

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



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

***Etude de premier principe des propriétés physiques des matériaux
XBi (X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) dans la structure de
type NaCl et pour les trois états NM, FM et AFM.***

Soutenu le :/...../2021

Présenté par : BELGACEM Sabrina

Devant le jury composé de :

Dr. BENYAHIA Karima	M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. MESSAOUDI Ilham Souad	M.C.B U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. TOUIA Amina	M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante

Année universitaire 2020/2021

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et

Encouragements.

A mes frères Bouabdellah et kader

A mes chères sœurs Houaria ,Ghalima et Yahyaouia

A mes chères proches amies Hadjer et Bouchra

A mes professeures

A mes élèves de CSP de Chabat

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

Remerciement

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je tiens adresser toute ma reconnaissance a la directrice de ce mémoire,

Dr. TOUIA AMINA, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribue à alimenter ma réflexion.

Je désire aussi remercier mes chers parents, mes frères et mes sœurs pour leur encouragement bénéfiques.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Dr. BENYAHIA Karima et Dr. MESSAOUDI Ilham Souad d'avoir acceptées de présider et 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 $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$ (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 .1	Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme.	4
Figure .2	Échantillon de bismuth	6
Figure. 3	Les 14 lanthanides non radioactifs	6
Figure. 4	Structure de base d'une vanne de spin	9
Figure. I.1	Processus d'interaction auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham	22
Figure. II.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	30
Figure. II.2	Organigramme du code Wien2K	35
Figure III.1	Structures cristallographique du XBi (de type NaCl)	41
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage LaBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	44
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CeBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE	44
Figure III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage PrBi pour les trois états (NM, FM et AFM), calculée par la GGA-PBE .	45
Figure III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage NdBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	45
Figure III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage SmBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	46
Figure III.7	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage GdBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	46
Figure III.8	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage TbBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	47
Figure III.9	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage DyBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	47

Figure III.10	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage HoBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	48
Figure III.11	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ErBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE .	48
Figure III.12	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé LaBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	52
Figure III.13	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé CeBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	53
Figure III.14	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé PrBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	53
Figure III.15	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé NdBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	54
Figure III.16	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé SmBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	54
Figure III.17	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé GdBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	55
Figure III.18	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé TbBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	55
Figure III.19	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé DyBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	56
Figure III.20	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé HoBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	56
Figure III.21	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé ErBi en utilisant l'approximation GGA-PBE .	57
Figure III.22	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage LaBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	59
Figure III.23	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage CeBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	60
Figure III.24	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage PrBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	61
Figure III.25	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage NdBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	62
Figure III.26	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage SmBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	63

Figure III.27	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage GdBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	64
Figure III.28	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage TbBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	65
Figure III.29	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage DyBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	66
Figure III.30	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage HoBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	67
Figure III.31	Densités d'états totales et partielles pour l'alliage ErBi obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	68

LISTE DES TABLEAUX

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1.	Configuration électronique des 11 éléments chimiques	42
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 . Pour les trois états fondamentaux (NM, FM et AFM).	49
Tableau III.3.	Moment magnétique total et local de XBi (X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Ho) obtenues par l'approximation GGA-PBE, avec polarisation du spin.	70

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRAL	
Introduction générale	2
CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
I.1. INTRODUCTION	13
I.2. EQUATION DE SCHRÖDINGER	13
I.3. APPROXIMATION PROPOSEES POUR RESOUDRE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER	15
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	15
I.3.2. Approximation de Hartree (1928)	16
I.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	18
I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	18
I.4.2. Equation de Kohn-Sham	20
I.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham	21
I.5. APPROXIMATIONS DE L'ECHANGE-CORRELATION DANS LA DFT	22
I.5.1. Approximation da la densité locale (LDA)	23
I.5.2. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	24
I.5.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	24
I.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (<i>mBJ</i> -GGA)	25
I.6. CONCLUSION	26
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	27
CHAPITRE II : La méthode de la FP-LAPW	
II.1. INTRODUCTION	29
II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES	29
II.3. CONCEPT DE LA METHODE DES ONDES PLANE AUGMENTEES LINEARISEES (LAPW)	31
II.4 FONCTION DE BASE	32
II.5 AVANTAGE DE LA METHODE LAPW PAR RAPPORT A LA METHODE APW	33

TABLE DES MATIÈRES

II.6 METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES A POTENTIEL TOTAL (FP-LAPW)	33
II.7 LE CODE WIEN 2k	34
II.8 CONCLUSION	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	37
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III. INTRODUCTION	40
III.1. PROPRIETES STRUCTURALES	40
III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES	51
III.2.1 Structures de bandes d'énergie	51
III.2.2.Densité d'états totale et partielle	57
III.3.PROPRIETES MAGNETIQUES	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	71
CONCLUSION GÉNÉRALE	
CONCLUSION GÉNÉRALE	73

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

*P*hysique de la matière condensée et science des matériaux deviennent de plus en plus important dans l'application de la technologie, et ce rôle ne fera que des progrès ont été réalisés dans de nombreux domaines.

*A*vant d'utiliser des matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. L'objectif principal de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides [1].

*L*a théorie de la structure électronique est utile pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux et comme moyen de prédiction. Afin d'avoir une compréhension de base de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes de calcul plus rigoureuses et plus complexes (appelées ab-initio) peuvent être ajustés selon la théorie quantique de base, utilisent que des constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger [2]. Aujourd'hui, ces méthodes sont devenues des outils de base pour étudier la structure, les propriétés électroniques, mécaniques et thermodynamiques des molécules et des matériaux. Ils sont également l'outil privilégié pour étudier certains effets difficiles voire impossibles à déterminer expérimentalement et pour prédire de nouveaux matériaux, parfois ils peuvent remplacer des expériences très coûteuses voire peu pratiques en laboratoire. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale de spin (**LSDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique [3].

*P*armi les méthodes de calcul ab initio, la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) est actuellement l'une des méthodes les plus

INTRODUCTION GÉNÉRALE

précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [4].

Les matériaux XBi ((X = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho, Er) ont des propriétés variées (structure, électronique, magnétisme, etc.) et ont suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines. Spintronique [5]. Divers phénomènes intéressants dans les matériaux contenant des terres rares proviennent de l'interaction complexe entre les électrons locaux des terres rares « 4f » et les électrons « s, p, d » itinérants. En fonction des atomes constitutifs, les composés RX présentent des propriétés métalliques, semi-conducteurs, semi-métalliques et fermions lourds, ainsi qu'une sensibilité élevée à la température, à la pression et au dopage [5].

✚ **Origine du magnétisme :** de manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund c'est à dire lorsque les électrons qui en plus de l'exclusion d'être dans le même état quantique par paires et pouvant occuper des sous couches de même niveau énergétique, l'état de plus basse énergie est privilégié qui est celui de l'occupation du plus grand nombre de cases quantiques et où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés).

Le magnétisme est du aux électrons non appariés des couches localisés d ou f (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies [6].

Le moment magnétique atomique provient de :

- la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau μ_L .
- la contribution du moment magnétique de spin μ_s .

L'aimantation M est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau, elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume [6].

✚ **Les matériaux ferromagnétiques :** Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Les matériaux ferromagnétiques sont constitués d'éléments

INTRODUCTION GÉNÉRALE

métalliques tels que le fer (surtout), le nickel et le cobalt qui leur permettent de prendre une forte aimantation. Les matériaux ferromagnétiques se partagent en petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont une aimantation parallèle (Figure.1.). Ces domaines tendent à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur, ce qui confère au matériau une forte aimantation, de surcroît les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en l'absence de champ extérieur. Les substances ferromagnétiques sont utilisées pour leurs propriétés magnétiques, car non seulement elles peuvent être aimantées fortement, mais encore elles peuvent le rester, grâce au phénomène d'Hystérésis magnétique, on parle alors d'aimantation rémanente [6-7].

- ✚ **Les matériaux antiferromagnétiques** : contrairement aux matériaux ferromagnétiques, dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques (Figure.1.). L'aimantation totale du matériau est alors nulle. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques [6-8].

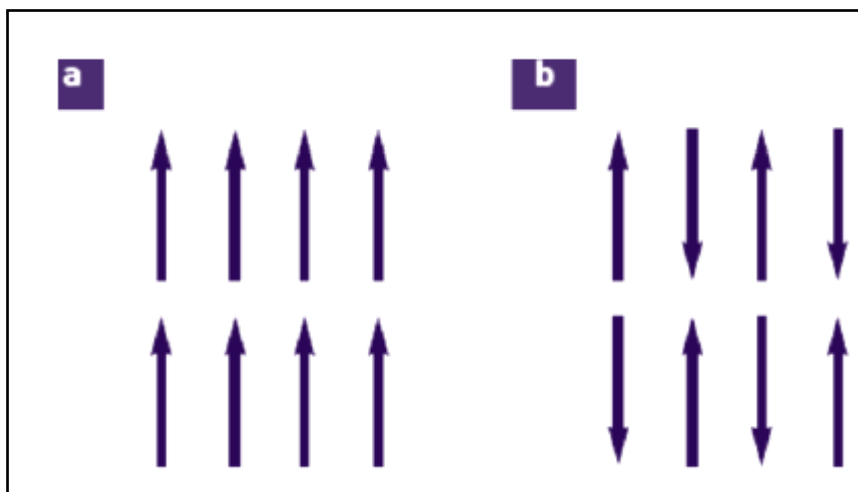


Figure 1 : Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme.

✚ **Les matériaux paramagnétiques** : le paramagnétisme désigne en magnétisme le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué (i.e. que l'excitation magnétique). Un matériau paramagnétique possède une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques). Cette grandeur sans unité est en général assez faible (dans une gamme allant de 10^{-5} à 10^{-3}). L'aimantation du milieu disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé [6-9]. Il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme. Les matériaux paramagnétiques perdent leur aimantation dès qu'ils ne sont plus soumis au champ magnétique. La plupart des métaux, y compris des alliages d'éléments ferromagnétiques, font partie de cette famille, ainsi que des minéraux comme la pegmatite [6-9].

Un comportement paramagnétique peut apparaître sous certaines conditions de température et de champ appliqué, notamment :

1. un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel [6-9].
2. un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie [6-9].

Le bismuth est l'élément chimique de numéro atomique 83, de symbole Bi (Figure.2.). C'est le cinquième et dernier élément du groupe des pnictogènes (groupe n° 15). Il est toxique mais moins que le plomb qu'il tend donc à remplacer pour certains usages, et ce n'est pas un oligo-élément : il n'a aucun rôle physiologique connu. Réputé très faiblement présent dans les organismes animaux, sa cinétique environnementale et dans les organismes a été peu étudiée (contrairement à celle d'autres métaux lourds proches) [10].



Figure.2. Échantillon de bismuth

Les lanthanides (Figure.3) sont une famille du tableau périodique comprenant les 15 éléments allant du lanthane (n° 57) au lutécium (n° 71). Avec le scandium et l'yttrium, ces éléments font partie des terres rares. Ils tirent leur nom du lanthane, premier de la famille, en raison de leurs propriétés chimiques très semblables à ce dernier, du moins pour les plus légers d'entre eux. On les désigne parfois sous le symbole chimique collectif « Ln », qui représente alors n'importe quel lanthanide. Ce sont tous des éléments du bloc f, hormis le lutécium, qui appartient au bloc d. Ils forment tous des cations trivalents Ln^{3+} dont la chimie est très largement déterminée par leur rayon ionique, qui décroît régulièrement du lanthane au lutécium [11].

Les lanthanides sont souvent représentés indistinctement avec le pseudo-symbole chimique Ln. D'une manière générale, ils sont très électropositifs. Ils sont chimiquement très similaires au lanthane — d'où leur nom [11].



Figure.3. Les 14 lanthanides non radioactifs

- **Propriétés magnétiques :** les lanthanides sont paramagnétiques, à l'exception du lanthane, de l'ytterbium et du lutécium, qui n'ont pas d'électron célibataire. Cela se traduit par une susceptibilité magnétique élevée pour ces éléments. Le gadolinium devient ferromagnétique en dessous de 16 °C (point de Curie), tandis que les lanthanides plus lourds (terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium et ytterbium) deviennent ferromagnétiques chacun à une température bien plus faible. À l'exception du lanthane et du lutécium, tous les cations trivalents Ln^{3+} possèdent des électrons célibataires dans la sous-couche 4f. Leur moment magnétique varie cependant sensiblement de leur valeur déduite uniquement du spin, en raison d'un fort couplage spin-orbite. Le nombre maximum d'électrons célibataires est atteint avec l'ion Gd^{3+} , dont le moment magnétique est de 7,94 M.B. tandis que les moments magnétiques les plus élevés (10,4–10,7 M.B.) sont observés pour les ions Dy^{3+} et Ho^{3+} . Cependant, tous les électrons du Gd^{3+} ont un spin parallèle, ce qui est important dans l'utilisation du gadolinium comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique [11].
- ✚ **L'électronique de spin :** qu'on dénomme aussi spintronique, est une technique qui exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations. La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi une propriété supplémentaire : le *spin* des électrons. La spintronique a émergé à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR en anglais) en 1988 par Albert Fert et Peter Grünberg [6-12-13] (cela leur vaudra le prix Nobel de physique en 2007) qui consiste en une succession de multicouches minces alternant couches ferromagnétiques et couches non magnétiques (par exemple Fe/Cr ou Co/Cu). Le concept général de la spintronique étant de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'exploiter l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [6,14] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [6-15].

✚ Phénomènes de spintronique :

•**Magnétorésistance géante** : (GMR) Phénomène consistant en un basculement de la résistance électrique de multicouches composées d'une alternance de couches minces ferromagnétiques et non magnétiques, selon la configuration des aimantations des couches ferromagnétiques soit : antiparallèles conduisant à une résistance très élevée, ou alors parallèles suite à l'application d'un champ magnétique externe conduisant à l'effondrement de cette résistance [6].

•**Magnétorésistance tunnel** : En physique, la magnétorésistance à effet tunnel, ou magnétorésistance tunnel (TMR) est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel. Une jonction tunnel est, sous sa forme la plus simple, une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière [6]. La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à l'autre au travers de la couche isolante varie alors en fonction de l'orientation relative de l'aimantation des deux couches. C'est pour un alignement parallèle que le courant aura plus tendance à traverser l'isolant, l'effet Tunnel étant plus probable. Mais lorsque les aimantations sont antiparallèles, c'est la résistance qui est alors maximale. L'application d'un champ magnétique permet de modifier individuellement l'orientation de l'aimantation d'une couche. Ainsi on peut passer d'un maximum de résistance à un minimum [6].

•**Transfert de spin** : Phénomène qui survient lorsqu'un courant polarisé en spin traverse une nanostructure magnétique dont l'aimantation fait un angle avec la direction de polarisation en spin des électrons. Il apparaît alors un couple s'exerçant sur l'aimantation de la nanostructure. De cette manière, il est possible d'agir sur l'aimantation sans appliquer de champ magnétique [6].

•**Vanne de spin** : Empilement de deux couches magnétiques quasiment totalement découplées, séparées par une couche non magnétique (Figure 4). L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques et aboutir par conséquent à l'effet de GMR [6].

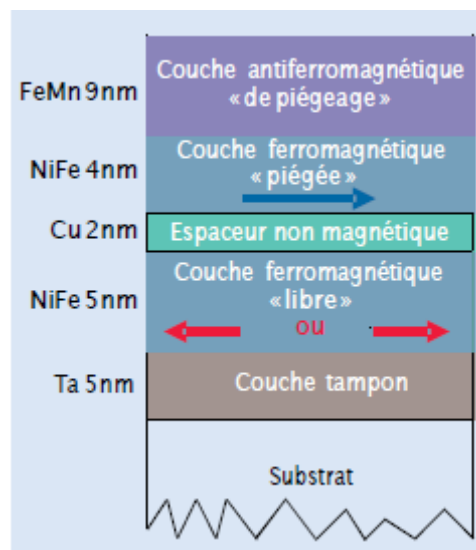


Figure.4: Structure de base d'une vanne de spin.

Les flèches indiquent les directions de l'aimantation de la couche piégée (aimantation fixe) et de la couche libre (aimantation pouvant tourner suivant le champ appliqué).

•**Accumulation de spin** : effet qui apparaît lorsqu'un courant est injecté d'une couche magnétique vers une couche non magnétique (ou vice-versa), en géométrie perpendiculaire aux couches. Il se crée au voisinage de l'interface une zone de transition, dans laquelle la polarisation en spin du courant diminue progressivement sur une distance de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de spin [6].

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

- ✓ Le premier chapitre est destiné à l'étude des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), et aux différentes approximations introduites au fur et à mesure, où on s'intéresse à l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) sous le contexte de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**).
- ✓ Le deuxième chapitre s'agit sur les ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) implémentée dans le code **Wien2k**, et qui a fait preuve d'une efficacité extraordinaire.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le troisième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques) et les propriétés magnétiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. <https://www.clicours.com/memoire-online-bandes-denergies-et-densite-detats-electronique/>.
2. http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1220.
3. SEKMACHE ,A H., Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de l'alliage Heusler Fe₂VB. Université de Ain temouchent (2017).
4. ZERARGA, F., Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électriques et optiques des spinelles ZnX₂O₄ (X=Al, Ga et In) ». Université Ferhat Abbas Sétif 1(2016).
5. Petit, L., et al., Rare-earth pnictides and chalcogenides from first-principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016. 28: p. 223001.
6. MATOUGUI, M., Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ). Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis (2019).
7. <https://www.ct-magnet.com/fr/docs-techniques/l-aimant>.
8. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Antiferromagn>.
9. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Paramagn%C3%A9tisme>.
10. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Bismuth>.
11. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Lanthanide>.
12. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov 1988.
13. G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev B*39:4828–4830, Mar1989.
14. <https://royalsocietypublishing.org/author/Mott+Nevill+Francis> MOTT, Nevill, Francis. The electrical conductivity of transition metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 1936, vol. 153, no 880, p. 699-717.
15. M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

I.1.INTRODUCTION :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux, sont concernées fondamentalement, par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu, depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci, vient la reconnaissance, qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable, pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps, fortement interagissant, et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme la déclaré Dirac (en 1929) [1]; le progrès dépend du développement des techniques avec des approximations suffisamment précises. Ainsi, le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), avec l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) a joué un rôle important dans la physique de la matière condensée. Les calculs du premier principe, basés sur la GGA ont démontré leur efficacité et leurs précisions.[2]

I.2.EQUATION DE SCHRÖDINGER :

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

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

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

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

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

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

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

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

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

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

Avec

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

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

M_i : Masse de noyaux

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

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

z_i, z_j : nombres atomique des noyaux.

∇ : L'opérateur gradient de la particule.

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

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

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première simplification (1927), elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [5], avec une vue de simplifier l'équation de Schrödinger (I.1). Born et Oppenheimer propose une approche [6] qui sert à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, à cause de l'importante différence de masse entre les deux types de particules (noyaux et électrons) [7]. À titre d'exemple, le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 20000 [8]. Tant que, les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles. Donc, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, les états stationnaires électronique ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient [9]. Autant, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule sont en mouvement dans le champ créé par les noyaux fixe.

