

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 AB-INITIO DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ALLIAGE Sr_2CuBi

Soutenu le : 27/06/2022

Présenté par : BENMEDDAH HOURIA
Devant le jury composé de :

Dr. NEBATTI Ech Chergui Abdelkader	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. FEKIH Zakia	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. MOHAMEDI Mohamed Walid	M.A.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. TOUIA Amina	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante

Année universitaire 2021/2022

Je dédie ce mémoire

A ma mère,

*Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir tout ce que je peux
t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.*

*En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes
sacrifices et pour l'affection tu m'as toujours entouré.*

À mon père,

*L'épaule solide l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon
estime et de mon respect.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te préserve et te
procure santé et longue vie*

À ma famille,

À mes amis,

À mes camarades....

Remerciement

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

*Je remercie mon encadrante **Dr.TOUIA Amina** qui m'a soutenu à tous égards car elle m'a donné confiance, courage et conseils pour soutenir mon mémoire.*

Elle était comme une sœur pour moi avec sa gentillesse.

Vous trouverez ici un témoignage de ma gratitude et la plus grande appréciation et respect.

*En particulier, je remercie **mes parents**, qui sont mon seul soutien tout au long de ma carrière, et Je remercie tous ceux qui m'ont soutenu, même en un mot.*

*A **Dr. NEBATTI Ech Chergui Abdelkader**, Qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, veuillez trouver ici le témoignage de mes sincères remerciements.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **Dr.FEKIH Zakia** et **Dr. MEHAMMADI Walid** d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

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).
θ_D	Température de Debye
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
MN	Non- magnétique
E_f	Niveau de fermi
DOS	Densité d'états
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Processus d'interaction auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham	18
Figure II.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	27
Figure II.2	Organigramme du code Wien2K	32
Figure III.1	Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler Sr₂CuBi .	38
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Sr₂CuBi pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la GGA-PBE	39
Figure III.3	La structure de bandes de l'alliage Sr₂CuBi , obtenu par l'utilisation de la mBJ-GGA pour la structure régulière.	41
Figure III.4	Densité d'état total (DOS) de l'alliage Sr₂CuBi , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.	42
Figure III.5	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage Sr₂CuBi , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.	42-43
Figure III.6	Fonction diélectrique complexe de l'alliage Sr₂CuBi (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique).	47
Figure III.7	Indice de réfraction de l'alliage Sr₂CuBi .	48
Figure III.8	Atténuation optique de l'alliage Sr₂CuBi .	48
Figure III.9	Réflectivité optique de l'alliage Sr₂CuBi .	49
Figure III.10	Conductivité optique de l'alliage Sr₂CuBi	49
Figure III.11	Variation de la conductivité électrique de l'alliage Sr₂CuBi en fonction de la température.	51
Figure III.12	Variation de la conductivité thermique de l'alliage Sr₂CuBi en fonction de la température.	51
Figure III.13	Variation du coefficient Seebeck de l'alliage Sr₂CuBi en fonction de la température.	52
Figure III.14	Variation du facteur de puissance de l'alliage Sr₂CuBi en fonction de la température.	53

Figure III.15	Variation du facteur de mérite (<i>ZT</i>) de l'alliage Sr₂CuBi en fonction de la température.	54
----------------------	--	-----------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Configuration électronique des 3 éléments chimiques	38
Tableau III.2	Les paramètres structuraux, paramètre du réseau \mathbf{a}_0 , module de compressibilité \mathbf{B}_0 et sa dérivé premier \mathbf{B}' . Obtenu par l'utilisation de la GGA-PBE	40
Tableau III.3	Energies des bandes interdites directs en eV , suivant les points de haute symétrie.	41

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	10
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	10
I.3.2. Approximation de Hartree (1928)	12
I.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	14
I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
I.4.2. Equation de Kohn-Sham	16
I.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham	17
I.5. APPROXIMATIONS DE L'ECHANGE-CORRELATION DANS LA DFT	18
I.5.1. Approximation da la densité locale (LDA)	19
I.5.2. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	20
I.5.3.Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	20
I.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (<i>mBJ</i> -GGA)	21
I.6. CONCLUSION	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	23
CHAPITRE II : La méthode de la FP-LAPW	
II.1. INTRODUCTION	26
II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES	26
II.3. CONCEPT DE LA METHODE DES ONDES PLANE AUGMENTEES LINEARISEES (LAPW)	28
II.4 FONCTION DE BASE	29
II.5 AVANTAGE DE LA METHODE LAPW PAR RAPPORT A LA METHODE APW	30

TABLE DES MATIÈRES

II.6 METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES A POTENTIEL TOTAL (FP-LAPW)	30
II.7 LE CODE WIEN 2k	31
II.8 CONCLUSION	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	34
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III. INTRODUCTION	37
III.1. PROPRIETES STRUCTURALES	38
III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES	40
III.2.1 Structures de bandes d'énergie	40
III.2.2.Densité d'états totale et partielle	42
III.3.PROPRIETES OPTIQUES	43
III.4.PROPRIETES THERMOELECTRIQUES	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	55
CONCLUSION GÉNÉRALE	
CONCLUSION GÉNÉRALE	58

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La science des matériaux et de la technologie est une approche multidisciplinaire de la science qui consiste à concevoir. Repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc... [1]. La science des matériaux est l'étude de la matière solide, inorganique et organique. Comprendre comment les matériaux se comportent, et pourquoi ils se diffèrent de point de vue des propriétés, était seulement possible avec la compréhension atomistique autorisée par la mécanique quantique, qui a d'abord expliqué les atomes puis les solides à partir des années 1930. La combinaison de la physique, la chimie et l'accent mis sur la relation entre les propriétés d'un matériau et sa microstructure est le domaine de la science des matériaux. Le développement de cette science a permis la conception de matériaux et a fourni une base de connaissances pour les applications d'ingénierie [2].

Les composés Heusler sont des matériaux prometteurs dans de nombreux domaines de la recherche. Full-Heusler avec la formule chimique X_2YZ nous fournissent une plate-forme idéale pour concevoir des propriétés électroniques des matériaux, le spectre de leurs applications possibles s'étend des champs magnétiques et matériaux magnéto-mécaniques sur semi-conducteurs et thermoélectriques pour supraconducteurs [3, 4]. Une caractéristique importante des composés Heusler est la possibilité de contrôler la concentration d'électrons de valence par substitution partielle d'éléments [5]. Les X_2YZ (Y = métaux de transition, Z = élément du groupe principal) sont des composés Heusler intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2: 1: 1 [7, 8]. Ces composés se cristallisent dans la structure cubique régulière (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $n = 225$) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype [6-10]. On peut observer une autre structure appelé structure inverse Heusler ($F\bar{4}3m$, groupe spatial $n^\circ 216$) si le nombre atomique de Y, Z(Y) est supérieur à celui de X, Z(X), à partir de la même période ($Z(Y) > Z(X)$) [11].

Les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté, les semi-conducteurs sont largement utilisés en électronique pour réaliser des composants tels que des diodes, des transistors, des thyristors, des circuits intégrés ainsi que des lasers à semi-conducteur [12].

Les composés Full-Heusler sont des matériaux thermoélectriques prometteurs en raison de leurs propriétés électroniques convaincantes avec des facteurs de puissance importante. Cependant, une conductivité thermique intrinsèquement élevée résultant en une efficacité thermoélectrique limitée, jusqu'à présent leur utilisation généralisée dans des applications pratiques. Nous rapportons ici la découverte informatique d'une classe de composés semi-conducteurs stables jusqu'ici inconnus de Heusler avec dix électrons de valence (X_2YZ , $X=Ca, Sr$ et Ba ; $Y=Au$ et Hg et Cu ; $Z=Sn, Pb, As, Sb,$ et Bi) par les méthodes ab-initio [13].

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage Heusler **Sr₂CuBi** avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité 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 (PBE). Ce matériau **Sr₂CuBi** faisant partie d'une nouvelle classe de semi-conducteurs stables et très performants [14].

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les méthodes ab-initio (ou du premier-principes) utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques [2]. Le code **WIEN2K** a été distribué pour la première fois en 1990, ce code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Luiz* de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche), il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et la méthode (**FP-LAPW**). Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » [2,15]. La DFT est une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique du solide et la chimie quantique, employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système [16]. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [17], et Fermi en 1927 [18]. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [19] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

Pour aboutir à une meilleure compréhension nous avons développé ce modeste travail en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est destiné à l'étude des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), et aux différentes approximations introduites au fur et à mesure, où on s'intéresse à l'approximation du gradient généralisé (**GGA-PBE**) sous le contexte de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FP-LAPW**).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- ✓ Le deuxième chapitre s'agit sur les ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FP-LAPW**) implémentée dans le code **Wien2k**, et qui a fait preuve d'une efficacité extraordinaire.
- ✓ Le troisième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les structurelles, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage Full-Heusler **Sr₂CuBi**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. https://fr.wikipedia.org/wiki/Science_des_materiaux.
2. Hallouche, A, « Structure électronique d'une nouvelle classe des composés et alliages demi-Heusler à base des terres rares : Étude de premier-principes», 2015.
3. Ayad, M., Belkharroubi, F., Boufadi, F.Z. et al. «First-principles calculations to investigate magnetic and thermodynamic properties of new multifunctional Full-Heusler alloy Co_2TaGa ». Indian J Phys 94, 767–777 (2020).
4. Tie Yang ,Jieting Cao and Xiaotian Wang, «Structural, Electronic, Magnetic, Mechanic and Thermodynamic Properties of the Inverse Heusler Alloy Ti_2NiIn Under Pressure ».Crystals 2018, 8(11),429.
5. Tanja Graf and Claudia Felser_«Crystal Structure of Heusler Compounds»; In book: Spintronics (pp.45-59), janvier 2013.
6. Heusler, F.; Starck, W.; Haupt, E., Magnetisch-Chemische Studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges 1903, 5, 219-232.
7. Heusler, F.; Take, E., The Nature of the Heusler Alloys. Transactions of the Faraday Society 1912, 8, 169-184.
8. Heusler, O., Kristallstruktur Und Ferromagnetismus Der Mangan- Aluminium -Kupferlegierungen. Annalen der Physik 1934, 411, 155-201.
9. Bradley, A. J.; Rodgers, J., The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 1934, 144, 340-359.
10. Graf, T.; Parkin, S. S.; Felser, C., Heusler Compounds—a Material Class with Exceptional Properties. IEEE Transactions on Magnetics 2010, 47, 367-373.
- 11.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)
12. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-semi-conducteur>

INTRODUCTION GÉNÉRALE

13. Jiangang He, Maximilian Amsler, Yi Xia, S. Shahab Naghavi, Vinay I. Hegde, Shiqiang Hao, Stefan Goedecker, Vidvuds Ozoliņš, and Chris Wolverton, «Ultralow Thermal Conductivity in Full Heusler Semiconductors» Phys. Rev. Lett. 117, 046602 – Published 21 July 2016.
14. MATOUGUI, M., « Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ) ». Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis (2019).
15. Hamri.Bouabdallah, « Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler Ti₂VZ (Z=Ge, Sn, Pb) » (2016).
16. Kerdouci.a, « étude des propriétés des alliages Heusler a base de mn en utilisant les techniques de datamining », 30/06/2019.
17. Thomas, L. H. In The Calculation of Atomic Fields, Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, Cambridge University Press: 1927; pp 542-548.
18. Fermi, E., Eine Statistische Methode Zur Bestimmung Einiger Eigenschaften Des Atoms Und Ihre Anwendung Auf Die Theorie Des Periodischen Systems Der Elemente. Zeitschrift für Physik 1928, 48, 73-79.
19. Hohenberg, P.; Kohn, W., Density Functional Theory (Dft). Phys. Rev 1964, 136, B864.

