

# REMERCIEMENTS

*D'abord et après le nom de Dieu, le Plus Gracieux, le Plus Miséricordieux, nous remercions Allah Tout-Puissant, qui nous a facilité ce travail et nous a incités à être patients à l'accomplir  
après  
Des efforts continus.*

*Puis, nous tenons à remercier notre Encadreur M. MATOUGUI pour nous avoir guidés et accordé son temps précieux. Nous espérons que ce travail témoigne de notre gratitude pour cela.  
Un merci spécial aux membres du jury Dr. CHERID et Dr. ZITOUNI pour leur présence, à évaluer notre travail, et à nous guider avec leurs précieux conseils.*

*Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département  
de Génie des procédés de la faculté des sciences et de la technologie  
de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

# *Dédicace*

*À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,  
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*À mes chers frères pour leur appui et leur encouragement,*

*À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours  
universitaire,*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit  
de votre soutien infailible,*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

*Et à toute la promotion 2023 de Génie des procédés, à qui je souhaite une  
Bonne réussite.*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b><u>CHAPITRE I : LES ALLIAGES HEUSLER.....</u></b>	<b>3</b>
I.1 Introduction.....	4
I.2 Généralités sur les alliages Heusler.....	5
I.2.1 Heuslercomplet (Full Heusler).....	5
I.2.2 Demi-Heusler (Half Heusler).....	6
I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler.....	6
I.2.4 Applications des Heusler.....	8
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u></b>	<b>10</b>
<b><u>CHAPITRE II : CONCEPTS ET METHODES DE CALCUL.....</u></b>	<b>11</b>
II.1 Équation de Schrödinger.....	12
II.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	14
II.1.2 Approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	15
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	17
II.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	18
II.2.2 Théorème de Kohn et Sham.....	20
II. 3 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	21
II.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	21
II.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	22
II.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées(FP-LAPW).....	23
II.4.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	23
II.4.2 Principe de la méthode FP-LAPW.....	25
II.5 Le code Wien2K.....	26
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u></b>	<b>29</b>
<b><u>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</u></b>	<b>30</b>
III.1 Paramètres de calcul.....	31
III.2 Propriétés structurales.....	32
III.3 Propriétés électroniques.....	34
III.3.1 Structures de bandes	

d'énergie.....	34	
III.3.2 Densité d'état.....	35	
III.4		Propriétés
thermodynamiques.....	36	
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> .....	43	
<u>CONCLUSION GENERALE</u> .....	45	

# **LISTE DES FIGURES**

---

**FIGURE. I.1:**Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués autableau.....

---

**FIGURE. I.2 :**Les deux structures d'un alliage Full Heusler : a) régulière ; b)inverse.....

---

**FIGURE I.3 :**structure d'un alliage demi-Heusler (Half- Heusler) .....

---

**FIGURE. II.1 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphèreatomique et en région interstitielle.....

---

**FIGURE. III.1:**Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour lematériauHeusler  $Ba_2AgBi$  suivant les deux approximations LDA et GGA.....

---

**FIGURE. III.2:**Structures de bandes calculées du composéHeusler  $Ba_2AgBi$  obtenues par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA) .....

---

**FIGURE. III.3:**Densité d'étatstotale (TDOS) et partielle (Partial DOS)du composé Heusler  $Ba_2AgBi$  obtenues par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA) .....

---

**FIGURE. III.4:** Lavariation du volume del'alliage semi-conducteurHeusler  $Ba_2AgBi$  en fonction de la température à différentes pressions.....

---

**FIGURE. III.5:** Variationde la capacité thermiqueà volume constant ( $C_v$ )de l'alliage semi-conducteurHeusler  $Ba_2AgBi$  en fonction de la température à différentes pressions.....

---

**FIGURE. III.6 :** Variationdel'entropie Sde l'alliage semi-conducteurHeusler  $Ba_2AgBi$  en fonction de la température à différentes pressions.....

---

**FIGURE. III.7:** Variationde la température de Debye ( $\theta_D$ ) de l'alliage semi-conducteurHeusler  $Ba_2AgBi$  en fonction de la température à différentes pressions.....

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

# Introduction générale

La part de l'électronique dans les produits industriels ne fait que croître d'année en année et apporte souvent des améliorations continues de la qualité des produits pour le confort et le bon usage des équipements et matériels de notre quotidien. Pensons à l'apport de l'électronique dans l'automobile, la photographie, les activités de gestion d'entreprise, la communication entre les personnes, l'industrie informatique (matériel et logiciel), les énergies propres et renouvelables (notamment en Algérie avec son énergie solaire abondante).