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

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

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

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

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

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

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

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

I.4.2 Approximation de Hartree (1928) :

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

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

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

b. Spin-orbitale :

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

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

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

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

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

Où :

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

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

De sorte que, l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions, toute une catégorie de méthode basée sur cette approche dit « Interaction de configuration » [13] traite de façon exacte le terme d'échange. Seulement, à cause de l'augmentation très rapide de nombre de configuration avec le nombre d'électron mis en jeu, les corrélations dues aux interactions de coulomb à courte distance sont négligées, ce qui limite la portée de ces calculs à des tous petits systèmes, pour le

traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer. Donc, cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Theory Functional*).

I.4.THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) :

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [14,15], elle était issue de la physique de solide, où s'était donnée pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [16,17]. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac [18] a corrigé ce défaut par l'introduit de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable. Un autre modèle été proposé par Slater en 1951 [19] appelée Hartree-Fock-Slater, pour réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, ce dernier modèle été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local où il a été particulièrement utilisée en physique du solide. Cependant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [20]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [21]. Plus tard, grâce à l'approche de Kohn-Sham [22] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

I.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ soit :

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

Où :

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

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

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

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

De l'autre côté :

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

En conséquence :

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

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

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

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

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

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

Où :

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

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

On trouve (I.22) :

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

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

I.4.2 Equation de Kohn-Sham :

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, on doit résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965 W. Kohn et L. Sham [22] ont introduit la notion d'un système fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif

V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn-Sham :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Déterminer l'état Fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente (ou *self-Consistent Field SCF*) l'ensemble

de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(r)$ avec l'équation (I.23) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (I.24) pour φ_i , dans la dernière procédure, les solutions φ_i sont réinjectées dans l'équation (I.25) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$...et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

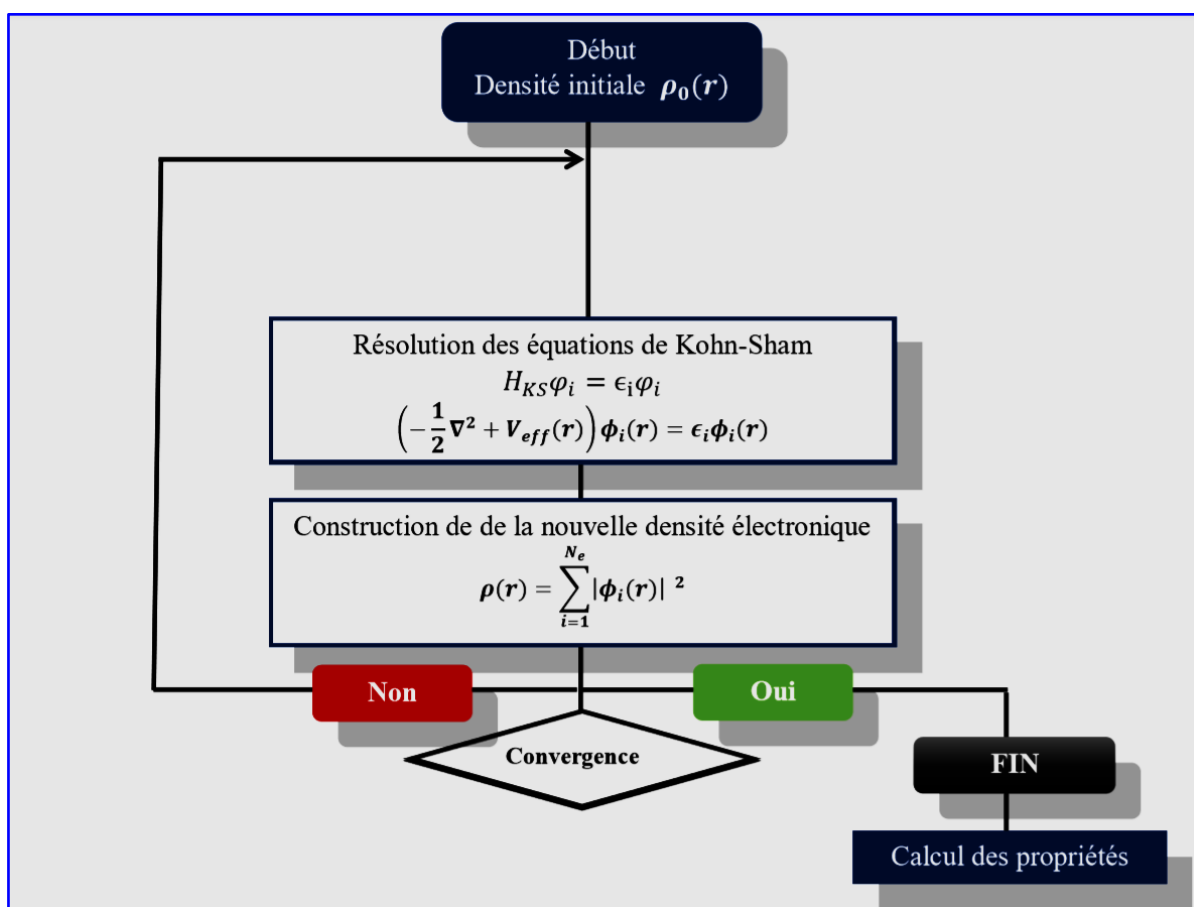


Figure I.1 : Processus d'interaction auto-cohérente utilisé pour les équations de Kohn-Sham

I.5 APPROXIMATIONS DE L'ÉCHANGE-CORRELATION DANS LA DFT:

La théorie DFT est au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté

principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation

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

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

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

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, et postule que la fonction d'échange-corrélation est de la forme suivant [26] :

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ε_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des

gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [27].

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

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin (spin haut $\rho \uparrow$ et spin bas $\rho \downarrow$), alors la LDA doit être étendue à l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [28, 29] :

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

I.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [30], est une amélioration de LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, non uniforme et non-local, ce qui tenir en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Donc, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et du gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ comme suit :

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

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

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

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

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

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [31] et EV (Engel Vosko) [32], la plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [33]. Ces méthodes non-empiriques

sont simples et précises. L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Vander Walls, liées à des corrélations de longue portée.

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

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA et GGA) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elle sous-estime la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson [34] vont proposer une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009 [35], il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié *mBJ* (*modifide Becke Johnson Potentiel*), qui permet de calculer les énergies de gap des solides avec une précision meilleure. Le potentiel *BJ* modifié (*mBJ*) proposé par Tran et Blaha est de la forme suivante :

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

Avec :

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

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

Le paramètre c est donné par la relation suivant :

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

Avec : V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux 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 $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$ dans l'équation (I.35) représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [36] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivant[37] :

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

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

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

I.6. CONCLUSION :

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

La **DFT** est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Il existe des techniques de calcul des propriétés physique mises au point au cours des dernières décennies, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électronique et structurales des systèmes les plus complexes[38].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
2. Sekmache Abdekader Hichem « Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de l'alliage Heusler Fe₂VB », Université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent, (2017)
3. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
4. David J. Singh and Lars Nordstrom « Plane-Waves, Pseudo potentials and the LAPW Method » Springer science, New York, USA 2006.
5. E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361 (1926)
6. B. Wissem, thèse de Doctorat « Etude des propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », Université Abdellhamid ibn Badis de Mostaganem- Faculté des sciences et de latechnologie (2014).
7. M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
8. M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and Related materials, Clarend on Press edition, Oxford (1977).
9. W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemis's Guide tp Density Functional Theory .Second Edition. Wiley-VCH Verlag, Germany (2001).
10. J. Kohanoff, « Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules » Theory And Computational Methods. Cambridge University Press UK, (2006).
11. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
12. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, (1930) 795.
13. J.C. Slater. J. C. Phys. Rev. B, 36, (1930) 57.
14. T. OUAHRANIA , thèse de doctorat, « calcul des propriétés structurales, thermiques et Optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW », Université Abou Bakr bel-kaid, Tlemcen, le 20 Janvier (2011).
15. F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
16. J. N. Harvey, 112, (2004) 151.
17. L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, (1927) 542.
18. E. Fermi. Rend Accad. Naz. Linei. 6, (1927) 602.
19. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, (1927) 542.

20. J. C. Slater. Phys. Rev. 81, (1951) 385.
21. P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136, (1994) 864-870.
22. W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
23. W. Kohn and L.J. Sham Phys. Rev. 140, (1965) 1133.
24. L. J. Sham and W. Kohn. Phys. Rev. 145, (1966) 561.
25. J. Harris and R. O. Jones, J. Phys. F4, (1974) 1170.
26. A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, (1986) 407.
27. S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction, (2nd edition), ISBN 978-90-807215, (2002-2013) 1-7.
28. D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, Vol. 45, 566, (1980).
29. P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, (1967) 567.
30. N. Elyashar and D. D. Koelling, Phys. Rev. B. 13, (1976) 5362.
31. J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, (1985) 1665.
32. W. Zhi-gang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116-2006).
33. Y. Wang and J.P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, P 13298 (1992).
34. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
35. A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, (2006) 221101.
36. F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, (2009) 226401.
37. A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
38. BENKHALED Maroua «Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de l'alliage half-Heusler TaIrSn par la méthode FP-LAPW. », Université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent, (2020).

CHAPITRE II

LA METHODE (FP-LAPW)

II.1. INTRODUCTION :

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

II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES :

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

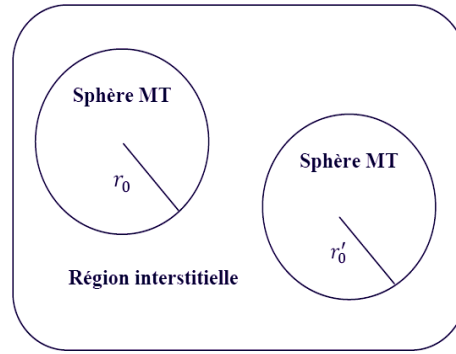


Figure .II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.4.FONCTION DE BASE :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

l'intervalle d'énergie peut être diverse en plusieurs fenêtres, ou la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

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

On peut les résumer en quelques points

- En utilisant la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variable au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prioritairement fixe au lieu d'être variable.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement.

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

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [7] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour pouvoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

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

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

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

II.7. LE CODE WIEN 2k :

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

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

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

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

- **LAPW0** : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

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

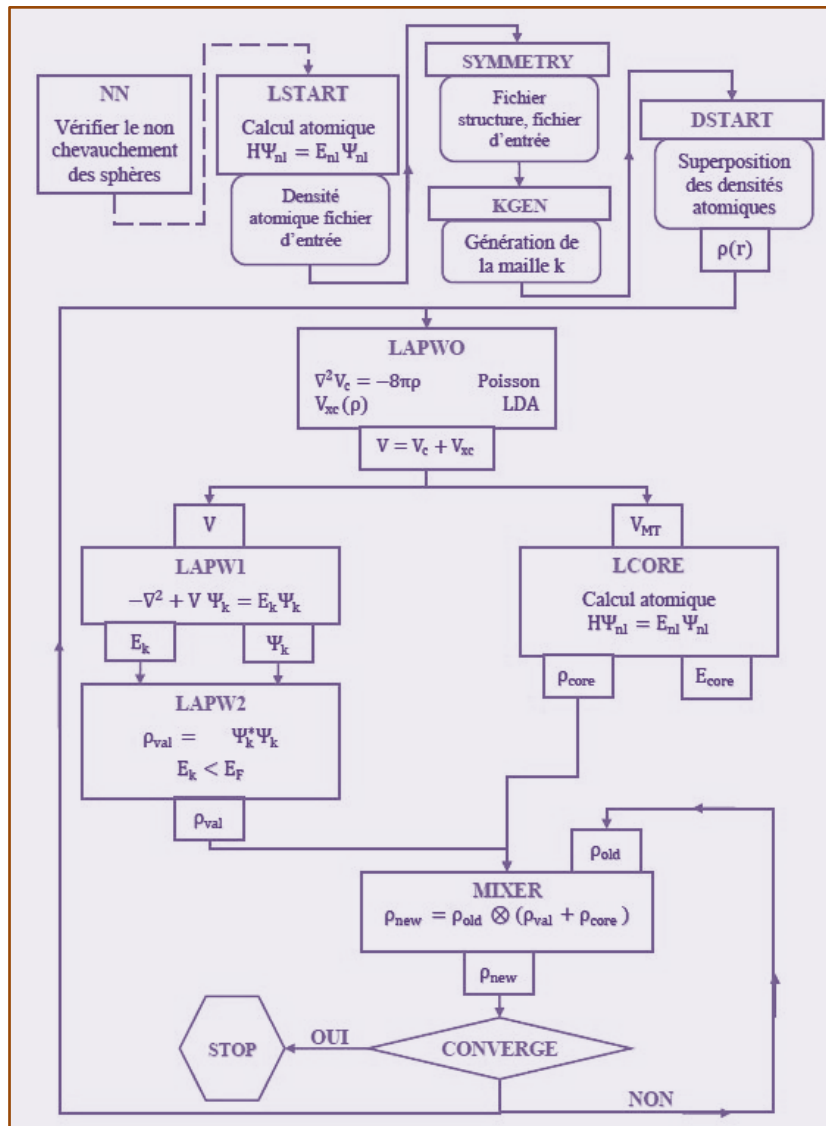


Figure II.2: Organigramme du code Wien2K [15].

II.8.CONCLUSION :

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul **WIEN2K**. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau [16,17].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H.tuzcuoglu. « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl ». Physique. Université Paris 13, 2014. Français.
2. S.Lardjane. ; « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt ». Université de Technologie de Belfort-Montbeliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
3. W.C. Topp and J.j. Hopfield , Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
4. T.STARKLPFF AND j. D. Joannopoulos, Phys.REV. b 16, 5212 (1977).
5. D. D. Koelling and G.O. Arbman , J. Phys. F5, 2041 (1975).
6. O.K. Andersen , Phys. Rev. B12,3060-3083 (1975).
7. D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, (1979) 662-665.
8. P. Blaha, K.Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz : WIEN2K user guide (2012).
9. Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz; « Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors ». American Mineralogist, 1996.81: p. 545-549.
10. Kohler, B., et al., «Frustrated H-Induced Instability of $\text{Mo}(110)$ ». Physical Review Letters, 1995.74(8): p. 1387-1390.
11. Wang, X.G., et al., «The Hematite (Fe_2O_3) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry ». Physical Review Letters, 1998. 81(5): p. 1038-1041.
12. Blaha, P., K. Schwarz, and P. Dufek, WIEN97. 1997, Technische Universit 001: Vienna.
13. Blaha, P., et al., Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor.
14. Resta, R.; «Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach» .Review of Modern Physics, 1994. 66(3): p. 899-915.
15. F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
16. A. Szabo and N.S. Ostlund. Dover Publications. New York, (1996).

17. KHOBZAOUI Chaima Cherifa. « Etude ab-initio des propriétés physiques des composés Half-Heusler $XPtBi$ ($X=Ho,Er$) ». Université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent 31/08/2020.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. INTRODUCTION :

Les matériaux XBi ($X = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho}$ et Er) ont une variété de propriétés (électronique, magnétisme, etc.), qui sont très intéressantes dans de nombreux domaines, tels que spintronique et la réfrigération magnétique [1]. Afin de mettre en évidence ces différentes caractéristiques, nous avons utilisé du matériel informatique pour la simulation numérique, car cette simulation présente des avantages évidents, allant d'une réduction substantielle du coût à la modélisation théorique des matériaux précédemment étudiés. Une réalisation pratique et expérimentale; Cette simulation est nécessaire pour prédire les différentes propriétés des matériaux innovants [2].

III.1. PROPRIETES STRUCTURALES :

L'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages XBi ($X = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho, Er}$) à structure faces cubiques centrées (NaCl) et pour les trois états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) a été réalisée avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le package Wien2k [3]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [4,5]. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions ; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons RMT (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II) [3, 4, 5]. Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\text{max}}=10$ afin d'obtenir la convergence des valeurs propres tandis que la densité de charge étendue de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{\text{max}} = 12$, par contre dans la région II, ces fonctions sont considérées comme des ondes planes étendues et sont développés en série de Fourier avec un paramètre de coupure $\text{RMT} \times K_{\text{max}} = 9$ ce qui présente un bon compromis entre précision des calculs et temps d'exécution raisonnable, le paramètre $\text{RMT} \times K_{\text{max}}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où RMT 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 $15 \times 15 \times 15$, donnant lieu à 3 000 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) [2], ce qui s'avère suffisant pour réaliser la convergence. Les rayons Muffin-Tin (RMT) de Bi et X =La, Ce, Pr, Nd ,Sm ,Tb ,Gd ,Dy ,Ho ,Er sont les mêmes: 2,5 Bohr. De plus, ces composés **XBi** (X= La , Ce ,Pr, Nd ,Sm ,Tb ,Gd ,Dy, Ho, Er) possèdent plusieurs phases. Nous intéressons qu'à la phase compacte (plus stable) de structure NaCl dite aussi structure chlorure de sodium ou (B1) [6]. Celle-ci est constituée d'un nombre égal d'ions de type semblable au sodium et d'ion de type de chlorure (voir figure (3.1)), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion est entouré de six ions de l'autre espèce, formant ainsi des octaèdres. Son groupe d'espace est le Fm3m de numéro (n° 225) [7]. Le réseau de bravais de cette structure est cubique a face centré (CFC) dont la base comporte un atome de type Na et un atome de type Cl séparés par une demi diagonale du cube (voir la figure (3.1)).

On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [7] :

Cl=Bi: $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Na=X : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Avec :X= **La , Ce ,Pr, Nd ,Sm , Gd, Tb ,Dy, Ho, Er.**

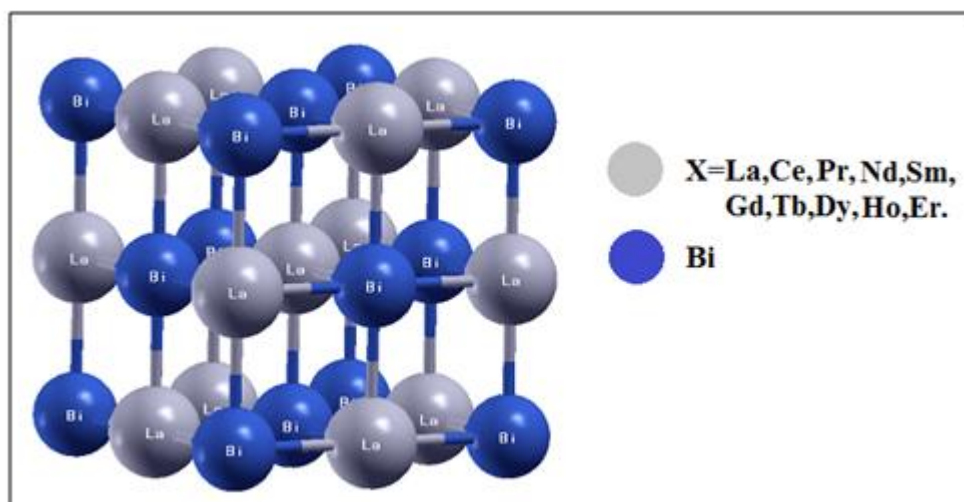


Figure 3.1: Structures cristallographique du **XBi** (de type NaCl)

Pour les lanthanides et le Bismuth [8, 9], les configurations électroniques sont résumées dans le tableau (3.1). Parmi les lanthanides de bismuth, le Bi aide à se combiner avec des électrons de type *p*, de sorte que les lanthanides se combinent avec des électrons de type *d* et de type *f*. Dans ces composés les liaisons sont assez ioniques.