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

I.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation plus facile.

I.2 .EQUATION DE SCHRÖDINGER :

La connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou cristallin peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas. Dirac a énoncé en 1929 « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible » [1-3]. Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée [4] :

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

Dans laquelle H représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps, Ψ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées et E est la valeur numérique de l'énergie totale du système. Pour un système isolé à n électrons et N noyaux l'opérateur Hamiltonien non relativiste totale, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression suivante :

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

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.

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

I.3. APPROXIMATION PROPOSEES POUR RESOUDRE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER :

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première simplification (1927), elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [5], avec une vue de simplifier l'équation de Schrödinger

(I.1). Born et Oppenheimer propose une approche [6] qui sert à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, à cause de l'importante différence de masse entre les deux types de particules (noyaux et électrons) [7]. À titre d'exemple, le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 20000 [8]. Tant que, les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles. Donc, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, les états stationnaires électronique ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient [9]. Autant, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule sont en mouvement dans le champ créé par les noyaux fixes.

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

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

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

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

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

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

Cette double simplification de Born-Oppenheimer permet de réduire de manière significative le degré de complexité à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, de sorte que ψ dépend seulement et explicitement des coordonnées spatiales des

électrons (mono-électronique pour T_e, V_{e-n} et bi électronique pour V_{e-e}). Malheureusement, la résolution analytique de cette équation (qui porte le nouveau nom équation électronique) reste encore trop complexe même par voie numérique, en raison du troisième terme qui décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Ce qui fait, le passage au deuxième niveau d'approximation est obligatoire pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation électronique pour les matériaux réels. Ces approximations ont localité généralement :

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

I.4.2 Approximation de Hartree (1928) :

L'approximation introduite par Hartree [10] en 1928, consiste à substituer le système créé par les noyaux et les autres électrons. De ce fait, la fonction d'onde :

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

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

b. Spin-orbitale :

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

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

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

En 1930, Fock [11] a proposé la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble pour appliquer le principe d'exclusion de Pauli, où la fonction d'onde multiélectronique est d'écrit à l'aide d'un déterminant de Slater [12] comme suit :

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

Où :

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

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

De sorte que, l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions, toute une catégorie de méthode basée sur cette approche dit « Interaction de configuration » [13] traites de façon exacte le terme d'échange. Seulement, à cause de l'augmentation très rapide de nombre de configuration avec le nombre d'électron mis en jeu, les corrélations dues aux interactions de coulomb à courte distance sont négligées, ce qui limite la portée de ces calculs à des tous petits systèmes, pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer. Donc, cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Theory Functional*).

I.4. 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 [14,15], 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 [16,17]. 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 [18] 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 [19] 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. Cependant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [20]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [21]. Plus tard, grâce à l'approche de Kohn-Sham [22] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

I.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

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

Où :

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

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

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

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

De l'autre côté :

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

En conséquence :

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

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

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

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

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ représenté par l'équation (I.16) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e[\rho(r)]$ et $U_{e-e}[\rho(r)]$) reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham [22, 23] ont proposé l'équation $F[\rho(r)]$ suivante :

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

Où :

T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'un électrons de densité ρ sans interactions, E_H est l'interaction coulombienne d'Hartree et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, ce dernier terme n'est pas prise en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contribution quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [24, 25]. Par égalité entre les équations (I.16) et (I.20) :

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

On trouve (I.22) :

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

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

I.4.2 Equation de Kohn-Sham :

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, on doit résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965 W. Kohn et L. Sham [22] ont introduit la notion d'un système fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn-Sham :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

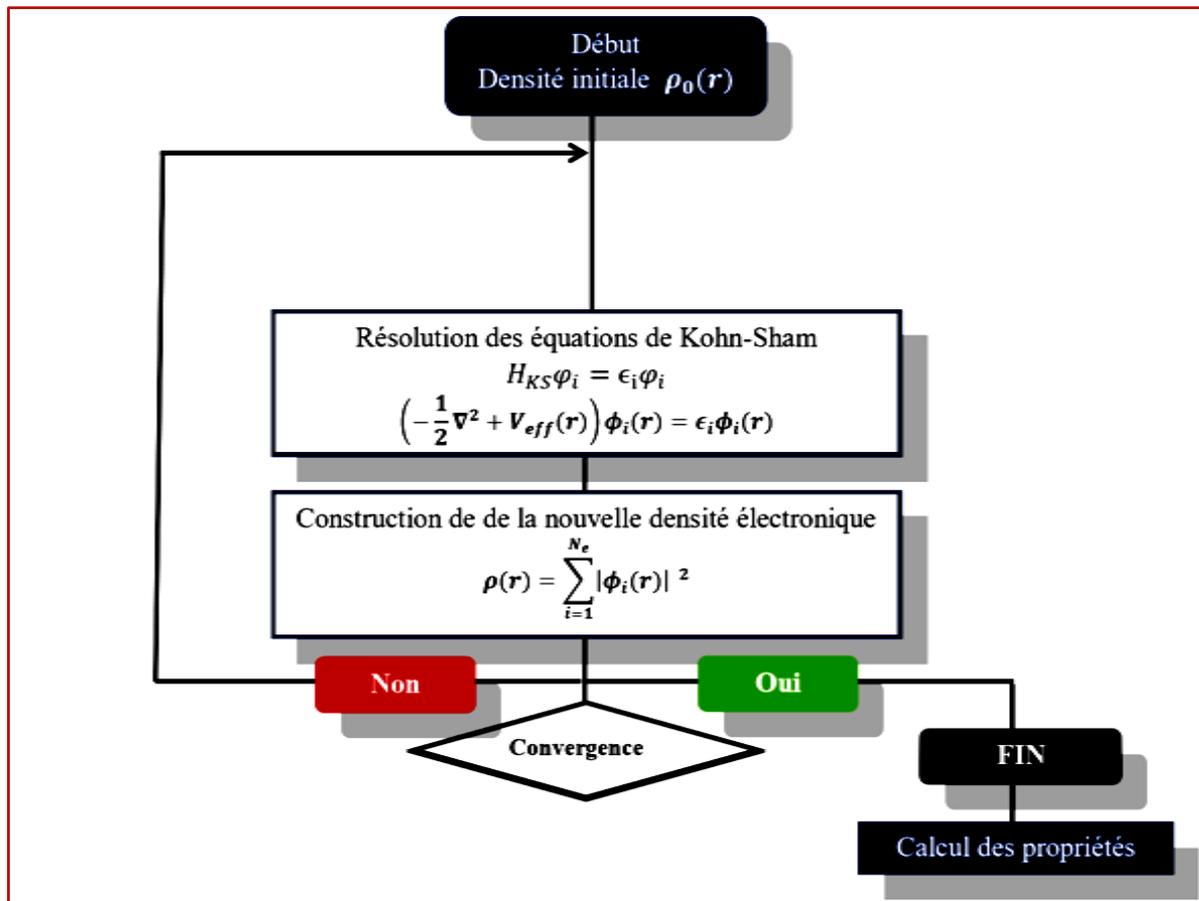


Figure I.1 : Processus d'interaction auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham

I.5 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

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

L'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham [22], 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 [26] :

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ε_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [27].

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

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

l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [28, 29] :

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

I.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [30], 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 :

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

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

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

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

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

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [31] et EV (Engel Vosko) [32], la plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [33]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Vander Walls, liées à des corrélations de longue portée.

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

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA et GGA) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elle sous-estime la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson [34] vont proposer une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009 [35], 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 :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{I.34})$$

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 :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell}^{r'} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.35})$$

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) [36] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivant [37] :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(\mathbf{1} - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{I.36})$$

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

$$\mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r})e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.37})$$

I.6. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la **DFT** et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail, de nos jours la **DFT** est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la **DFT**, il existe des techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux par conséquent La théorie de la fonctionnelle de la densité est un moyen relativement fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
2. Sekmache Abdekader Hichem « Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de l'alliage Heusler Fe₂VB », Université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent, (2017)
3. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
4. David J. Singh and Lars Nordstrom « Plane-Waves, Pseudo potentials and the LAPW Method » Springer science, New York, USA 2006.
5. E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361 (1926)
6. B. Wissem, thèse de Doctorat « Etude des propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », Université Abdellhamid ibn Badis de Mostaganem- Faculté des sciences et de latechnologie (2014).
7. M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
8. M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and Related materials, Clarend on Press edition, Oxford (1977).
9. W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemis's Guide to Density Functional Theory .Second Edition. Wiley-VCH Verlag, Germany (2001).
10. J. Kohanoff, « Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules » Theory And Computational Methods. Cambridge University Press UK, (2006).
11. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
12. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, (1930) 795.
13. J.C. Slater. J. C. Phys. Rev. B, 36, (1930) 57.
14. T. OUAHRANIA , thèse de doctorat, « calcul des propriétés structurales, thermiques et Optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW », Université Abou Bakr bel-kaid, Tlemcen, le 20 Janvier (2011).
15. F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
16. J. N. Harvey, 112, (2004) 151.
17. L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, (1927) 542.

