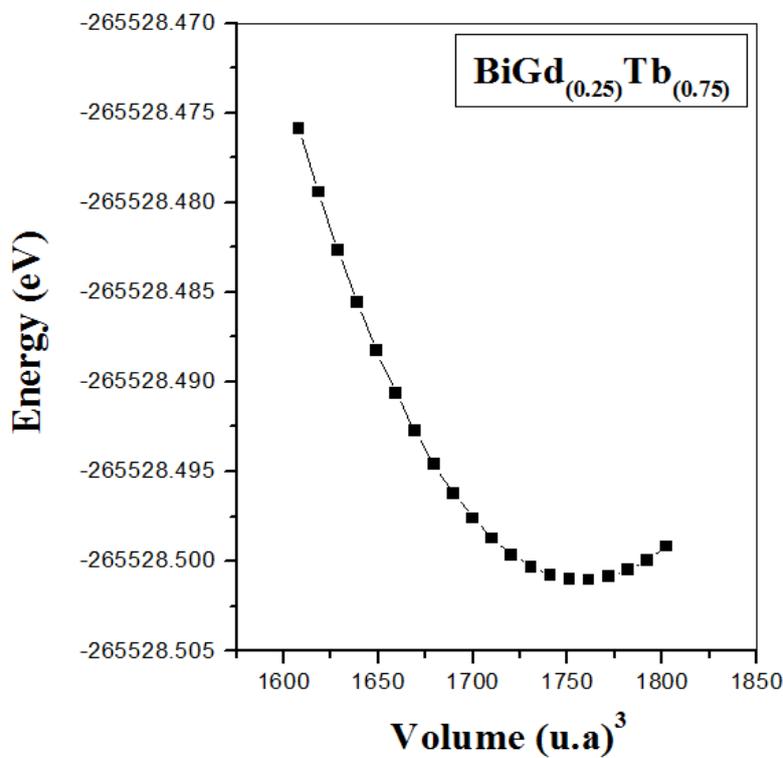


Figure.III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{BiGd}_{(0.25)}\text{Tb}_{(0.75)}$, calculée par la GGA-PBE.

III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES

III.2.1 Structures de bandes d'énergie :

Dans cette section, nous présentons les résultats de structures de bandes d'énergie des alliages ternaires ferromagnétiques $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). Nous rappelons que le calcul est effectué en utilisant l'approximation **GGA-PBE** le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin en tenant compte des constantes de réseau optimisées [12]. Les résultats illustrés dans les Figures III. 5, III. 6 et III.7 montrent que les trois alliages $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) présentent un comportement ferromagnétique métallique avec spin polarisation au niveau de Fermi. On note le caractère conducteur pour les spins minoritaires et majoritaires. On peut donc conclure que les composés $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ pour les faibles concentrations, comme pour les fortes concentrations peuvent être utilisés dans des dispositifs spintroniques [13,14].

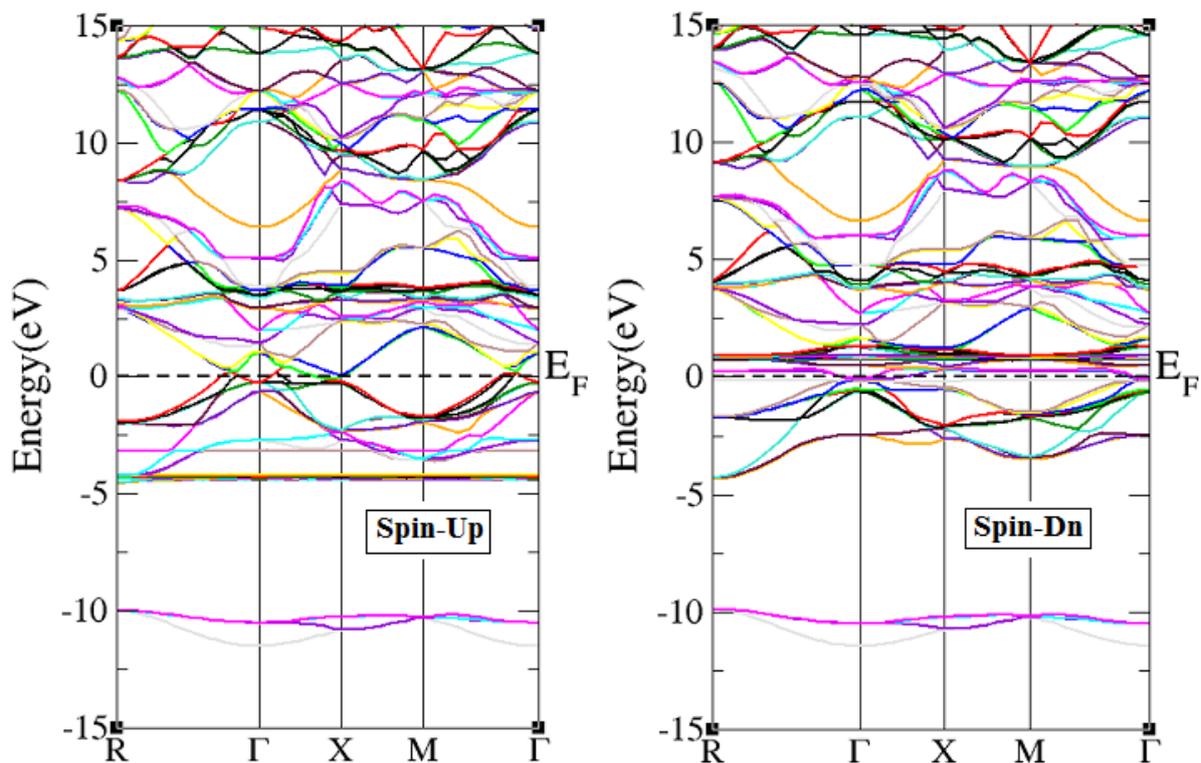


Figure.III.5. : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{BiGd}_{(0.75)}\text{Tb}_{(0.25)}$ en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

