

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 THEORIQUE PAR LA DFT DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ALLIAGE Ra_2AgSb

Soutenu le : 26/06/2024

Présenté par : Haddou khaoula
Devant le jury composé de :

Dr. ELAHMAR Hicham	M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. HAMAIDA Kheira	M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. TOUIA Amina	M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante
Dr. MESSAOUDI Ilhem Souad	M.C.B U.B.B (Ain Temouchent)	Co-Encadrante

Année universitaire 2023/2024

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.

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

A tous mes oncles et mes tantes, mes cousins et cousines.

*A mes chères proches amies **Samiha ; Nour el houda ; marwa***

A mes professeures

A tout personne m'ayant donné la main de près ou de loin

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.

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

*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.

*J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrante de ce mémoire, **Dr. MESSAOUDI Ilhem Souad** pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce mémoire.*

*A **Dr. ELAHMAR Hicham**, Qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **Dr. HAMAIDA Kheira** 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 II.I	Organigramme du code Wien2K .	43
Figure.III.1	Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler Ra₂AgSb .	
Figure.III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Ra₂AgSb pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la GGA-PBE .	44
Figure III.3	La structure de bandes de l'alliage Ra₂AgSb , obtenu par l'utilisation de la mBJ-GGA pour la structure régulière.	46
Figure III.4	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage Ra₂AgSb , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.	47
Figure III.5	Fonction diélectrique complexe de l'alliage Ra₂AgSb (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique).	51
Figure III.6	Indice de réfraction de l'alliage Ra₂AgSb .	52
Figure III.7	Atténuation optique de l'alliage Ra₂AgSb .	52
Figure III.8	Réflectivité optique de l'alliage Ra₂AgSb .	53
Figure III.9	Conductivité optique de l'alliage Ra₂AgSb .	53
Figure III.10	Variation de la conductivité électrique de l'alliage Ra₂AgSb en fonction de l'énergie de Fermi et de la température.	54
Figure III.11	Variation de la conductivité thermique de l'alliage Ra₂AgSb en fonction de l'énergie de Fermi et de la température	55
Figure III.12	Variation du coefficient Seebeck de l'alliage Ra₂AgSb en fonction de l'énergie de Fermi et de la température.	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Configuration électronique des 3 éléments chimiques.	43
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 .	45
Tableau III.3	Energies des bandes interdites indirects en eV, suivant les points de haute symétrie.	46

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRAL	
Introduction générale	11
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	14
CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
I.1.Introduction	16
I.2. De l'équation de Schrödinger à l'équation de Kohn-Sham à un électron	16
I.3. Le théorème de Bloch et l'ensemble de base électronique	19
I.4.Approximations pour l'interaction échange-corrélation	20
I.5. Au-delà de la DFT pour traiter les fortes corrélations des $5 f$ électrons dans les composés d'actinides	21
I.6. Effets relativistes : couplage spin-orbite	25
I.7. Interactions DFT et Van der Waals	25
I.8. Effets de température finis	26
I.9. Potentiel de Becke et Johnson modifié (<i>mBJ</i> -GGA) :	26
I.10.Conclusion et défis futurs	27
I.11.REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	29
CHAPITRE II : WIEN2K et LA METHODE (FP-LAPW)	
II.1. Introduction	36
II.2. Wien2k	36
II.3. Le code wien2k	37
II.4.Conclusion	38
II.5.REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	39
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III. Introduction	42
III.1. Propriétés structurales	42
III.2 propriétés électroniques	45
III.2.1 Structures de bandes d'énergie	45
III.2.2 Densité d'état	45
III.2.3 Les propriétés optiques	48

TABLE DES MATIÈRES

III.2.3 Les propriétés thermoélectriques	54
III.3.REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	57
Conclusion Générale	59

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction :

Généralement, les définitions des propriétés sont faites indépendamment de la forme et de la taille du matériau. Pratiquement toutes les propriétés importantes des matériaux solides peuvent être regroupées en six catégories différentes : mécaniques, électriques, thermiques, magnétiques et optiques. Pour chacun, il existe un type caractéristique de stimulus capable de provoquer des réponses différentes. Celles-ci sont notées comme suit [1]:

- Propriétés mécaniques : relie la déformation à une charge ou une force appliquée ; les exemples incluent le module élastique (rigidité), la résistance et la résistance à la rupture.
- Propriétés électriques : le stimulus est un champ électrique appliqué ; les propriétés typiques incluent la conductivité électrique et la constante diélectrique.
- Les propriétés thermiques : sont liées aux changements de température ou aux gradients de température à travers un matériau ; des exemples de comportement thermique comprennent la dilatation thermique et la capacité thermique.
- Propriétés magnétiques : les réponses d'un matériau à l'application d'un champ magnétique ; les propriétés magnétiques courantes comprennent la susceptibilité magnétique et la magnétisation.
- Propriétés optiques : le stimulus est un rayonnement électromagnétique ou lumineux ; l'indice de réfraction et la réflectivité sont des propriétés optiques représentatives.
- Propriétés thermoélectriques : Phénomène physique qui consiste en la conversion directe d'une énergie thermique en électricité, et inversement, dans des matériaux appropriés. Il existe trois effets thermoélectriques qui résultent du couplage entre les phénomènes de conduction électrique et thermique : les effets Seebeck, Peltier et Thomson. Les performances d'un matériau thermoélectrique sont caractérisées par le facteur de mérite adimensionnel.

Les matériaux peuvent être classés sur de nombreux critères, par exemple la structure cristalline (arrangement des atomes et des liaisons entre eux), ou les propriétés, ou

INTRODUCTION GÉNÉRALE

l'utilisation. Les métaux, les céramiques, les polymères, les composites, les semi-conducteurs et les biomatériaux constituent les principales classes de matériaux d'ingénierie actuels [2].

Les méthodes ab-initio sont généralement utilisées en physique computationnelle pour calculer les propriétés des solides. À partir de là, la méthode de physique quantique (ab-initio) est devenue un outil fondamental dans l'étude des atomes et des molécules [3].

De nos jours, les méthodes de physique computationnelle sont devenues une clé pour étudier les matériaux semi-conducteurs. Cela aide également le chercheur à connaître les systèmes physique avant d'effectuer les expériences réelles. La mécanique quantique, la mécanique classique ainsi que la physique statistique et la thermodynamique sont les briques de base de la majeure partie de la théorie de la physique computationnelle et des logiciels qui lui sont associés. Toutes les méthodes importantes qui sont utilisées en physique computationnelle pour calculer les propriétés et les processus moléculaires peuvent être divisées en trois catégories [2].

- 1) Méthodes ab-initio : qui utilisent l'équation de Schrödinger, mais avec des approximations,
- 2) Méthodes semi-empiriques : utilisant des paramètres expérimentaux et des simplifications étendues de l'équation de Schrödinger
- 3) Méthodes de mécanique moléculaire : est une approche classique qui traite des liaisons entre les atomes d'une molécule.

Les alliages Full Heusler sont des composés intermétalliques avec la composition stœchiométrique de X_2YZ et cristallisent généralement dans les structures $L2_1$ et X_a avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225) et $F-43m$ (n° 216) où X_2 et Y sont les éléments de métal de transition et Z est les éléments du groupe III, IV ou V. La structure de ces composés provient de quatre réseaux fcc interpénétrés d'atomes X_2 , Y et Z et les positions de Wyckoff correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5),

INTRODUCTION GÉNÉRALE

4c (0,25, 0,25, 0,25) et 4d (0,75, 0,75, 0,75). Par conséquent, en intervertissant les positions des atomes dans les structures cubiques $L2_1$ et X_a . C'est-à-dire X_2 , Les atomes Y et Z sont disposés à différentes positions (4c, 4d, 4b, 4a) et (4a, 4d, 4b, 4c) respectivement [4].

Les alliages Full-Heusler actuels ont suscité un immense intérêt dans le domaine de l'optoélectronique. Les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une nouvelle classe de semi-conducteurs full-Heusler X_2YZ ($X = Ra$; $Y = Ag$; $Z = Sb$) sont étudiées à l'aide de la méthode de premier principe FP-LAPW. L'étude théorique sur le composé full-Heusler à base de Ra_2 montre qu'il présente une propriété semi-conductrice. 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 [5]. Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour le composé **Ra_2AgSb** . Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

Pour aboutir à une meilleure compréhension nous avons développé ce modeste travail en trois chapitres [5] :

- ✓ 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**).
- ✓ 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 et optiques de l'alliage Full-Heusler **Ra_2AgSb** .

INTRODUCTION GÉNÉRALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. WILLIAM D. CALLISTER, JR, DAVID G. RETHWISCH « Materials Science and Engineering » September 2017, 10th Edition.
2. https://prog.lmu.edu.ng/colleges_CMS/document/books/GEC213%20-%20Introduction%20to%20Material%20Science.pdf
3. Ram Kumar « Quantum Computational Ab-initio Methods with Different Perturbation Theories and their Application to Nonlinear Optical Material Investigations “. Department of Physics, BSNV PG College, Lucknow, UP, India. International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN (Online): 2319-7064
4. DERBAL Ibtissem fatima zahra « Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l’alliage Ba₂CuBi » 2021-2022. Université Ain Temouchent -BELHADJ Bouchaib
5. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-semi-conducteur>
6. BENMEDDAH HOURIA « ÉTUDE AB-INITIO DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L’ALLIAGE Sr₂CuBi » 2021-2022. Université Ain Temouchent -BELHADJ Bouchaib

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

I.1.Introduction :

Ce chapitre donne une introduction aux premiers principes des calculs de structure électronique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs de structure électronique ont une importance cruciale dans le schéma de modélisation multi-échelle des matériaux : non seulement ils permettent de déterminer avec précision les propriétés physiques et chimiques des matériaux, mais ils fournissent également des données pour l'ajustement des paramètres (ou potentiels) à plus grande échelle. Des méthodes telles que la dynamique moléculaire classique, le Monte Carlo cinétique, la dynamique des agrégats, etc. La plupart des propriétés d'un solide dépendent du comportement de ses électrons, et pour les modéliser ou les prédire, il est nécessaire de disposer d'une méthode précise pour calculer la structure électronique. La DFT est basée sur la théorie quantique et n'utilise aucun paramètre ajustable ou empirique : les seules données d'entrée sont le numéro atomique des atomes constitutifs et quelques informations structurelles initiales. Le problème compliqué à plusieurs corps des électrons en interaction est remplacé par un problème équivalent à un seul électron, dans lequel chaque électron se déplace dans un potentiel effectif. La DFT a été appliquée avec succès à la détermination de propriétés structurales ou dynamiques (structure de réseau, densité de charge, aimantation, spectres de phonons, etc.) d'une grande variété de solides. Son efficacité a été reconnue par l'attribution du prix Nobel de chimie en 1998 à l'un de ses auteurs, Walter Kohn. Une attention particulière est accordée dans ce chapitre à la capacité de la DFT à modéliser les propriétés physiques des matériaux nucléaires tels que les composés actinides.

I.2. De l'équation de Schrödinger à l'équation de Kohn-Sham à un électron :

La structure électronique d'un matériau est en principe obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ du système décrit par la fonction d'onde $\Psi(r,R)$ d'interagir électrons (avec des positions r) et les noyaux (avec des positions R). Un tel problème à plusieurs corps ne peut cependant pas être résolu exactement et on suppose généralement que le mouvement des électrons peut être découplé du mouvement des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer, justifiée par les vitesses bien

plus importantes des électrons par rapport aux vitesses des noyaux plus lourds : les électrons répondent quasi instantanément au mouvement des noyaux et on peut considérer que les électrons restent dans leur état fondamental lors du déplacement des noyaux. En conséquence, la fonction d'onde électronique $\Psi(r)$ est déterminé pour les positions fixes R des noyaux et la dépendance en R peut être omis. Cette approximation peut être considérée comme valable dans la plupart des cas et en particulier tant que le couplage électron-phonon n'est pas fondamental dans les propriétés étudiées. L'Hamiltonien H du système devient donc celui des électrons en interaction se déplaçant dans le champ extérieur créé par les noyaux.

Le caractère à plusieurs corps des interactions électron-électron nécessite une simplification supplémentaire et la transformation suivante constitue le fondement de la DFT : l'équation de Schrödinger est exprimée pour un système équivalent d'électrons indépendants caractérisé par des fonctions d'onde à un seul électron $\varphi_i(r)$ et dont la densité électronique est identique à celui du système avec des électrons en interaction. Deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1] montrent que la densité de charge d'une seule particule $n(r)$ peut être choisie comme variable fondamentale pour la description de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction. Cette densité $n(r)$ n'est qu'une fonction des trois coordonnées spatiales, qui simplifie grandement le problème à plusieurs corps. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont les suivants :

- Toutes les grandeurs physiques sont une fonction de la densité électronique $n(r)$ du système, en particulier l'énergie totale.
- La densité électronique physique (ou « réelle ») d'un système est celle qui minimise l'énergie totale fonctionnelle du système (principe variationnel).