18. E. Fermi. Rend Accad.Naz.Linei. 6, (1927) 602.
19. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, (1927) 542.
20. J. C. Slater. Phys. Rev. 81, (1951) 385.
21. P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136, (1994) 864-870.
22. W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
23. W. Kohn and L.J. Sham Phys. Rev. 140, (1965) 1133.
24. L. J. Sham and W. Kohn. Phys. Rev. 145, (1966) 561.
25. J. Harris and R. O. Jones, J. Phys. F4, (1974) 1170.
26. A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, (1986) 407.
27. S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction, (2nd edition), ISBN 978-90-807215, (2002-2013) 1-7.
28. D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, Vol. 45, 566, (1980).
29. P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, (1967) 567.
30. N. Elyashar and D. D. Koelling, Phys. Rev. B. 13, (1976) 5362.
31. J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, (1985) 1665.
32. W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116-2006).
33. Y. Wang and J.P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, P 13298 (1992).
34. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
35. A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, (2006) 221101.
36. F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, (2009) 226401.
37. A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).

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 à potentiel total (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.

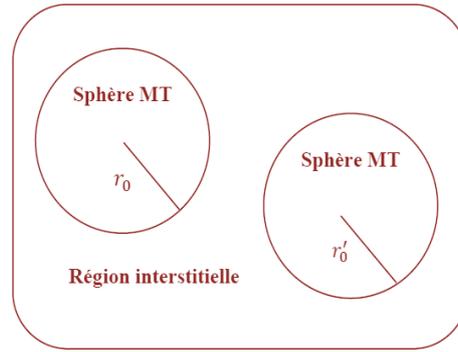


Figure .II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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_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 apparaît 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 :

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

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 :

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

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 ou 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 découplage 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 prioritairement 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 Augmented Plane Waves*) [7] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour garantir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

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

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

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

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.

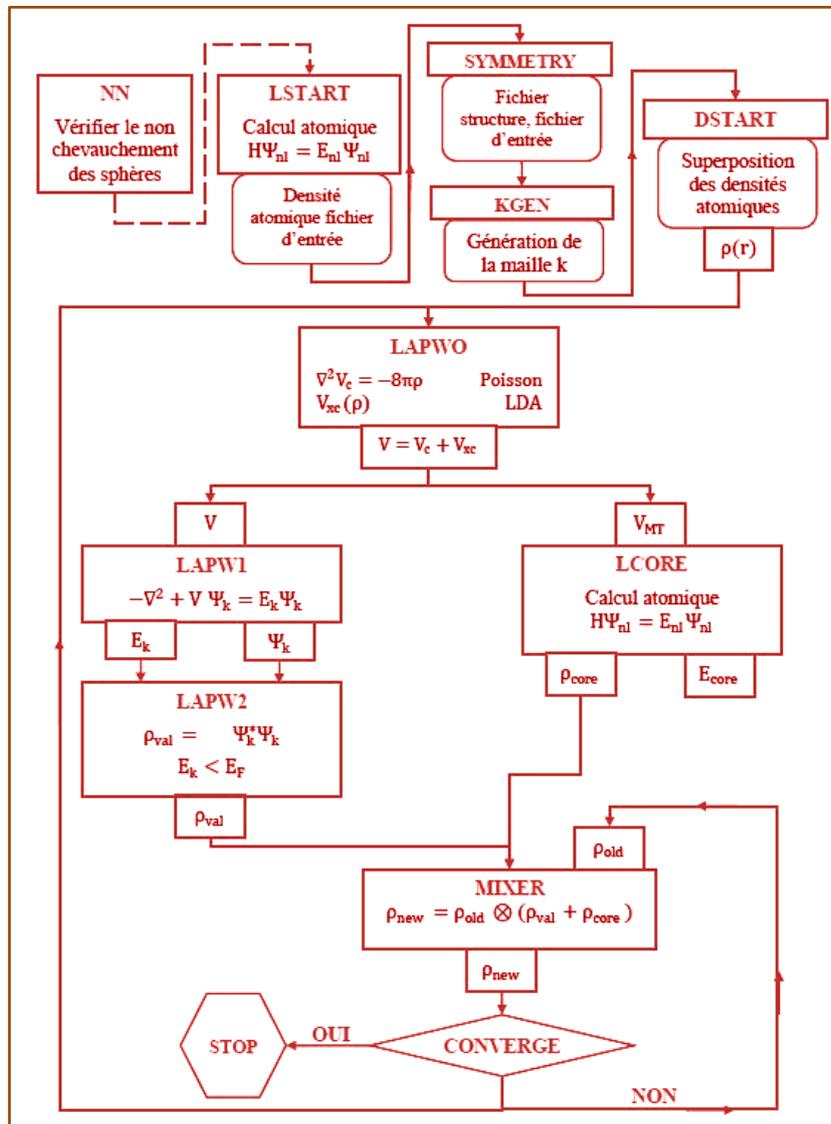


Figure II.2: Organigramme du code Wien2K [15].

II.8.CONCLUSION :

*E*nfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée à une description sommaire du programme informatique wien2k écrit en langage fortran et basé sur le formalisme de la DFT et où est implémenté le concept des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), agrémenté d'un choix de potentiels d'échange et de corrélation (LDA, GGA,...etc.) et donnant des résultats probants et fort judicieux concernant les différentes propriétés d'un matériau : structurales, électroniques, magnétiques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques pour ne citer que les plus essentielles [16].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H.T uzcuoglu. « 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 Universit 001: 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.

16. MATOUGUI, M., Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ). Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. INTRODUCTION :

Nous avons réalisé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage full-Heusler **Sr₂CuBi**. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [1]. Ce pendant pour le calcul des propriétés électroniques (structures de bandes et densité d'états), en plus de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), 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, l'espace est divisé en deux régions ; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons RMT (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II) [6-8]. Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\max}=10$ afin d'obtenir la convergence des valeurs propres tandis que la densité de charge a été étendue jusqu'à $G_{\max} = 12$, par contre dans la région II, ces fonctions sont considérées comme des ondes planes étendues et sont développés en série de Fourier avec un paramètre de coupure $RMT \times K_{\max} = 8$ ce qui présente un bon compromis entre précision des calculs et temps d'exécution raisonnable, le paramètre $R_{mt} \cdot K_{\max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{mt} est le plus petit rayon muffin-tin donné en unités atomiques (u.a) et K_{\max} représentant la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off du vecteur d'onde, pour les ondes planes). L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée avec un maillage "mesh" de $11 \times 11 \times 11$, donnant lieu à 1500 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) [5], ce qui s'avère suffisant pour réaliser la convergence. Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (R_{mt}) égale à 2,5 Bohr pour les trois atomes **Sr, Cu et Bi**.

III.1. PROPRIETES STRUCTURALES :

Le matériau full Heusler **Sr₂CuBi** 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 **Sr** 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 $n^\circ 216$) si le nombre atomique de Z (Y) est supérieur à celui de Z(X), Les positions occupées sont Sr : 4a (0, 0, 0), Sr : 4b (0,25, 0,25, 0,25), Cu : 4c (0,5, 0,5, 0,5) et Bi : 4d (0,75, 0,75, 0,75) [10-14] (Voir la figure.III.1.). Les configurations électroniques sont résumées dans le tableau (III.1) [9, 10].

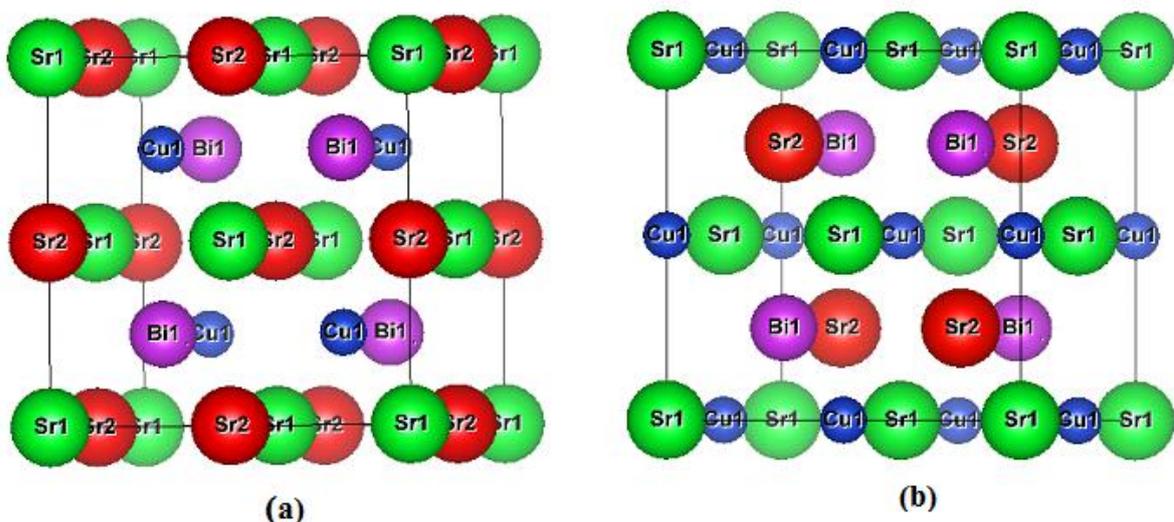


Figure.III.1. Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler **Sr₂CuBi**.

Tableau III.1 : Configuration électronique des 3 éléments chimiques [15].

Élément chimique			Famille d'éléments	Configuration électronique ⁻
38	Sr	Strontium	Métal alcalino-terreux	[Kr] 5s 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

[Kr] : Krypton, [Ar] : Argon, [Xe] : Xénon.

Les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant les points d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [16,17] donnée par :

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

On obtient le paramètre de maille (a) et le module de compression (B) ainsi que la première dérivée du module de compression (B').

Où :

E : l'énergie totale,

E_0 : l'énergie de l'état fondamental,

B : le module de compression,

B' : la dérivée première du module de compression,

V : le volume de la maille,

V_0 : le volume initial de la maille.