Au cours des dernières décennies, il y a eu une quantité folle et étonnante de recherches visant à minimiser la taille des composants électroniques afin que de plus en plus de fonctions puissent être regroupées sur une surface donnée, réduisant ainsi les coûts. Cette réduction de taille s'accompagne naturellement d'une augmentation de la vitesse de fonctionnement et d'un rendement énergétique optimal, ce qui est avantageux. Cependant, les performances de la microélectronique, bien qu'elles nous fournissent des composants ultra fiables et performants, se heurtent également aux limites de la miniaturisation, contraintes physiques et économiques. En réponse à ces deux contraintes, les industriels de l'industrie et la communauté scientifique internationale explorent depuis de nombreuses années de nouvelles voies qui devraient s'avérer moins coûteuses du fait de l'introduction de nouveaux concepts, notamment l'utilisation de composants nanométriques, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités pour les composants du nouveau domaine d'innovation, à savoir les nanotechnologies, et en particulier les nanomatériaux, ont démontré des effets quantiques avantageux, qui soumettent ces matériaux aux principes de la mécanique quantique ; les matériaux de dimensions nanométriques ont d'excellentes propriétés ultra-fiables, et ont le meilleur rendement. Dans le vaste domaine de la science des matériaux, parmi ces pistes prometteuses d'une grande importance scientifique pour le développement de nouveaux matériaux, la spintronique.

## La spintronique

Jusqu'à présent, l'électronique était basée sur la manipulation de la charge unique de l'électron. Par exemple, dans la mémoire vive d'un ordinateur, l'information est stockée sous forme de charge électrique localement piégée dans une petite capacité. Mais cette approche évoquée ci-dessus commence à créer d'énormes problèmes de miniaturisation. Cependant, les électrons ont une autre propriété en plus de leur masse et de leur charge : le spin. C'est une quantité quantique fondamentale, mais elle peut être représentée en représentant l'électron comme une petite sphère chargée tournant dans un sens ou dans l'autre. Cette rotation de charge

peut être assimilée à une boucle de courant et donc à un moment magnétique orienté selon la direction de spin de l'électron. Certains matériaux présentent un magnétisme dû au spin de l'électron [1]. Cette rotation est cruciale dans le domaine de l'enregistrement magnétique, où elle est utilisée dans les enregistrements de masse non volatiles tels que les bandes magnétiques et les disques durs. Le concept de "spintronique" ou "électronique de spin" cherche également à incorporer le spin de l'électron dans les appareils électroniques.

La spintronique offre de nombreux avantages, principalement la capacité de stocker des informations dans des nanostructures magnétiques au sein d'un circuit de manière non volatile et résistante aux radiations, avec une vitesse de commutation magnétique potentiellement aussi rapide que des nanosecondes [2], donc en ligne avec les circuits électroniques les plus rapides.

Parmi les classes de matériaux les plus usités et des plus prometteurs en spintronique figurent les alliages Heusler et demi Heusler.

### **Références bibliographiques**

[1] R.A. de Groot, F.M. Müller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.

[2] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today **54**, 39 (2001).



# **Chapitre I : Les alliages Heusler**

## **I.1 Introduction**

Depuis les premières observations des faits magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer, ces phénomènes ont constamment attiré l'attention de l'homme en général et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme durant le XIXe siècle, notamment après la découverte des phénomènes de para-, dia- et Ferromagnétisme et la détermination du moment magnétique intrinsèque de l'électron par Dirac. Les recherches dans ces domaines ne cessent de se développer jusqu'à ce jour où on trouve les matériaux magnétiques partout dans notre vie quotidienne, ils sont présents dans presque toutes les machines, en partant de l'appareil le plus simple qui est la boussole vers les dispositifs les plus complexes comme les ordinateurs. Dans ce chapitre on va définir les alliages Heusler, leurs types et leurs propriétés, et on finira par citer les applications de ces matériaux en particulier dans le domaine de la spintronique.

Les alliages Heusler forment une classe de matériaux les plus demandés pour des applications spintroniques. La méthode ab-initio permet d'étudier et d'exploiter une grande gamme d'informations sur ce type d'alliage.

En général la famille de ces alliages se compose de deux grandes catégories : Les demi – Heusler ou Half-Heusler et les Heusler complets ou full-Heusler, selon plusieurs structures Cristallographiques et ordres magnétique.

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans[1,2] exactement en 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler découvre, au cours de son étude sur un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium avec une formule de type  $Cu_2MnAl$ , que ce matériau se comporte comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques, cette découverte donne naissance à une nouvelle catégorie de matériaux des plus intéressants et des plus innovants.

## I.2 Généralités sur les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres, et ils sont classés en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique, où on distingue. Les alliages Heusler complets (Full-Heusler) avec une composition  $X_2YZ$ , et la famille des demi-Heusler (Half-Heusler) avec une formule chimique  $XYZ$ .