La fonctionnelle d'énergie totale est définie comme suit :

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r, R) n(r) dr + E_{xc}[n(r)] \quad (\text{I.1})$$

Où le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons sans interaction. Les corrections de ce terme dues à l'interaction à plusieurs corps des électrons sont incluses dans le dernier terme, le terme d'échange-corrélation. Le second terme correspond aux interactions électron-coulombiennes. Les interactions de Coulomb entre les électrons et les noyaux sont inclus dans le terme de potentiel externe $V_{\text{ext}}(r, R)$.

La densité de charge électronique est déterminée à partir des fonctions d'onde à un seul électron $\varphi_i(r)$ selon l'expression :

$$n(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.2})$$

Avec N le nombre d'états occupés pour tous les atomes du système.

La minimisation de la fonctionnelle d'énergie par rapport à la densité électronique donne un problème aux valeurs propres, appelé l'équation de Kohn-Sham [2], qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une seule particule :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.3})$$

Le potentiel effectif V_{eff} est donné par:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r, R) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (\text{I.4})$$

Avec v_{xc} le potentiel d'échange-corrélation défini par :

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)} \quad (\text{I.5})$$

La dérivation de l'équation (3) de Kohn-Sham à particule unique à partir de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps est formellement exacte. Si tous les termes d'interaction de l'équation 4 étaient connus, la solution du problème serait exacte. Malheureusement, l'expression analytique exacte de l'interaction échange-corrélation v_{xc} n'est pas connue. Diverses approximations peuvent être utilisées pour ce terme et ils déterminent généralement la précision des calculs. Les approximations les plus courantes sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation généralisée du gradient (GGA), qui sont présentées ci-dessous.

I.3. Le théorème de Bloch et l'ensemble de base électronique :

La résolution de l'équation (3) de Kohn-Sham peut être simplifiée en tirant parti de la périodicité du système. Dans les systèmes cristallins massifs, la périodicité de la potentiel est simple et peut être exprimé comme la condition $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}+\mathbf{T})=V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, où \mathbf{T} est un vecteur de translation du réseau cristallin. Le théorème de Bloch stipule alors que toutes les solutions de l'équation de Kohn-Sham peuvent être écrites sous la forme d'un produit d'un plan vague avec une fonction u qui a la périodicité du cristal : $\varphi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ la périodicité du cristal, de \mathbf{k} vecteurs sont limités à une cellule primitive du réseau réciproque, la première zone de Brillouin. En pratique, la zone de Brillouin doit être échantillonnée par un nombre fini de \mathbf{k} -points, ce qui est généralement réalisé par le schéma Monkhorst-Pack [3]. Pour les systèmes contenant des défauts ponctuels ou des impuretés (produits de fission, hélium, oxygène...), la périodicité du système est conservée par l'utilisation de la méthode de super cellule.

Afin de résoudre l'équation (3) de Kohn-Sham, il faut choisir la forme analytique de l'ensemble de base électronique sur lequel les fonctions d'onde seront développées. La fonction d'onde φ_i est une combinaison linéaire des fonctions de base χ : $\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i,jk} \chi_{jk}(\mathbf{r})$

Où fonction de base χ vérifie le théorème de Bloch.

Les différentes méthodes basées sur la DFT se différencient par le choix des fonctions de base χ , qui définit généralement le nom de la méthode. Les fonctions de base peuvent être ondes planes (dans les méthodes des pseudo potentiels) [4,5] ondes planes augmentées ou orthogonalisées (dans les méthodes PAW [6], OPW [7] ou APW [8]), ondes sphériques augmentées (ASW) [9], Muffin -Orbitales d'étain (dans la méthode LMTO) [10], combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ou gaussiennes (LCGO), etc. La méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [11,12] utilise la fonction de Green du système au lieu de la fonction d'onde.

Pour l'étude des dommages causés par les rayonnements dans les combustibles nucléaires, qui nécessite de grandes super cellules pour accueillir des défauts ponctuels ou des impuretés et la relaxation des positions atomiques autour des défauts, une méthode à ondes planes telle que la méthode PAW est l'une des plus adaptées et précises. Cette méthode est largement utilisée avec le code VASP [13], ABINIT [14] et Wien2K (voir chapitre 2).

L'équation (3) de Kohn-Sham est résolue de manière auto-cohérente : une densité de charge initiale (généralement calculée par la superposition des densités atomiques) est utilisée pour dériver les différents termes du potentiel effectif (4). Le problème des valeurs propres est résolu pour cette densité d'essai, et une nouvelle densité électronique est obtenue à partir des vecteurs propres selon l'expression (2). Un mélange approprié des densités (ou potentiels) nouvelles et précédentes est utilisé pour construire le nouveau potentiel effectif afin de résoudre à nouveau l'équation de Kohn-Sham. Ce processus est répété jusqu'à ce que les résultats (énergie totale, densité de charge ou potentiel) soient convergés, c'est-à-dire qu'ils ne varient plus (ou moins qu'une limite choisie) au cours du processus itératif.

I.4.Approximations pour l'interaction échange-corrélation :

L'approximation de densité locale (LDA) est l'une des premières et des plus courantes approximations de l'interaction échange-corrélation. Il suppose que l'énergie d'échange-corrélation du système est égale à celle d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(r)$. L'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation d'un tel le gaz d'électrons homogène est connu :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] dr \quad (\text{I.6})$$

Où ε_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz électron homogène de densité ε_{xc}^{hom} peut s'exprimer sous diverses formes analytiques paramétrées, parmi dont on retrouve ceux de Hedin-Lundqvist [15], Barth-Hedin [16], Vosko-Wilk-Nusair [17], Ceperley-Alder [18], Perdew-Zunger [19], etc. L'approximation LDA est, en principe, adéquat pour un système avec une faible densité électronique variable dans l'espace, mais il s'est révélé bon pour une plus grande variété de matériaux. Cependant,

il échoue de manière significative dans la description de nombreuses propriétés de composés *d et f*. Les énergies de liaison sont notamment surestimées [20].

L'approximation de gradient généralisée (GGA) est une approximation plus élaborée de l'interaction échange-corrélation, qui consiste à prendre en compte le caractère non uniforme de la densité électronique en remplaçant ε_{xc}^{hom} par une fonction semi-locale de la densité électronique et de l'amplitude de son gradient :

$$E_{xc}[n] = \int f(n(r), |\nabla n(r)|) dr \quad (\text{I.7})$$

Où f est une fonction analytique qui peut également être paramétrée de différentes manières. Les plus courantes sont les para-métrisations de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21] et de Perdew-Wang [22]. Pour la plupart des matériaux, GGA améliore la sur liaison LDA. Cependant, les approximations GGA et LDA sont connues pour sous-estimer la bande interdite des semi-conducteurs d'environ 30 à 80% et pour décrire de manière inexacte la structure de bande des matériaux fortement corrélés. Dans le cas de l' UO_2 , qui est un isolant, LDA et GGA prédisent un comportement métallique. L'échec des DFT standards (LDA et GGA) est généralement attribué à l'utilisation d'un potentiel local pour traiter l'échange ou au traitement inadéquat des corrélations électroniques à plusieurs corps.

I.5. Au-delà de la DFT pour traiter les fortes corrélations des 5 *f* électrons dans les composés d'actinides

La plupart des combustibles nucléaires sont constitués d'oxydes d'actinides, qui sont des matériaux fortement corrélés. En UO_2 , les 5*f* électrons des atomes d'uranium sont fortement localisés dans l'espace autour des noyaux. La DFT standard ne reproduit pas fidèlement les fortes corrélations ainsi induites des 5*f* électrons. Ce défaut est révélé par le comportement métallique des oxydes d'actinides obtenus par DFT, alors que ces matériaux sont des isolants. Plusieurs méthodes existent pour mieux traiter les corrélations de 5*f* électrons : la méthode de correction d'auto-interaction (SIC), la méthode DFT+U, les fonctionnelles hybrides, la méthode DFT+DMFT :

- a.** La self-interaction correction (SIC) [23,24] : l'interaction dans DFT est explicitement soustraite de l'énergie DFT, orbitale par orbitale, pour tout les orbitales occupées, à savoir $E_{SIC} = E_{DFT} - \sum_{\alpha} \delta_{\alpha}^{SIC}$. Car pour les itinérants

(délocalisés), l'auto-interaction disparaît, la somme ci-dessus ne court que sur des orbitales localisées (α). La méthode SIC permet ainsi de sélectionner le nombre d'électrons considérés comme localisés ou itinérants. Dans cette approche, les orbitales localisées et itinérantes sont traitées sur un pied d'égalité, le minimum d'énergie globale du système avec différentes configurations localisées/itinérantes donne l'état de valence de l'état fondamental des atomes corrélés. La méthode SIC a été appliquée aux propriétés globales des métaux actinides [25], des oxydes [26], des carbures et des nitrures [27].

- b.** La méthode DFT+U [28] : Un terme d'interaction d'Hubbard comme Coulomb sur site U est ajouté comme correction à l'Hamiltonien DFT pour augmenter la répulsion de Coulomb entre les électrons localisés et mieux tenir compte de leurs corrélations améliorées. Le terme correctif n'est appliqué que pour les orbitales corrélées (d ou f) et la fonctionnelle de l'énergie totale prend la forme suivante :

$$E_{DFT+U}[n(r)] = E_{DFT}[n(r)] + E_u[n_m^{I,\sigma}] - E_{dc}[n^{I,\sigma}] \quad (\text{I.8})$$

Où E_{DFT} est le terme d'énergie DFT (LDA ou GGA) comme dans l'équation (I.8), $n(r)$ est la densité électronique et $n_m^{I,\sigma}$ les occupations atomiques-orbitales avec spin σ pour l'atome corrélé I , E_{IJ} prend la forme suivante :

$$E_u[n(r)] = \frac{1}{2} \sum_{(m),I,\sigma} [\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm}^{I,\sigma}, n_{mm}^{I,-\sigma} + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm}^{I,\sigma}, n_{mm}^{I,-\sigma}] \quad (\text{I.9})$$

Et elle peut être exprimée en fonction des paramètres de Coulomb et d'échange sur U et J :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle \text{ and } J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m', m'} \langle m, m' | V_{ee} | m', m \rangle \quad (\text{I.10})$$

E_{dc} est le « terme de double comptage », c'est-à-dire une évaluation de champ moyen du terme de Hubbard supprimant la même quantité de répulsion coulombienne de la partie DFT de l'Hamiltonien. E_{dc} peut être évaluée en utilisant le schéma Around Mean Field (AMF) [29] ou le schéma Fully-Localised Limit (FLL) qui est mieux adapté aux matériaux fortement corrélés [30].

Il existe deux formulations de l'approche DFT+U. Dans l'approche de Dudarev [31], seule la différence U et J entre en jeu dans la fonctionnelle de l'énergie alors que dans la formulation du Liechtenstein [32] les deux paramètres U et J entrent en jeu séparément. Ainsi soit la valeur de la différence U et J ou les deux paramètres U et J doivent être choisis. Ce choix peut être basé sur un ajustement sur les propriétés du matériau ou sur une analyse de données spectroscopiques expérimentales. Une telle approche nécessitant un ajustement des paramètres peut donc être vue comme une correction phénoménologique à plusieurs corps. Il existe cependant des méthodes basées sur une approche de réponse linéaire [33] ou sur l'approximation de phase aléatoire (RPA) [34] pour calculer les paramètres d'interaction U et J entrant dans la fonctionnelle DFT+U à partir des premiers principes.

Dans le cas de l' UO_2 , les valeurs des paramètres U et J largement utilisées dans la littérature sont déduites des spectres de photoémission [35] et ne nécessitent pas d'ajustement supplémentaire. Leur utilisation dans les simulations DFT+U donne de très bonnes propriétés de volume pour UO_2 [36-38] : paramètre de réseau, constantes élastiques, énergie de cohésion, bande interdite, ordre antiferromagnétique non colinéaire, distorsion de Jahn-Teller. Même les propriétés ponctuelles des défauts, telles que l'énergie de diffusion de l'activation de l'oxygène, sont bien décrites [39, 40].

c. Hybrid Functionals [41] : Les fonctionnelles hybrides combinent une partie du Hartree-Fock (HF) échange exact avec les fonctionnelles de corrélation d'échange LDA ou GGA. Par exemple, la fonctionnelle hybride PBE_0 [42] donne l'expression suivante pour l'énergie totale de système : $E_{XC} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4} [E_x^{HF} - E_x^{PBE}]$, où PBE fait référence au Perdew-Burke-Ernzerhof fonctionnelle de corrélation et d'échange GGA. Un autre exemple de fonctionnelle hybride est la HSE06, dans laquelle le terme d'énergie d'échange est divisé en composantes de courte portée et de longue portée et la longue portée HF est négligée mais compensée par la longue portée PBE [43]. Une comparaison de ces fonctionnelles avec les fonctionnelles standard LDA et GGA pour UO_2 , PuO_2 et $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ est donnée dans référence [44].