Tableau III.1 : Configuration électronique des 11 éléments chimiques [8, 9]

Élément chimique			Famille d'éléments	Configuration électronique
57	La	Lanthane	Lanthanide	[Xe] 6s ² 5d ¹
58	Ce	Cérium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹
59	Pr	Praséodyme	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ³
60	Nd	Néodyme	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ⁴
62	Sm	Samarium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ⁶
64	Gd	Gadolinium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹
65	Tb	Terbium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ⁹
66	Dy	Dysprosium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰
67	Ho	Holmium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ¹¹
68	Er	Erbium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ¹²
83	Bi	Bismuth	Métal pauvre	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³

[Xe] : Xénon (Z=54)

Nous présentons sur les figures (3.2), (3.3), (3.4), (3.5),(3.6),(3.7),(3.8),(3.9) ,(3.10) et (3.11) la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la phase NaCl [6] des composées XBi (X= **La** , **Ce** ,**Pr** , **Nd** ,**Sm** ,**Tb** ,**Gd** ,**Dy** , **Ho**,**Er**) et pour les trois états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), calculées par l'approximation GGA-PBE. A partir de ces figures (3.2), (3.3), (3.4), (3.5),(3.6),(3.7),(3.8),(3.9) ,(3.10) et (3.11) nous remarquons que l'état le plus stable pour nos binaires XBi (X=Ce, Nd) est l'état antiferromagnétique et pour les binaires XBi (X=Pr, Sm, Tb, Gd, Dy Ho, Er) est l'état ferromagnétique et enfin pour le LaBi est l'état non magnétique.

En ajustant les points d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7,10] donnée par :

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

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

Où :

E : l'énergie totale,

E_0 : l'énergie de l'état fondamental,

B : le module de compression,

B' : la dérivée première du module de compression,

V : le volume de la maille,

V_0 : le volume initial de la maille.

Le tableau suivant (3.2), résume les propriétés globales de nos composés obtenus en utilisant l'approximation GGA-PBE. Celles-ci sont comparées à celles déjà prédites par des études ab-initio et expérimentales antérieures [6, 11, 12, 13]. Au vu de ce tableau, nous constatons que nos valeurs calculées du paramètre du réseau sont légèrement différentes de celles déterminées expérimentalement, cela est dû à l'utilisation de l'approximation GGA-PBE, chose habituellement observée dans les calculs ab-initio. Cependant, nos paramètres structuraux semblent raisonnables par rapport à d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature [11, 12, 13]. D'autre part, nous notons que le paramètre de maille a_0 varie lors du remplacement de X par **La , Ce ,Pr, Nd ,Sm ,Tb ,Gd ,Dy, Ho et Er**, ceci est dû à la variation du numéro atomique de l'élément X ($X = \text{La , Ce ,Pr, Nd ,Sm ,Tb ,Gd ,Dy, Ho et Er}$), car il existe une corrélation évidente entre le paramètre de réseau et le numéro atomique de l'élément X. Le calcul du module de compressibilité pour le XBi ($X=\text{Ce, Pr, Nd}$) est en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux [6, 11, 12, 13]. Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour les modules de compressibilité « B » des composés XBi ($X=\text{La, Sm ,Tb, Gd, Dy, Ho et Er}$). Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

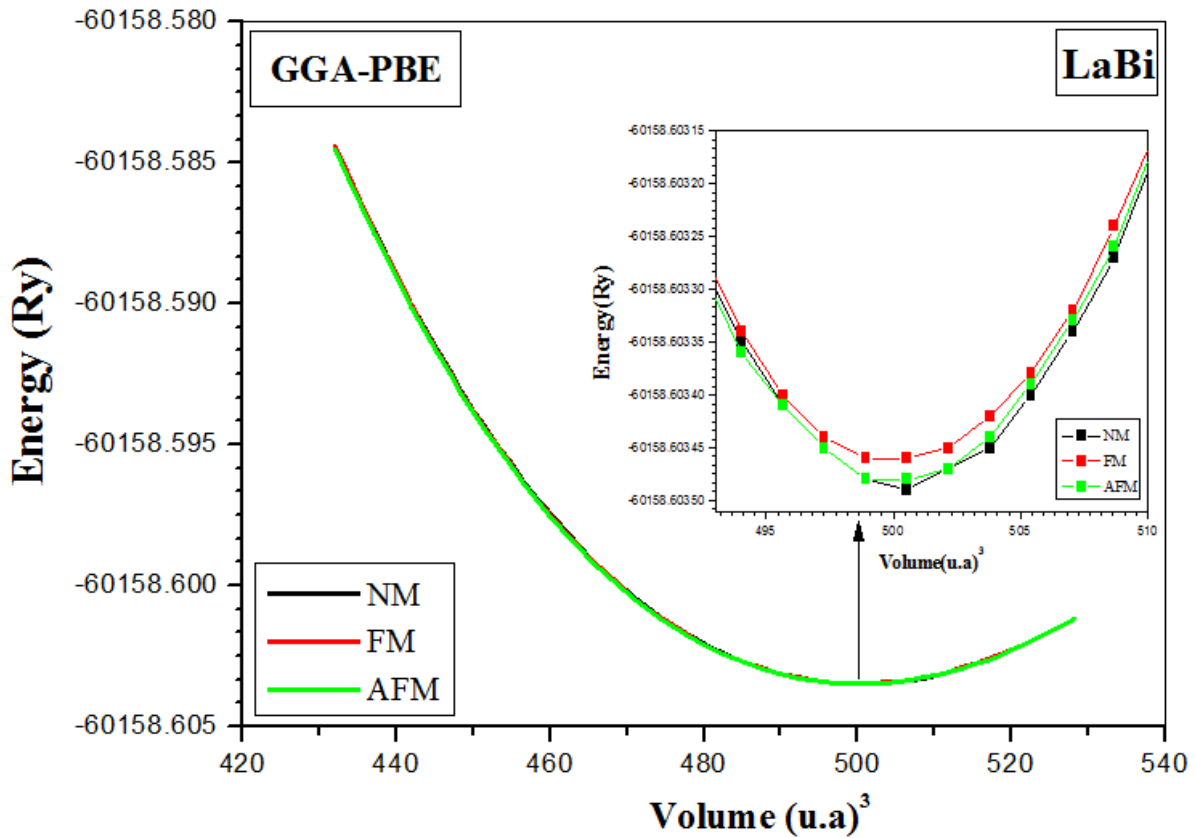


Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage LaBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE.

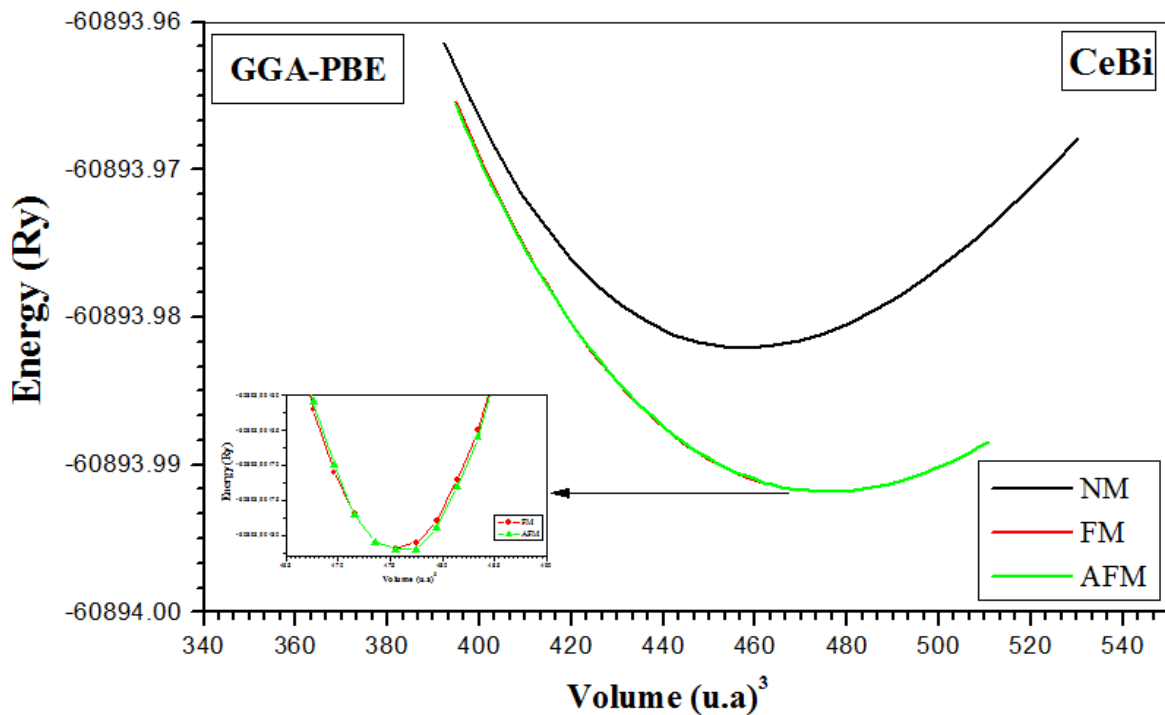


Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CeBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE.

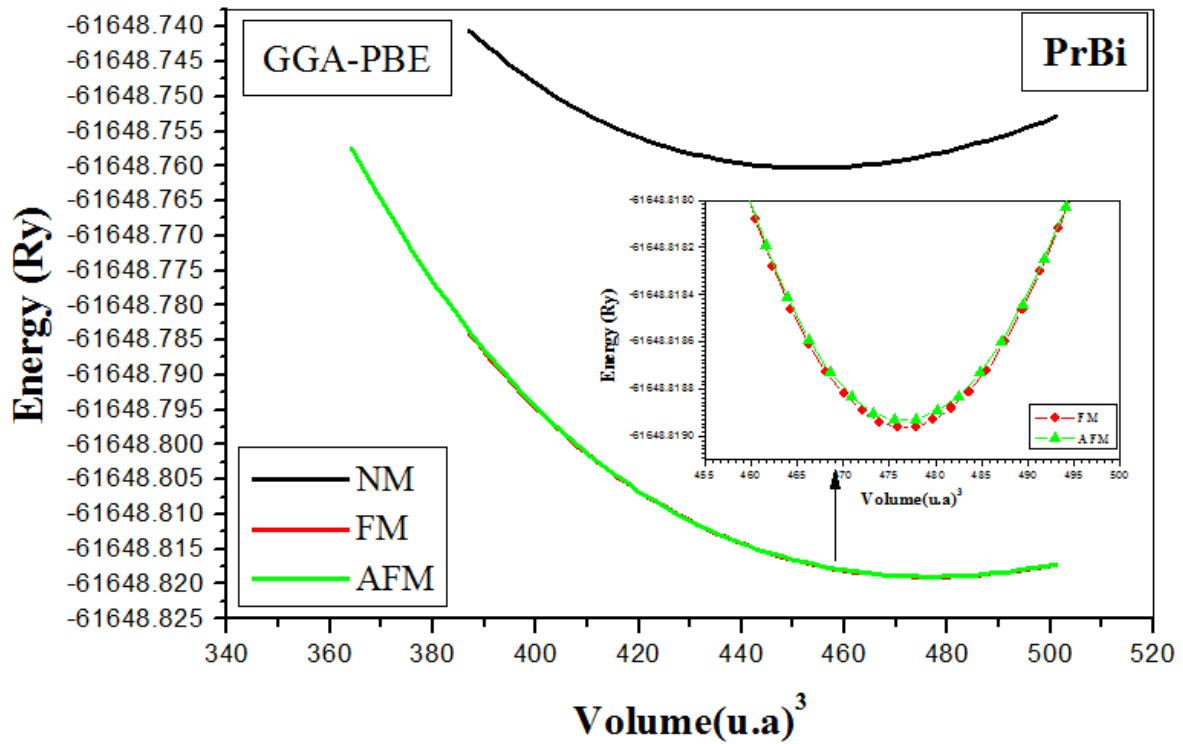


Figure 3.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **PrBi** pour les trois états (NM, FM et AFM), calculée par la **GGA-PBE**.

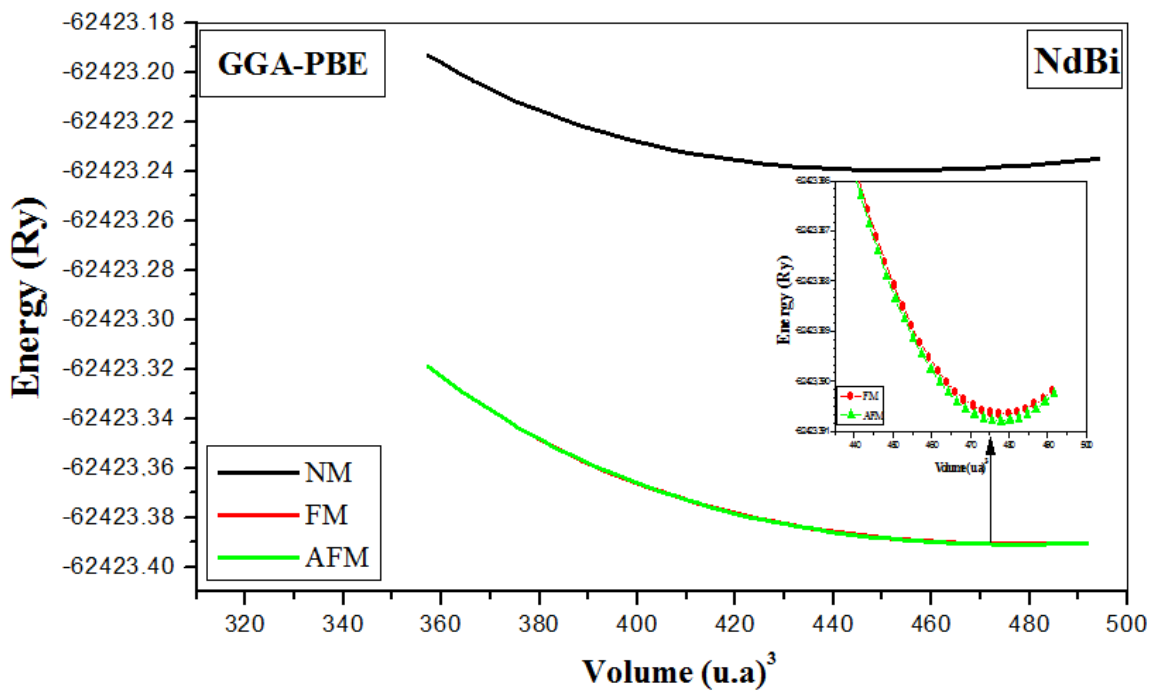


Figure 3.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **NdBi** pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la **GGA-PBE**.

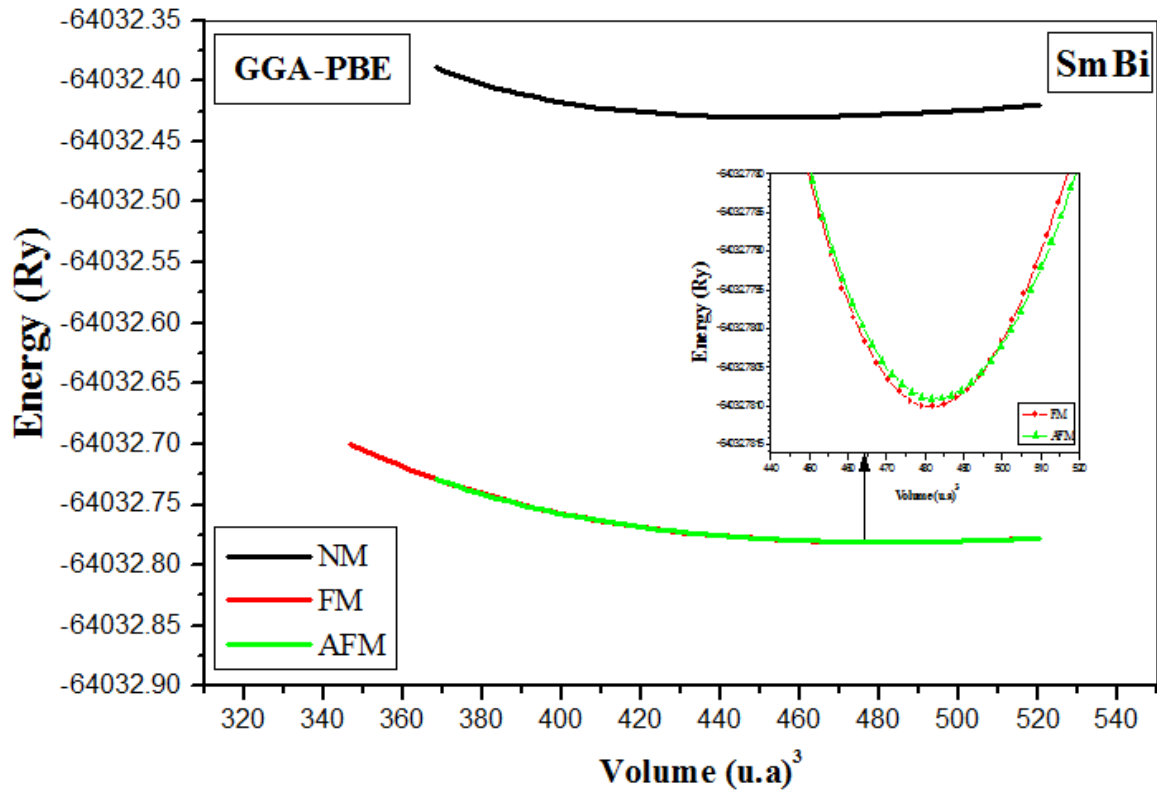


Figure 3.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **SmBi** pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la **GGA-PBE**.

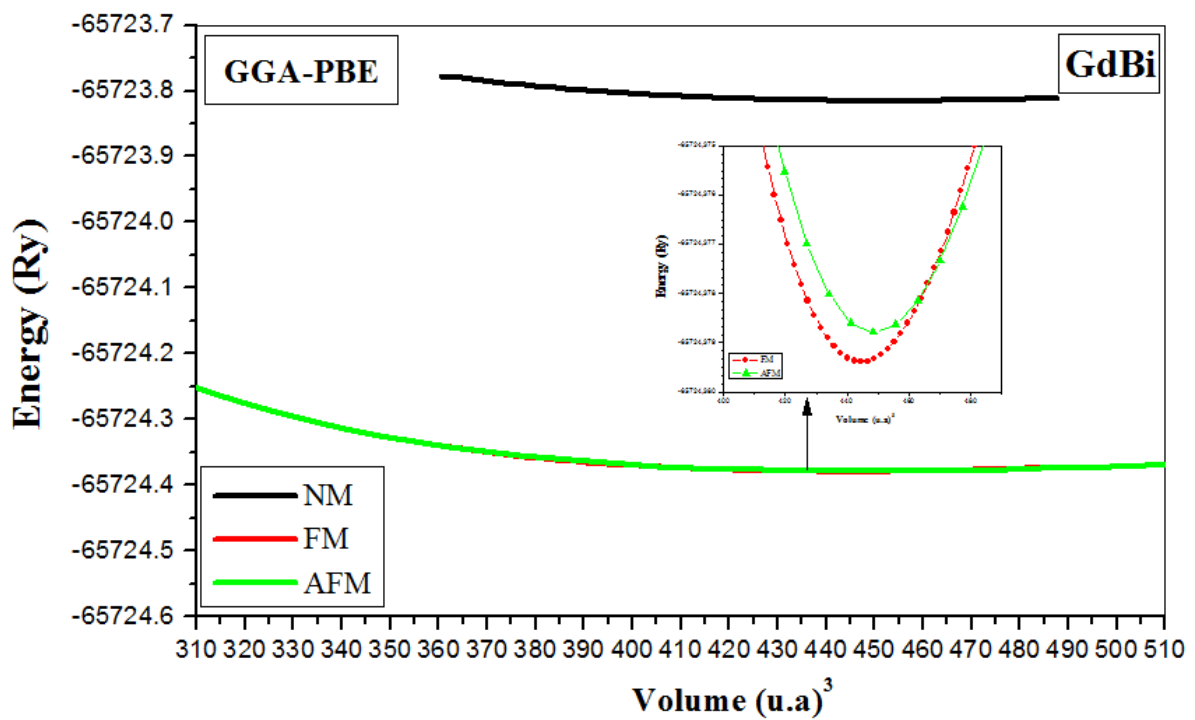


Figure 3.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **GdBi** pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la **GGA-PBE**.