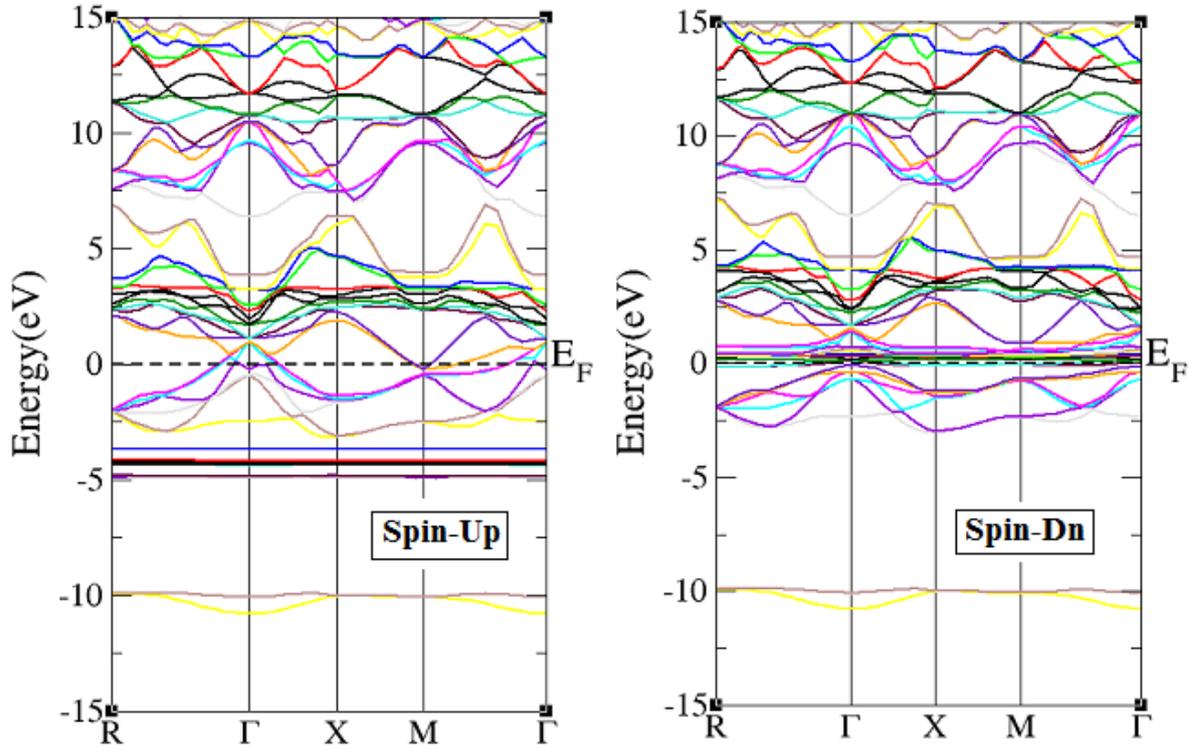


Figure.III.6. : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{BiGd}_{(0.5)}\text{Tb}_{(0.5)}$ en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

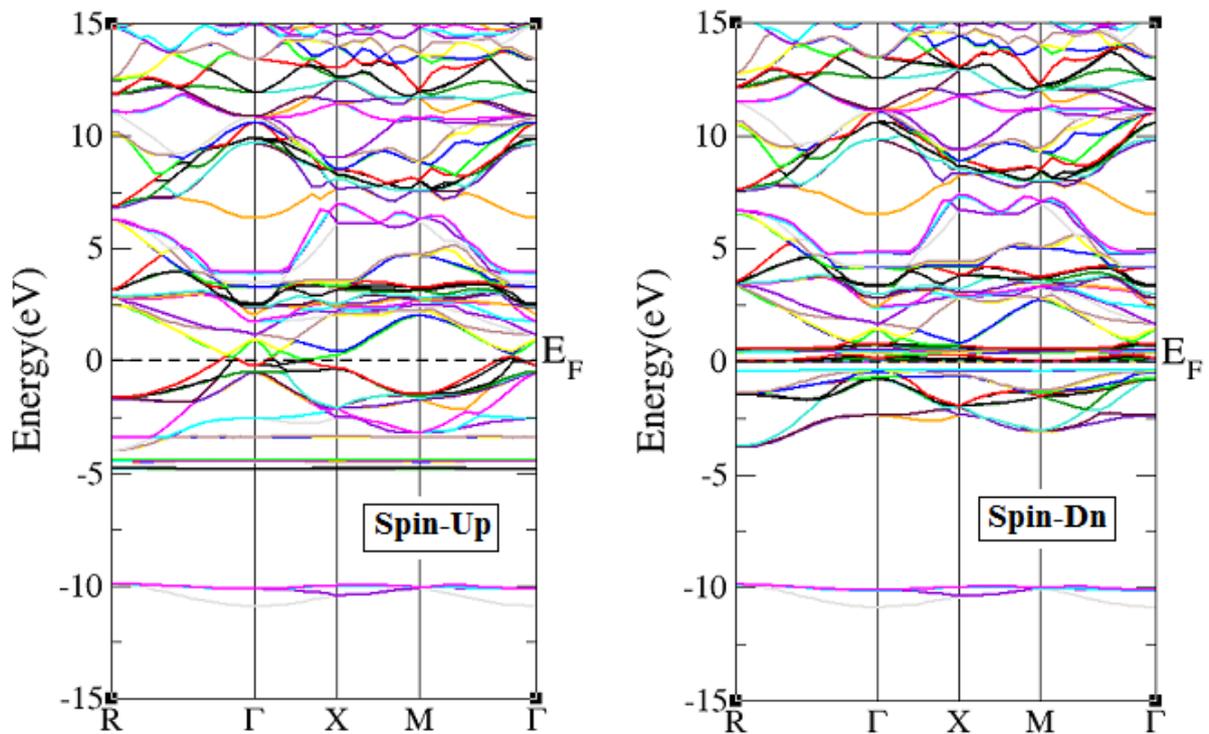


Figure.III.7. : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{BiGd}_{(0.25)}\text{Tb}_{(0.75)}$ en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

III.2.2 Densité d'état :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison [12]. Les figures (III.8, III.9, III.10) montrent la densité d'états partielle (PDOS) calculée en utilisant l'approche du gradient généralisé (GGA-PBE) avec polarisation du spin entre -14 et 14 eV par rapport au niveau de Fermi. Nous observons pour les trois alliages $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en **dessous du niveau de Fermi**, la bande de valence est fortement dominée par les états Gd-f et Tb-f (up et dn) avec toutefois une contribution mineure des états Bi-s et Bi-p (up et dn), alors **Autour de niveau de Fermi**, les états sont dominés par Gd-f et Tb-f (dn). **Au-dessus du niveau de Fermi** (les états situés environ 1 eV et plus), dans la bande de conduction, le PDOS est faiblement dominée par les états Bi-p et Bi-d (up, dn). On remarque aussi la densité d'états partielle (PDOS) calculées en (GGA-PBE) avec polarisation du spin de nos composés $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) pour les deux cas de spin-up et de spin-down ne sont pas similaires, ce qui confirme que les deux matériaux sont magnétiques.