Les résultats obtenus par les fonctionnelles hybrides sont comparables ou meilleurs que les calculs DFT+U avec l'avantage de ne pas avoir de paramètres dépendant du système U et J . Le $\frac{1}{4}$ de rayon est considéré comme suffisant pour la plupart, sinon la totalité, des matériaux. Les calculs fonctionnels hybrides sont beaucoup plus exigeants en termes de calcul que les calculs DFT + U et ne sont pas encore réalisables pour les grands systèmes contenant des défauts ponctuels ou des impuretés. Récemment, cependant, P. Novák et al [45] ont proposé la méthode d'échange exact d'électrons corrélés (EECE) dans laquelle la fonctionnelle d'échange exacte n'est appliquée qu'à un sous-espace restreint formé par les électrons corrélés. Cette méthode est donc beaucoup plus rapide et a été appliquée à l'étude des oxydes d'actinides [46] et des défauts chargés en UO_2 [47].

Il convient enfin de souligner que la localisation des électrons corrélés obtenus par les méthodes décrites ci-dessus induit l'existence de minima énergétiques locaux (ou états métastables) vers lesquels le calcul peut converger, manquant ainsi l'état fondamental du système. Ce problème a été mis en évidence dans $4f$ [48] et $5f$ systèmes [46, 49, 50, 51]. Pour l'étude des dommages radiologiques en UO_2 en utilisant DFT+U, plusieurs solutions ont été proposées [35,52, 53] pour éviter de tels minima d'énergie locaux.

d. Combinaison de la DFT avec la théorie dynamique du champ moyen (DFT+DMFT) [54,55] : Cette méthode est une extension de la méthode DFT+U et va au-delà de l'approximation de champ moyen statique. Les corrélations locales sont décrites exactement pour chaque atome, l'effet des autres atomes étant regroupé dans un champ effectif. La résolution du problème est basée sur sa cartographie sur un modèle d'Anderson à une seule impureté en utilisant un solveur Quantum Monte Carlo [56] ou l'approximation Hubbard I [57]. La méthode DFT+DMFT nécessite de choisir un terme U de type Hubbard de la même manière que dans la méthode DFT+U (par des calculs U contraints ou des ajustements aux expériences). En plus de pouvoir décrire correctement les isolants de Mott, la méthode DFT+DMFT est la seule méthode à ce jour capable de décrire des métaux paramagnétiques fortement corrélés. Cette méthode prend beaucoup de temps, ce qui rend l'étude des dommages causés par les radiations difficilement possible.

I.6. Effets relativistes : couplage spin-orbite

Afin de décrire avec précision la structure électronique des composés contenant des éléments lourds, des effets relativistes doivent être pris en compte. Habituellement, seules les corrections relativistes de Darwin et de vitesse de masse sont prises en compte, correspondant à l'approximation relativiste scalaire. Dans la description entièrement relativiste du système, l'équation de Kohn-Sham devrait être remplacée par son analogue relativiste, l'équation de Dirac, dans laquelle le couplage spin-orbite est également pris en compte. Le couplage spin-orbite a une influence significative sur la structure électronique des composés actinides (il explique notamment la $5f_{5/2}$ et $5f_{7/2}$ de l'actinide) mais son effet sur la modélisation des radioactifs dans les combustibles (énergies de formation ou de migration des défauts ponctuels...) n'a pas été évalué jusqu'à présent en raison du coût de calcul accru.

I.7. Interactions DFT et Van der Waals

Une autre limitation des approximations LDA et GGA locales et semi-locales de la DFT est qu'elles ne peuvent pas décrire les interactions de van der Waals à longue portée (ou les interactions dispersives). C'est un défaut important pour la modélisation des combustibles nucléaires dans lesquels les produits de fission des gaz rares (xénon, krypton) et l'hélium sont abondants et ont tendance à s'agréger en amas ou en bulles. De tels clusters ne seront pas correctement décrits par ces approximations (énergétiquement et structurellement) puisque la liaison dispersive entre les atomes de gaz rares n'est pas locale. La question se pose également non seulement pour les liaisons entre atomes de gaz rares mais aussi pour les liaisons entre un atome de gaz rare et le cristal hôte. L'amélioration de la DFT pour décrire les liaisons dispersives est un domaine de recherche actif. Des fonctionnelles de corrélation non locales telles que le vdW-DF [58] ou les fonctionnelles VV09 [59] ont été développées récemment et ont montré du succès sur une large gamme de matériaux. Une autre façon de traiter les liaisons dispersives est d'introduire une correction empirique du potentiel de paire à l'énergie totale, comme développé dans la méthode DFT-D [60] ou la méthode vdW-MLWF (Maximally Localized Wannier Function) [61] ou la DFT-approche ulg (universal low gradient) [62].

1.8. Effets de température finis

La DFT est formulée pour des calculs à zéro K, c'est-à-dire sans vibrations de réseau. Les effets finis de la température peuvent être modélisés soit par ab initio ou la dynamique moléculaire, dans laquelle les forces agissant sur chaque atome du système sont calculées à partir de calculs de premier principe et la température est contrôlée par un thermostat redimensionnant les vitesses des atomes, ou par le calcul du spectre des phonons du matériau. Le spectre des phonons peut être calculé à partir des forces qui surviennent en raison de petits déplacements d'atomes sélectionnés à partir de leurs positions d'équilibre dans la super cellule (phonons gelés dans l'approximation harmonique) [63] ou par la théorie de la réponse linéaire (théorie des perturbations fonctionnelles de la densité - DFPT) dans lequel la variation d'ordre linéaire de la densité de charge électronique peut être calculée à l'aide des fonctions d'onde non perturbées [64]. A partir du spectre des phonons, l'énergie libre vibrationnelle peut être obtenue, et le lien peut alors être fait entre les calculs de premiers principes et les calculs thermodynamiques (à l'aide de CALPHAD par exemple), comme cela est déjà largement fait pour les alliages métalliques [65]. Diagrammes de phase, énergies de formation des composés, énergie libre, capacité calorifique C_v , la dilatation thermique, etc. peuvent être prédites et peuvent compléter la base de données thermodynamiques.

1.9. 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 [66] vont proposer une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009[67], 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 :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{I.25})$$

Avec :

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

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

Le paramètre c 'est donné par la relation suivant :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.26})$$

Avec : V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux paramètres 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) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivant [67] :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{I.27})$$

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

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.28})$$

I.10. Conclusion et défis futurs

Les études par DFT des matériaux ont beaucoup progressé ces 15 dernières années, en termes de complexité des phénomènes pouvant être traités, et en termes d'approximations devenues disponibles pour une description plus précise de la

structure électronique des composés. L'importance des calculs DFT dans le schéma de modélisation multi-échelle des matériaux est désormais largement reconnue.

Cependant, il reste un défi pour les études futures des dommages radiologiques dans les combustibles nucléaires de développer et d'utiliser des méthodes de premier principe au-delà des approximations locales et semi-locales pour l'interaction échange-corrélation, en particulier sans terme paramétré pour rendre compte de la forte corrélation. L'utilisation de la méthode DFT+DMFT couplée à l'approximation de phase aléatoire (RPA) [66] est prometteuse à cet égard.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. Pierre Hohenberg and Walter Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review* 136 (3B), B864 (1964).
2. Walter Kohn and Lu Jeu Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review* 140 (4A), A1133 (1965).
3. Hendrik J Monkhorst and James D Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B* 13 (12), 5188 (1976).
4. Giovanni B Bachelet, Don R Hamann, and Michael Schlüter, "Pseudopotentials that work: From H to Pu," *Physical Review B* 26 (8), 4199 (1982).
5. Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and ad JD Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of modern physics* 64 (4), 1045 (1992).
6. Peter E Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical review B* 50 (24), 17953 (1994).
7. Conyers Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review* 57 (12), 1169 (1940).
8. Karlheinz Schwarz, Peter Blaha, and Georg KH Madsen, "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences," *Computer physics communications* 147 (1-2), 71-76 (2002).
9. AR Williams, J Kübler, and CD Gelatt Jr, "Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations," *Physical Review B* 19 (12), 6094 (1979).
10. MS Anderson and CA Swenson, "Experimental equations of state for the rare gas solids," *Journal of Physics and Chemistry of solids* 36 (3), 145-162 (1975).
11. J Korryng, "On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal," *Physica* 13 (6-7), 392-400 (1947).
12. Wo Kohn and No Rostoker, "Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium," *Physical Review* 94 (5), 1111 (1954).

13. Guangyu Sun, Jenö Kürti, Péter Rajczy, Miklos Kertesz, Jürgen Hafner, and Georg Kresse, "Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 624 (1-3), 37-45 (2003).
14. Aldo H Romero, Douglas C Allan, Bernard Amadon, Gabriel Antonius, Thomas Applencourt, Lucas Baguet, Jordan Bieder, François Bottin, Johann Bouchet, and Eric Bousquet, "ABINIT: Overview and focus on selected capabilities," *The Journal of chemical physics* 152 (12) (2020).
15. Lars Hedin and Bengt I Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid state physics* 4 (14), 2064 (1971).
16. Ulf Von Barth and Lars Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5 (13), 1629 (1972).
17. Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics* 58 (8), 1200-1211 (1980).
18. David M Ceperley and Berni J Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical review letters* 45 (7), 566 (1980).
19. John P Perdew and Alex Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B* 23 (10), 5048 (1981).
20. Wolfram Koch and MC Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley", (VCH, Weinheim, Germany, 2001).
21. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters* 77 (18), 3865 (1996).
22. John P Perdew and Yue Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical review B* 45 (23), 13244 (1992).
23. JP Perdew, ER McMullen, and Alex Zunger, "Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge," *Physical Review A* 23 (6), 2785 (1981).
24. A Svane, "Electronic structure of cerium in the self-interaction-corrected local-spin-density approximation," *Physical Review B* 53 (8), 4275 (1996).

25. A Svane, L Petit, Z Szotek, and WM Temmerman, "Self-interaction-corrected local spin density theory of 5 f electron localization in actinides," *Physical Review B* 76 (11), 115116 (2007).
26. Leon Petit, Axel Svane, Zdzislawa Szotek, Walter M Temmerman, and George Malcolm Stocks, "Ground-state electronic structure of actinide monocarbides and mononitrides," *Physical Review B* 80 (4), 045124 (2009).
27. Vladimir I Anisimov, Ferdi Aryasetiawan, and AI Lichtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method," *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (4), 767 (1997).
28. MT Czyżyk and GA Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ," *Physical Review B* 49 (20), 14211 (1994).
29. AG Petukhov, II Mazin, Liviu Chioncel, and AI Lichtenstein, "Correlated metals and the LDA+ U method," *Physical Review B* 67 (15), 153106 (2003).
30. AI Liechtenstein, Vladimir I Anisimov, and Jan Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators," *Physical Review B* 52 (8), R5467 (1995).
31. Matteo Cococcioni and Stefano De Gironcoli, "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method," *Physical Review B* 71 (3), 035105 (2005).
32. F Aryasetiawan, Krister Karlsson, O Jepsen, and U Schönberger, "Calculations of Hubbard U from first-principles," *Physical Review B* 74 (12), 125106 (2006).
33. A Kotani and H Ogasawara, "Theory of core-level spectroscopy in actinide systems, *Phys*", (B, 1993).
34. Boris Dorado, Gérald Jomard, Michel Freyss, and Marjorie Bertolus, "Stability of oxygen point defects in UO_2 by first-principles DFT+ U calculations: Occupation matrix control and Jahn-Teller distortion," *Physical Review B* 82 (3), 035114 (2010).
35. Younsuk Yun, Hanchul Kim, Hunhwa Lim, and Kwangheon Park, "Electronic Structure of UO_2 from the Density Functional Theory with On-Site Coulomb Repulsion," *JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY* 50 (5), 1285 (2007).

36. Denis Gryaznov, Eugene Heifets, and David Sedmidubsky, "Density functional theory calculations on magnetic properties of actinide compounds," *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (38), 12273-12278 (2010).
37. Boris Dorado, Philippe Garcia, Gaëlle Carlot, Carine Davoisne, Mathieu Fraczkiewicz, Bertrand Pasquet, Michel Freyss, Carole Valot, Guido Baldinozzi, and David Siméone, "First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide," *Physical Review B* 83 (3), 035126 (2011).
38. DA Andersson, T Watanabe, C Deo, and BP Uberuaga, "Role of di-interstitial clusters in oxygen transport in UO_{2+x} from first principles," *Physical Review B* 80 (6), 060101 (2009).
39. Axel D Becke, "Thermochemical tests of a kinetic-energy dependent exchange-correlation approximation," *International Journal of Quantum Chemistry* 52 (S28), 625-632 (1994).
40. Matthias Ernzerhof and Gustavo E Scuseria, "Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional," *The Journal of chemical physics* 110 (11), 5029-5036 (1999).
41. Jochen Heyd and Gustavo E Scuseria, "Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional," *The Journal of chemical physics* 121 (3), 1187-1192 (2004).
42. Ionut D Prodan, Gustavo E Scuseria, and Richard L Martin, "Assessment of metageneralized gradient approximation and screened Coulomb hybrid density functionals on bulk actinide oxides," *Physical Review B* 73 (4), 045104 (2006).
43. Pavel Novak, J Kuneš, Laurent Chaput, and Warren E Pickett, "Exact exchange for correlated electrons," *physica status solidi (b)* 243 (3), 563-572 (2006).
44. F Jollet, G Jomard, B Amadon, JP Crocombette, and D Torumba, "Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism: Study of multiple minima for actinide oxides," *Physical Review B* 80 (23), 235109 (2009).