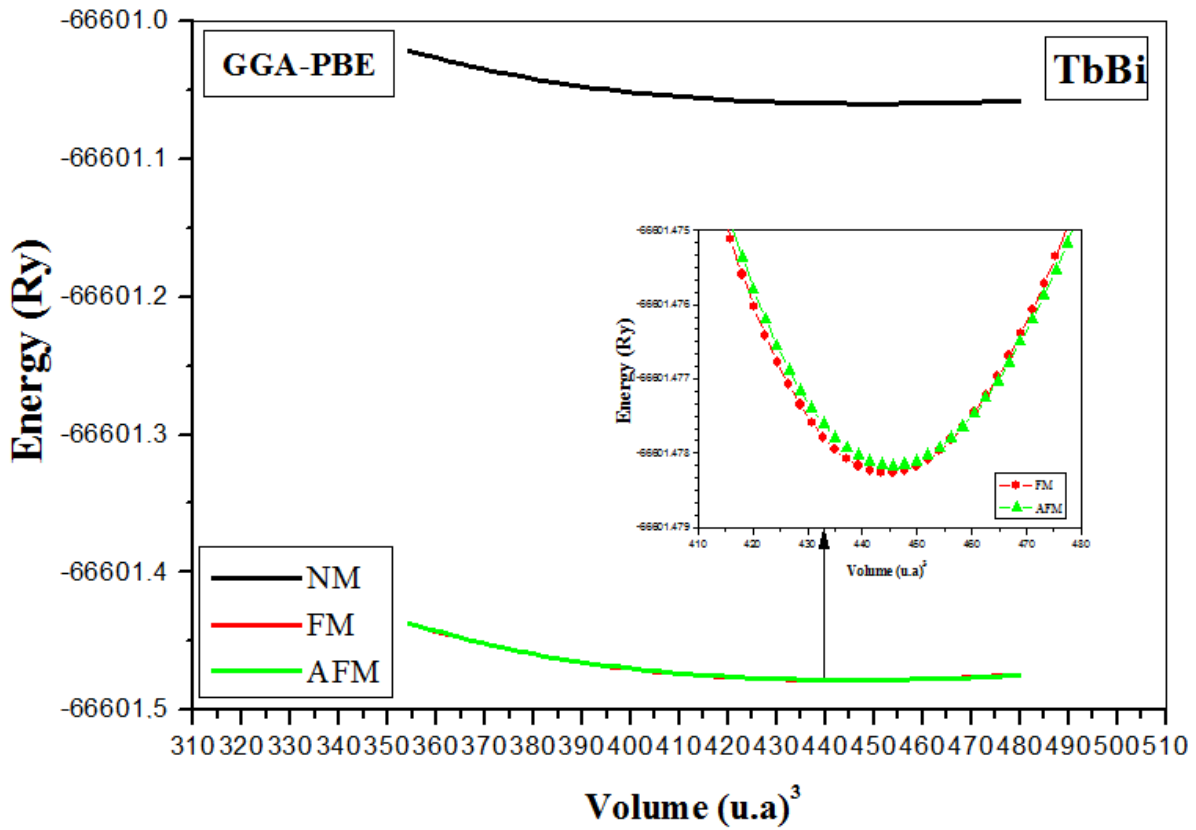


Figure 3.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **TbBi** pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la **GGA-PBE**.

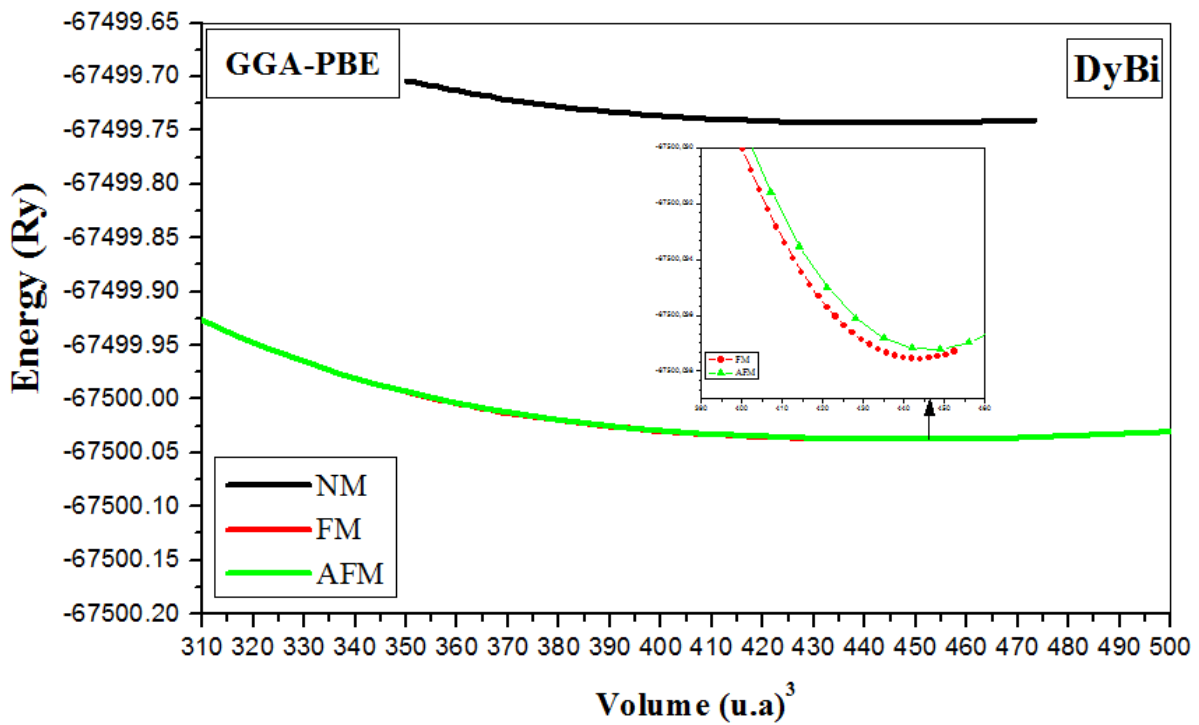


Figure 3.9 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage **DyBi** pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la **GGA-PBE**.

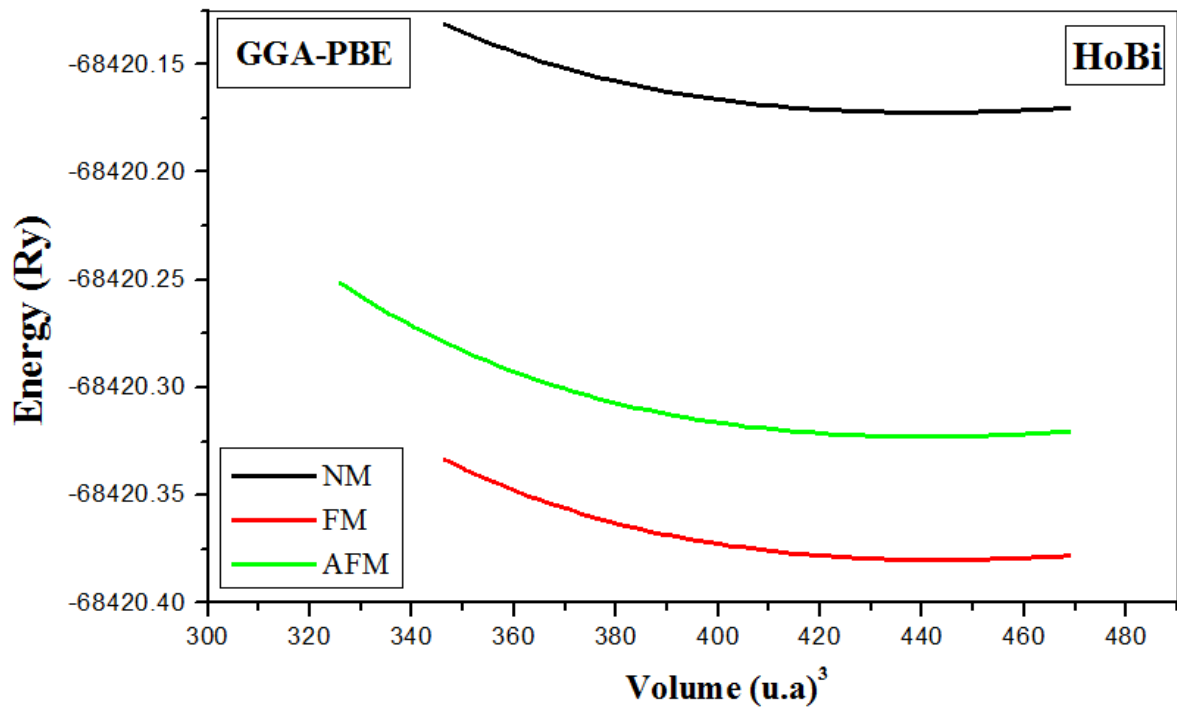


Figure 3.10 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage HoBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE.

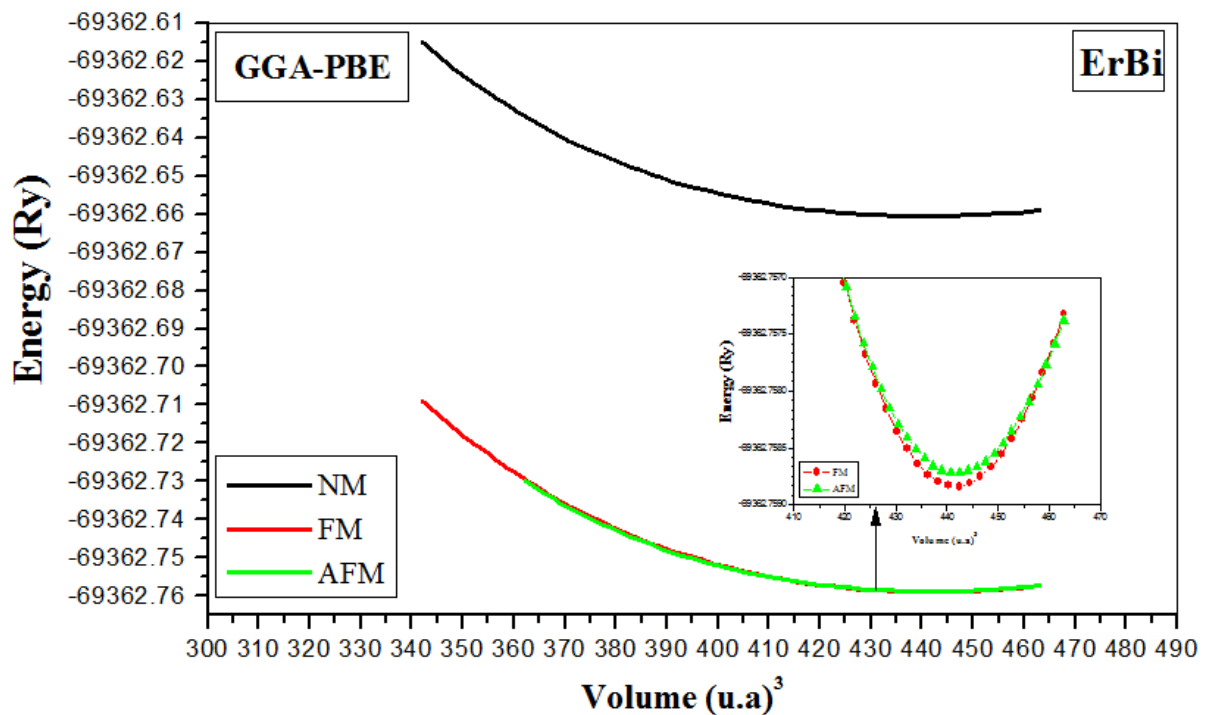


Figure 3.11 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ErBi pour les trois états (NM, FM et AFM) , calculée par la GGA-PBE.

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**. Pour les trois états fondamentaux (NM, FM et AFM).

LaBi						
	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.6689	47.9897	3.5943	-60158.603487
		FM	6.6682	47.3091	3.9548	-60158.603465
		AFM	6.6681	47.2711	3.8594	-60158.603481
Expérimental			6.578 [6]	-	-	-
Autre calculs			-	-	-	-
CeBi						
	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.4736	47.9218	4.8356	-60893.982069
		FM	6.5575	42.7192	3.4303	-60893.991819
		AFM	6.5585	43.1246	3.0669	-60893.991824
Expérimental			6.5055 [6,11]	50 ± 1 [11]	-	-
Autre calculs			6.56 [11]	61,8 [11]	-	-
PrBi						
	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.4522	48.4518	3.0342	-61648.760249
		FM	6.5618	44.6883	3.3678	-61648.818960
		AFM	6.5616	43.8991	3.7461	-61648.818934
Expérimental			6.4631 [6]			-
			6.455 [11]	40 ± 5 [11]	13 ± 6[11]	
Autre calculs			6.566 [12]	48.940 [12]	4.227 [12]	
			6.424 [12]	51 [12]	5.14 [12]	-
			6.461 [12]	42.51 [12]		
			6.383 [12]			
NdBi						
	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
		NM	6.4515	43.5391	4.3606	-62423.239588

Nos calculs	GGA-PBE	FM	6.5692	41.8403	3.8747	-62423.390659
		AFM	6.5668	42.7095	3.8612	-62423.390807
Expérimental			6.4222 [6]	-	-	-
Autre calculs			6.3 [13]	61.5 [13]		

SmBi

	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.4518	40.4566	7.2894	-64032.429610
		FM	6.5846	38.1451	3.4732	-64032.781010
		AFM	6.5893	35.1694	4.0001	-64032.780909
Expérimental			6.3582 [6]	-	-	-

GdBi

	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.4424	43.8152	5.16471	-65723.81527
		FM	6.4121	49.5620	4.0366	-65724.379391
		AFM	6.4311	46.6088	3.91263	65724.378790
Expérimental			6.3108 [6]	-	-	-

TbBi

	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.4343	36.9530	4.1739	-66601.059657
		FM	6.4111	45.0715	4.0197	-66601.478276
		AFM	6.4159	43.4990	4.1599	-66601.478167
Expérimental			6.2759 [6]	-	-	-

DyBi

	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.4046	39.6144	4.0306	-67499.743459
		FM	6.4067	43.6929	3.9438	-67500.037566
		AFM	6.4212	40.5805	4.0484	-67500.037240
Expérimental			6.2491 [6]	-	-	-

HoBi						
	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.3954	38.9261	3.9953	-68420.172265
		FM	6.4056	42.9039	3.8191	-68420.380006
		AFM	6.3916	44.1353	3.5007	-68420.322784
Expérimental			6.2228 [6]	-	-	-
ErBi						
	Approximation	États fondamentaux	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Nos calculs	GGA-PBE	NM	6.3914	39.8547	3.8208	-69362.660534
		FM	6.3968	46.1796	3.0318	-69362.758842
		AFM	6.3978	42.0733	3.9432	-69362.758724
Expérimental			6.2023 [6]	-	-	-

III.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES

III.2.1 Structures de bandes d'énergie :

La structure de la bande d'énergie nous permet de comprendre l'occupation énergétique des électrons dans le cristal, de sorte que la bande d'énergie admissible peut être définie avec une grande précision pour déterminer les propriétés du matériau (isolant, conducteur, semi-conducteur) du composé étudié. La description la plus importante de la surface d'énergie est effectuée dans l'espace réciproque (également appelé espace vectoriel d'onde k) [2]. Cette description n'est généralement simplifiée qu'en considérant l'évolution de l'énergie E en fonction de k selon la direction de la symétrie la plus élevée de l'espace. En vous limitant uniquement à la première zone de Brillouin. Les structures des bandes de nos composés **XBi** ($X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) sont relatives pour les deux cas de spin-up et de spin-down, nos résultats sont illustrés dans les figures (3.12), (3.13), (3.14), (3.15), (3.16), (3.17), (3.18), (3.19), (3.20), (3.21), les calculs des structures de bande de nos composés **XBi** ($X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure NaCl

[2,6,14], calculées à $P=0$ GPa et $T=0$ K, en utilisant l'approche du gradient généralisé (**GGA-PBE**) avec polarisation du spin. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up et celle des électrons à spin-down, ce qui indique un caractère métallique. Pour les composés XBi ($X=La$ et Ce) il existe principalement dans les états Up et Dn une orbitale au niveau de Fermi qui se propage en mouvement oscillatoire entre la bande de valence et la bande de conduction assurant le comportement supraconducteur [14]. Dans les figures (3.13), (3.14), (3.15) et (3.16), pour les composés XBi ($X=Pr$ et Sm) il est bien clair à partir de la confrontation au niveau de Fermi (spin down) que le caractère est supraconducteur avec la plus grande densité se trouvant dans les états de spin Up. En revanche, pour les composés XBi ($X=Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), c'est évident de la confrontation au niveau de Fermi (spin up) que le caractère est supraconducteur avec la plus grande densité se trouvant dans les états de spin down. Nos résultats semblent raisonnables par rapport à d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature [11, 12, 13].