III.3. MOMENTS MAGNETIQUES TOTAUX ET LOCAUX :

Les valeurs du moment magnétique total des alliages $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$), celles correspondant aux sites atomiques Bi, Gd, Tb et celles correspondant aux sites interstitiels sont données dans le Tableau III.2, en utilisant l'approximation **GGA-PBE** et avec polarisation du spin. Les valeurs des moments magnétiques totaux sont importants qui indiquent la présence d'un comportement ferromagnétique de ces alliages à l'état fondamental. On remarque aussi que les contributions totales sont beaucoup plus localisées sur les lanthanides (Tb et Gd). Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour les moments magnétiques des alliages $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

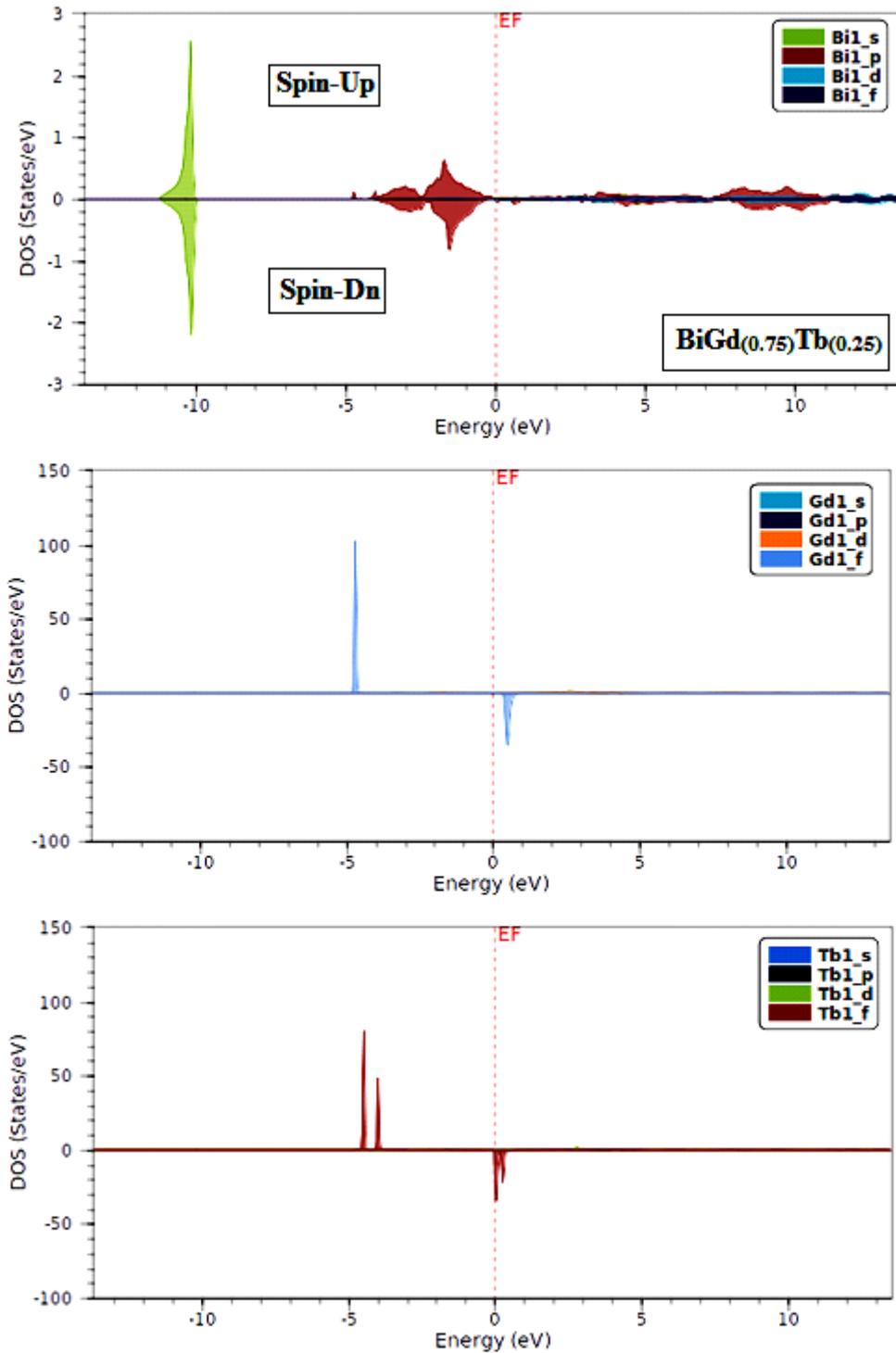


Figure III.8 : Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage $\text{BiGd}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}$, calculée par la GGA-PBE.