45. Jean-Paul Crocombette, Doru Torumba, and Alain Chartier, "Charge states of point defects in uranium oxide calculated with a local hybrid functional for correlated electrons," *Physical Review B* 83 (18), 184107 (2011).
46. P Larson and WRL Lambrecht, "A. Chantis, and M. van Schilfgaard," *Phys. Rev. B* 75, 045114 (2007).
47. B Amadon, F Jollet, and M Torrent, " γ and β cerium: LDA+ U calculations of ground-state parameters," *Physical Review B* 77 (15), 155104 (2008).
48. Gérald Jomard, Bernard Amadon, Francois Bottin, and Marc Torrent, "Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles," *Physical Review B* 78 (7), 075125 (2008).
49. Boris Dorado, Bernard Amadon, Michel Freyss, and Marjorie Bertolus, "DFT+ U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide," *Physical Review B* 79 (23), 235125 (2009).
50. B Meredig, A Thompson, HA Hansen, C Wolverton, and A Van de Walle, "Method for locating low-energy solutions within DFT+ U," *Physical Review B* 82 (19), 195128 (2010).
51. Hua Y Geng, Ying Chen, Yasunori Kaneta, Motoyasu Kinoshita, and Q Wu, "Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations," *Physical Review B* 82 (9), 094106 (2010).
52. M Freyss, 2015.
53. B Amadon, F Lechermann, A Georges, F Jollet, TO Wehling, and AI Lichtenstein, "Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals," *Physical Review B* 77 (20), 205112 (2008).
54. Jorge E Hirsch and R Martin Fye, "Monte Carlo method for magnetic impurities in metals," *Physical review letters* 56 (23), 2521 (1986).
55. Alexander B Shick, Jindrich Kolorenč, Alexander I Lichtenstein, and Ladislav Havela, "Electronic structure and spectral properties of Am, Cm, and Bk: Charge-density self-consistent LDA+ HIA calculations in the FP-LAPW basis," *Physical Review B* 80 (8), 085106 (2009).

56. Oleg A Vydrov and Troy Van Voorhis, "Nonlocal van der Waals density functional made simple," *Physical review letters* 103 (6), 063004 (2009).
57. Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *The Journal of chemical physics* 132 (15) (2010).
58. Pier Luigi Silvestrelli, "Van der Waals interactions in DFT made easy by Wannier functions," *Physical Review Letters* 100 (5), 053002 (2008).
59. Jacques Tassin, *Penser comme un arbre*. (Odile Jacob, 2018).
60. K Parlinski, ZQ Li, and Y Kawazoe, "First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂," *Physical Review Letters* 78 (21), 4063 (1997).
61. Stefano Baroni, Paolo Giannozzi, and Andrea Testa, "Elastic constants of crystals from linear-response theory," *Physical review letters* 59 (23), 2662 (1987).
62. Patrice EA Turchi, Igor A Abrikosov, Benjamin Burton, Suzana G Fries, Göran Grimvall, Larry Kaufman, Pavel Korzhavyi, V Rao Manga, Munekazu Ohno, and Alexander Pisch, "Interface between quantum-mechanical-based approaches, experiments, and CALPHAD methodology," *Calphad* 31 (1), 4-27 (2007).
63. Xinguo Ren, Patrick Rinke, Christian Joas, and Matthias Scheffler, "Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science," *Journal of Materials Science* 47, 7447-7471 (2012).
64. Axel D Becke and Erin R Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of chemical physics* 124 (22) (2006).
65. Fabien Tran and Peter Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters* 102 (22), 226401 (2009).
66. Axel D Becke and Marc R Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A* 39 (8), 3761 (1989).
67. BENMEDDAH HOURIA « ÉTUDE AB-INITIO DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ALLIAGE Sr₂CuBi » 2021-2022. Université Ain Temouchent -BELHADJ Bouchaib

CHAPITRE II

WIEN2K et 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.

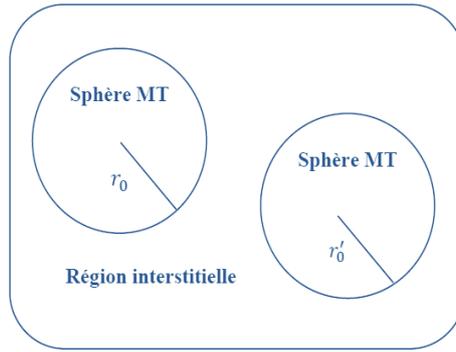


Figure .II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

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

- 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 .

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, cette dernière utilise une description de potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [3], Koelling et Arbman [4] basé sur l'idée de Marcus.

- 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.4. 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*) [5] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

II.5. WIEN2K :

Wien2k est un progiciel permettant d'effectuer des calculs de structure électronique basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Calculs de structure électronique : Wien2k est principalement utilisé pour calculer la structure électronique des solides et des molécules. Il utilise la DFT pour résoudre les équations de Kohn-Sham, fournissant ainsi des informations sur la distribution des électrons et diverses propriétés des matériaux.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total: Semblable au FP-LAPW, Wien2k utilise des méthodes à plein potentiel pour une description plus précise du potentiel dans tout le cristal, en tenant compte à la fois des régions interstitielles et des muffins.

Onde plane augmentée linéarisées (LAPW) : Wien2k utilise des fonctions de base LAPW, qui incluent des ondes planes augmentées dans la région interstitielle et des fonctions de type atomique à l'intérieur des sphères atomiques. Cela permet une représentation précise des fonctions d'onde. Implémentation de Wien2k : Le package Wien2k est implémenté en Fortran et comprend plusieurs programmes à des fins différentes, telles que l'optimisation de la structure, les calculs de structure de bande et les calculs de propriétés magnétiques.

Applications : Wien2k est largement utilisé dans la science des matériaux et la physique de la matière condensée pour étudier une gamme de propriétés, notamment les structures de bandes électroniques, la densité d'états, les propriétés magnétiques et les optimisations structurelles.

Open Source : Wien2k est distribué sous forme de logiciel open source, permettant aux chercheurs de modifier et de personnaliser le code en fonction de leurs besoins spécifiques. Il encourage la collaboration et les contributions de la communauté scientifique.

Interface utilisateur graphique (WIEN) : alors que le code principal de Wien2k est basé sur une ligne de commande, une interface utilisateur graphique nommée WIEN

facilite la configuration et l'exécution des calculs, le rendant plus accessible aux utilisateurs.

II.6. LE CODE WIEN2K :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN 2k, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs [6]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [7], des minéraux [8], des surfaces des métaux de transition [9] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [10]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [11] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [12]. 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.1) 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.

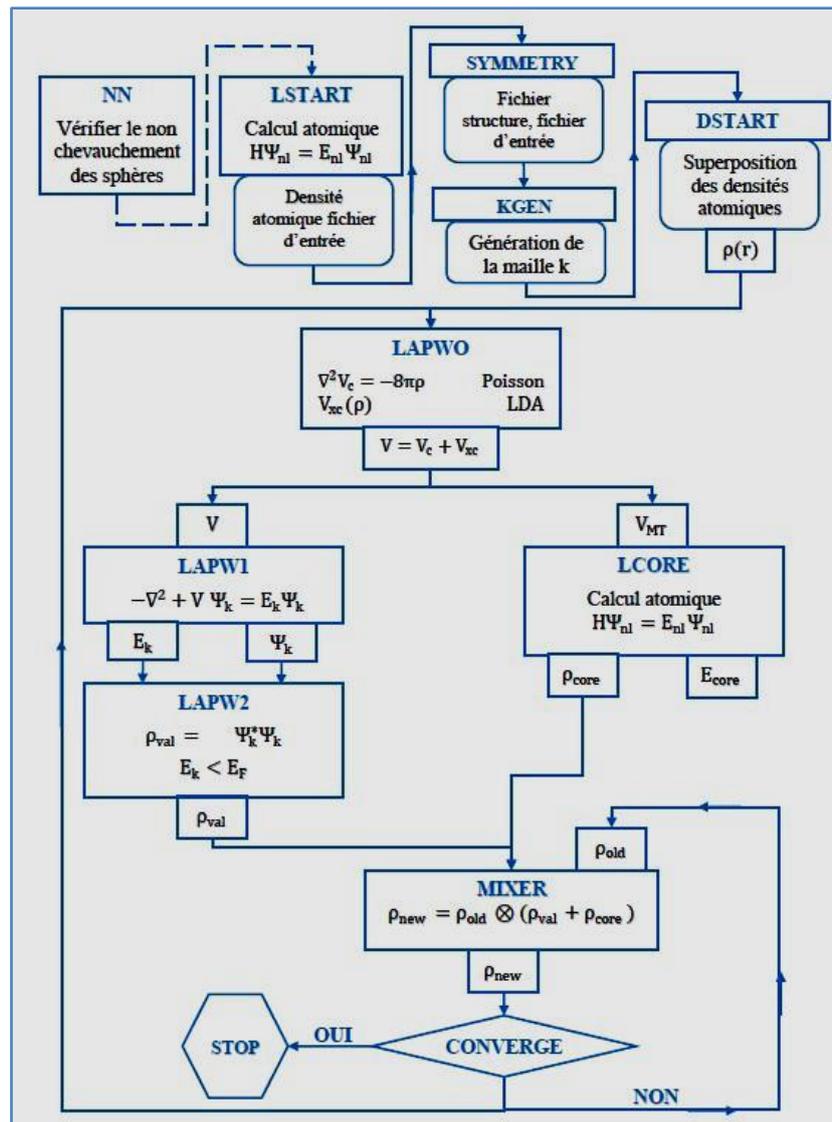


Figure II.2: Organigramme du code Wien2K [13-14].

II.4.CONCLUSION :

En résumé, Wien2k est un outil puissant pour les calculs de structures électroniques basés sur DFT, intégrant des méthodes à plein potentiel et des fonctions de base LAPW et FP-LAPW. Il est largement utilisé dans l'étude des propriétés électroniques des matériaux, fournissant des informations précieuses aux chercheurs dans le domaine de la physique du solide et de la science des matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hanife Tuzcuoglu, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2014.
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. Th Starkloff and JD Joannopoulos, "Local pseudopotential theory for transition metals," *Physical Review B* **16** (12), 5212 (1977).
4. DD Koelling and GO Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics* **5** (11), 2041 (1975).
5. DR Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters* **42** (10), 662 (1979).
6. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, "wien2k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60 (1) (2001).
7. Bjoern Winkler, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite," *American Mineralogist* **81** (5-6), 545-549 (1996).
8. Bernd Kohler, Paolo Ruggerone, Steffen Wilke, and Matthias Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)," *Physical review letters* **74** (8), 1387 (1995).
9. X-G Wang, Werner Weiss, Sh K Shaikhutdinov, Michael Ritter, Max Petersen, F Wagner, Robert Schlögl, and Matthias Scheffler, "The hematite (α -Fe₂O₃)(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry," *Physical Review Letters* **81** (5), 1038 (1998).
10. F Tran, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," (2018).
11. P Blaha, P Dufek, K Schwarz, and H Haas, "Calculation of electric hyperfine interaction parameters in solids," *Hyperfine Interactions* **97**, 1-10 (1996).

12. Raffaele Resta, "Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach," *Reviews of modern physics* 66 (3), 899 (1994).
13. Fr Heusler, W Starck, and E Haupt, "Magnetisch-chemische studien," *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 5, 219-232 (1903).
14. M MATOUGUI , "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 :

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) exécutée dans la code WIEN2k. L'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew-Burke- Ernzerhof (PBE) a été utilisée pour calculer les paramètres structuraux (le paramètre de maille (a), le module de compression (B) et la première dérivée du module de compression (B') . L'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [1-3] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la région des sphères «Muffin-Tin», les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\max}=10$ tandis que la densité de charge a été étendue jusqu'à $G_{\max} = 12$, par contre dans la région interstitielle, ces fonctions sont considérées comme des ondes planes étendues et sont développés en série de Fourier avec un paramètre de coupure $R_{\text{MT}} \times K_{\max} = 8$ (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) [4,5]. Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (R_{mt}) égale à 2,5 Bohr pour les trois atomes **Ra**, **Ag** et **Sb**. L'énergie de coupure, qui définit la séparation des états de valence et de cœur, a été choisie à -6 Ry.