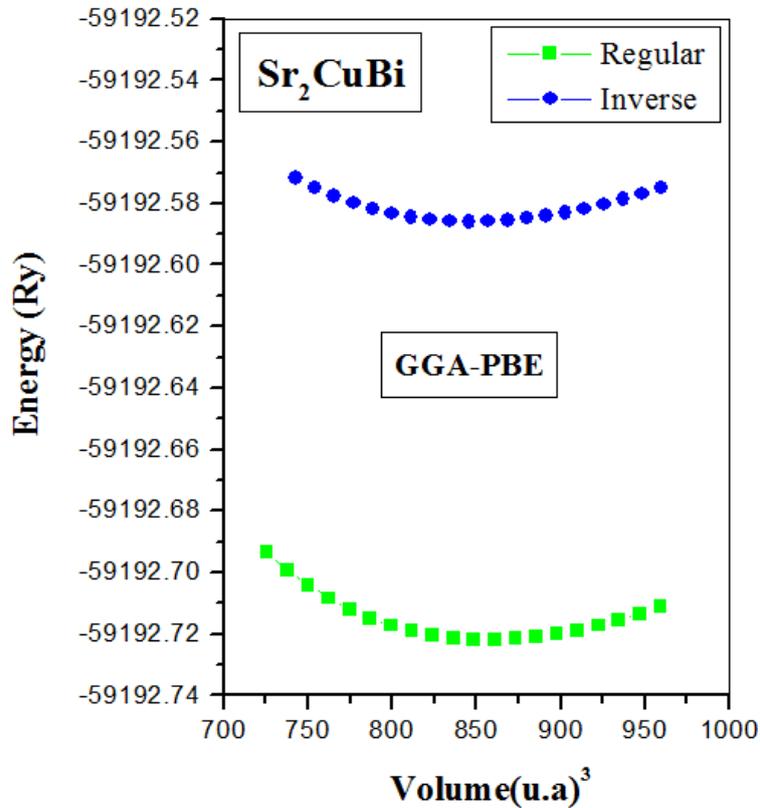


Figure.III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Sr₂CuBi pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la GGA-PBE.

La **Figure.III.2** montre la variation de l'énergie totale de l'alliage Full-Heusler **Sr₂CuBi** en fonction du volume. Il est clair que la structure la plus stable pour le composé **Sr₂CuBi** correspond bien à la structure cubique régulière, où cette structure présente toujours l'énergie totale minimale E_0 que la structure cubique inverse. Le tableau III.2 montre les résultats structuraux obtenus pour le matériau **Sr₂CuBi**. 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 **Sr₂CuBi**. 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-PBE**

		Sr₂CuBi			
Approximations	Structures	$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'	E_0 (Ry)
GGA-PBE	Régulière	7.9792	31.17	4.06	-59192.72193
	Inverse	7.9477	26.32	3.88	-59192.58592

III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES

III.2.1 Structures de bandes d'énergie :

La structure de la bande d'énergie nous permet de comprendre l'occupation énergétique des électrons dans le cristal, de sorte que la bande d'énergie admissible peut être définie avec une grande précision pour déterminer les propriétés du matériau (isolant, conducteur, semi-conducteur) du composé étudié. La description la plus importante de la surface d'énergie est effectuée dans l'espace réciproque (également appelé espace vectoriel d'onde k) [5]. Cette description n'est généralement simplifiée qu'en considérant l'évolution de l'énergie E en fonction de k selon la direction de la symétrie la plus élevée de l'espace. En vous limitant uniquement à la première zone de Brillouin. La structure de bandes énergétiques nous révèle que l'alliage Full-Heusler **Sr₂CuBi** a un gap direct (**Figure III.3**) du fait que le maximum de la bande de valence

(le long de l'axe de haute symétrie L) coïncide avec le minimum de la bande de conduction (le long de l'axe de haute symétrie L) [5], indiquant un comportement semi-conducteur avec gap direct (L-L). L'approximation mBJ-GGA, qui convient le mieux au calcul du gap donne de valeur de l'ordre de 0.361 eV (Tableau III.3).

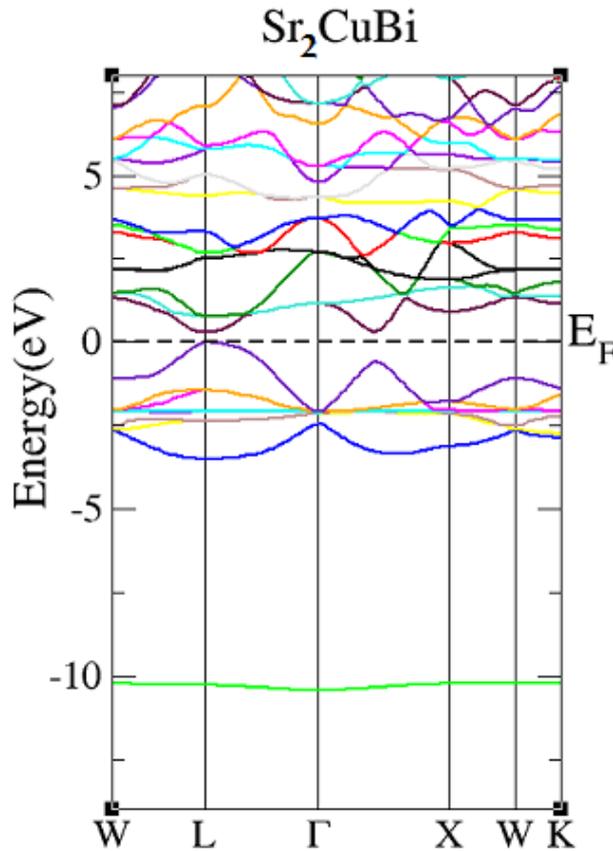


Figure III.3 : La structure de bandes de l'alliage Sr_2CuBi , obtenu par l'utilisation de la mBJ-GGA pour la structure régulière.

Tableau III.3 : Energies des bandes interdites directs en eV, suivant les points de haute symétrie.

	Sr_2CuBi
	Gap direct (eV)
	L-L
mBJ –GGA	0.361
GGA-PBE	0.177

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 Sr_2CuBi 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 Sr-d avec une certaine contribution des états Sr-p-f et Bi-p.

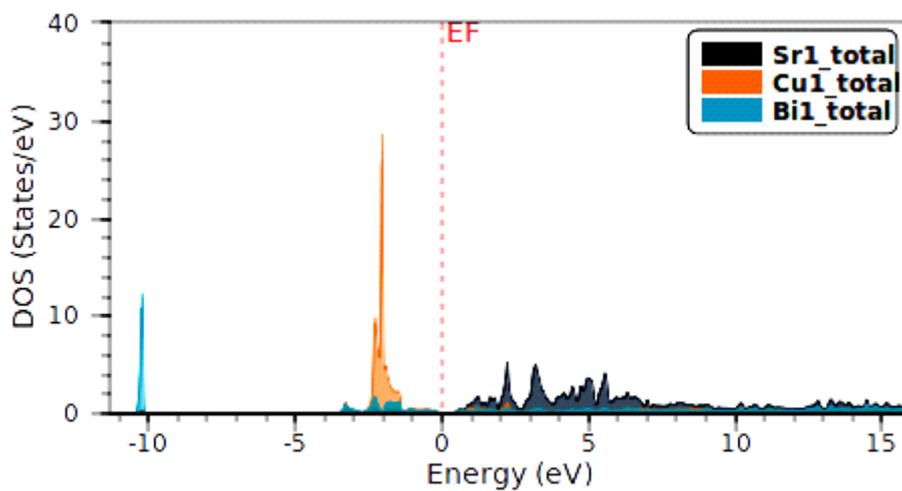
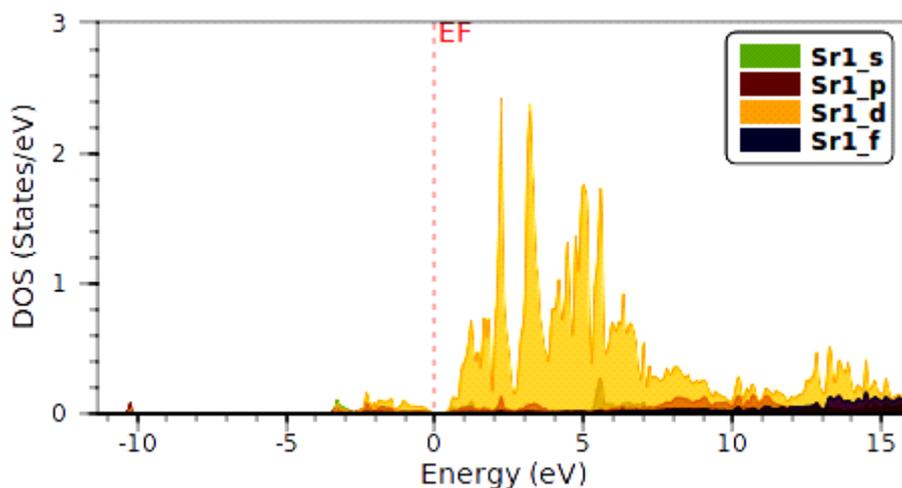


Figure III.4 : Densité d'état total (DOS) de l'alliage Sr_2CuBi , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.



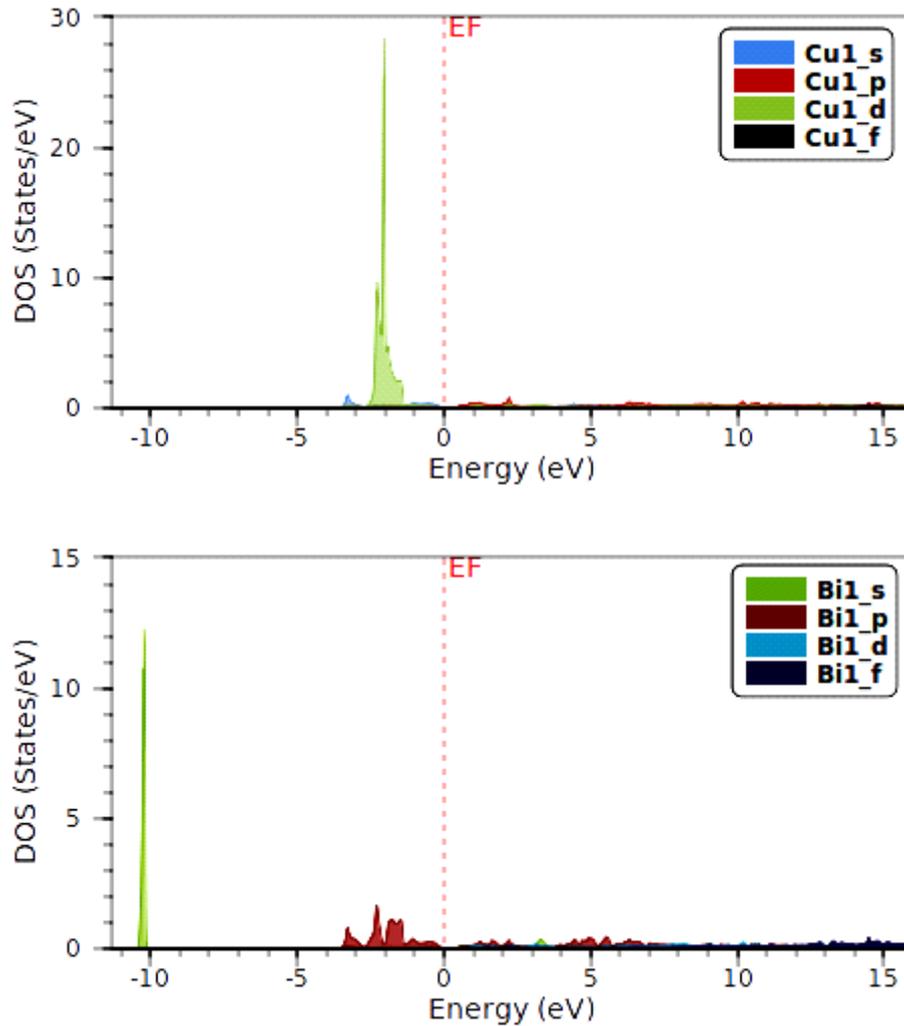


Figure III.5 : Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage Sr_2CuBi , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.