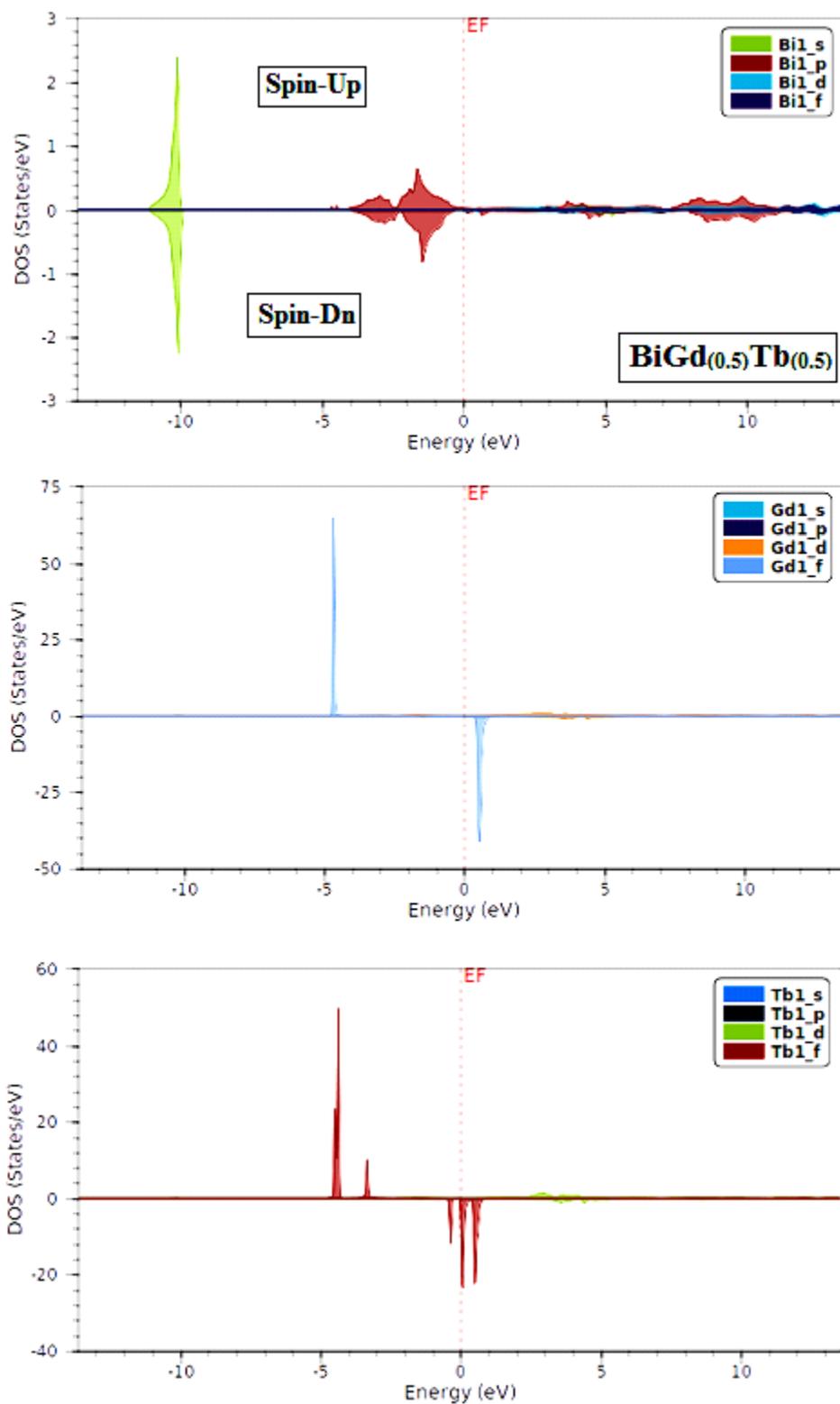


Figure III.9 : Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage $\text{BiGd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$, calculée par la GGA-PBE.

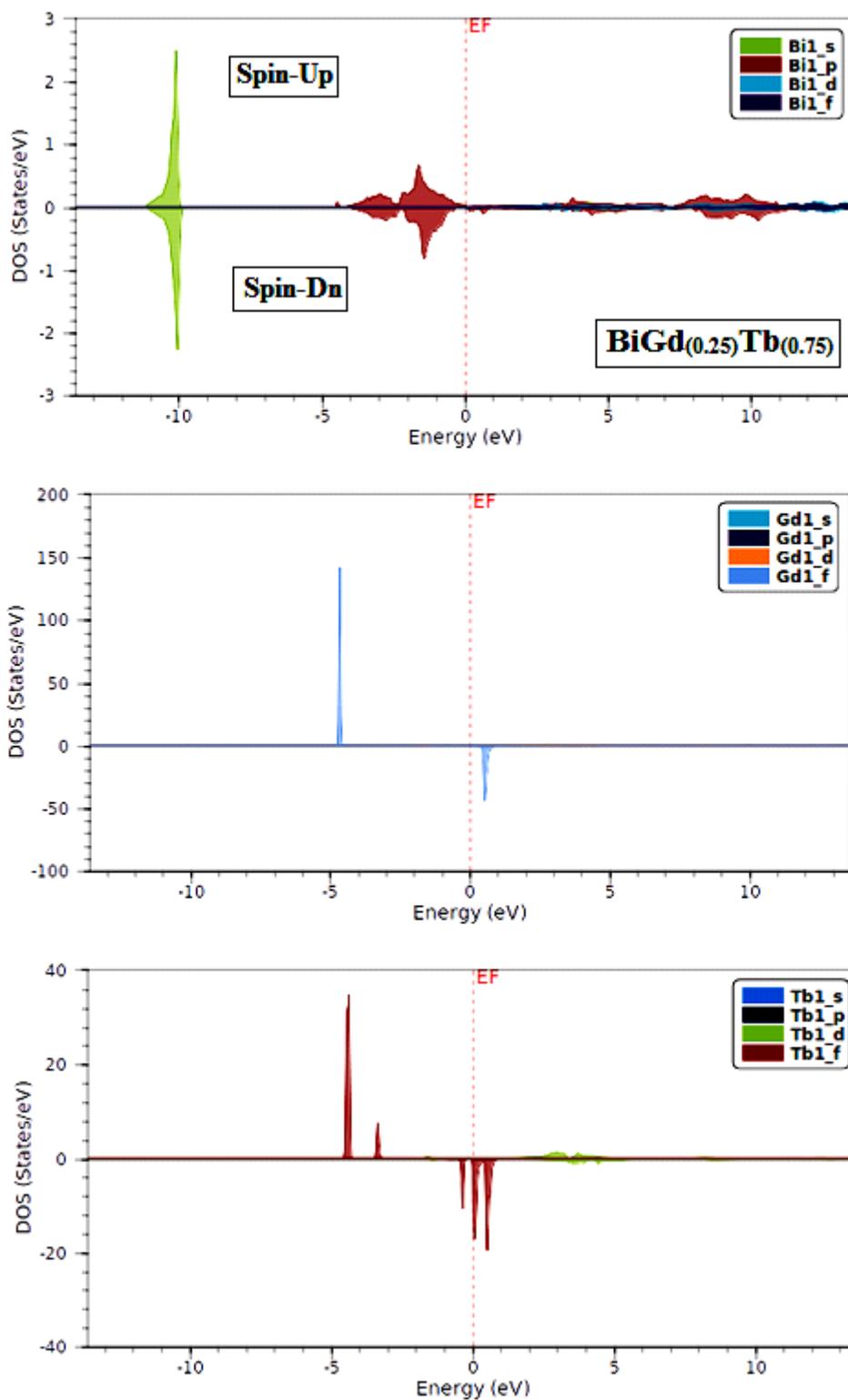


Figure III.10 : Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage $\text{BiGd}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}$, calculée par la GGA-PBE.

Tableau III.2 : Moment magnétique total et local de l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

	Magnetic moment (μ_B)					
	GGA-PBE					
	Gd	Tb	Bi (1)	Bi (2)	interstitiel	Total
BiGd_{0.75}Tb_{0.25}	6.93429	5.85049	-0.03676	-0.05174	0.42490	13.1211
BiGd_{0.5}Tb_{0.5}	6.92466	5.76335	-0.01707	-0.02804	0.19077	12.83366
BiGd_{0.25}Tb_{0.75}	6.93437	5.81678	-0.00884	-0.02150	0.47247	13.1932

III .4. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES :

pour étudier les propriétés thermiques du composé $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) à la pression zéro, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye[15]. Dans un premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$), dans l'approximation statique, a été réalisé et équipé du numérique EOS (*Equation Of State*) afin de déterminer ses paramètres structuraux à la température $T=0\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 800 K on utilisant la **GGA-PBE**, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable. On va voir dans cette partie de ce manuscrit l'effet de la température sur quelques paramètres qui caractérisent le matériau $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) tels que : le volume de la maille primitive, le module de compressibilité, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation et l'entropie.

III.4.1. Volume de la maille primitive et le Module de compressibilité :

La Figure (III.11) montre la variation du volume de la maille primitive, de l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température et à pression zéro. Le volume de la maille primitive augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux est plus important pour la gamme de température supérieure à 100 K. La température provoque l'expansion du matériau pour les trois concentrations ($x=0.25, 0.5, 0.75$). On note que la valeur calculée du paramètre de maille de l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$

x)Tb $_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$) à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{ GPa}$ est égale à 8.10 \AA , 6.4156 \AA , 8.059 \AA pour les trois concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$ respectivement.