III.1. PROPRIETES STRUCTURALES :

L'énergie totale est calculée en fonction du paramètre de réseau pour les deux structures (Voir la figure.III.1.) :

- $L2_1$ - structure régulière (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $n^\circ = 225$) dans cette structure, l'atome de **Ra** occupent les positions 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5) et l'atome de **Ag** occupe la position 4c (0,25, 0,25, 0,25), tandis que l'atome **Sb** occupe la position 4d (0,75, 0,75, 0,75).

- X_A - structure inverse ($F\bar{4}3m$, groupe spatial n ° 216), Les positions occupées sont **Ra** : 4a (0, 0, 0), **Ra** : 4b (0,25, 0,25, 0,25), **Ag** : 4c (0,5, 0,5, 0,5) et **Sb** : 4d (0,75, 0,75, 0,75) (dans cette structure Z (Y) est supérieur à celui de Z(X)) [7-11].

Les configurations électroniques sont résumées dans le tableau (III.1) [6,7].

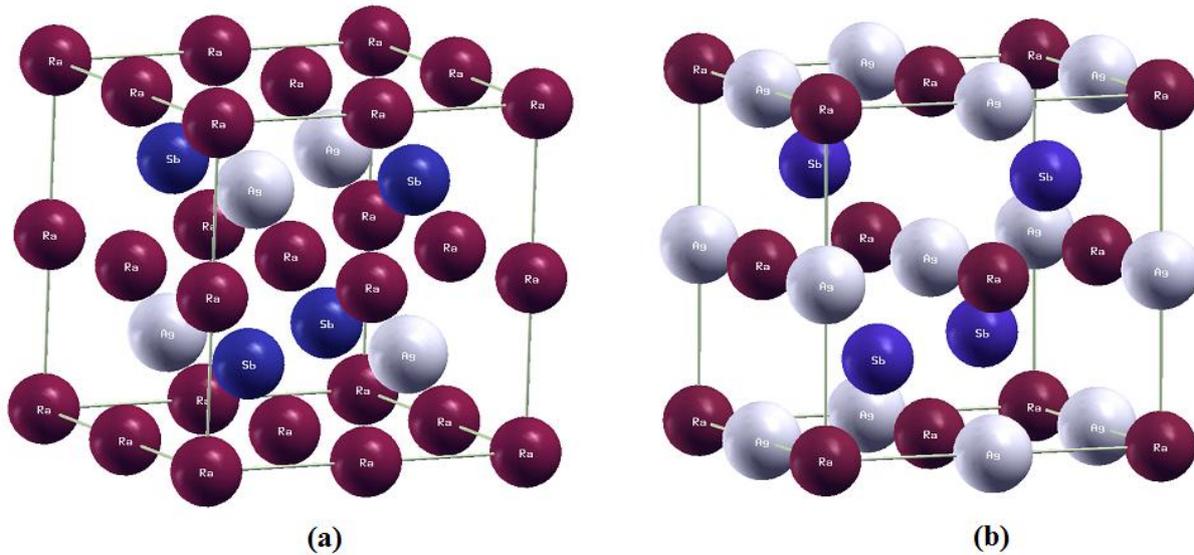


Figure.III.1. Structure régulière (a) et inverse (b) pour le composé Heusler **Ra₂AgSb**.

Tableau III.1 : Configuration électronique des 3 éléments chimiques [12].

Élément chimique			Famille d'éléments	Configuration électronique
88	Ra	Radium	Métal alcalino-terreux	[Rn] 7s ²
47	Ag	Argent	Métal de transition	[Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰
51	Sb	Antimoine	Métalloïde	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³

[Rn] : Radon, [Kr] : Krypton

Les résultats sont ajustés à l'aide de l'équation d'états de Birch-Murnaghan [13,14] et présentés sur la figure (III.2).

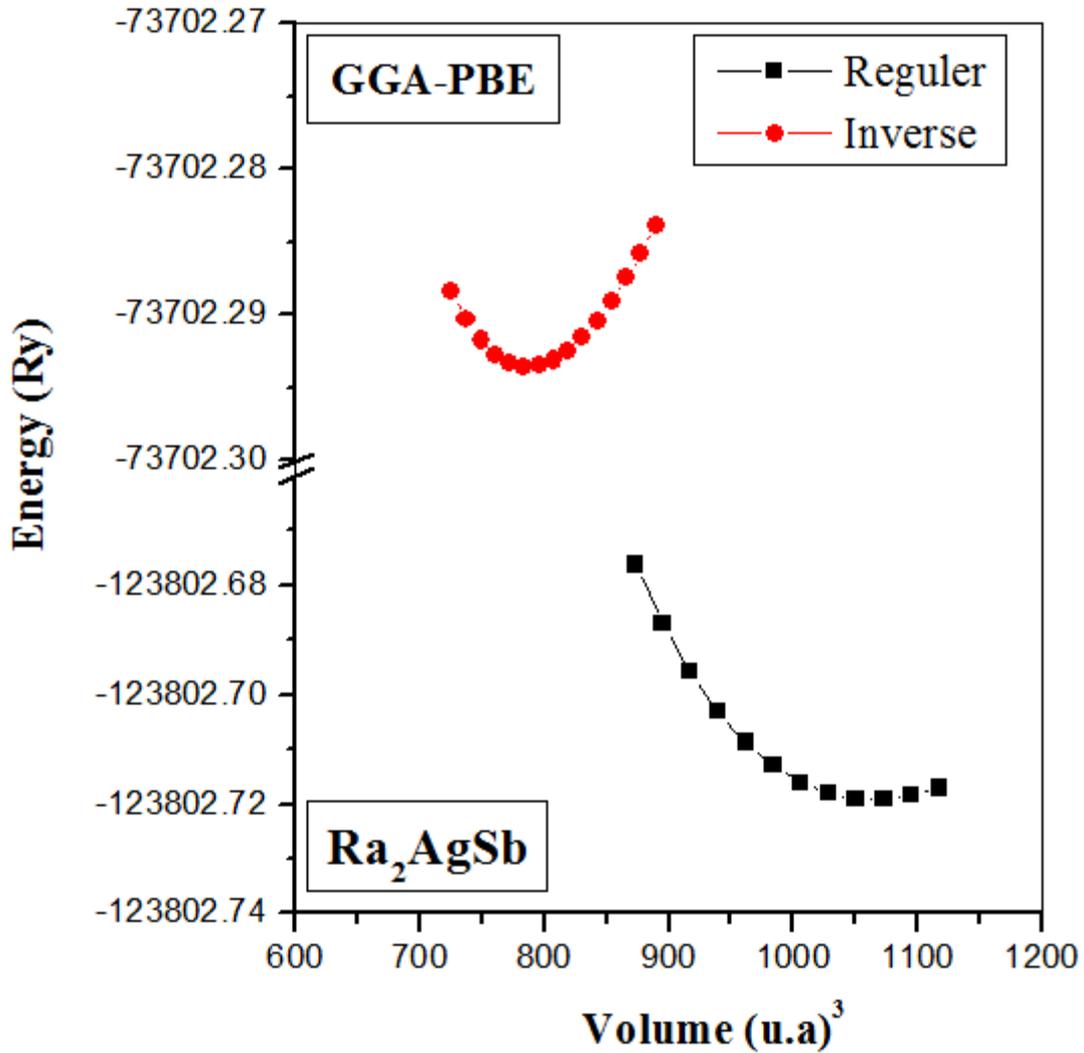


Figure.III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Ra_2AgSb pour les deux structures régulière et inverse, calculée par la **GGA-PBE**.

L'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ra_2AgSb est présentée dans la **Figure.III.2**. Il est clair que la structure la plus stable pour le composé Ra_2AgSb 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 des paramètres structuraux obtenus pour le composé Ra_2AgSb . À notre connaissance, des résultats expérimentaux ou théoriques comparables pour le composé full-Heusler Ra_2AgSb régulière et inverse ne sont pas disponibles. Ces résultats ont assuré la fiabilité des calculs de premier principe actuels.

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**

		Ra₂AgSb			
Approximations	Structures	$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'	E₀ (Ry)
GGA-PBE	Régulière	5.1360	26.1402	3.8445	-123802.719184
	Inverse	7.7548	27.2457	5.1360	-73702.293604

III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES

III.2.1 Structures de bandes d'énergie :

Dans cette section, la densité partielle des états et la structure de bande pour le composé full-Heusler **Ra₂AgSb** ont été étudiées. La structure de bande calculée de l'alliage full-Heusler **Ra₂AgSb** à constante de réseau d'équilibre le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin est présentée dans la figure 3. Cette figure montre clairement le comportement semi-conducteur de **Ra₂AgSb** qui est dessinés le long des directions de symétrie dans la première zone de Brillouin. Les calculs prédisent le maximum de la bande de valence entre L et le minimum de la bande de conduction au point Δ , ce qui entraîne une bande interdite indirecte pour l'alliage **Ra₂AgSb**. L'approximation mBJ-GGA, qui convient le mieux au calcul du gap donne de valeur de l'ordre 0.704 eV (Tableau III.3)

III.2.2 Densité d'état :

Les densités d'états projetées (PDOS) pour la structures régulière en utilisant l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) pour le composé full-Heusler **Ra₂AgSb** sont représentée dans la Figure III.4 Nous observons qu'au-dessous du niveau de Fermi, la bande de valence est fortement dominée par les états Ra-p, Ag-d et Sb-s avec toute fois une contribution mineure des états Sb-p, alors qu'en dessus du niveau de Fermi, dans la bande de conduction, le PDOS est prédominé par les états Ra-f avec une certaine contribution des états Ra-d.

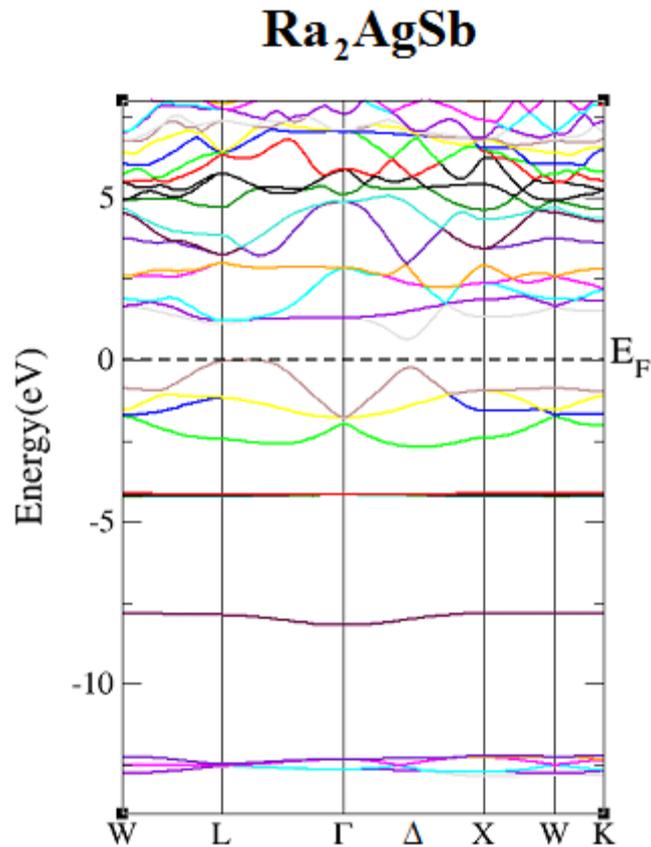


Figure III.3 : La structure de bandes de l'alliage **Ra₂AgSb**, obtenu par l'utilisation de la **mBJ-GGA** pour la structure régulière.