III.2.3 Les propriétés optiques :

Les transitions électroniques directes ou indirectes entre les niveaux de la bande de valence et les niveaux de la bande de conduction peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. La constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ est une fonction complexe dans le cas d'un champ dynamique [18,19]. Cette fonction est la somme de deux composantes : $\epsilon_1(\omega)$ composante ou partie réelle qui est reliée à la polarisation, et $\epsilon_2(\omega)$

composante ou partie imaginaire qui dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption, telle que :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.2})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [20] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle nk | P_{nn'}(k) | n'k \rangle|^2 f(k_n)(1 - f(k_{n'}))M \quad (\text{III.3})$$

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 [21]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [22]. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [23] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.5})$$

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 et 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 $\epsilon^{xx} = \epsilon^{yy} = \epsilon^{zz} = \epsilon$, c'est le cas de notre alliage **Sr₂CuBi**. 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 [24,25] :

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

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

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés optiques de l'alliage **Sr₂CuBi**. La connaissance des grandeurs optiques permet de donner une vue claire de ses applications dans des dispositifs optoélectroniques. Les différentes propriétés optiques de l'alliage **Sr₂CuBi** obtenues en utilisant la **GGA-mBJ**, relatives à la fonction diélectrique complexe, la conductivité optique complexe, l'indice de réfraction et la réflectivité sont illustrées sur les Figures (6 -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 :
Sr₂CuBi : $\varepsilon_{0xx(\text{réel})}=21.56$.
- 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 :
Sr₂CuBi : $\varepsilon_{2xx(\text{Img})}(E=1.03 \text{ eV})=30.56$ (pic d'intensité élevé).
- Les maxima de $\varepsilon_1(\omega)$: **Sr₂CuBi** : $\varepsilon_{1(\text{réel})}(E=0.81 \text{ eV})= 32.16$ (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 :
Sr₂CuBi : $E_{\varepsilon 1(\text{réel})}=2.77 \text{ eV}$, $E_{\varepsilon 1(\text{réel})}= 12.94 \text{ eV}$.

- Nous reportons ci-après l'indice de réfraction $n(\omega)_{\max}$ (Figure. **III.7**) et le coefficient d'atténuation $\kappa(\omega)_{\max}$ (Figure. **III.8**) : **Sr₂CuBi** : n_{xx} (E=0.86 eV) = 5.85. **Sr₂CuBi** : κ_{xx} (E=1.13 eV) = 3.14 (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 **Sr₂CuBi** : R_{xx} (1.03eV) = 55 % (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 optique direct. Une lecture de Figure **III.10** nous révèle le gap optique suivant : **Sr₂CuBi** : $E_{g_{xx}}=0.3$ eV.

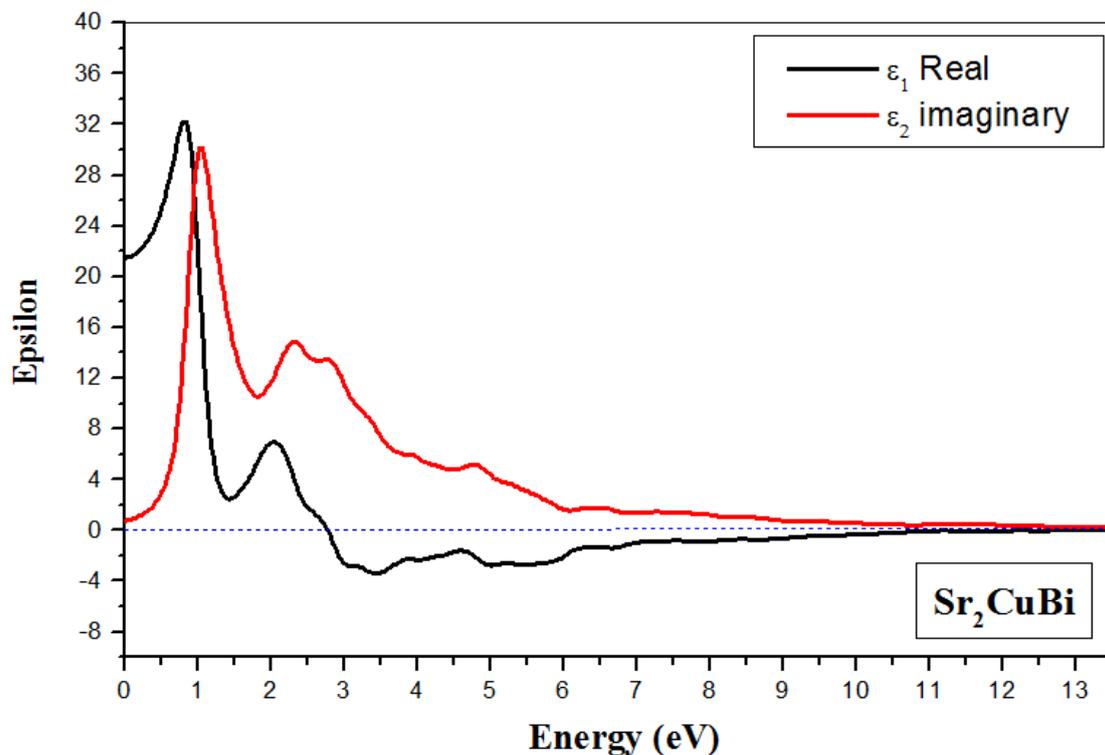


Figure III.6 : Fonction diélectrique complexe de l'alliage **Sr₂CuBi** (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique).

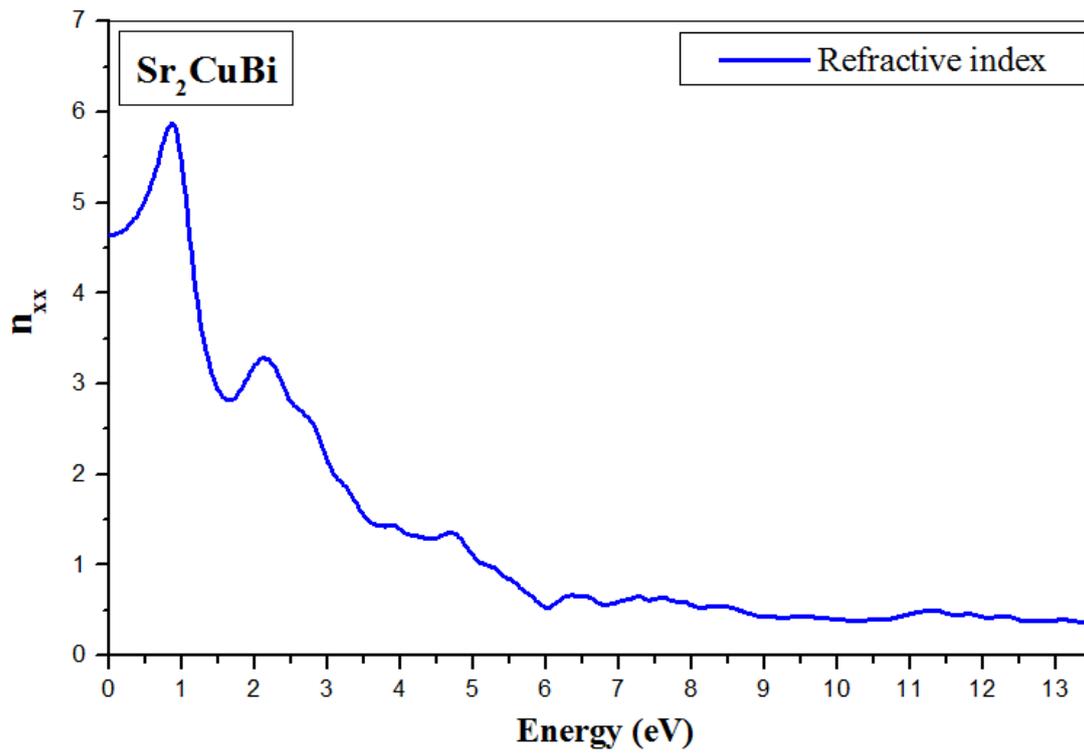


Figure III.7 : Indice de réfraction de l'alliage Sr_2CuBi .

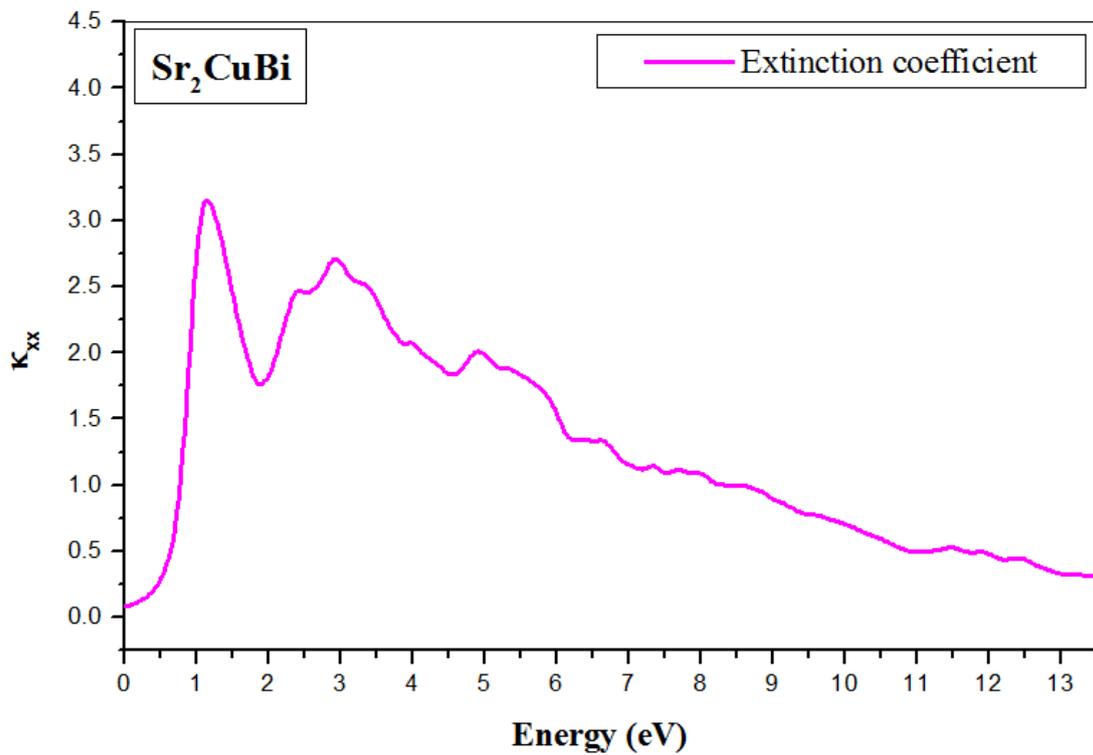


Figure III.8 : Atténuation optique de l'alliage Sr_2CuBi .