**Composés Heusler  $X_2YZ$**

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.81	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

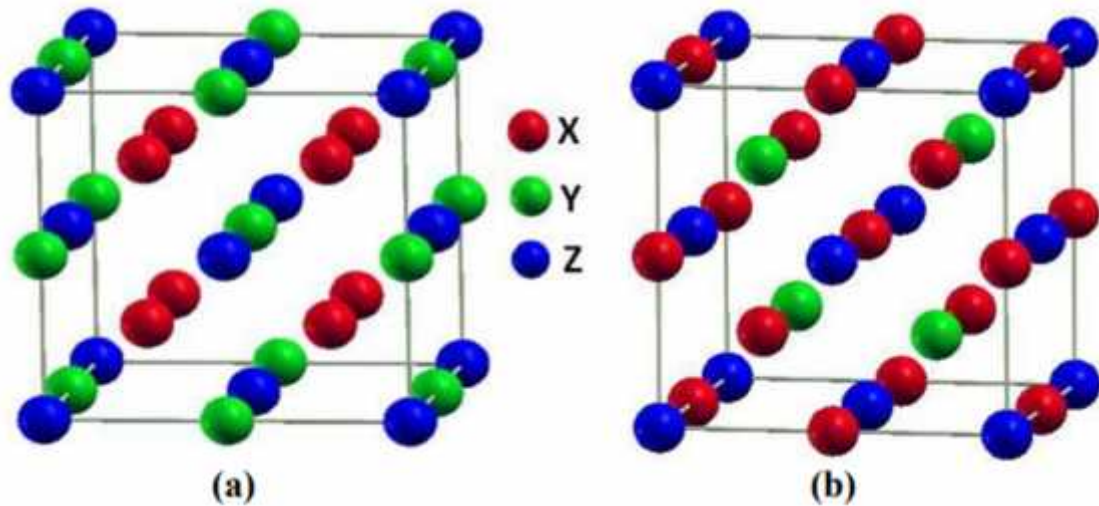
**Figure I.1:** Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau.

### I.2.1 Heuslercomplet (Full Heusler)

Ce type est connu par sa formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des cas rarissimes, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métalalcalino-terreux. Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique  $Fm-3m$  (groupe d'espace N° 225), avec un prototype  $Cu_2MnAl$ [3,4] noté souvent (L21). Dans ce prototype les atomes X occupent les sites

tétraédriques  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , les atomes Y se trouvent au niveau des sites octaédriques  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et les atomes Z sont placés au sommet  $(0, 0, 0)$  et au centres des faces.

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X  $(Z(Y) > Z(X))$ , une structure inverse et différente est observée, souvent, cette structure inverse est



désignée dans la littérature par le prototype  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216)[5].

**Figure I.2.** : Les deux structures d'un alliage full Heusler : a) régulière ; b) inverse.

### **I.2.2 Demi-Heusler (Half Heusler)**

Défini par la formule chimique XYZ avec une stoechiométrie  $(1 : 1 : 1)$  ; dans le cas général, ces alliages peuvent être compris comme de composés constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique, Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. D'autre part, les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares tandis que l'élément Z est un élément d'un groupe principal III, IV ou V en plus d'être le plus électronégatif comme le Ge, Sn, Sb.

### **I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler**

#### **a) alliage full Heusler**

Selon le groupe d'espace Fm-3m (groupe d'espace N 225) les alliages full Heusler de type  $\text{X}_2\text{YZ}$  se cristallisent avec  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  noté souvent (L21) comme prototype, la position 8c

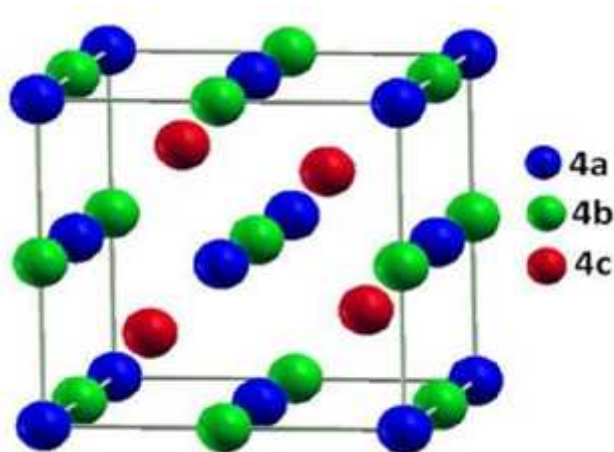
(1/4,1/4, 1/4) est occupée par les atomes X, quant aux position 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure L21, se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

Il existe une autre famille pour les alliages Heusler, connus sous le nom de composés Heusler quaternaires, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également, l'emplacement de ces derniers est respectivement dans les positions 4a et 4d. Pour l'élément Y, celui-ci est placé sur les positions 4b, quant à l'élément Z, lui est placé sur les positions 4c, le prototype LiMgPdSn est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace F-43m (groupe d'espace N° 216).