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

	Ra₂AgSb
	Gap indirect (eV)
	L-Δ
mBJ-GGA	0.704
PBE-GGA	0.471

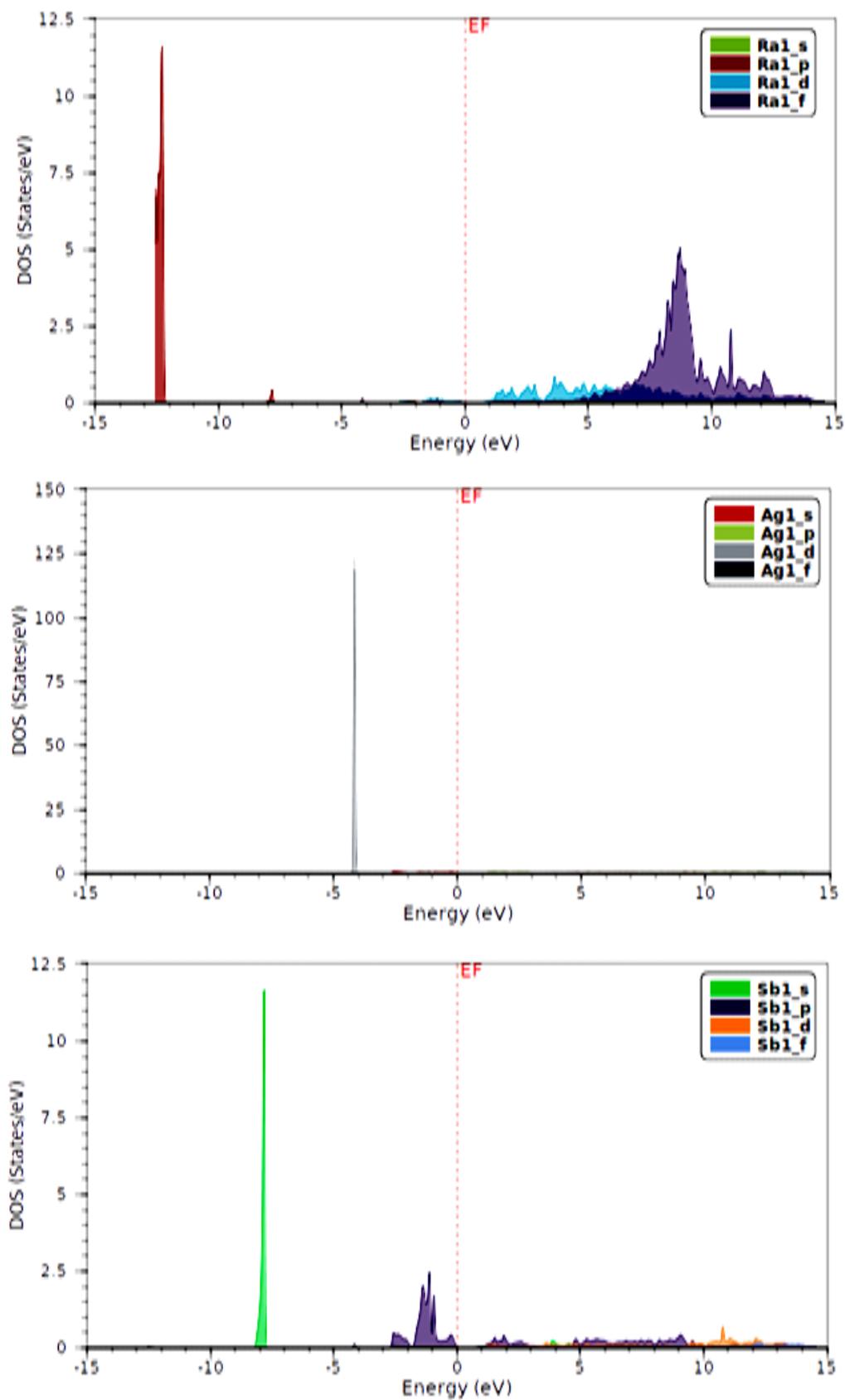


Figure III.4 : Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage Ra_2AgSb , calculée par la mBJ-GGA pour la structure régulière.

III.2.3 Les propriétés optiques :

Toutes les fonctions optiques linéaires peuvent être calculées à partir de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence :

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

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [15] :

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

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 [16]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [17]. 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 [18] :

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

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 $\epsilon^{xx} = \epsilon^{yy} = \epsilon^{zz}$ c'est le cas de notre alliage **Ra₂AgSb**. 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 $\varepsilon(\omega) //$ ou $\varepsilon(\omega) \perp$, telque [19,20] :

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

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

L'approximation mBJ-GGA a été adoptée pour étudier les propriétés optiques de se composé **Ra₂AgSb**. Dans cette section, les propriétés optiques telles que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité, et la conductivité optique du composé **Ra₂AgSb** ont été calculées pour toutes les énergies des photons, elles sont présentées dans les figures 5-9 respectivement.

Dans la figure 5 la parties réelle de la fonction diélectrique (fréquences) a un pic intense $\varepsilon_1 = 23.27$ apparaisse à environ 1.01 eV. La partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé **Ra₂AgSb** a un pic intense $\varepsilon_2 = 20.58$ apparaisse à environ 2.05 eV. 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 figure 5 les différentes excitations plasmoniques du composé **Ra₂AgSb** sont: $E_{\varepsilon_1(\text{réel})} = 2.63$ eV , $E_{\varepsilon_1(\text{réel})} = 4.7$ eV, $E_{\varepsilon_1(\text{réel})} = 9.16$ eV, $E_{\varepsilon_1(\text{réel})} = 11.79$ eV, $E_{\varepsilon_1(\text{réel})} = 12.55$ eV. La figure 6 nous montre un pic d'intensité élevé de l'indice de réfraction $n(\omega)$ de l'alliage **Ra₂AgSb** de 4.94 (pour une énergie de photon égale à 1.05 eV). D'après la figure 7 les valeurs maximale de coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ de l'alliage **Ra₂AgSb** est de 3.18 (pour une énergie de photon égale à 2.74 eV). La réflectivité de l'alliage **Ra₂AgSb** calculé pour l'approximation mBJ-GGA est représentée sur la Figure 8. Le composé **Ra₂AgSb** étudié montre une valeur maximale de la réflectivité de 55.8 % aux alentours de 2.86 eV (énergie de photon). La figure 9 nous montre un pic d'intensité élevé de la conductivité optique de l'alliage **Ra₂AgSb** de 6.25 (pour une énergie de photon égale à 2.53 eV). 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 indirect. Une lecture de Figure 9 nous révèle le gap optique suivant : **Ra₂AgSb** : $E_{g_{xx}}=0.614$ eV. 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.

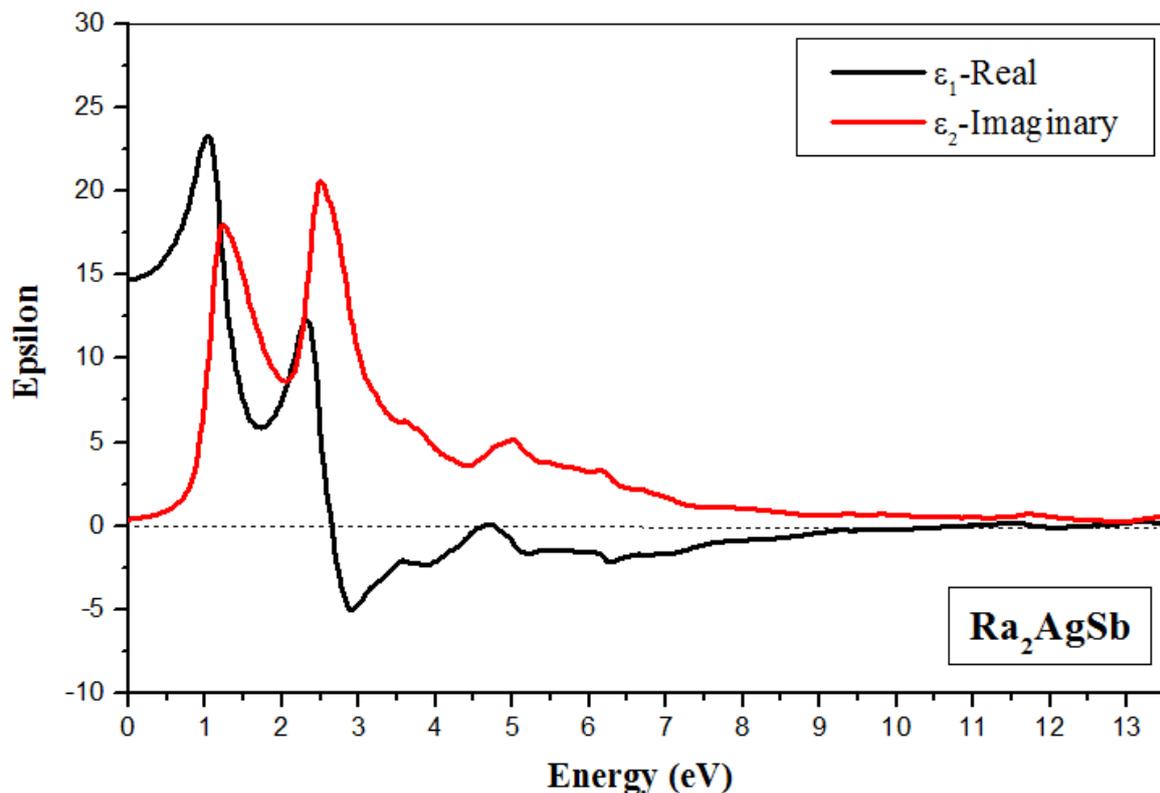


Figure III.5 : Fonction diélectrique complexe de l'alliage **Ra₂AgSb** (partie réelle, partie Imaginaire de la fonction diélectrique).

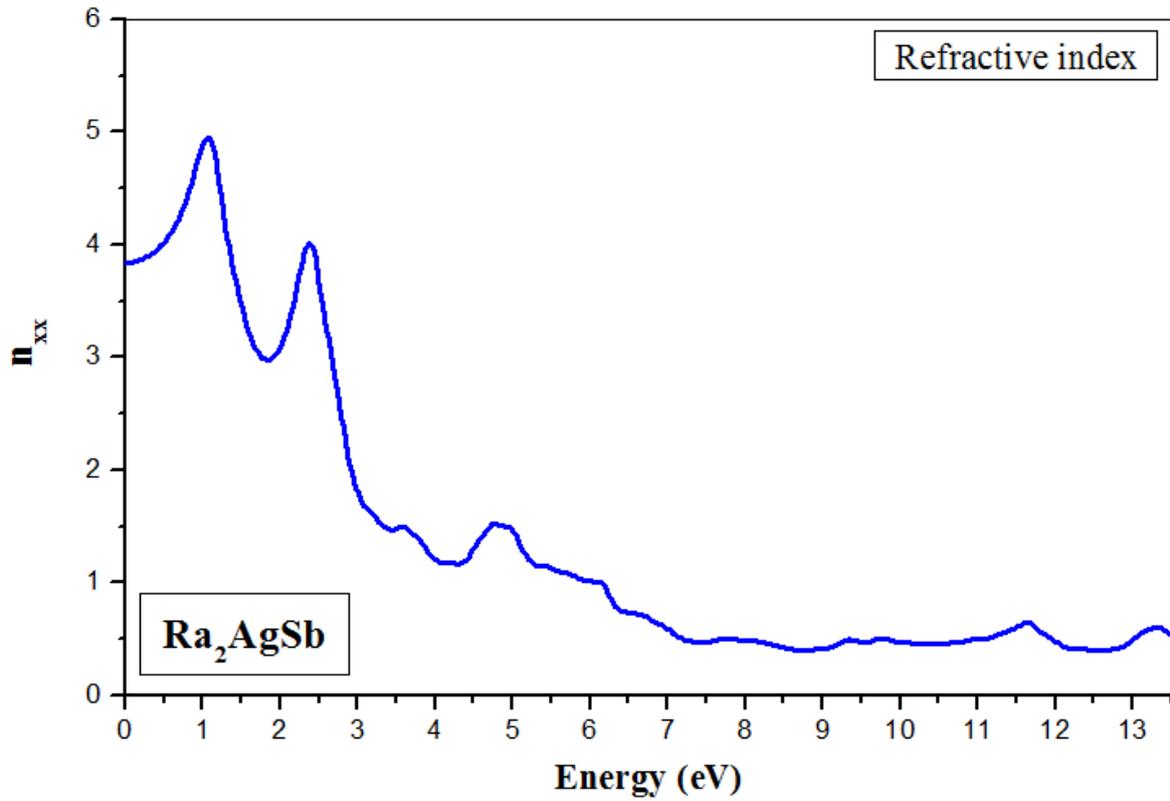


Figure III.6 : Indice de réfraction de l'alliage Ra_2AgSb .