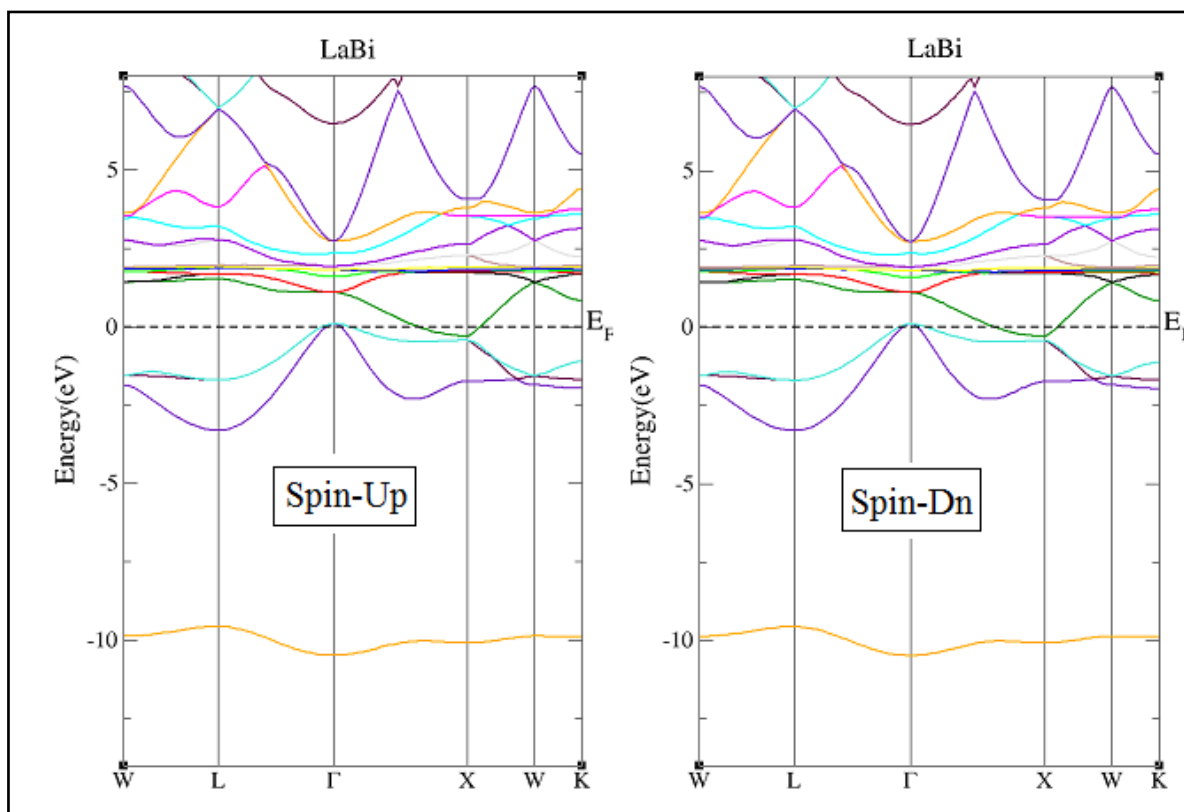


Figure 3.12 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **LaBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

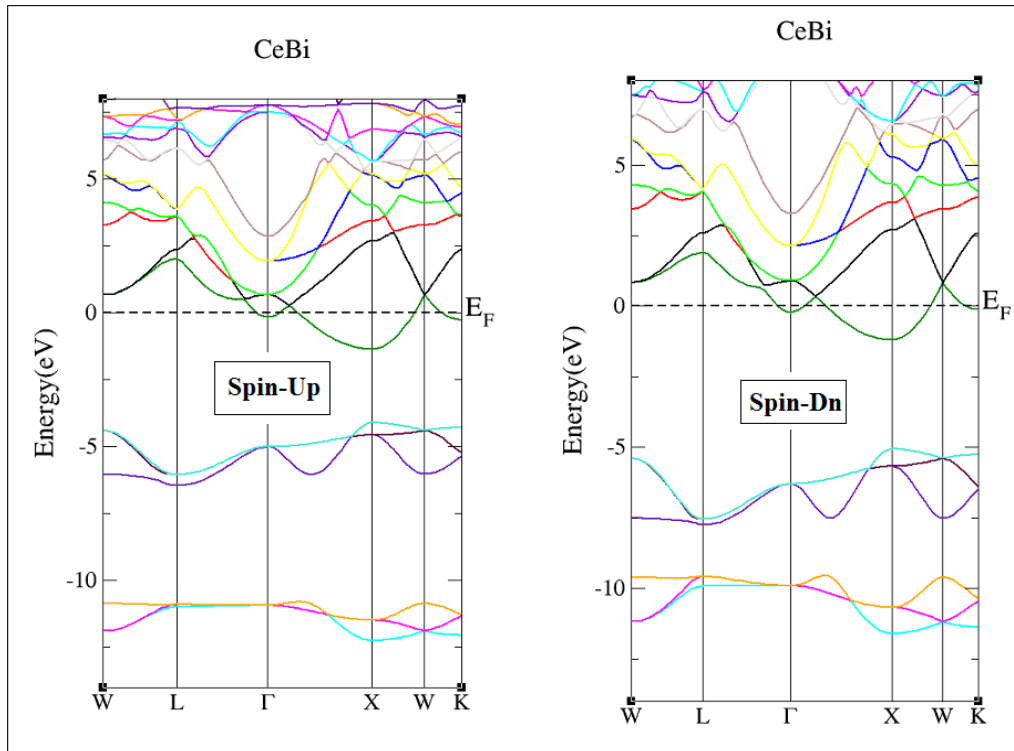


Figure 3.13 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **CeBi** en utilisant l’approximation **GGA-PBE**.

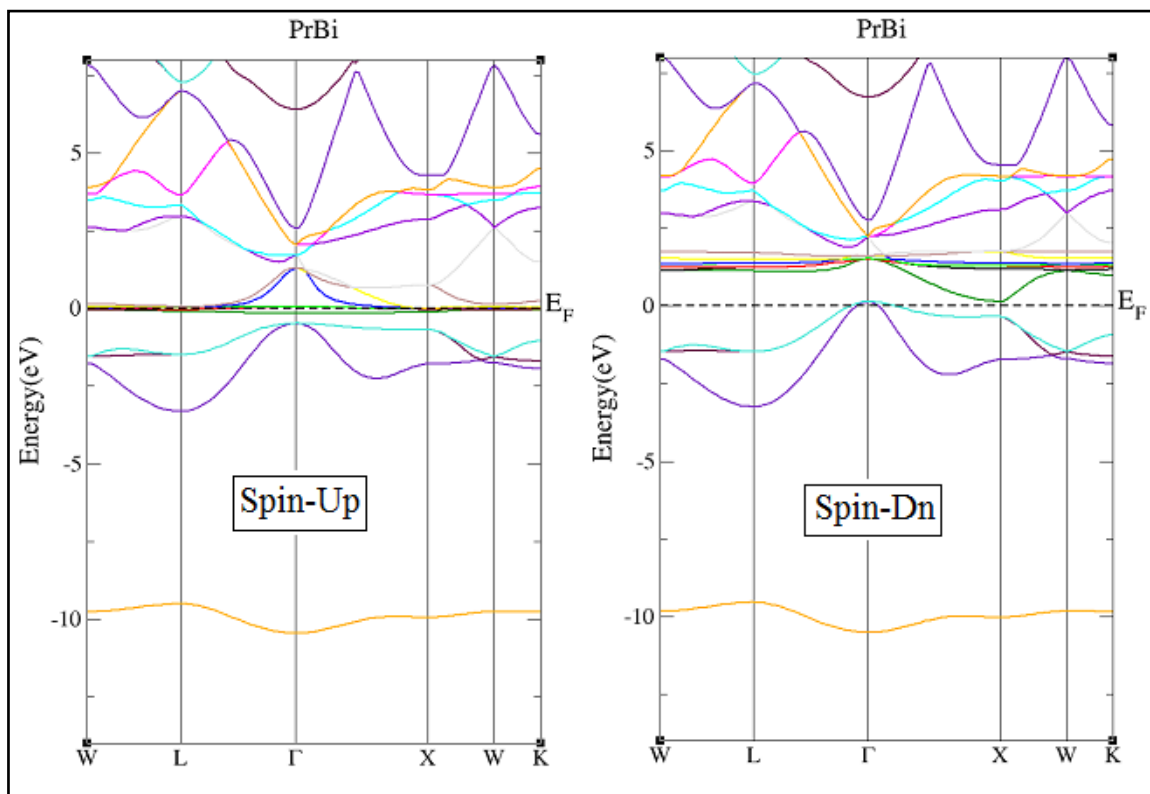


Figure 3.14 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **PrBi** en utilisant l’approximation **GGA-PBE**.

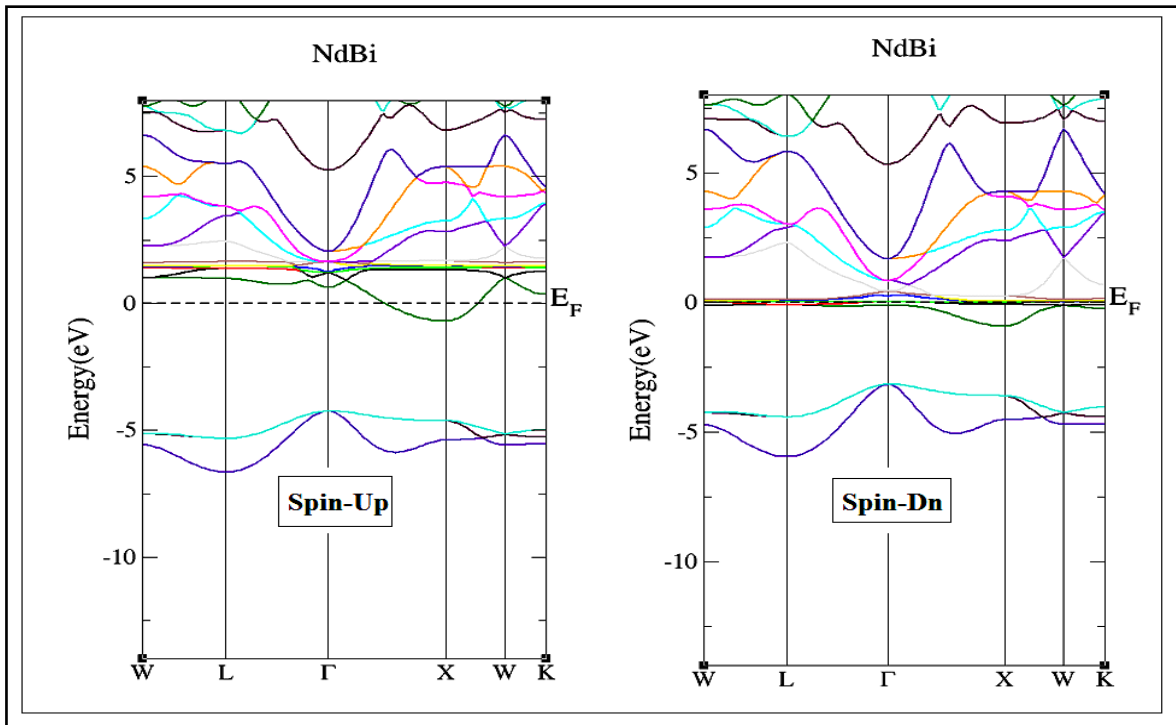


Figure 3.15 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **NdBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

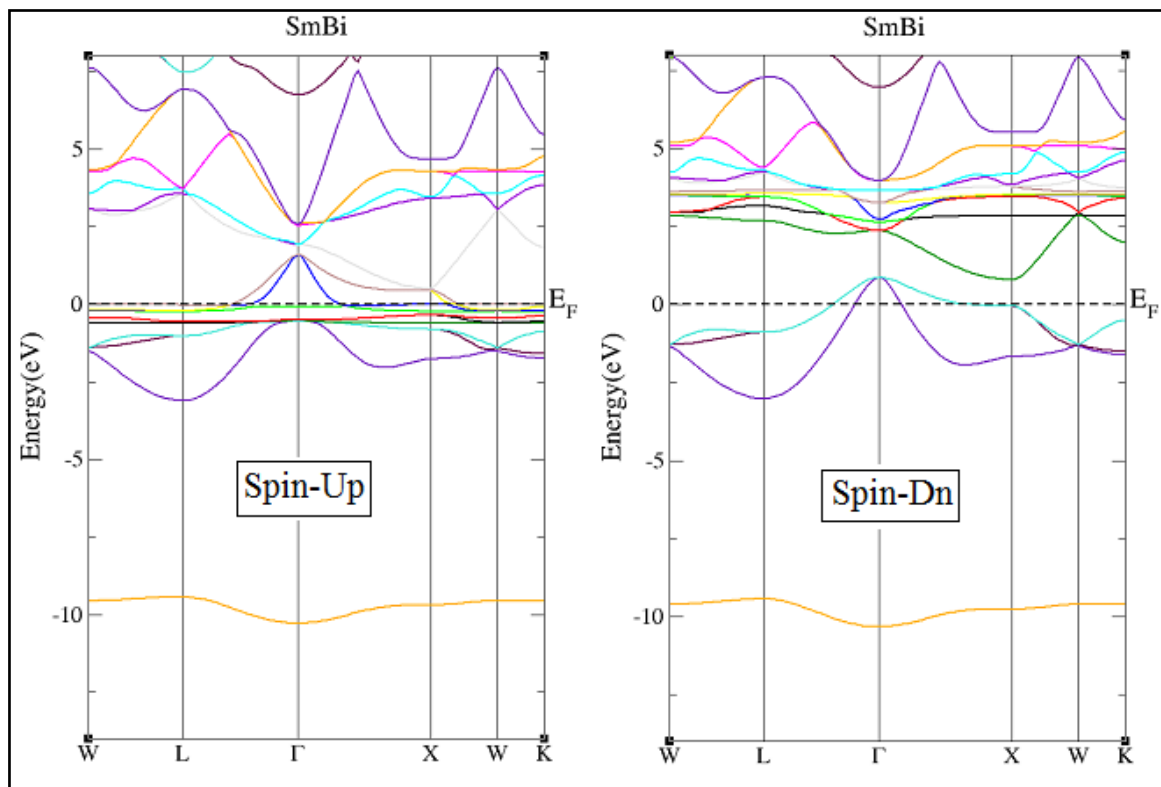


Figure 3.16 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **SmBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

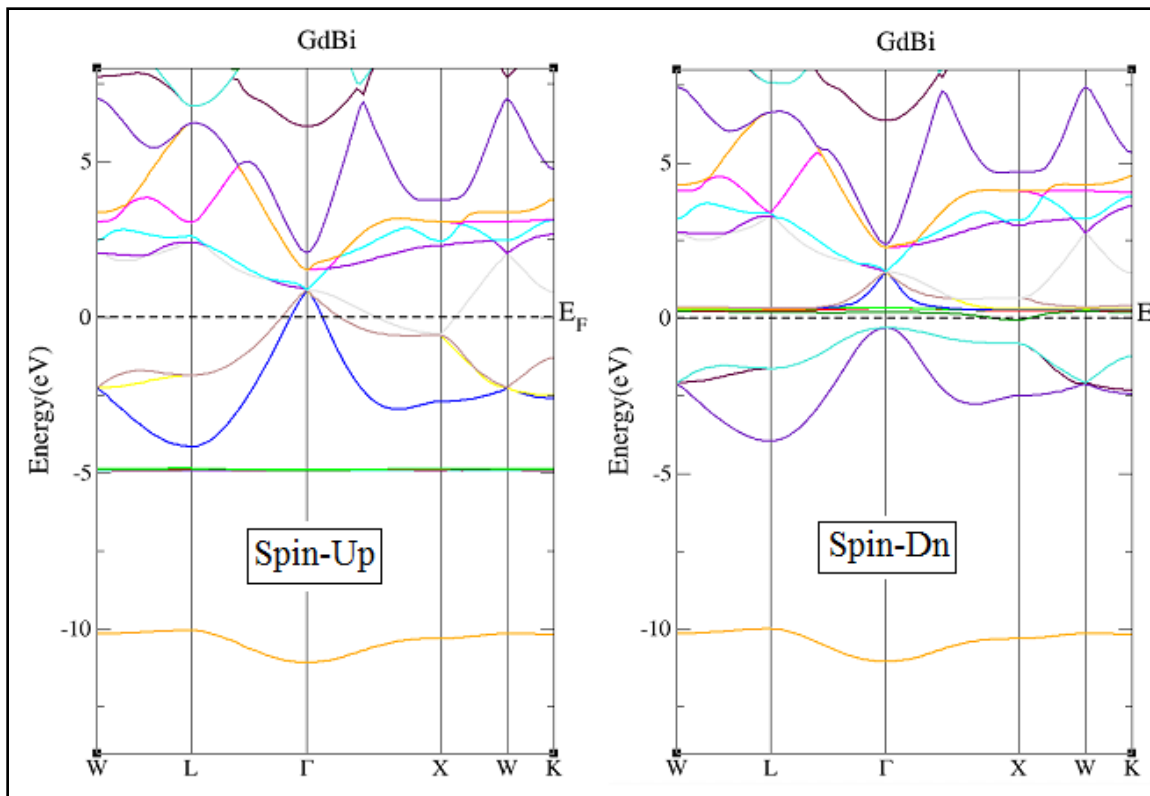


Figure 3.17 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **GdBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

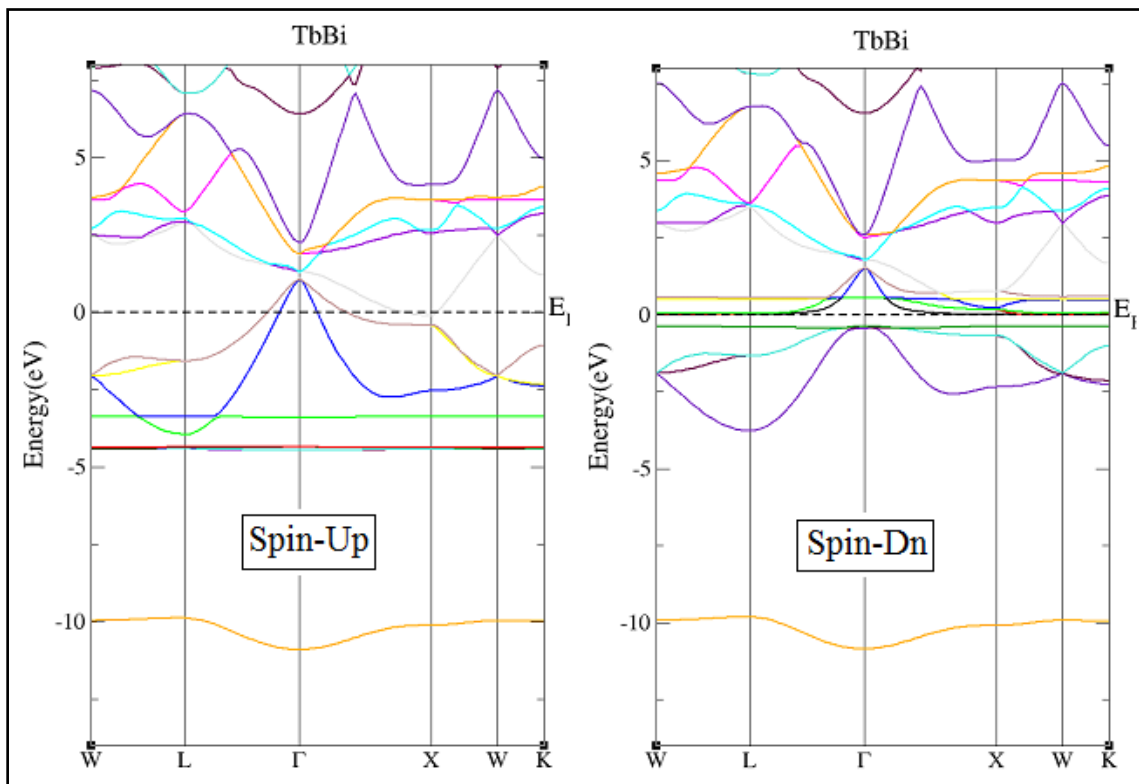


Figure 3.18 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **TbBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