La Figure III.12 montre la variation de module de compressibilité en fonction de la température et à pression zéro. On peut remarquer que le module de compressibilité est à peu près constant de 0 à 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente pour $T > 100\text{K}$. À $T=0\text{K}$ et une pression nulle, $B = 34.75\text{ GPa}$, $B = 83.35\text{ GPa}$ et $B=50.49\text{ GPa}$ pour les trois concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$ respectivement. En conclusion, la dureté de ce matériau décroît avec l'élévation de la température.

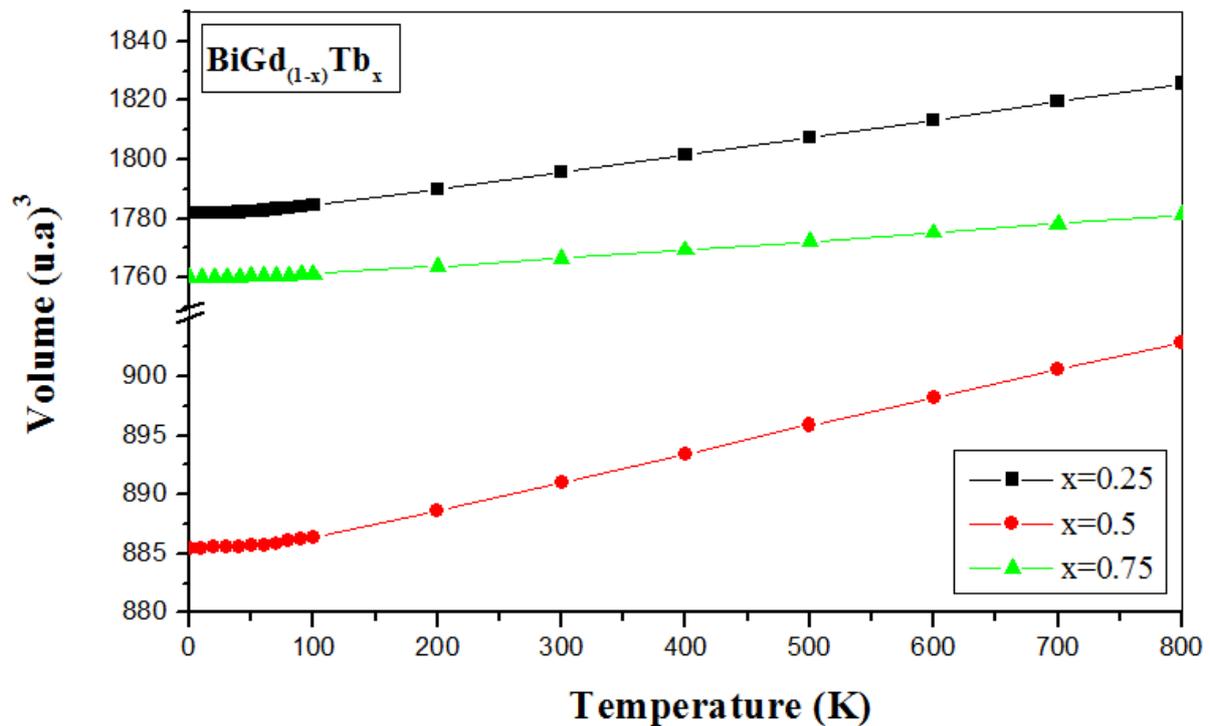


Figure III.11 : Variation de volume en fonction de la température à $P=0\text{ GPa}$ pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).

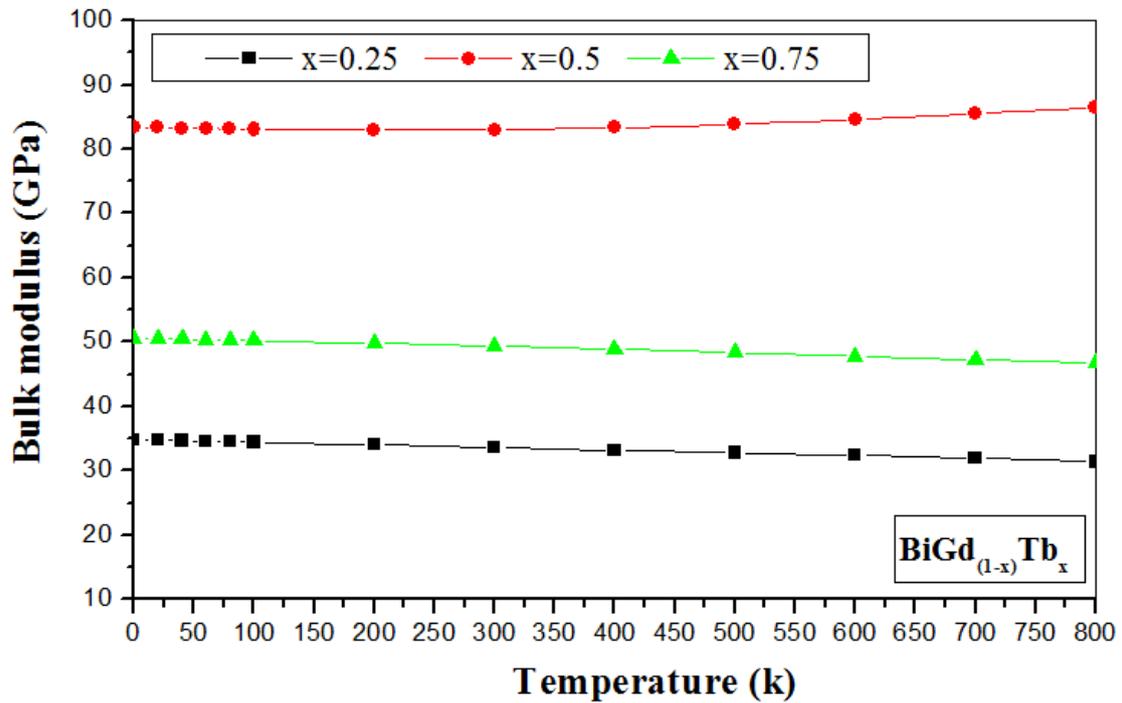


Figure III. 12 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à P=0 GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