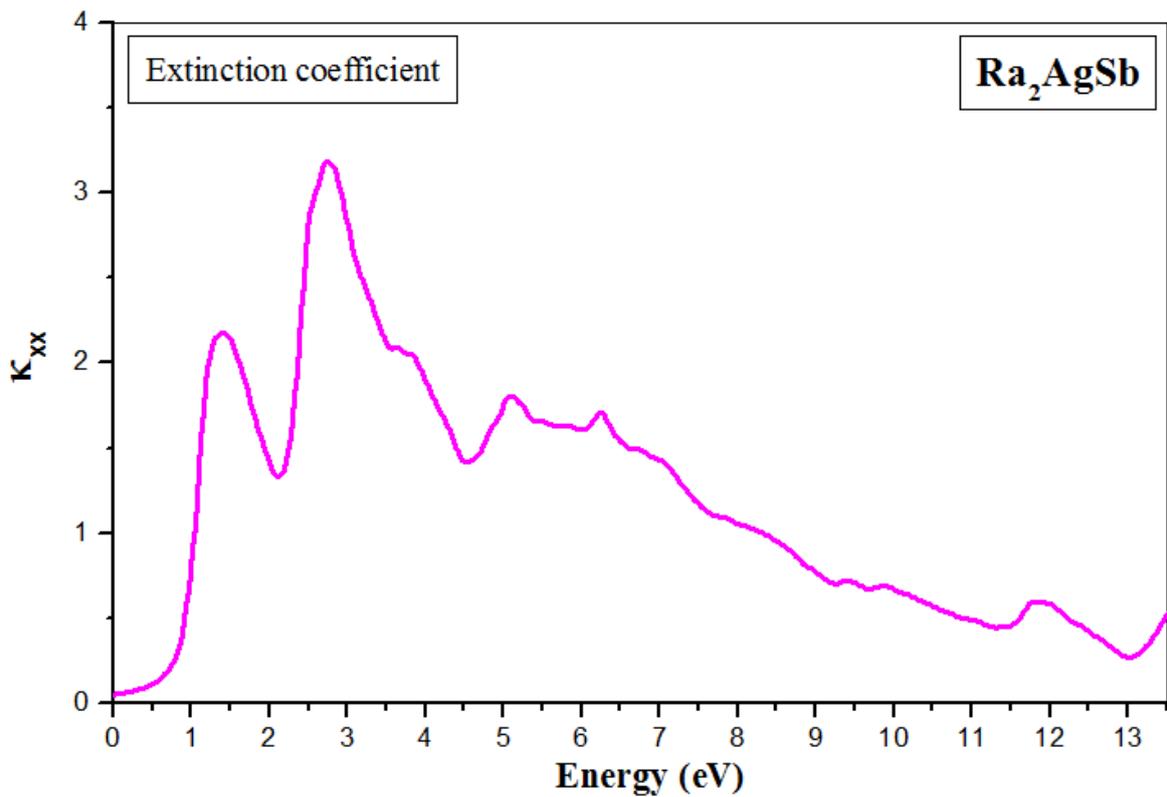


Figure III.7 : Atténuation optique de l'alliage Ra_2AgSb .

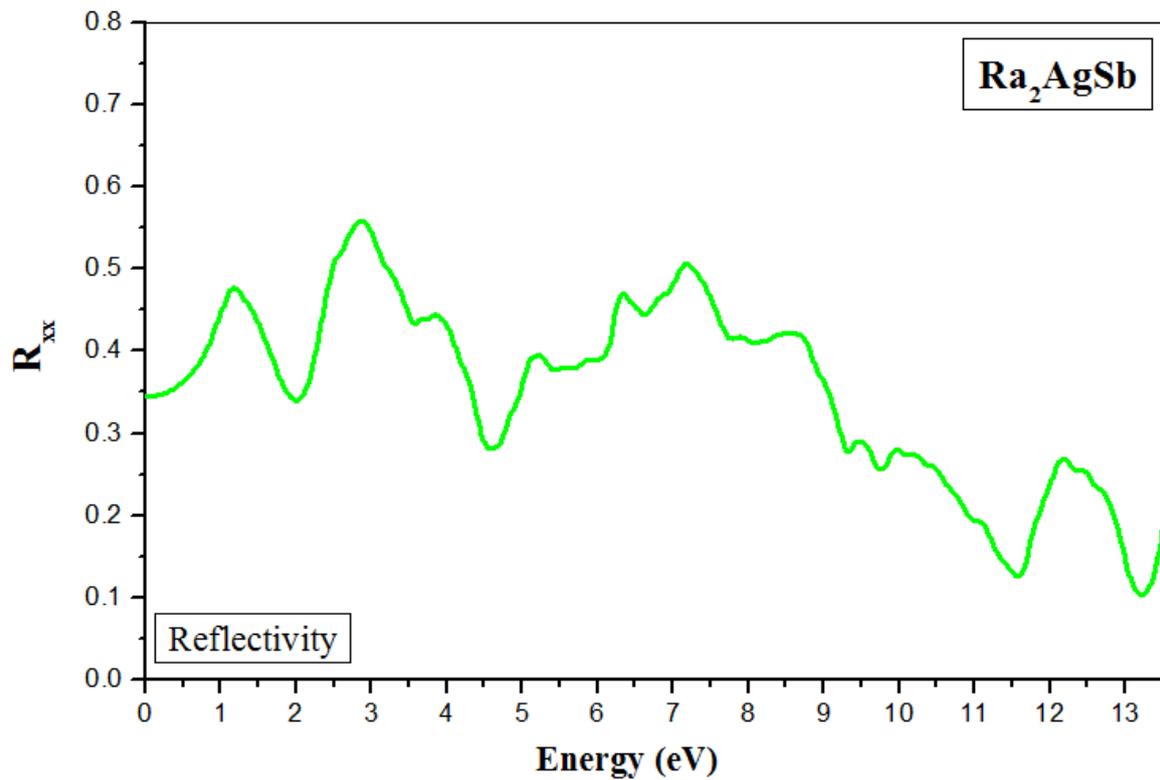


Figure III.8 : Réflectivité optique de l'alliage Ra_2AgSb .

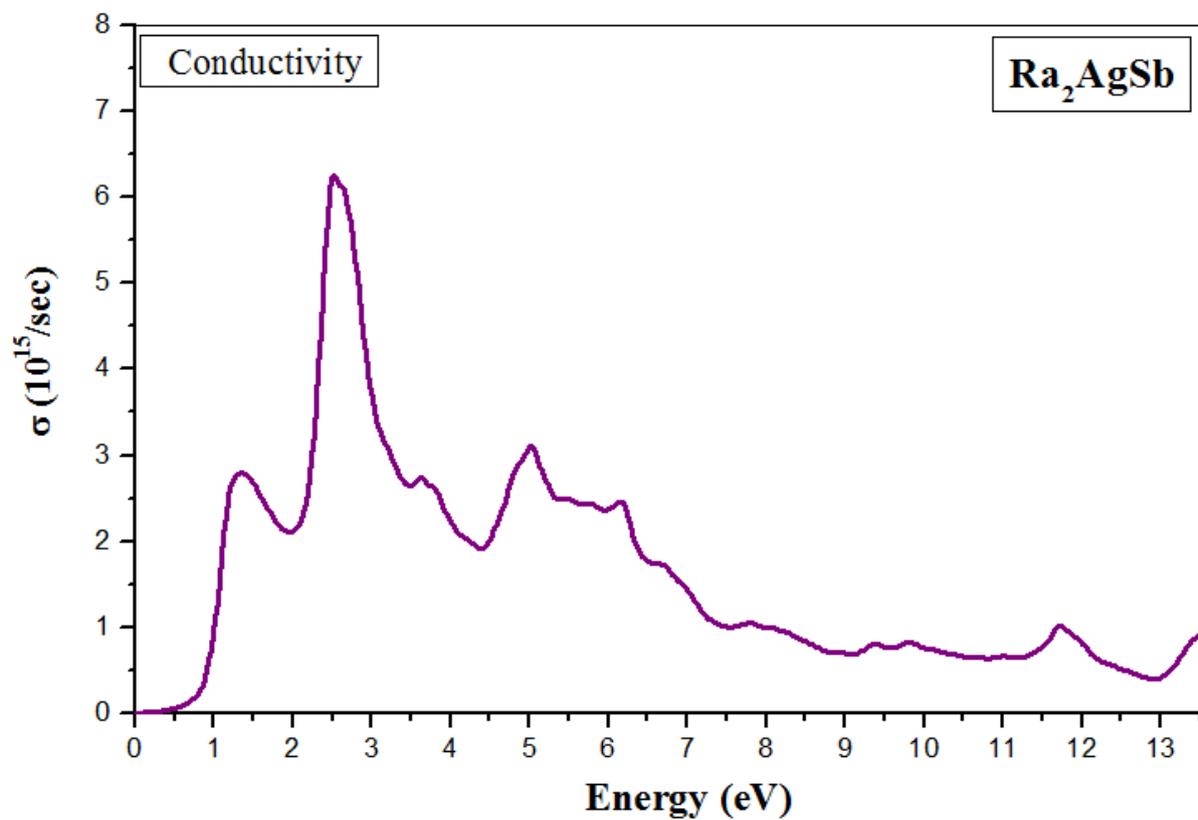


Figure III.9 : Conductivité optique de l'alliage Ra_2AgSb .

III.2.3 Les propriétés thermoélectriques :

Une étude des propriétés de transport du composé **Ra₂AgSb** a été réalisée à l'aide du code BoltzTrap [21] implémenté dans le package Wien2k et suivant l'approximation GGA-mBJ. Les paramètres les plus importants et les plus représentatifs des propriétés de transport sont le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique et le facteur de mérite (ZT).

Nous montrons sur la figure 9 la conductivité électrique en fonction de l'énergie de Fermi (E_f) à température $T=100\text{K}$, 300K , 500K , 800K pour le composé **Ra₂AgSb**. Le composé présente approximativement le même comportement à différentes températures. Nos résultats montrent que la conductivité électrique maximale est de $3.68 \times 10^{20} [\Omega.\text{m.s}]^{-1}$ obtenue pour l'énergie de Fermi : $E_f = 0.52\text{ eV}$ à $T=100\text{K}$. On voit clairement que la conductivité électrique est nulle pour $E_f = 0.42\text{ eV}$ à $T=100\text{K}$, 300K , 500K et 800K , cela indique qu'on a un caractère semi-conducteur.

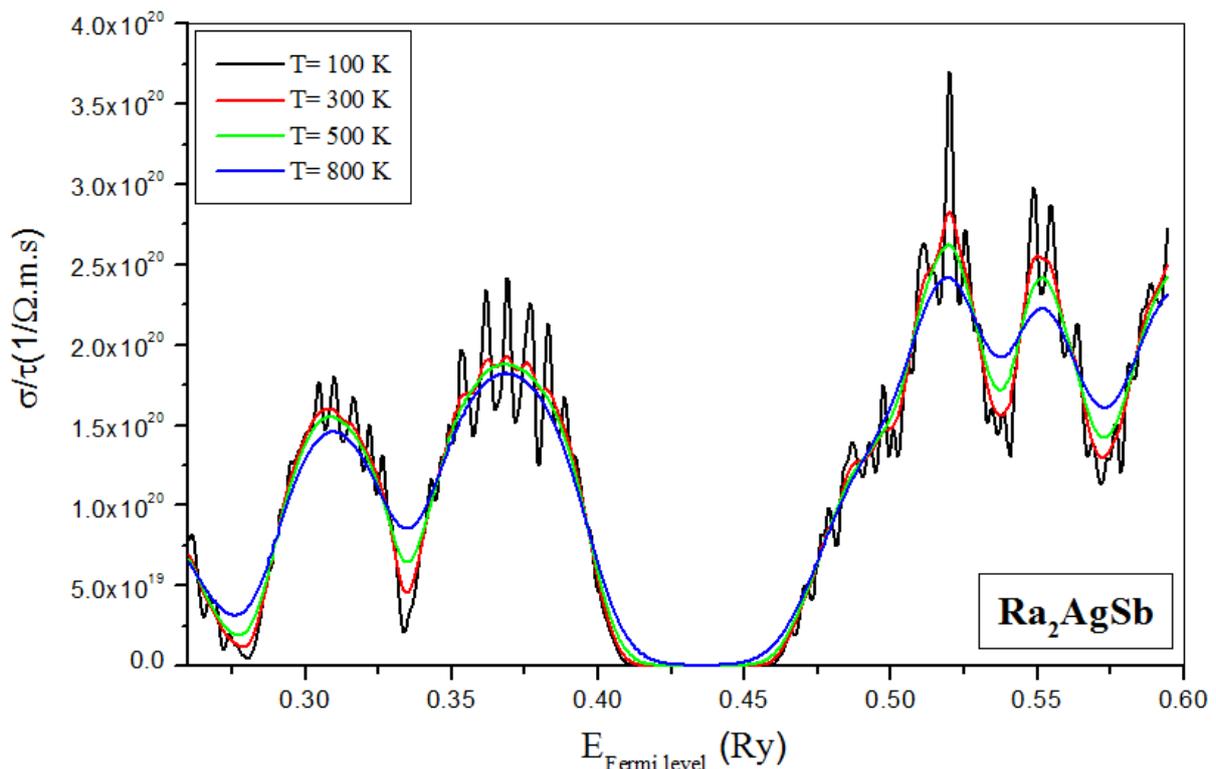


Figure III.10 : Variation de la conductivité électrique de l'alliage **Ra₂AgSb** en fonction de l'énergie de Fermi et de la température.

La conductivité thermique calculée en fonction de l'énergie de Fermi est représentée sur la figure 10 à différentes températures pour le composé **Ra₂AgSb**. Le composé présente un comportement similaire. Il est clair que la conductivité thermique maximale est de 4.56×10^{15}

Cm.K.s obtenue pour l'énergie de Fermi : $E_F = 0.53$ eV à $T=800$ K. De même on remarque que la conductivité thermique est nulle pour $E_f = 0.42$ eV à $T=100$ K, 300K et 500K.