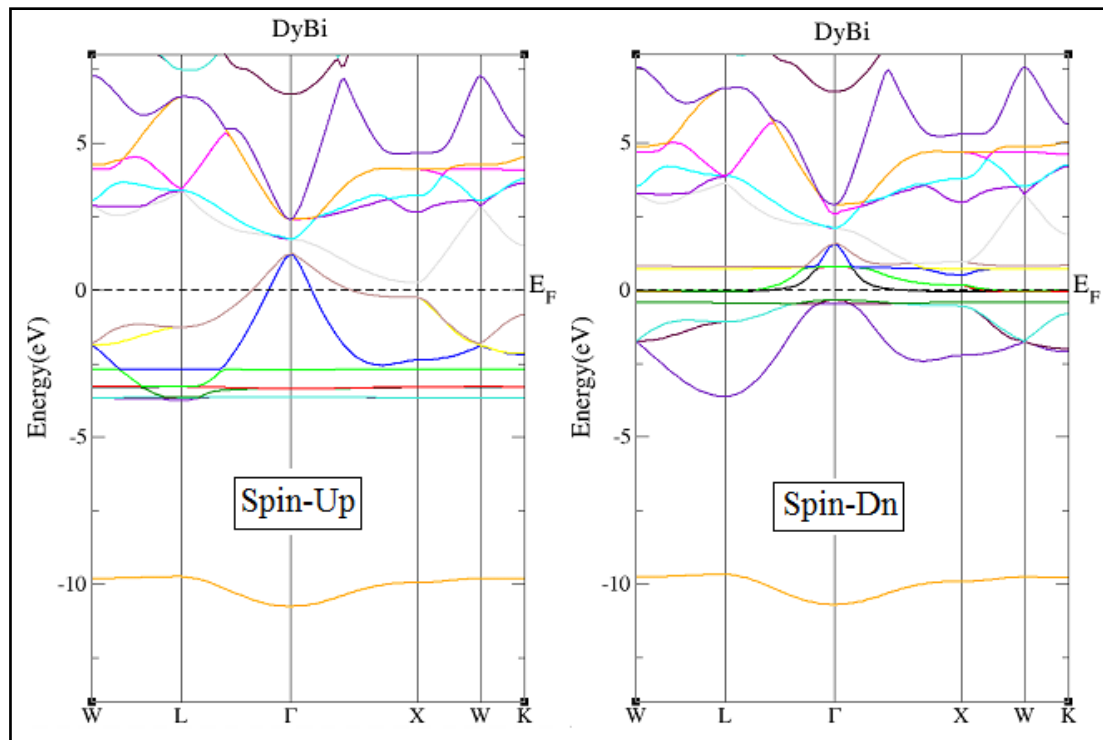


Figure 3.19 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **DyBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

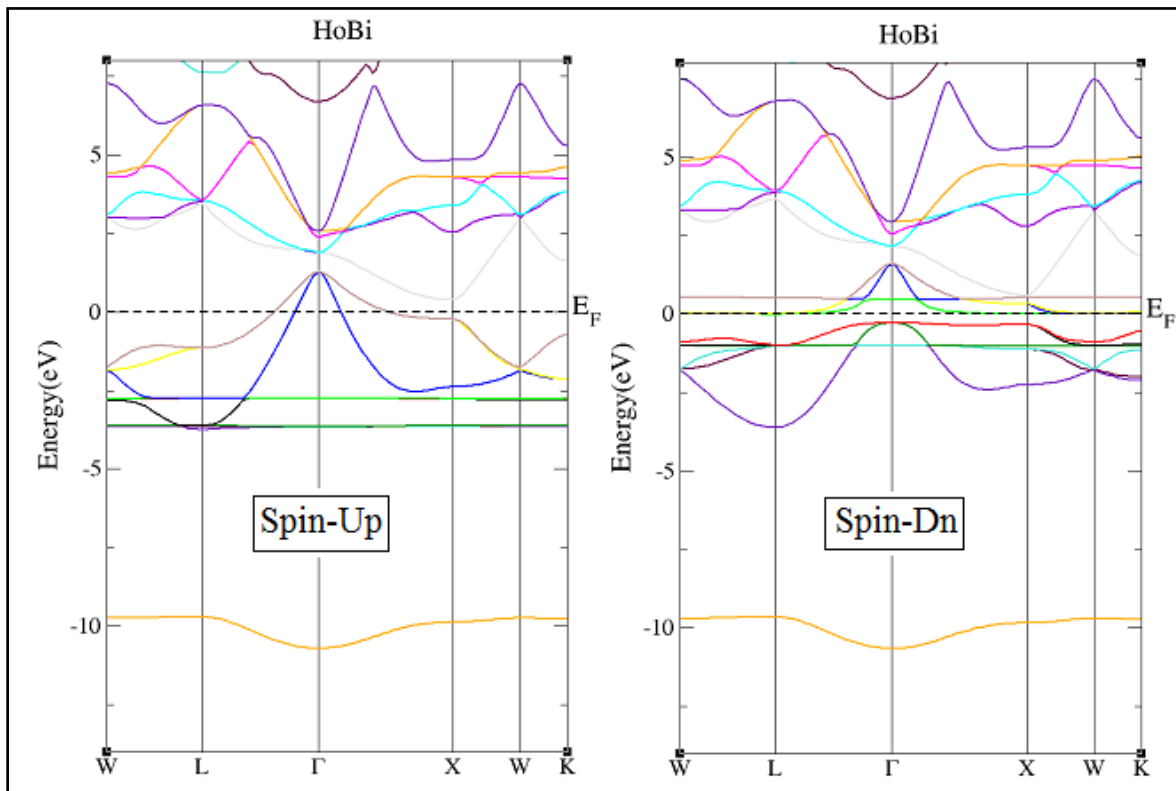


Figure 3.20 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **HoBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

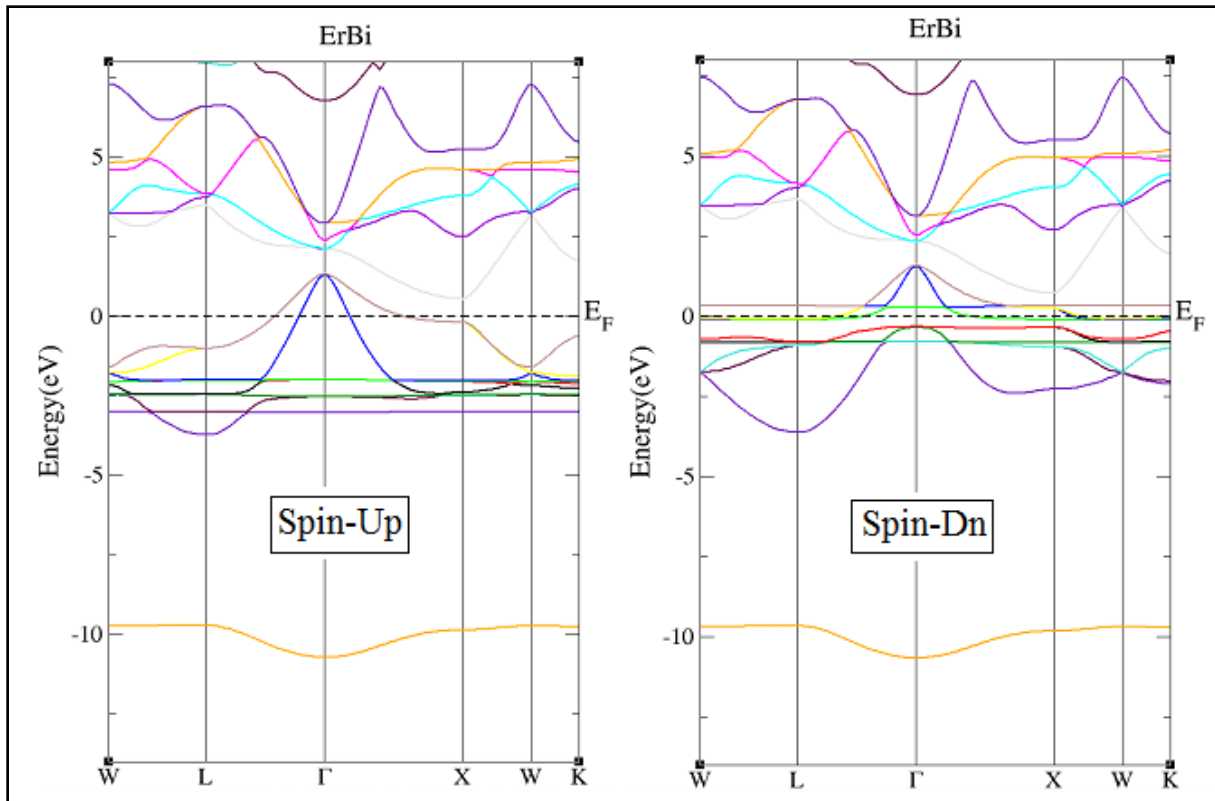


Figure 3.21 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires du composé **ErBi** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

III.2.2. Densité d'états totale et partielle :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison [15], nous avons tracé les densités d'états totale (DOS) et Partielle (PDOS), de nos composés **XBi** ($X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Les figures (3.22), (3.23), (3.24), (3.25), (3.26), (3.27), (3.28), (3.29), (3.30), (3.31) montrent la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) calculée en utilisant l'approche du gradient généralisé (**GGA-PBE**) avec polarisation du spin (dans la phase NaCl) entre -16 et 14 eV par rapport au niveau de Fermi.

-Nous observons pour les quatre composés **XBi** ($X=La, Pr, Nd, Sm$) **en dessous du niveau de Fermi**, la bande de valence est faiblement dominée par les états Bi-s et Bi-p (up et dn), alors **qu'au-dessus du niveau de Fermi**, dans la bande de conduction, le PDOS est prédominé par les états La-f (up et dn), Pr-f (dn), Nd-f (dn), Sm-f (dn) avec toutefois une contribution mineure des états La-d (up et dn), Pr-d (up et dn), Nd-d (up

et dn) et Sm (up et dn) . **Autour de niveau de Fermi**, les états sont dominés par Pr-f (up) , Nd-f (dn) et Sm-f (up) pour les quatre composés **XB_i** (X=Ce, Pr ,Nd, Sm) respectivement.

-Pour les composés **XB_i** (X=Gd, Tb, Dy, Ho, Er) nous remarquons **qu'au -dessus du niveau de Fermi**, la bande de conduction est fortement dominée par les états Gd-f (up), Tb-f (up),Dy-f (up), Ho-f (up et dn) et Er-f (up et dn) avec une certaine contribution des états Bi-s-p (up et dn), alors qu'en **dessous du niveau de Fermi**, dans la bande de valence, le PDOS est prédominé par les états Gd-f (dn),Tb-f (dn),Dy-f (dn) et Ho-f (dn) avec une contribution mineure des états Gd-d (up et dn) ,Tb-d (up et dn), Dy-d (up et dn), Ho-d (up et dn) et Er-d (up et dn). **Autour de niveau de Fermi**, les états sont dominés par Tb-f (dn) , Dy-f (dn) ,Ho-f (dn) et Dy-f (dn) pour les quatre composés **XB_i** (X=Tb, Dy ,Ho, Er) respectivement.

-Pour le composé CeBi nous remarquons **qu'au -dessus du niveau de Fermi**, la bande de conduction est fortement dominée par les états Bi-f (up et dn) avec une certaine contribution des états Bi-d (up et dn), alors qu'en **dessous du niveau de Fermi**, dans la bande de valence, le PDOS est prédominé par les états Ce-p (up et dn) et Bi-p (up et dn). **Autour de niveau de Fermi**, le PDOS est faiblement dominé par les états Bi-d (up et dn).

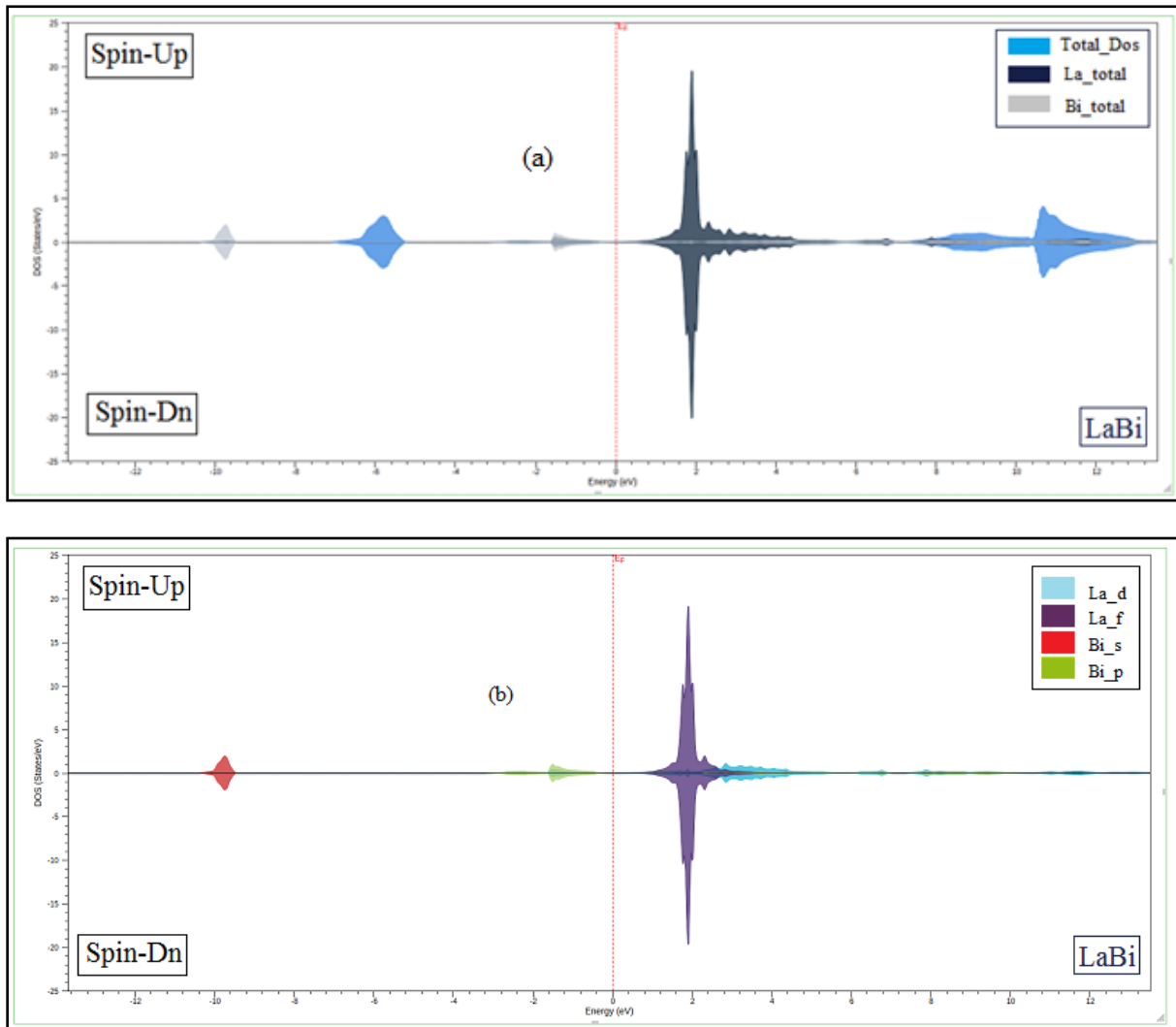


Figure 3.22 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **LaBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

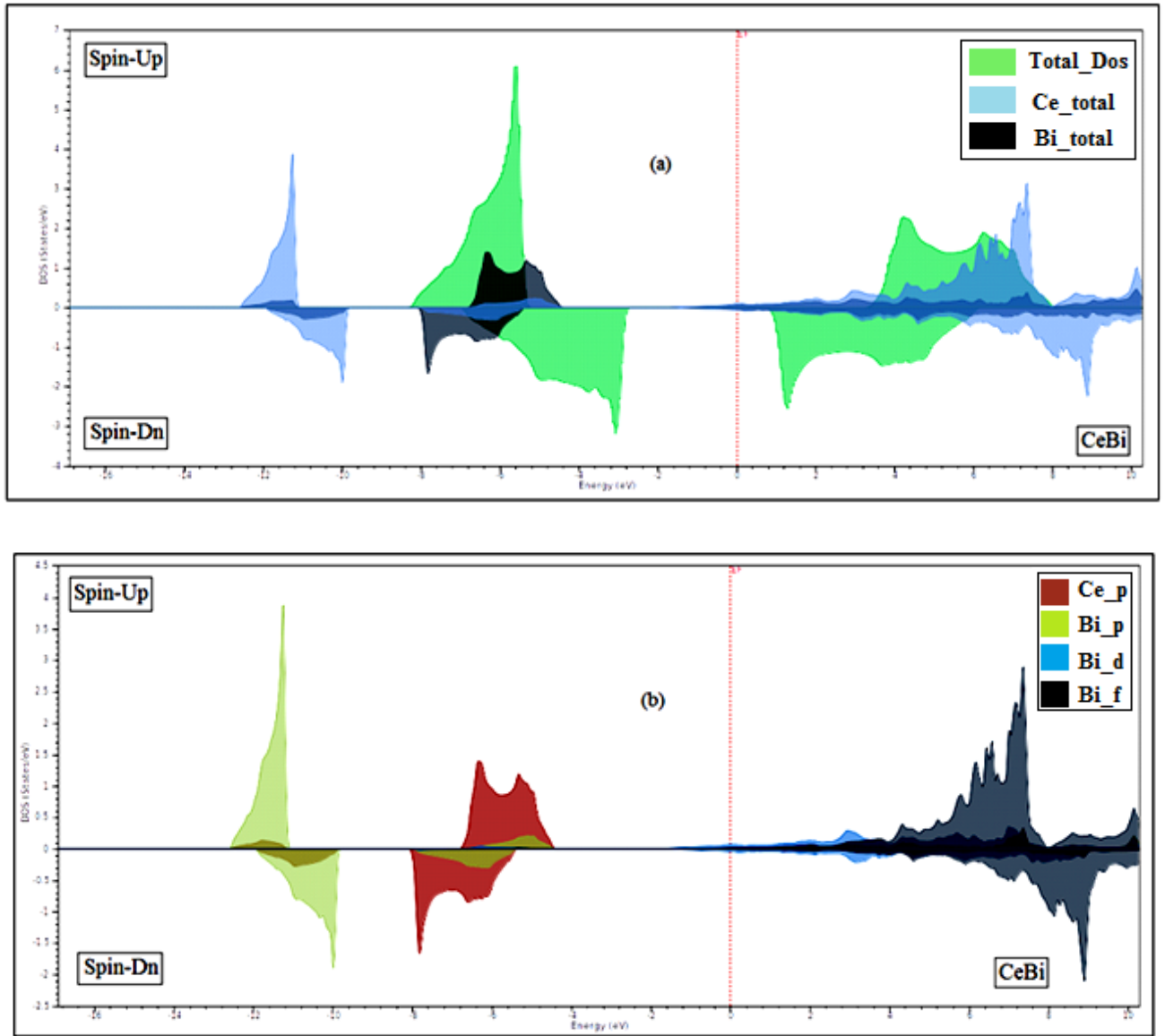


Figure 3.23 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **CeBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