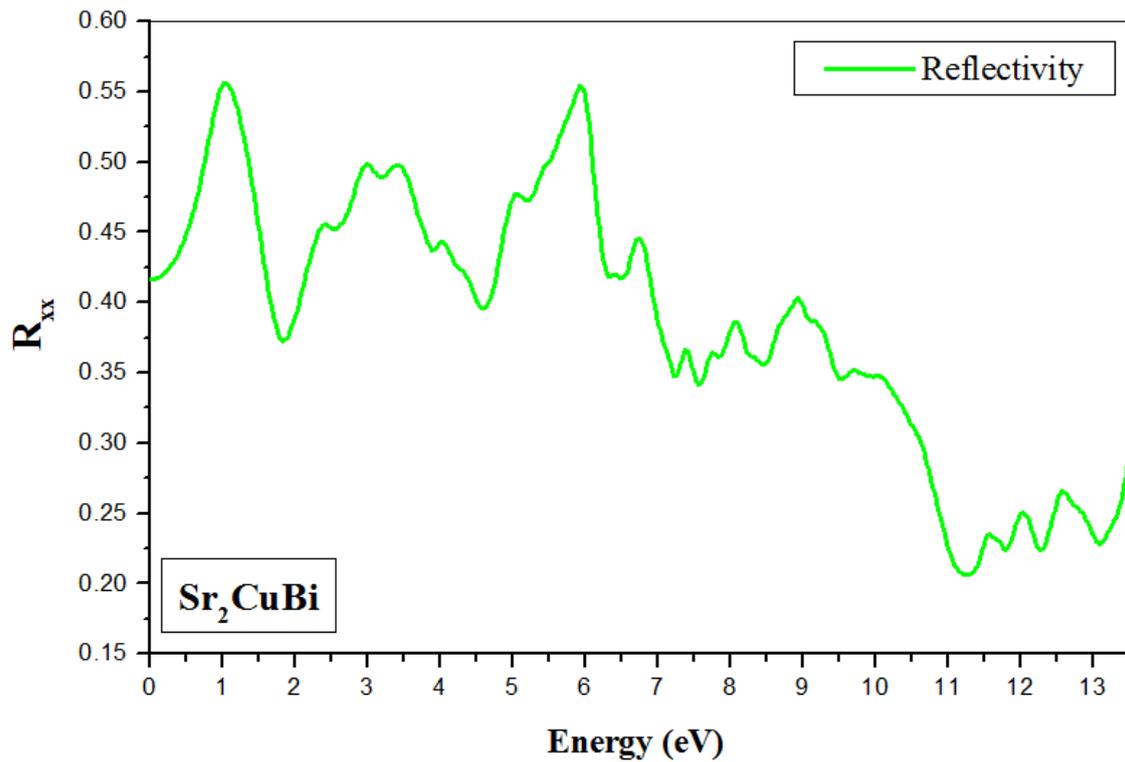


Figure III.9 : Réflectivité optique de l'alliage Sr_2CuBi .

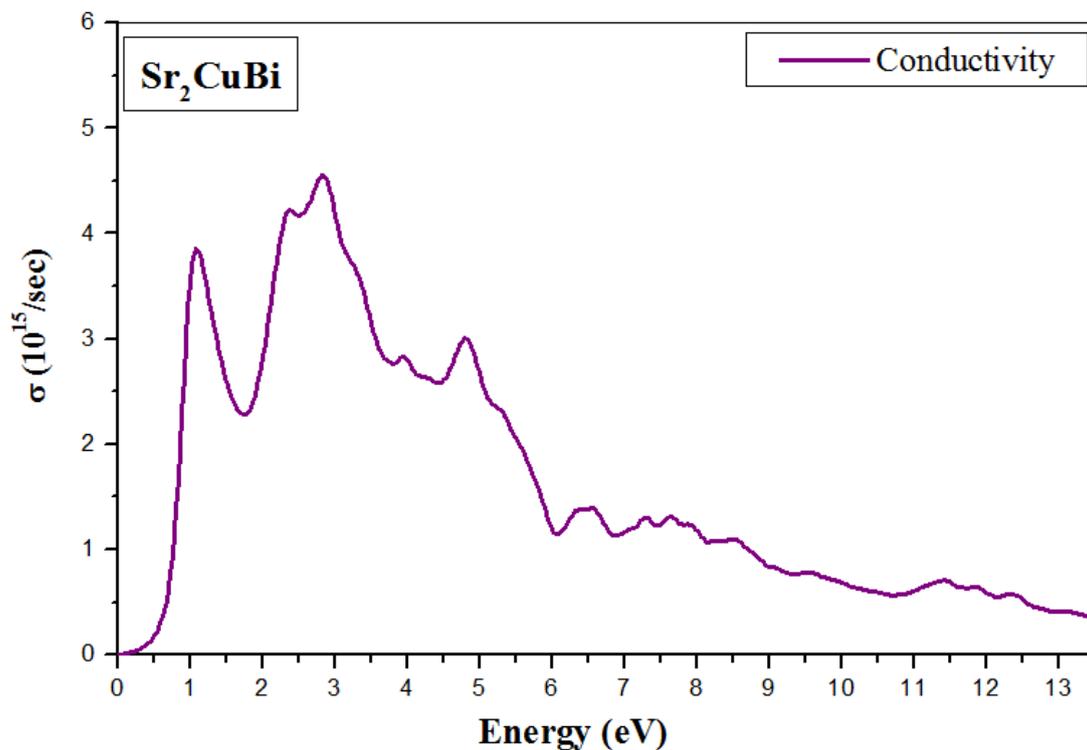


Figure III.10 : Conductivité optique de l'alliage Sr_2CuBi .

III.2.3 Les propriétés thermoélectriques :

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux: il relie le flux de chaleur qui les traverse au courant électrique qui les traverse. Cet effet est à la base des applications, pour la plupart thermométriques, puis frigorifiques (module à effet Peltier, par exemple) et enfin, production d'électricité (également appelée "thermopile", c'est-à-dire un dispositif électronique qui convertit l'énergie thermique en énergie électrique), révélant ainsi une importance majeure en vue de satisfaire une demande croissante d'énergie et de moyens alternatifs de production d'électricité et aboutir ainsi à des matériaux et des dispositifs permettant d'économiser de l'énergie [26]. Dans ce qui suit, une étude des propriétés de transport de composé Heusler **Sr₂CuBi** a été réalisée à l'aide du code BoltzTrap [27] implémenté dans le package Wien2k et suivant l'approximation GGA-mBJ.

La courbe de la conductivité électrique en fonction de la température est illustrée à la Figure III.11. La conductivité électrique de l'alliage **Sr₂CuBi** augmente avec la température, elle atteint une valeur maximale de 1.20×10^{19} (1/Ω·cm 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.

La conductivité thermique est la somme de la contribution électronique et des vibrations de réseau telles que $K = K_e + K_l$ où K_e et K_l représentent respectivement la contribution électronique et la contribution due aux vibrations de réseau. Dans cette étude, seule l'évaluation de la contribution électronique (K_e) de la conductivité thermique a été effectuée, car d'une part le code BoltzTraP ne permet de calculer que la contribution électronique (K_e) de la conductivité thermique, d'autre part concernant la contribution provenant des vibrations du réseau K_l , et conformément à l'étude réalisée par He et al. [28]. La figure III.12 montre une conductivité thermique plus élevée de l'alliage **Sr₂CuBi** qui augmente continuellement avec la température. Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur. Ce nouveau composé semi-conducteur **Sr₂CuBi** est caractérisé par une conductivité

thermique due aux vibrations du réseau très faible, ce qui en fait de bon matériau dédié aux meilleures applications dans les dispositifs thermoélectriques.

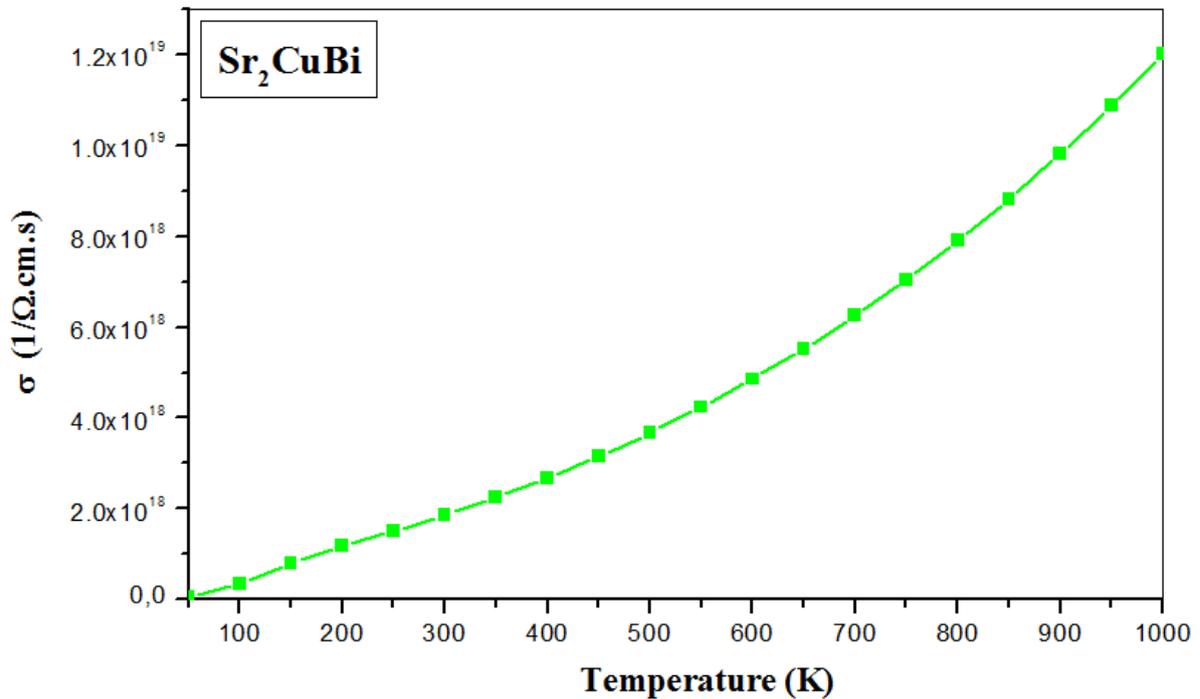


Figure III.11 : Variation de la conductivité électrique de l'alliage Sr_2CuBi en fonction de la température.