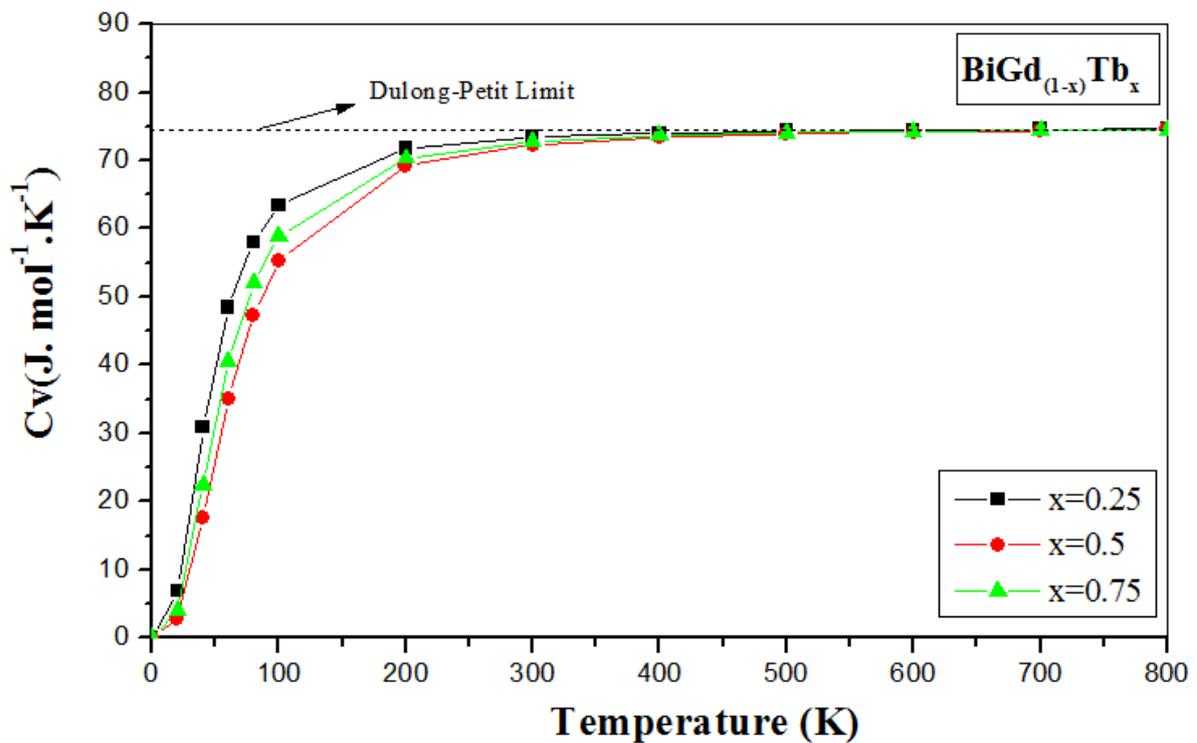


Figure III. 13 : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à P=0 GPa pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

III.4.2. Les capacités calorifiques C_v et C_p :

La capacité calorifique des matériaux est un des paramètres thermiques les plus importants qui reflète leurs propriétés vibrationnelles. L'évolution de la capacité calorifique à un volume constant C_v en fonction de la température et à pression zéro pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) est illustrée sur la figure (III-13). L'augmentation de la température provoque une croissance rapide de la valeur de la capacité calorifique aux faibles températures (inférieures à 300K), puis elle augmente lentement aux températures élevées en s'approchant de la limite de Dulong et Petit qui vaut $74,46 \text{ J.K}^{-1}.\text{Mol}^{-1}$. On observe une dépendance au T^3 aux basses températures et on retrouve Dulong Petit aux hautes températures. Cependant, l'effet anharmonique sur la capacité thermique à volumique constante C_v est éliminée à haute température. La valeur de C_v calculée à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ est égale à 73,46379, 72,28064, 72,7977 pour les trois concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$ respectivement. La variation de la capacité calorifique à une pression constante C_p en fonction de la température pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) est illustrée sur la figure (III-14). Lorsque la température augmente, les variations de C_p est similaire à celle de C_v à basse température (du fait de sa proportionnalité à la température T^3). A haute température, C_p se comporte différemment de C_v , il ne tend pas vers une valeur constante. La valeur calculée de C_p à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ vaut : 75,14729, 73,76501, 73,38165 pour les trois concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$ respectivement.

III.4.3. Le coefficient de dilatation thermique:

Le coefficient de dilatation thermique α exprime la correspondance entre le volume du matériau et la température qu'il subit. La variation du coefficient de dilatation thermique du ternaire $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température et à pression zéro est schématisée dans la figure (III-14). D'après cette dernière, on observe qu'à une pression donnée, il y a une augmentation brusque du coefficient de dilatation avec la température dans l'intervalle 0 à 300K. Aux températures supérieures à 300K, la dilatation thermique s'accroît lentement avec l'élévation de la température et devient presque constante. De ce fait, les hautes températures n'influencent pas sur la dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique α de notre alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}$

x)Tb $_{(x)}$ à T=300K et à P=0GPa vaut $3.22575 \times 10^5/K$, $2,73748 \times 10^5/K$, $1.58208 \times 10^5/K$ pour les trois concentrations x=0.25, 0.5, 0.75 respectivement.

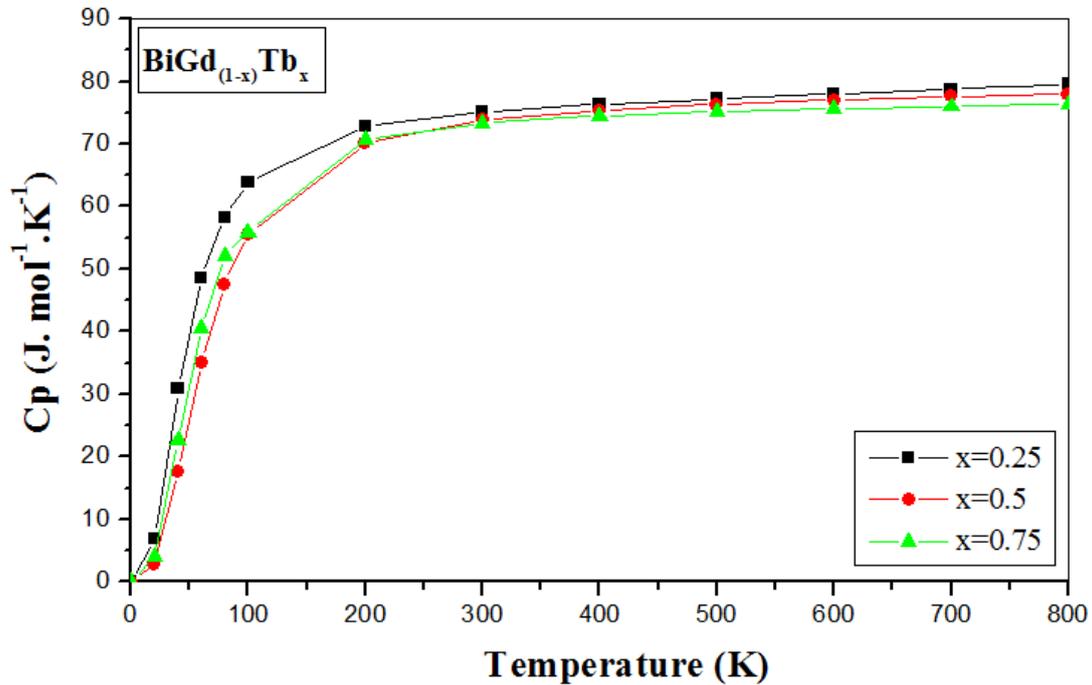


Figure III. 14 : Variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température à P=0 GPa pour l’alliage BiGd $_{(1-x)}$ Tb $_{(x)}$ (x=0.25,0.5,0.75).