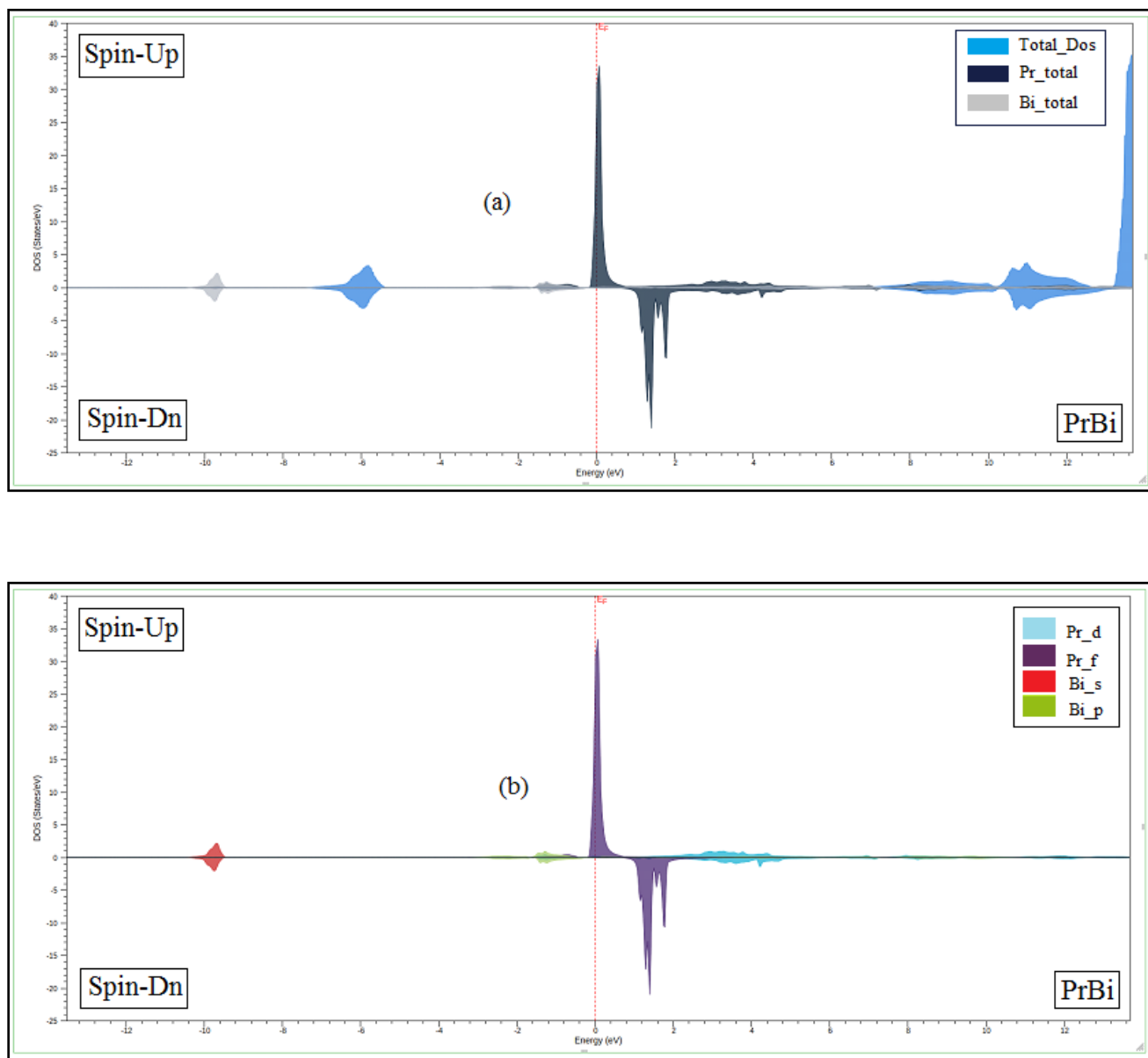


Figure 3.24 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **PrBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

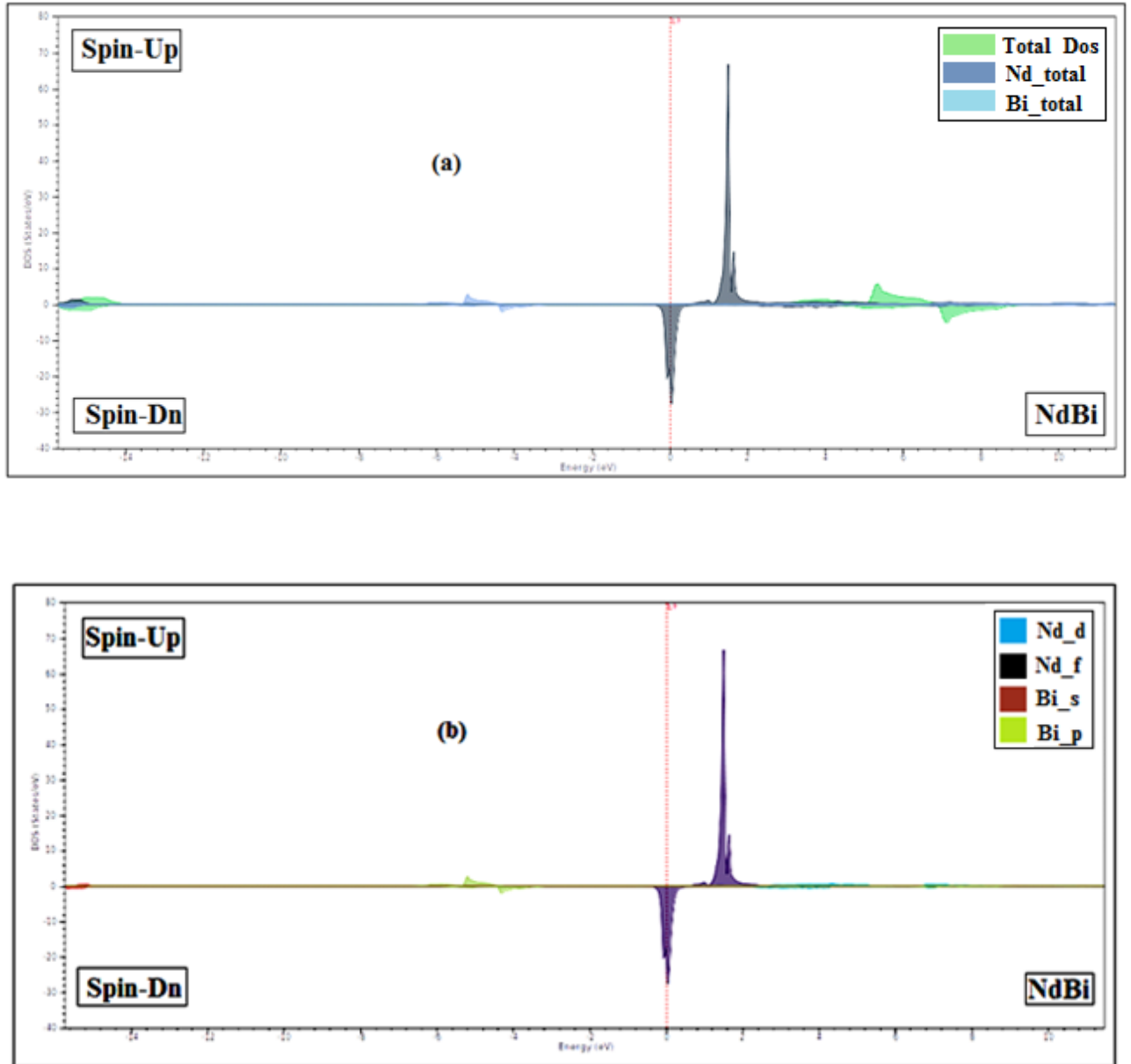


Figure 3.25 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **NdBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

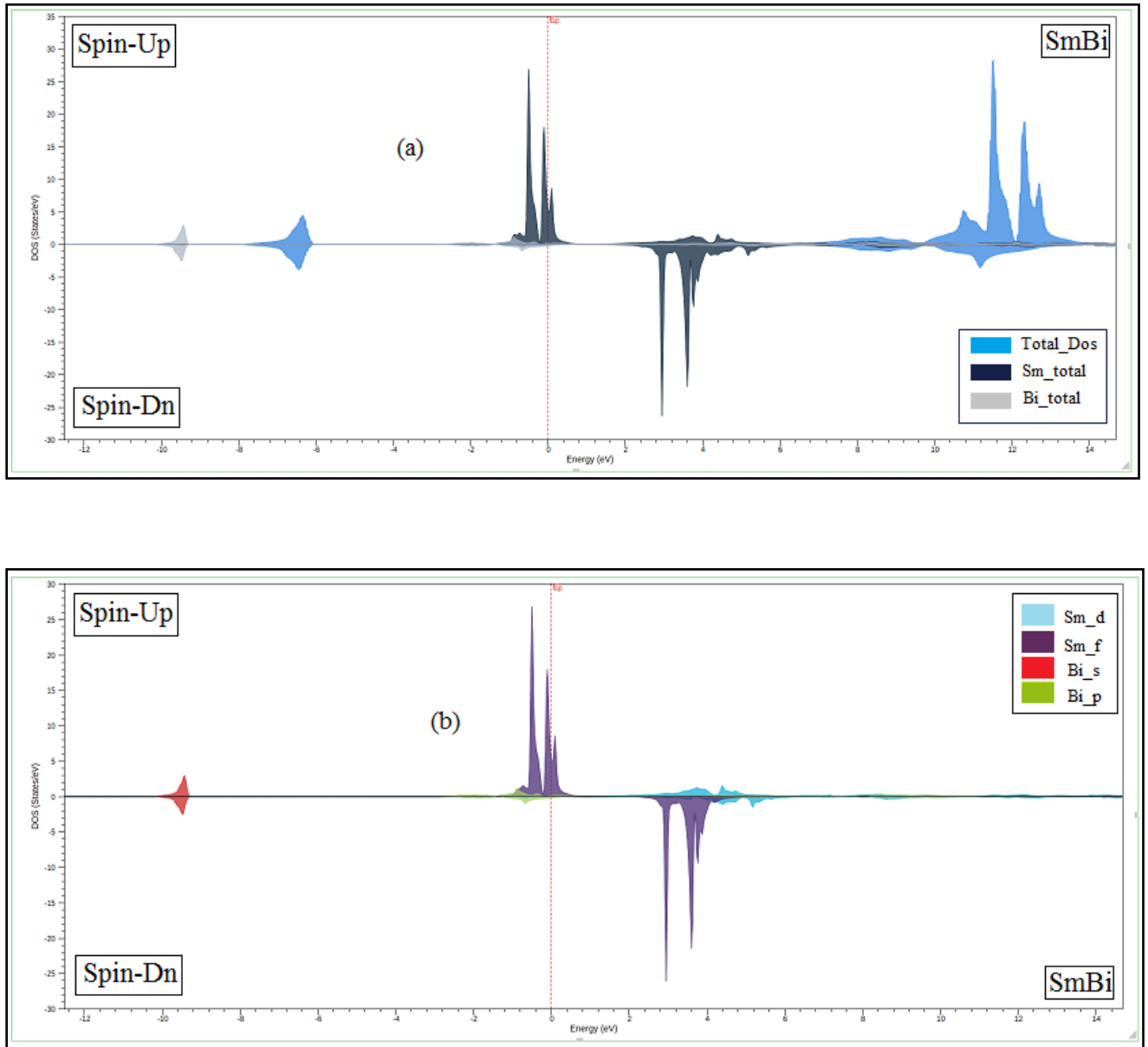


Figure 3.26 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **SmBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

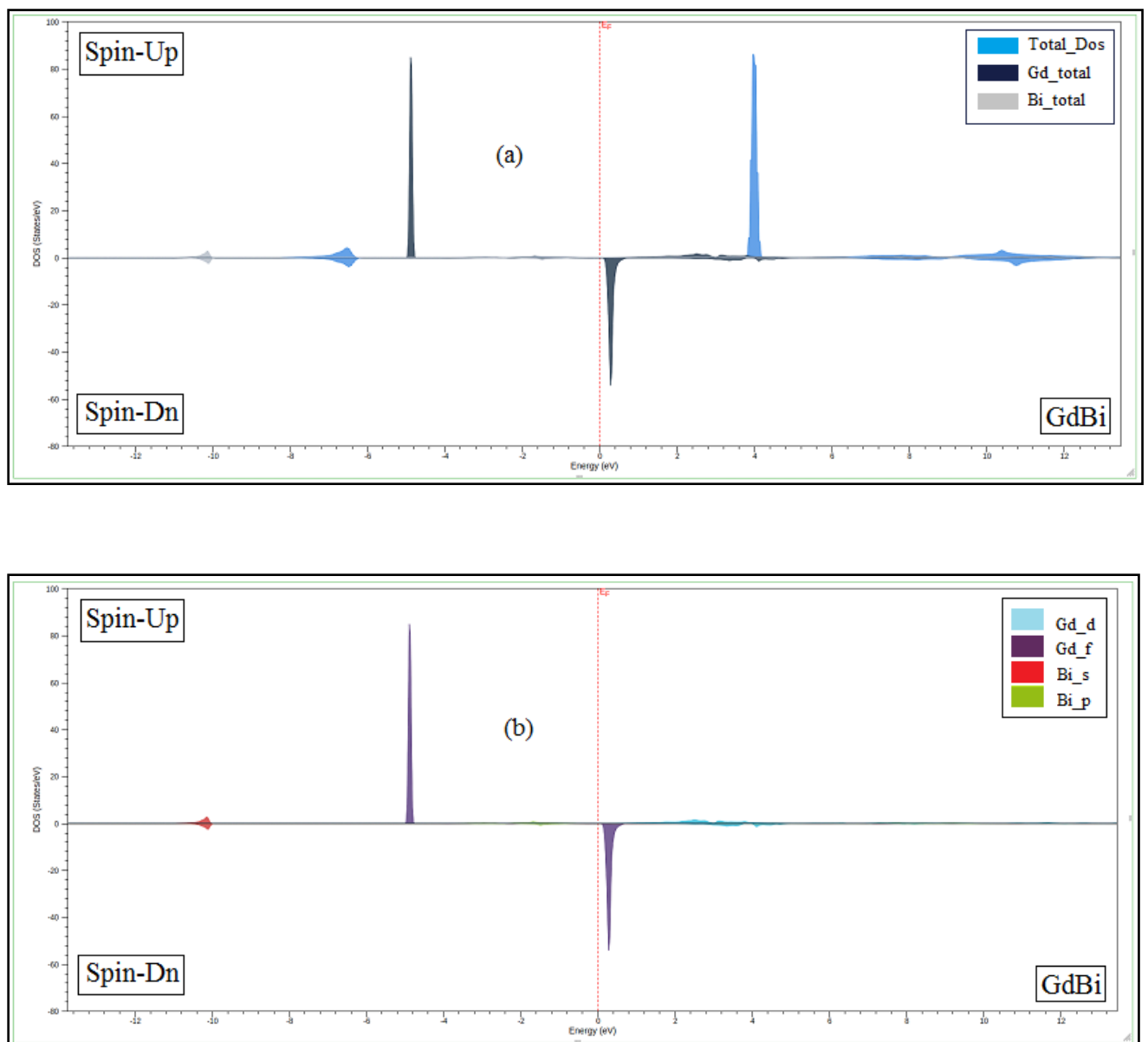


Figure 3.27 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **GdBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

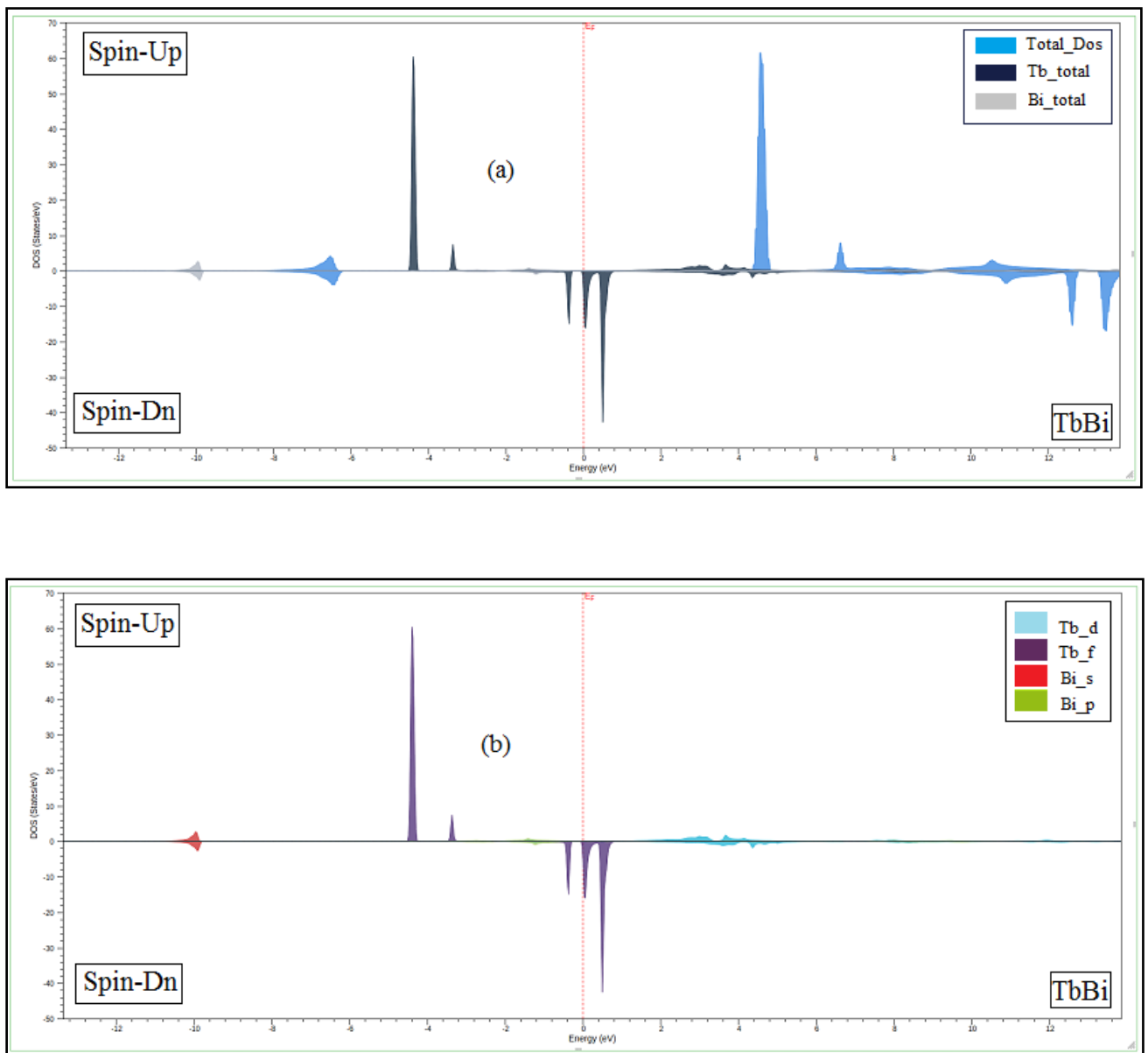


Figure 3.28 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **TbBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