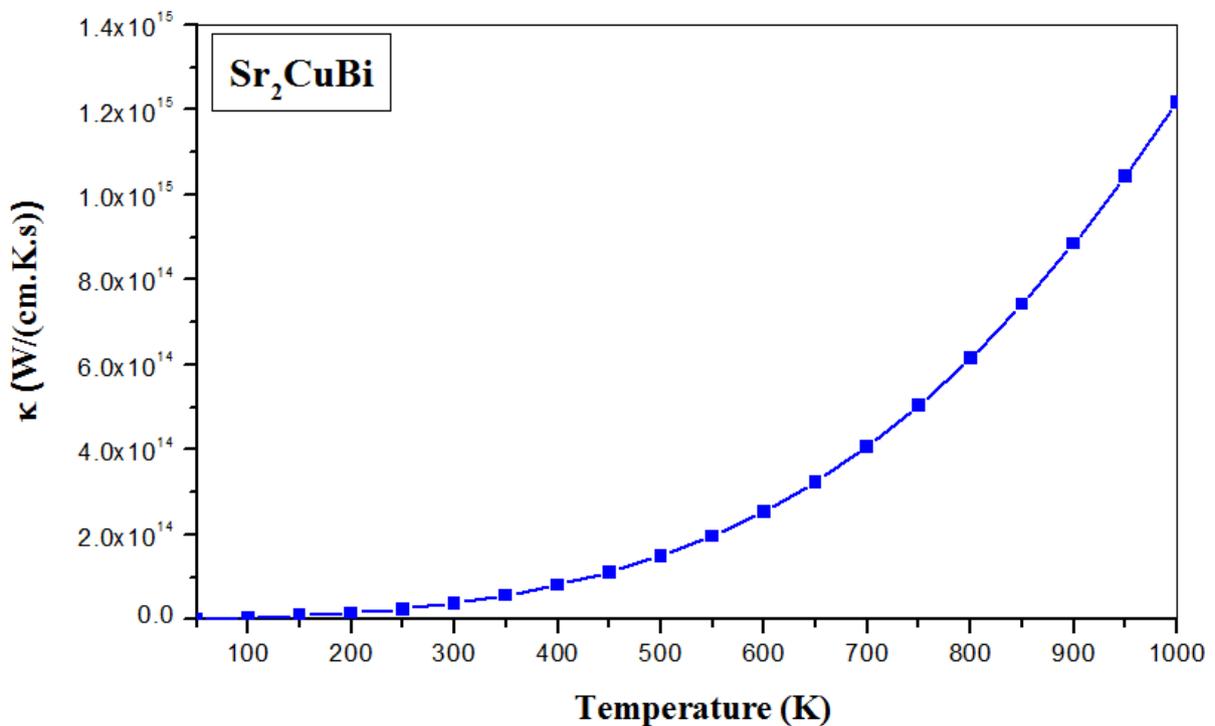


Figure .12. Variation de la conductivité thermique de l'alliage Sr_2CuBi en fonction de la température.

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 Sr_2CuBi suggère une conduction du matériau réalisée par des trous ; donc, ce matériau est de type p. Le coefficient Seebeck de l'alliage Sr_2CuBi augmente de (50-100K) et décroît lorsque la température augmente jusque $T = 200$ K puis se stabilise aux températures les plus élevées (200-600K) et diminue au delà de la température 600K.

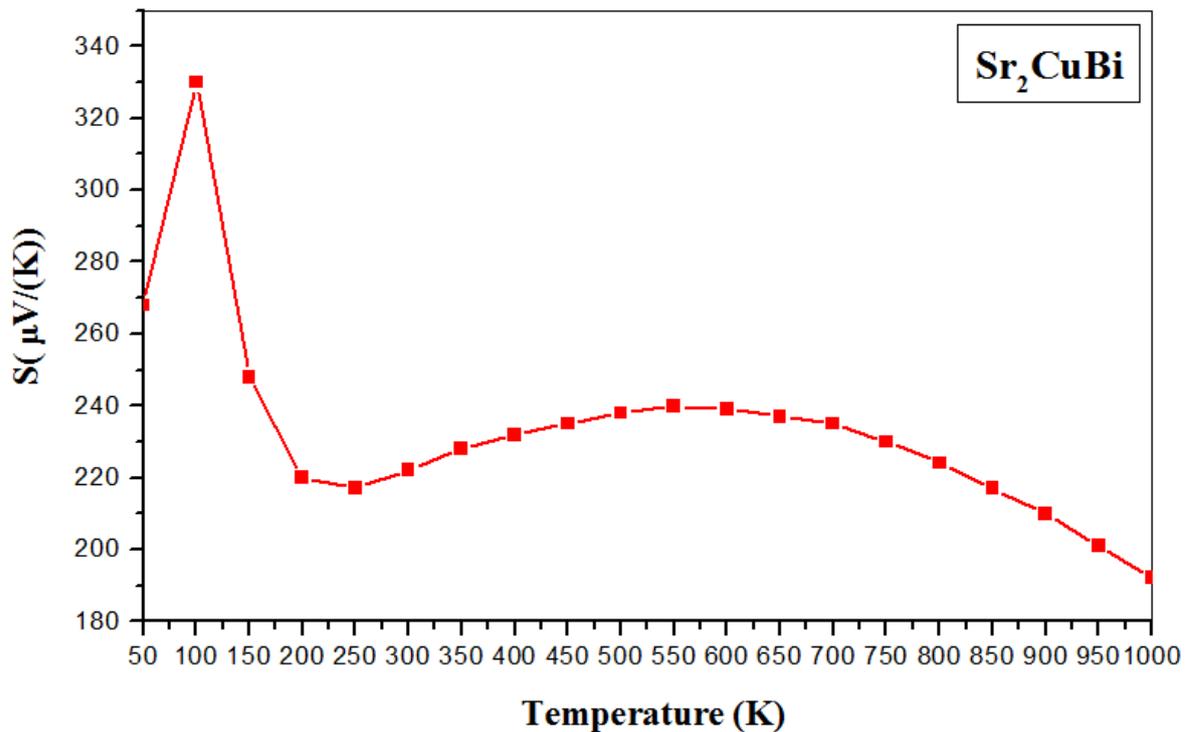


Figure III.13 : Variation du coefficient Seebeck de l'alliage Sr_2CuBi en fonction de la température.

La variation du facteur de puissance en fonction de la température est présentée sur la figure III.14. L'alliage Sr_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.

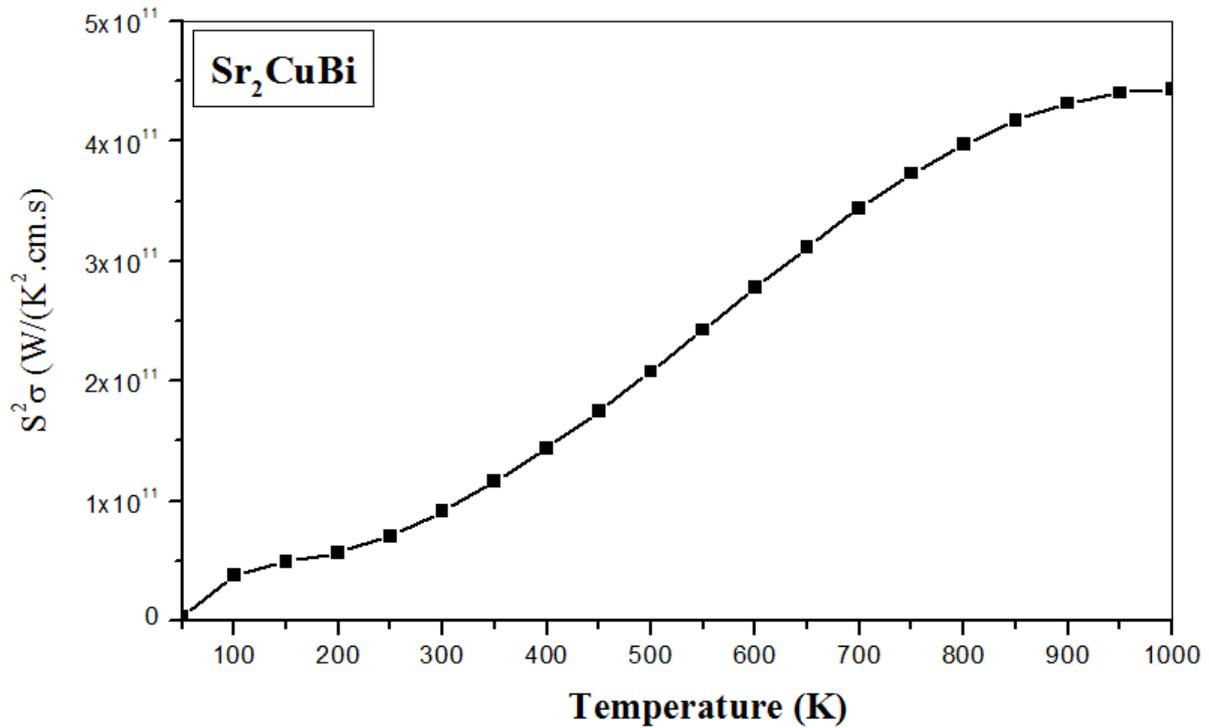


Figure III.14 : Variation du facteur de puissance de l'alliage Sr_2CuBi en fonction de la température.

Le facteur de mérite (ZT) prédit et traduit les performances thermoélectriques d'un matériau et son aptitude à générer efficacement de l'énergie électrique à partir d'une source de chaleur et de ce fait représente la quintessence de tous les paramètres thermoélectriques étudiés incluant les paramètres suivants : la conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck suivant la relation :

$$ZT = \frac{S^2\sigma T}{K}$$

Les matériaux avec le facteur figure de mérite (ZT) proche ou supérieure à l'unité sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques [29, 30].