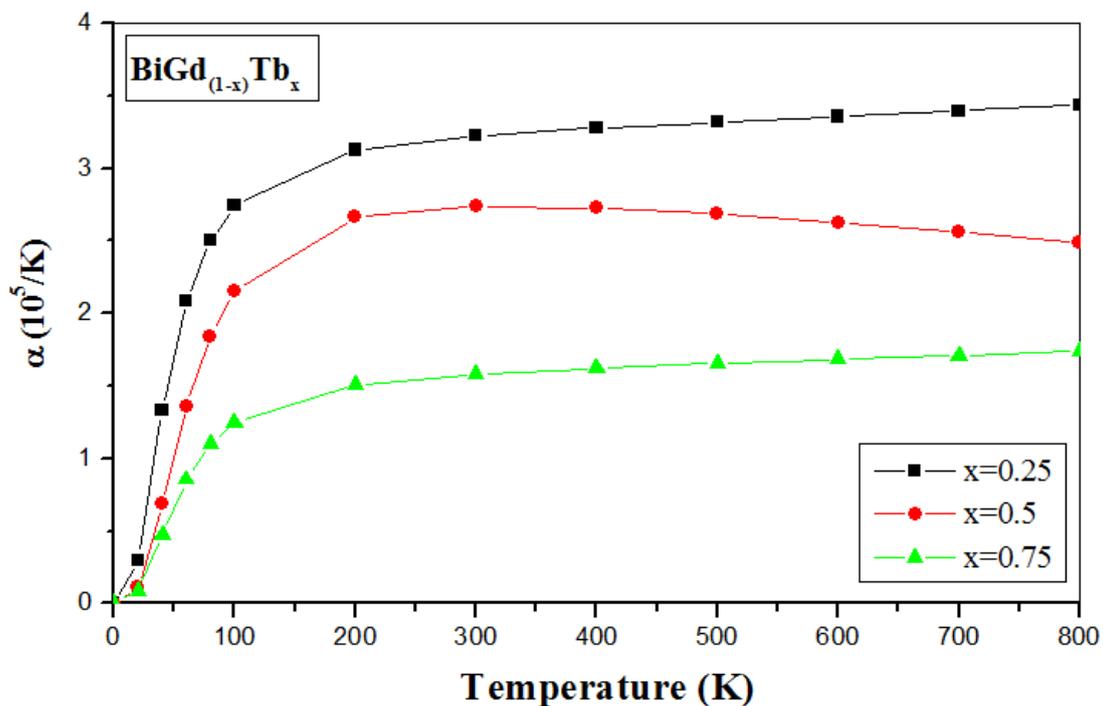


Figure III.15: Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à P=0 GPa pour l’alliage BiGd $_{(1-x)}$ Tb $_{(x)}$ (x=0.25,0.5,0.75).

III.4.6.L'entropie du système:

La dispersion d'énergie et de matière est décrite par l'entropie S . À l'échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme la mesure du désordre d'un système. La dépendance de l'entropie S de notre alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$) en fonction de la température et à pression zéro est illustrée dans la figure (III.15). On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température. Par conséquent, la contribution vibrationnelle à l'entropie augmente avec l'augmentation de la température. Il est bien connu qu'aux températures élevées, la contribution des phonons devient importante. A $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$, l'entropie du matériau est égale à 137.64742 J/mol.K , $114,48537\text{ J/mol.K}$, $122,88973\text{ J/mol.K}$ pour les trois concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$ respectivement.