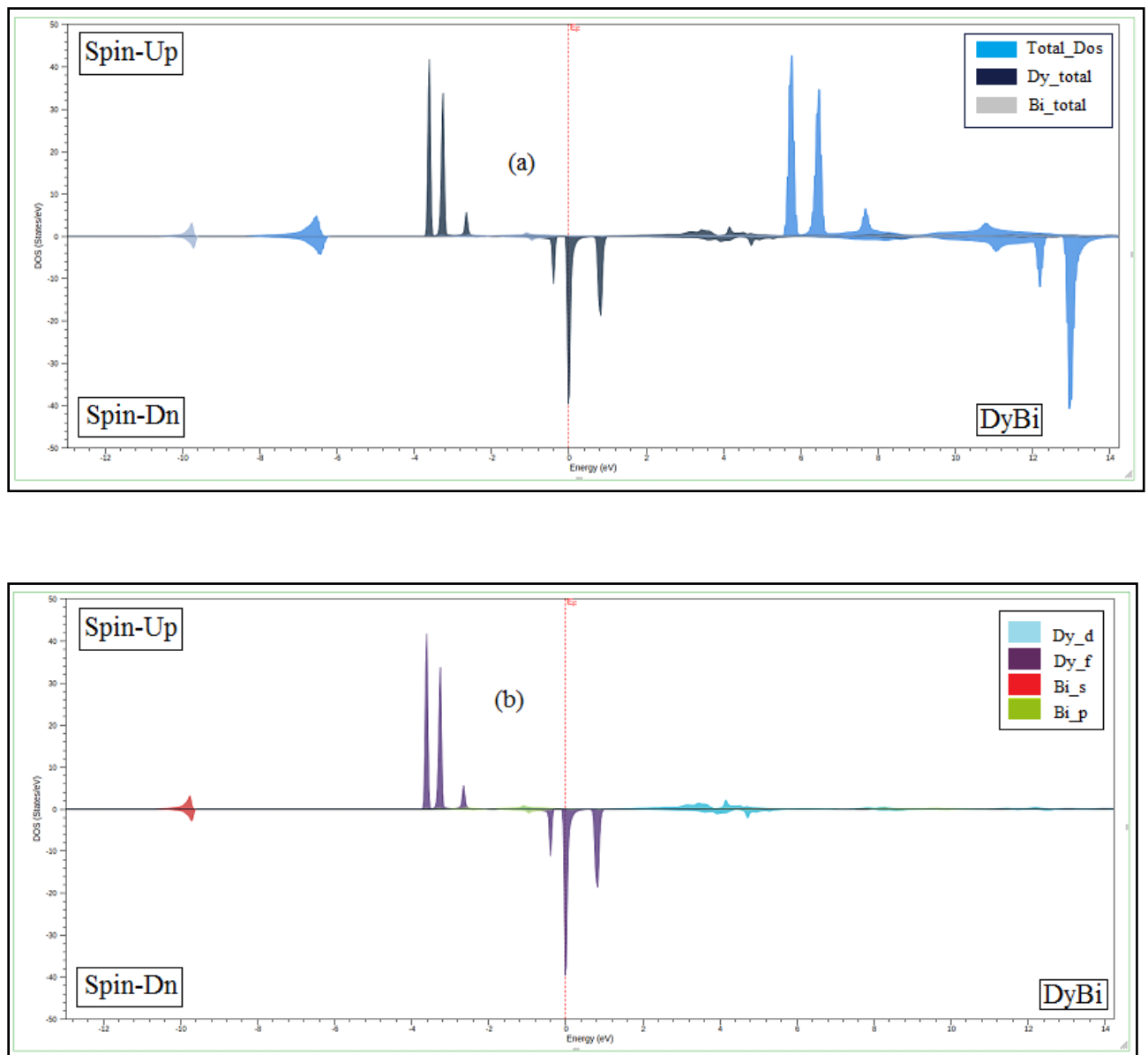


Figure 3.29 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **DyBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

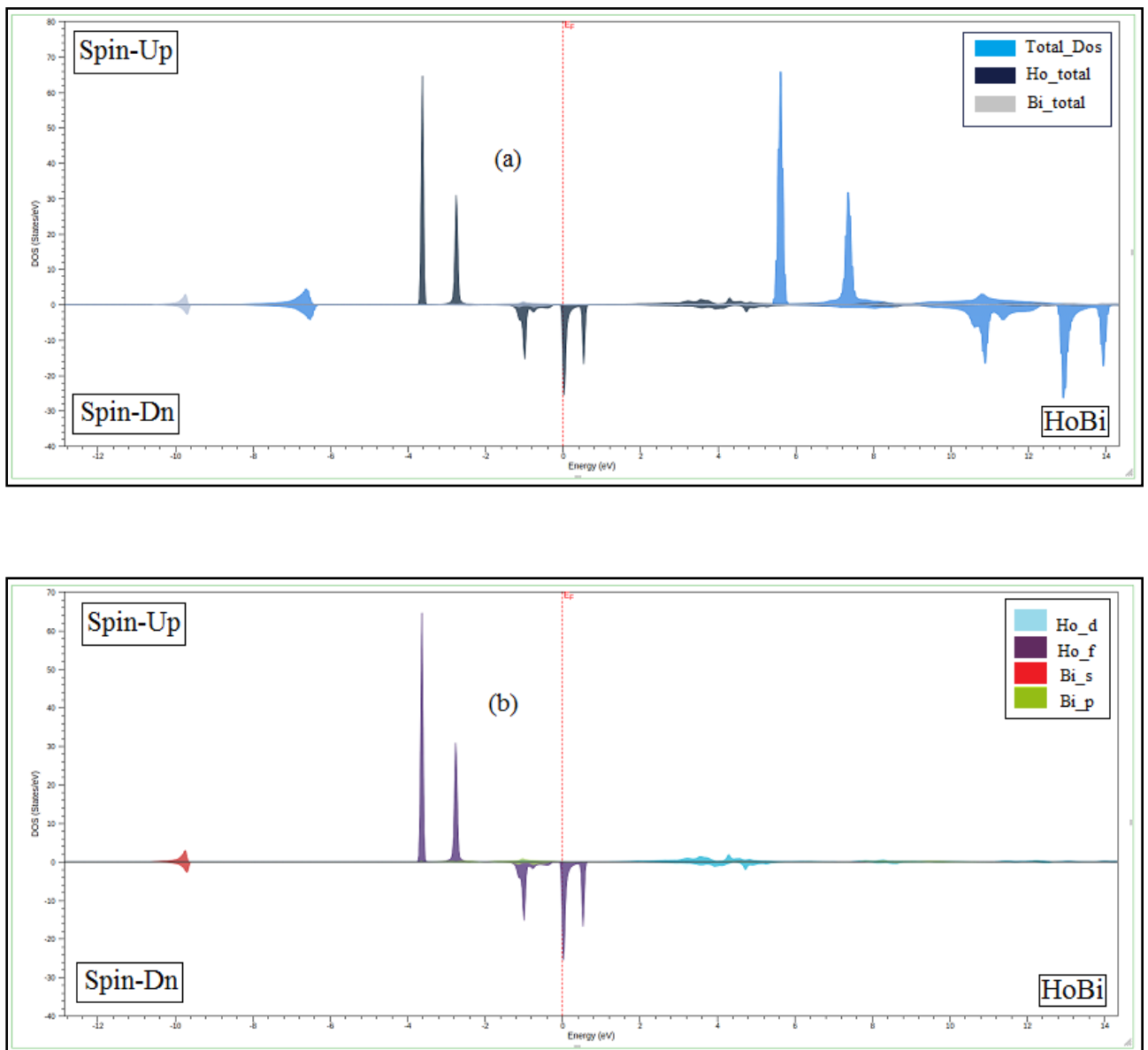


Figure 3.30 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **HoBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

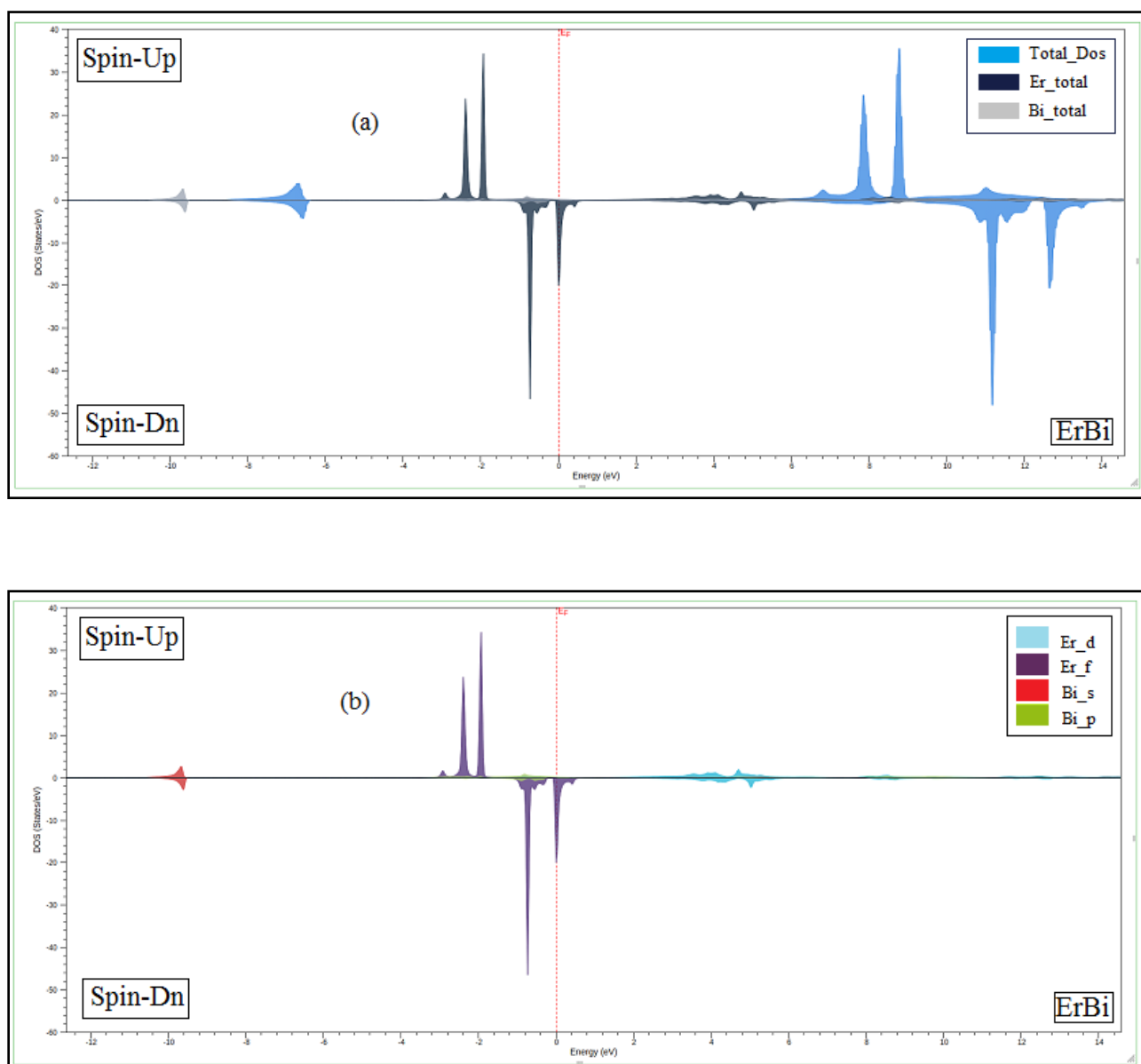


Figure 3.31 : Densités d'états totales et partielles pour l'alliage **ErBi** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

III.3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES :

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés magnétiques des composés XBi (X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Nous avons utilisé tout au long du calcul de ces propriétés l'approximation PBE-GGA avec polarisation du spin (dans la phase NaCl). D'après le tableau (3.3) le composé LaBi possède un moment magnétique très faible et négatif, cela confirme le comportement non magnétique de ce composé. Pour les composés XBi (X=Ce, Nd), les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels sont presque nulle, cette faible différence obtenue résulte de la légère différence entre les moments magnétiques des atomes Ce, Nd et Bi et qui indiquent la présence d'un possible comportement ferrimagnétique de ces composés à l'état fondamental bien que cette valeur favorise le caractère antiferromagnétique de ces composés car ils sont proche à zéro. Pour les composés XBi (X=Pr, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho et Er) les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels sont importants qui indiquent la présence d'un comportement ferrimagnétique de ces composés à l'état fondamental. On remarque aussi que les contributions totales sont beaucoup plus localisées sur les lanthanides (Pr, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho et Er). Le changement de paramètre de maille peut nous servir à décrire le niveau de désordre structural [14]. Par exemple, l'alliage SmBi présente un moment magnétique de $5.409 \mu_B$. Dans le cas de l'échange entre les atomes Sm et Er, le moment magnétique est réduit à $2.66053 \mu_B$, par contre lors d'un échange entre le Sm et Gd, le désordre conduit à une augmentation du moment magnétique à $6.998 \mu_B$.

Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour les moments magnétiques des composés XBi (X=La, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho et Er). Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

Tableau III.3. Moment magnétique total et local de XBi (X=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Ho) obtenues par l'approximation GGA-PBE, avec polarisation du spin.

	Magnetic moment (μ_B)			
	XBi			
LaBi	La	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	-0.00060	-0.00136	0.00115	-0.00082
CeBi	Ce	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	-4.91757	4.96224	0.00000	0.04467
PrBi	Pr	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	2.03961	-0.07464	0.04749	2.01246
NdBi	Nd	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	-2.54269	2.57238	0.00000	0.02969
SmBi	Sm	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	5.46291	0.02916	-0.08289	5.40918
GdBi	Gd	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	6.91706	0.11611	-0.03503	6.99815
TbBi	Tb	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	5.81184	-0.00750	0.11420	5.91853
DyBi	Dy	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	4.68027	0.01277	0.11018	4.80322
HoBi	Ho	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	3.66599	0.01686	0.10475	3.78760
ErBi	Er	Bi	interstitiel	Total
GGA-PBE	2.54291	0.02561	0.09201	2.66053

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Petit, L., et al., Rare-earth pnictides and chalcogenides from first-principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016. 28(22): p. 223001.
2. MATOUGUI, M., Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ). Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
3. Blaha, P., et al., WIEN2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
4. Perdew, J.P., et al., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 1992. 46(11): p. 6671.
5. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996. 77(18): p. 3865.
6. Nespolo, M., Basic Elements of Crystallography. By Nevill Gonzalez Szwacki and Teresa Szwacka. Pan Stanford Publishing, 2010. Pp. xi+ 195. Price (paperback) GBP 49.99. ISBN 978-981-4241-59-5. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 2012. 68(3): p. 430-432.
7. TAHRI, K., Etude et analyse de la densité électronique et de sa fonction de localisation dans une transition de phase d'un composé cristallin sous l'effet d'une pression hydrostatique: étude du premier principe. 14-07-2018.
8. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Lanthanide>.
9. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Bismuth>.
10. Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 1944. 30(9): p. 244.
11. Shirovani, I., et al., X-ray study with synchrotron radiation of cerium and praseodymium monpnictides with the NaCl-type structure at high pressures. *Physica B: Condensed Matter*, 2003. 334(1-2): p. 167-174.

12. Kocak, B., et al., Structural, elastic, thermodynamic and lattice dynamic properties of PrX (X= Sb, Bi). International journal of materials research, 2013. **104**(1): p. 99-108.
13. Sahu, A.K., J. Patiya, and S.P. Sanyal. Structural phase transition and electronic properties of NdBi. in AIP Conference Proceedings. 2015. AIP Publishing LLC.
14. MOUFFOK ,Y. Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique.11/03/2019.
15. BELKHOUANE Mohammed , Thèse de Doctorat, « Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ (Z= Al, Si) $Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$ ».Universite djillali liabes Faculte des sciences exactes Sidi bel abbes.2016
16. Petit, L., et al., Rare-earth pnictides and chalcogenides from first-principles. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016. 28(22): p. 223001.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, on a utilisé une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le package Wien2k. Pour le calcul des propriétés structurales et magnétiques des alliages XBi (X= La, Ce, Pr, Nd ,Sm ,Tb ,Gd ,Dy, Ho, Er) à structure faces cubiques centrées (NaCl) et pour les trois états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

- Nous remarquons que l'état le plus stable pour nos binaires XBi (X=Ce, Nd) est l'état antiferromagnétique et pour les binaires XBi (X=Pr, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho, Er) est l'état ferromagnétique et enfin pour le LaBi est l'état non magnétique.
- Dans le cas des alliages XBi (X= La, Ce, Pr, Nd ,Sm ,Tb ,Gd ,Dy, Ho, Er) la remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up et celle des électrons à spin-down, ce qui indique un caractère métallique.
- A propos de l'étude des propriétés magnétiques, on a trouvé que le composé LaBi présente un caractère non-magnétique, les composés XBi (X=Ce, Nd) favorise le caractère antiferromagnétique et les moments magnétiques des composés XBi (X=Pr, Sm ,Tb, Gd, Dy, Ho et Er) indiquent la présence d'un comportement ferrimagnétique.
- Les matériaux XBi (X= La, Ce, Pr, Nd ,Sm ,Tb ,Gd ,Dy, Ho, Er) sont de très bons candidats pour l'application dans la spintronique.

En perspectives, nous souhaitons étudier d'autres propriétés de ces composés tels que les propriétés élastiques et thermodynamique pour enrichir notre travail aussi utilisé d'autres approximations tels que la GGA-WC, GGA-PBEsol et GGA+U.

Abstract:

The structural, electronic and magnetic properties of XBi ($X = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho, Er}$) alloys with a cubic face centered structure (NaCl) and for the three states non-magnetic (NM), ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM) were presented using a first-principle calculation. We applied the Maximum Potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method based on Density Functional Theory (DFT) and implemented in the Wien2k package. In addition, the generalized gradient approximation (GGA-PBE) was used to describe the exchange-correlation potential. The results obtained for the density of states and band structures reveal that our compounds have a metallic character. The structural properties show that the most stable state for our binary XBi ($X = \text{Ce, Nd}$) is the anti-ferromagnetic state and for XBi ($X = \text{Pr, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho, Er}$) binary is the ferromagnetic state and finally for the LaBi is the non-magnetic state.

Keywords: DFT ; FP-LAPW ; Wien2k ; GGA-PBE ; NM ; FM ; AFM.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages XBi ($X = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho, Er}$) à structure faces cubiques centrées (NaCl) et pour les trois états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) ont été présentés en utilisant un calcul de premier principe. Nous avons appliqué la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le package Wien2k. En plus, l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) à été utilisée pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Les résultats obtenus pour la densité d'états et la structure de la bande révèlent que nos composés ont un caractère métallique. Les propriétés structurelles montrent que l'état le plus stable pour nos binaires XBi ($X = \text{Ce, Nd}$) est l'état antiferromagnétique et pour les binaires XBi ($X = \text{Pr, Sm, Tb, Gd, Dy, Ho, Er}$) est l'état ferromagnétique et enfin pour le LaBi est l'état non magnétique.

Mots Clés : DFT ; FP-LAPW ; Wien2k ; GGA-PBE ; NM ; FM ; AFM.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية والمغناطيسية للمركبات **PrBi, NdBi, SmBi, TbBi, GdBi, DyBi, HoBi, ErBi, LaBi, CeBi** باستخدام طريقة FP-LAPW والتي تركز على نظرية كثافة الدالية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. في هذه النظرية قمنا باستعمال حد كمون التبادل و الترابط (EC) والذي عولج بتقريب (GGA-PBE). لقد قمنا بدراسة تأثير معامل التركيز على ثابت الشبكة، ثابت الصلابة فاصل الطاقة كما تم حساب الخصائص المغناطيسية ومن خلال النتائج المحصل عليها لاحظنا ان هناك بعض المركبات التي تستقر في مرحلة FM, NM و AFM. علاوة على ذلك، هناك تطابق مرضي بين نتائج المحصل عليها و بين النظريات المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: DFT ; FP-LAPW ; Wien2k ; GGA-PBE ; NM ; FM ; AFM