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 Sr_2CuBi sur la plage de la température (100 -1000K). La valeur la plus élevée de $ZT = 0.95$ obtenu à 100K est principalement due à la conductivité thermique. Le facteur ZT de notre alliage semi-conducteur est très proche de l'unité à $T=100\text{K}$.

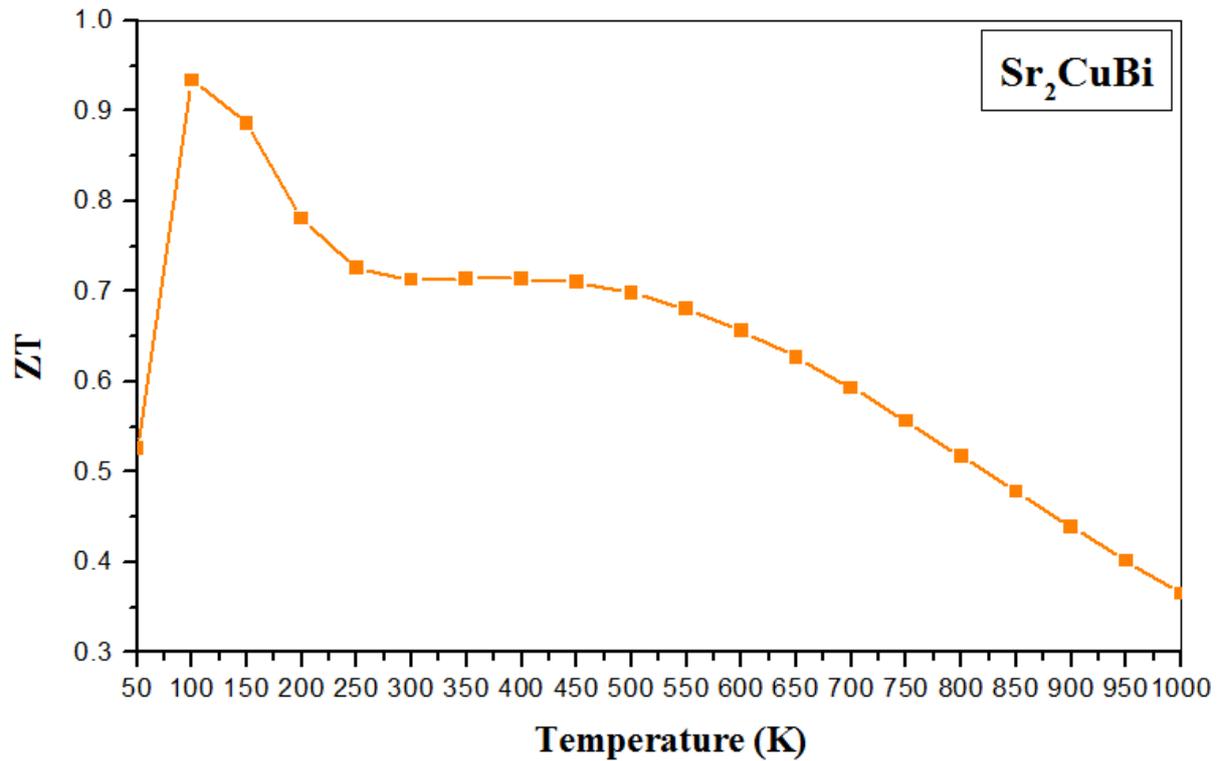


Figure III.15 : Variation du facteur de mérite (ZT) de l'alliage **Sr₂CuBi** en fonction de la température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 1998. 80(4): p. 891.
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. MATOUGUI, M., Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ). Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
6. Blaha, P., et al., WIEN2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
7. Perdew, J.P., et al., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 1992. 46(11): p. 6671.
8. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996. 77(18): p. 3865.
9. Pack, J. D.; Monkhorst, H. J., " Special Points for Brillouin-Zone Integrations"—a Reply. *Physical Review B* 1977, 16, 1748.
10. Heusler, F.; Take, E., The Nature of the Heusler Alloys. *Transactions of the Faraday Society* 1912, 8, 169-184.
11. Heusler, F.; Starck, W.; Haupt, E., Magnetisch-Chemische Studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 1903, 5, 219-232.
12. Heusler, O., Kristallstruktur Und Ferromagnetismus Der Mangan- Aluminium-Kupferlegierungen. *Annalen der Physik* 1934, 411, 155-201.

13. Bradley, A. J.; Rodgers, J., The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 1934, 144, 340-359.
14. Graf, T.; Felser, C.; Parkin, S. S., Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds. Progress in solid state chemistry 2011, 39, 1-50.
15. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Configuration électronique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Configuration_électronique).
16. TAHRI, K., Etude et analyse de la densité électronique et de sa fonction de localisation dans une transition de phase d'un composé cristallin sous l'effet d'une pression hydrostatique: étude du premier principe. 14-07-2018.
17. Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 1944. 30(9): p. 244.
18. Toll, J. S., Causality and the Dispersion Relation: Logical Foundations. Physical review 1956, 104, 1760.
19. Landau, L., Lifshitz, E. M., [Electrodynamics of Continuous Media] Pergamon Press. Oxford, New York: 1960.
20. R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, J. Gonzalez, J. Phys. : Condens. Matter 9, (1997) 6579.
21. M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. Martin Pendas, Phys. Rev. B 66, (2002) 144112.
22. E. Francisco, J. K. M. Recio, M. A. Blanco, A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102, (1998) 1595.
23. E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63, (2001) 094107.
24. S.A. Khandy, D.C. Gupta, Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite PbTaO_3 , RSC Adv. 6 (53) (2016) 48009–48015.
25. G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Comput. Phys. Commun. 175 (1) (2006) 67–71.
26. T.J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding, J.O. Sofo, Transport coefficients from first principles calculations, Phys. Rev. B 68 (6) (2003) 125210–125211.

27. G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1) (2006) 67–71.
28. He, J., et al., Ultralow thermal conductivity in full Heusler semiconductors. *Physical review letters*, 2016. 117(4): p. 046602.
29. Rabina, O., Y.-M. Lin, and M.S. Dresselhaus, Anomalously high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment. *Applied Physics Letters*, 2001. 79(1): p. 81-83.
30. Takeuchi, T., Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Materials transactions*, 2009. 50(10): p. 2359-2365.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, on a utilisé une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et implémentée dans le code Wien2k pour l'étude des propriétés physiques de l'alliage Full-Heusler Sr_2CuBi , le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant les approximations du gradient généralisé GGA-PBE et mBJ-GGA.

- Il est clair que la structure la plus stable pour le composé **Sr_2CuBi** correspond bien à la structure cubique régulière, où cette structure présente toujours l'énergie totale minimale E_0 que la structure cubique inverse.
- Dans le cas de l'alliage **Sr_2CuBi** la remarque la plus importante est la présence d'un gap direct dans la bande de valence et la bande de conduction aux points L-L. Ce qui signifie que le système présente un caractère semi-conducteur.
- Les propriétés optiques calculées révèlent une forte réponse de ce matériau dans la gamme d'énergie entre la lumière visible et les extrêmes régions IR, ce qui en fait un bon candidat pour des applications optoélectroniques.
- Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques, et qui se révèlent très intéressantes en raison du coefficient de Seebeck élevé et de la conductivité électrique élevée du matériau **Sr_2CuBi** .
- Le facteur ZT de notre alliage semi-conducteur **Sr_2CuBi** est très proche de l'unité à $T=100\text{K}$, ce qui montre que ce matériau peut servir pour de puissants dispositifs thermoélectriques.

En perspectives, nous souhaitons étudier d'autres propriétés physiques de cet alliage et faire une analyse comparative avec d'autres matériaux de la même Famille (Full-Heusler X_2CuBi).

Abstract:

We investigated the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of the Sr_2CuBi alloy using the Full Potential Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method. The exchange and correlation potential was treated using both the generalized gradient approximation (GGA-PBE) and the modified Becke and Johnson potential (mBJ-GGA). The band structure and the density of state show that the Sr_2CuBi alloy is a direct gap semiconductor. The calculated optical properties reveal a strong response of this material in the energy range between visible light and the extreme IR regions, which makes them good candidates for optoelectronic applications. Thermoelectric parameters, such as thermal conductivity, electrical conductivity, Seebeck coefficient, power factor and figure of merit are also calculated. We note that the Sr_2CuBi alloy shows promising thermoelectric properties.

Keywords: Sr_2CuBi , DFT, Wien2k, optic, thermoelectric, electronic.

Résumé :

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage Sr_2CuBi en utilisant la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant à la fois l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBE) et le potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ-GGA). La structure de bande et les densités d'état montrent que l'alliage Sr_2CuBi est un semi-conducteur à gap direct. Les propriétés optiques calculées révèlent une forte réponse de ce matériau dans la gamme d'énergie entre la lumière visible et les extrêmes régions IR, ce qui en fait des bons candidats pour des applications optoélectroniques. Les paramètres thermoélectriques, tels que la conductivité thermique, la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, le facteur de puissance et le facteur de mérite sont aussi calculés. Nous notons que l'alliage Sr_2CuBi montre des propriétés thermoélectriques prometteuses.

Mots clés: Sr_2CuBi , DFT, Wien2k, optique, thermoélectrique, électronique.

ملخص :

لقد درسنا الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الضوئية والكهروحرارية للمركب Sr_2CuBi في البنية العادية باستعمال طريقة **FP-LAPW**. تمت معالجة فرق الكمون للتبادل والترابط باستخدام كل من تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) و فرق الكمون المعدل Becke and Johnson (mBJ-GGA). فيما يتعلق بمركب Sr_2CuBi ، تظهر النتائج، وفقاً للخصائص الإلكترونية أن له سلوك شبه الناقل مع فجوة مباشرة وذلك باستخدام تقريب GGA-PBE و mBJ-GGA. تكشف الخصائص الضوئية المحسوبة عن استجابة قوية لهذه المادة في نطاق الطاقة بين الضوء المرئي ومناطق الأشعة تحت الحمراء المتطرفة، مما يجعلها مرشحة جيدة للتطبيقات الإلكترونية الضوئية، علاوة على ذلك، يتميز هذا المركب بقيمة عالية جداً للتوصيل الحراري والتوصيل الكهربائي و(ZT) ومعامل سيبيك (S) والتي تجعل هذا المركب المرشح واعد للتطبيقات الكهروحرارية.

الكلمات المفتاحية: Sr_2CuBi , DFT, Wien2k, الخواص الضوئية، الخواص الكهروحرارية، إلكترونيك.