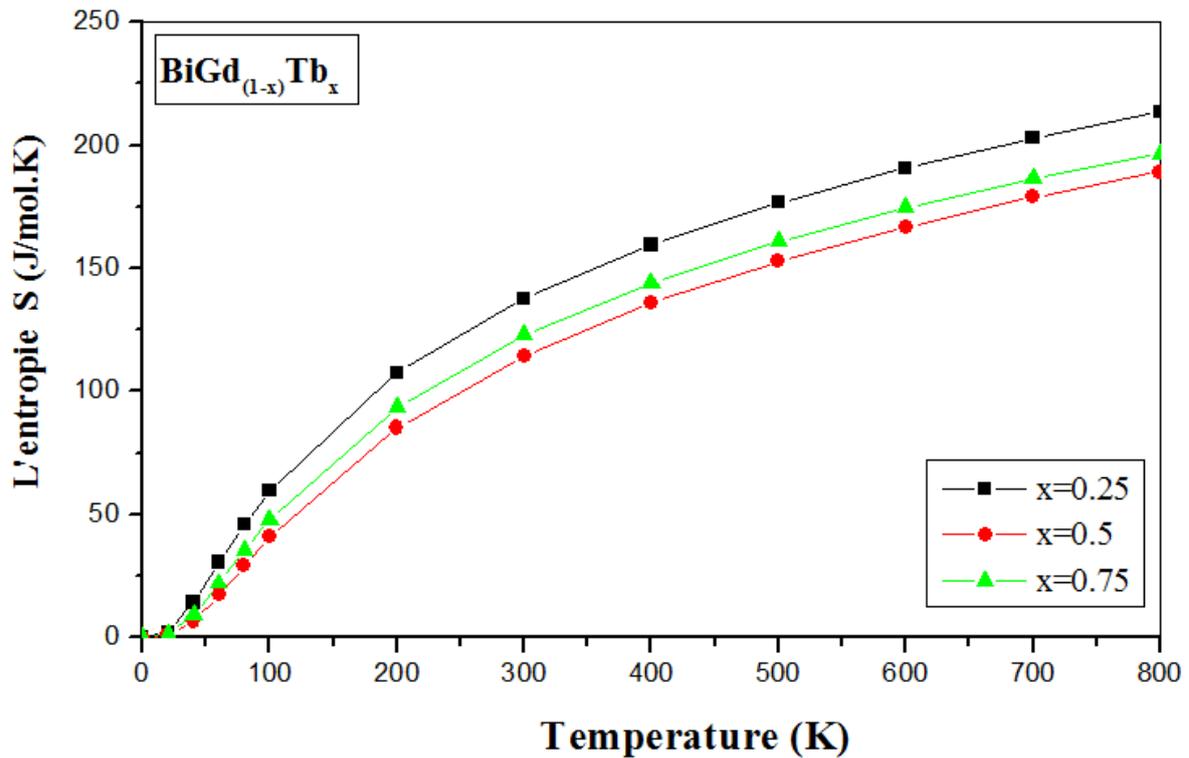


Figure III.16: Variation de l'entropie S en fonction de la température à $P=0\text{ GPa}$ pour l'alliage $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25,0.5,0.75$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, "wien2k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60 (1) (2001).
2. BELGACEM Sabine « Etude de premier principe des propriétés physiques des matériaux XBi (X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) dans la structure de type NaCl et pour les trois états NM,FM et AFM.» 2020-2021. Université Ain Temouchent -BELHADJ Bouchaib.
3. John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," Physical review B 46 (11), 6671 (1992).
4. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Physical review letters 77 (18), 3865 (1996).
5. Ouafa HAMIDANE, 2020.
6. M Podgorny and MT Czyżyk, "The band structure and optical properties of the CdxHg1-xTe mixed crystals," Solid State Communications 32 (5), 413-418 (1979).
7. S Krishnamurthy, A Sher, and A-B Chen, "Binding energy and spectral width of Si 2p core excitons in Si x Ge 1- x alloys," Physical review letters 55 (3), 320 (1985).
8. GP Srivastava, José Luis Martins, and Alex Zunger, "Atomic structure and ordering in semiconductor alloys," Physical Review B 31 (4), 2561 (1985).
9. Su-Huai Wei and Alex Zunger, "Disorder effects on the density of states of the II-VI semiconductor alloys Hg 0.5 Cd 0.5 Te, Cd 0.5 Zn 0.5 Te, and Hg 0.5 Zn 0.5 Te," Physical Review B 43 (2), 1662 (1991).
10. Lars Vegard, "Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome," Zeitschrift für Physik 5 (1), 17-26 (1921).

11. Francis Dominic Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," Proceedings of the National Academy of Sciences 30 (9), 244-247 (1944).
12. KHOBZAOUI Chaima Cherifa « Etude ab-initio des propriétés physiques des composés Half-Heusler XPtBi (X=Ho,Er).» 2019-2020. Université Ain Temouchent -BELHADJ Bouchaib
13. M Ziese, "Spin transport in semiconductors", in Spin Electronics (Springer, 2001), pp. 396-415.
14. Gary A Prinz, "Magnetoelectronics," science 282 (5394), 1660-1663 (1998).
15. M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña; GIBBS: Isothermal isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi harmonic Debye model; Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}\text{Bi}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la DFT est implémentée dans le code Wien2k.

- Dans la première partie, nous avons étudié l'influence du terbium (Tb) sur l'évolution des propriétés du GdBi. Nous avons donc choisi les trois composés $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}\text{Bi}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) cristallisant dans la phase ferromagnétique (FM). La variation de la constante de réseau due à la différence entre les rayons atomiques, fait diminuer et augmenter le volume de la cellule unitaire conduisant à une augmentation ou diminution du module de compressibilité, ce qui rend le composé dur ou fragile.
- D'autre part, l'étude des propriétés électroniques montrent que les trois alliages $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) présentent un comportement ferromagnétique métallique avec spin polarisation au niveau de Fermi. Nous avons également étudié les densités d'états partielles (PDOS) de l'alliage ternaire $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ et nous avons pu distinguer les états les plus dominés de chaque composé.
- Les valeurs des moments magnétiques totaux sont importants qui indiquent la présence d'un comportement ferromagnétique de ces alliages à l'état fondamental. On remarque aussi que les contributions totales sont beaucoup plus localisées sur les lanthanides (Tb et Gd).
- À notre connaissance, des résultats expérimentaux ou théoriques comparables pour les composés $\text{BiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) ne sont pas disponibles, donc c'est une étude prédictive détaillée.
- L'étude thermodynamique de nos ternaires a montré qu'ils sont stables à des températures élevées. Les calculs prédictifs des propriétés thermiques de nos alliages montrent qu'ils suivent le même comportement avec la variation de la température.

En perspectives, nous souhaitons étudier la phase antiferromagnétique, d'autres propriétés de ces composés telles que les propriétés élastiques et faire une étude avec la GGA+U pour enrichir notre travail.

Abstract:

In this work, the structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of the three compounds $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) were studied in the rocksalt phase (B1) using full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within density functional theory (DFT). The variation of the lattice constant due to the difference between the atomic radii decreases or increases the volume of the unit cell, leading to an increase or decrease in the bulk, which makes the compound hard. The study of the electronic properties shows that the three alloys $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) exhibit metallic ferromagnetic behavior. The values of the total magnetic moments are important, which indicates the ferromagnetic behavior of these alloys in the ground state, and the total contributions are much more localized on the lanthanides (Tb and Gd). Through the quasi-harmonic Debye model, the dependence of the primitive cell volume, expansion coefficient α , bulk modulus B, heat capacity (C_p and C_v), entropy, on temperature and pressure have been obtained successfully

Keywords: DFT, Wien2k, $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$, electronic, magnetic.

Résumé :

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamique des trois composés $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) ont été étudiées dans la phase rocksalt (B_1) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La variation de la constante de réseau due à la différence entre les rayons atomiques, fait diminuer ou augmenter le volume de la cellule unitaire conduisant à une augmentation ou diminution du module de compressibilité, ce qui rend le composé dur ou fragile. L'étude des propriétés électroniques montrent que les trois alliages $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) présentent un comportement ferromagnétique métallique. Les valeurs des moments magnétiques totaux sont importants qui indiquent la présence d'un comportement ferromagnétique de ces alliages à l'état fondamental et les contributions totales sont beaucoup plus localisées sur les lanthanides (Tb et Gd). Grâce au modèle de Debye quasi-harmonique, la dépendance du volume cellulaire primitif, du coefficient de dilatation α , du module de masse B, de la capacité thermique (C_p et C_v), de l'entropie ont été obtenus avec succès.

Mots clés: DFT, Wien2k, $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$, électronique, magnétique .

ملخص :

لقد درسنا الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المغناطيسية و الترموديناميكية للمركبات الثلاثة $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) في البنية الملح الصخري (B_1) في إطار نظرية الكثافة الدالية DFT. في الواقع، فإن الاتجاه التنازلي لثابت الشبكة بسبب الفرق بين نصف القطر الذري يقلل من حجم ثابت الشبكة مما يؤدي إلى زيادة في معامل الانضغاطية و العكس صحيح الاتجاه التصاعدي لثابت الشبكة يزيد من حجم ثابت الشبكة مما يؤدي إلى نقص في معامل الانضغاطية، مما يجعل المركب أقل صلابة. أظهرت دراسة الخواص الإلكترونية أن المركبات الثلاثة $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) تظهر سلوكاً مغناطيسياً معدنياً. تعتبر قيم العزوم المغناطيسية الكلية مهمة حيث تشير إلى وجود سلوك مغناطيسي حديدي لهذه المركبات وتكون المساهمات الإجمالية أكثر موضعية على اللانثانيدات (Gd, Tb). تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام النموذج ديباي المدمج في برنامج جيبس، و تحديد حجم الخلية الأولية، معامل الانضغاطية، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط و معامل التمدد.

الكلمات المفتاحية: $Gd_{(1-x)}Tb_{(x)}Bi$, DFT, Wien2k, الإلكترونية, المغناطيسية.