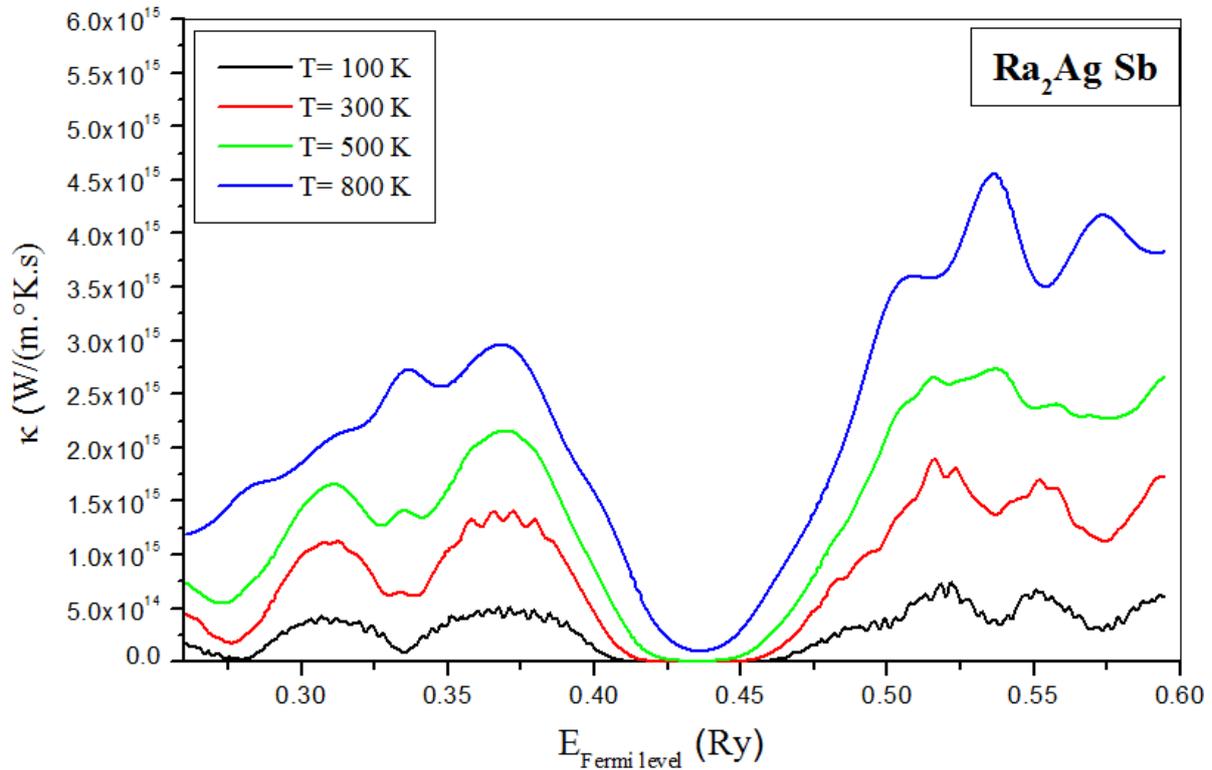


Figure III.11 : Variation de la conductivité thermique de l'alliage **Ra₂AgSb** en fonction de l'énergie de Fermi et de la température.

Le coefficient Seebeck [22] a la particularité d'être positif ou négatif selon la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau. Si $S < 0$ alors les porteurs majoritaires sont des électrons et le matériau est dit de type n. A l'inverse, si $S > 0$ alors les porteurs principaux sont des trous et le matériau est dit de type p. La variation du coefficient de Seebeck en fonction de l'énergie de Fermi à différentes températures est représentée sur la figure 11 pour le composé **Ra₂AgSb**. Le signe positif ($S > 0$) du coefficient de Seebeck obtenue pour l'énergie de Fermi varie de 0.41 Ry à 0.42 Ry suggère une conduction réalisée par des trous en utilisant la GGA-mBJ ; donc, ce matériau est de type p et la valeur du coefficient de Seebeck maximale est de $2.74 \times 10^{-3} \text{ V.K}^{-1}$ situés à environ $E_F = 0.428$ eV à $T=100$ K. En revanche le coefficient de Seebeck obtenue pour l'énergie de Fermi varie de 0.42 Ry à 0.46 Ry indique que les électrons sont les porteurs de charge dominants ($S < 0$) ; donc, ce matériau est de type n et la valeur du coefficient de Seebeck maximale est de $-2.74 \times 10^{-3} \text{ V.K}^{-1}$ situés à environ $E_F = 0.44$ eV à $T=100$ K. En remarque aussi que le coefficient de Seebeck positif (type P) pour l'énergie de Fermi varie de 0.41 Ry à 0.42 Ry diminue en fonction de la température ($T=100$ K, 300K, 500K et 800K). Par contre le coefficient de Seebeck négatif

(type N) obtenue pour l'énergie de Fermi varie de 0.42 Ry à 0.46 augmente en fonction de la température (T=100K, 300K, 500K et 800K).

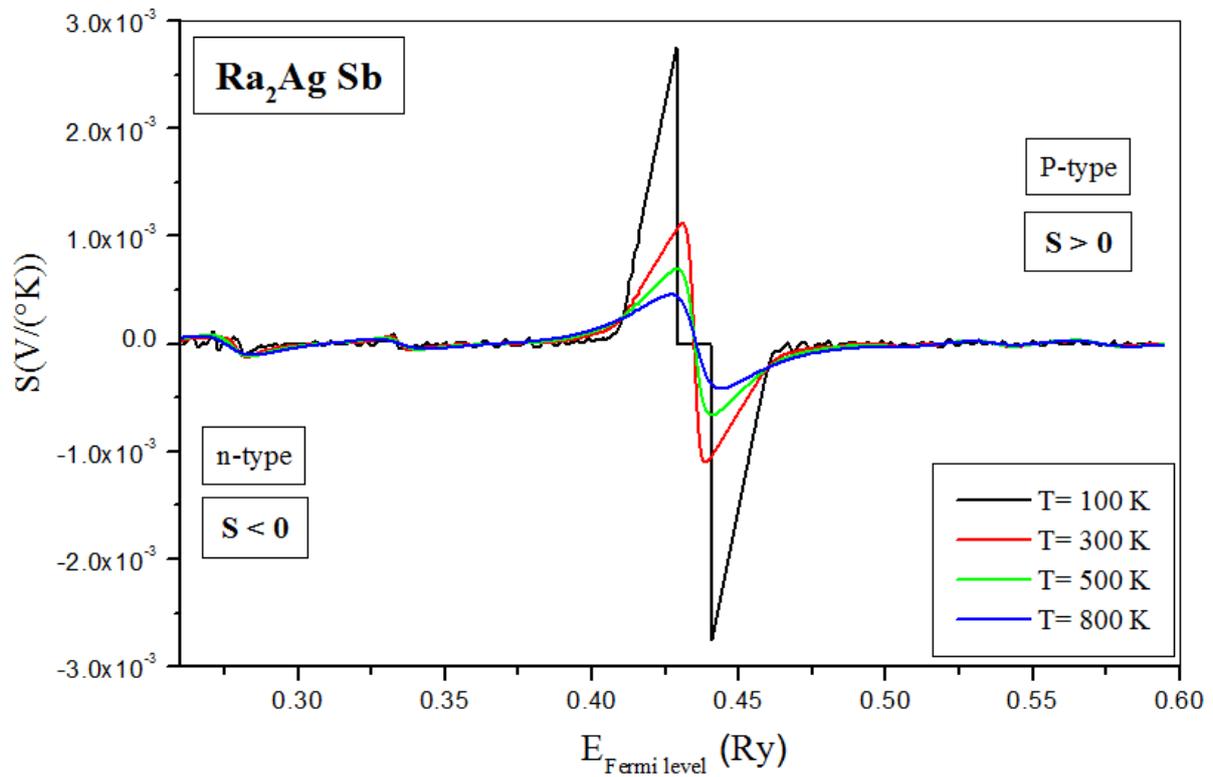


Figure III.12 : Variation du coefficient Seebeck de l'alliage **Ra₂AgSb** en fonction de l'énergie de Fermi et de la température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. John P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters* 80 (4), 891 (1998).
2. Fabien Tran and Peter Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters* 102 (22), 226401 (2009).
3. Axel D Becke and Marc R Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A* 39 (8), 3761 (1989).
4. Axel D Becke and Erin R Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of chemical physics* 124 (22) (2006).
5. Mohamed MATOUGUI, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
6. James D Pack and Hendrik J Monkhorst, "" Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply," *Physical Review B* 16 (4), 1748 (1977).
7. Fr Heusler and E Take, "The nature of the Heusler alloys," *Transactions of the Faraday Society* 8 (October), 169-184 (1912).
8. Fr Heusler, W Starck, and E Haupt, "Magnetisch-chemische studien," *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 5, 219-232 (1903).
9. Otto Heusler, "Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen," *Annalen der Physik* 411 (2), 155-201 (1934).
10. Albert James Bradley and JW Rodgers, "The crystal structure of the Heusler alloys," *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 144 (852), 340-359 (1934).
11. Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in solid state chemistry* 39 (1), 1-50 (2011).
12. https://fr.wikipedia.org/wiki/Configuration_électronique
13. Khadra TAHRI, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.

14. Francis Dominic Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 (9), 244-247 (1944).
15. P Derollez, A Laamyem, R Fouret, B Hennion, and J Gonzalez, presented at the AIP Conference Proceedings, 1999 (unpublished).
16. M Flórez, JM Recio, E Francisco, MA Blanco, and A Martín Pendás, "First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides," *Physical Review B* 66 (14), 144112 (2002).
17. E Francisco, JM Recio, MA Blanco, A Martín Pendás, and A Costales, "Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF₂," *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (9), 1595-1601 (1998).
18. E Francisco, MA Blanco, and G Sanjurjo, "Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs," *Physical Review B* 63 (9), 094107 (2001).
19. Takashi Miyake, Peihong Zhang, Marvin L Cohen, and Steven G Louie, "Quasiparticle energy of semicore d electrons in ZnS: Combined LDA+ U and G W approach," *Physical Review B* 74 (24), 245213 (2006).
20. Yasemin O Ciftci and Meryem Evecen, "First principle study of structural, electronic, mechanical, dynamic and optical properties of half-Heusler compound LiScSi under pressure," *Phase Transitions* 91 (12), 1206-1222 (2018).
21. Georg KH Madsen and David J Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities," *Computer Physics Communications* 175 (1), 67-71 (2006).
22. Amina Touia, Karima Benyahia, and Adem Tekin, "First-principles calculations of structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of LuNiBi and LuNiSb half-heusler," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 34 (10), 2689-2698 (2021).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) exécutée dans la code WIEN2k. L'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew-Burke- Ernzerhof (PBE) a été utilisée pour calculer les paramètres structuraux. L'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) a été également appliquée.

- Il est clair que la structure la plus stable pour le composé **Ra₂AgSb** 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 **Ra₂AgSb** la remarque la plus importante est la présence d'un gap indirect dans la bande de valence et la bande de conduction aux points Δ -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 **Ra₂AgSb**.

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_2AgSb).

Abstract:

Calculations were performed using the total potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the WIEN2k code. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) was used to calculate the structural parameters. The approximation developed by Becke and Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) and modified by Tran and Blaha (TB-mBJ) was also applied. It is clear that the most stable structure for **Ra₂AgSb** corresponds well to the regular cubic structure, where this structure always presents at minimum total energy E_0 compared to the inverse cubic structure. In the case of the **Ra₂AgSb** alloy the most important observation is the presence of a direct gap in the valence and conduction band at the Δ -L points. This implies that the system has semiconductor characteristics. The calculated optical properties reveal a strong response of this material in the energy range between the visible light and the extreme IR regions, This makes it a good candidate for optoelectronic applications. We also studied the thermoelectric properties, which are very interesting because of the high Seebeck coefficient and high electrical conductivity of **Ra₂AgSb**.

Keywords: Ra₂AgSb, FP-LAPW, Wien2k, optic, thermoelectric, electronic.

Résumé :

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) exécutée dans la code WIEN2k. L'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew-Burke- Ernzerhof (PBE) a été utilisée pour calculer les paramètres structuraux. L'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) a été également appliquée. Il est clair que la structure la plus stable pour le composé **Ra₂AgSb** 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 **Ra₂AgSb** la remarque la plus importante est la présence d'un gap indirect dans la bande de valence et la bande de conduction aux points Δ -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 **Ra₂AgSb**.

Mots clés: Ra₂AgSb, FP-LAPW, Wien2k, optique, thermoélectrique.

ملخص :

لقد درسنا الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الضوئية والكهروحرارية للمركب **Ra₂AgSb** 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 **Ra₂AgSb**، تظهر النتائج، وفقاً للخصائص الإلكترونية أن له سلوك شبه الناقل مع فجوة غير 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 ومعامل سيبيك (S) والتي تجعل هذا المركب المرشح واعد للتطبيقات الكهروحرارية.

الكلمات المفتاحية: Ra₂AgSb, FP-LAPW, Wien2k, الخواص الضوئية; الخواص الكهروحرارية.