### **b) alliage halfHeusler**

Les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b) où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau (1/4,1/4,1/4).

Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z.



**Figure I.3** : structure d'un alliage demi-Heusler (Half-Heusler)

Elle se cristallise dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial  $F\bar{4}3m$ , C1b) numéro 216). Les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes X, Y et Z respectivement. Cette structure admet trois possibilités d'arrangements atomiques non équivalents résumés dans le Tableau I.1

La maille cristalline des composés Half-Heusler est formée par trois mailles cfc interpénétrées. Ce type de structure est déduit de la structure Full-Heusler  $L2_1$  en laissant un des sites X vacant. Elle se cristallise dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial  $F\bar{4}3m$ ,  $C1b$  numéro 216). Les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes X, Y et Z respectivement. Cette structure admet trois possibilités d'arrangements atomiques non équivalents résumés dans le Tableau I.1

	4a	4b	4c
I( )	X	Y	Z
II( )	Y	Z	X
III( )	Z	X	Y

**Tableau I.1 :** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la Structure de type C1b

## I.2.4 Applications des Heuslers

### a) Magnéto-résistance géante (GMR)

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnéto-résistance géante (Giant Magnéto-résistance, ou GMR), découverte en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [6]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnéto-résistance géante est directement lié au phénomène de diffusion dépendant du spin. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs.

### b) Magnéto-résistance tunnel (TMR)

En physique, la magnéto-résistance à effet tunnel, ou magnéto-résistance 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.

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. Il apparaît que la magnéto-résistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant. Un autre enjeu important du domaine est la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent (l'asymétrie de spin est de 100%).

## **Références bibliographiques**

[1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.

[2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.

[3] [T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1 – 50

[4] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.

[5] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.

[6] 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.



# **CHAPITRE II : CONCEPTS ET METHODES DE CALCUL**

## Introduction

Parce que l'équation de Schrödinger est complexe et difficile à résoudre pour les molécules poly atomiques et poly électroniques, les physiciens ont intelligemment effectué un certain nombre d'approximations pratiques pour simplifier les calculs et découvrir les différentes propriétés caractéristiques du matériau à l'étude, ce qui a permis d'énormes progrès dans la recherche sur les matériaux, aidé en cela par des calculs puissants et efficaces grâce à une infrastructure matérielle conséquente (équipements informatiques performants) ainsi qu' à des programmes et des logiciels spécifiques adaptés à ce type de recherche. Pour l'étude de ces propriétés, on préconise trois approches fondamentales :

- 1- **Les méthodes empiriques** : ce sont celles utilisant l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres caractéristiques des matériaux.
- 2- **Les méthodes semi-empiriques** : nécessitent à la fois les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- 3- **Les méthodes ab-initio** : utilisant seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à l'exclusion de toute expérience.

L'approche privilégiée dans le contexte de cette étude est celle des méthodes ab-initio.

L'objectif de la recherche ab initio est donc triple : fournir une explication théorique des données expérimentales, servir de guide lors des expérimentations et prédire le comportement des nouveaux matériaux par une recherche complète et efficace.

### II.1L'Équation de Schrödinger (1926)

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme commence nécessairement par la présentation de l'équation exacte de Schrödinger (« équation à plusieurs particules »), qui est ensuite simplifiée par diverses approximations afin de pouvoir la résoudre. Le traitement de ce "problème multi corps" en mécanique quantique consiste à trouver des solutions à l'équation de Schrödinger, qui est très complexe et extrêmement difficile puisque les électrons et les noyaux qui composent les matériaux forment un système à plusieurs corps interagissant fortement entre eux.

Dans le cas des processus stationnaires, l'état fondamental du système est décrit par l'équation de Schrödinger[1] indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad \text{II.1}$$

Cette équation, permet de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres associés ; les différents termes de l'équation sont définis comme suit :

$\hat{H}$  : L'opérateur Hamiltonien, représente les différentes contributions à l'énergie totale du système à étudier et s'obtient en remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale, les grandeurs physiques par les opérateurs qui leurs sont associés en mécanique quantique.

$\psi$  : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et qui contient toute l'information du système.

$E$  : Énergie totale; elle s'obtient en appliquant l'hamiltonien  $\hat{H}$  sur la fonction d'onde  $\psi$ .

Pour un système isolé à  $n$  électrons et  $N$  noyaux, l'Hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle possibles, il s'écrit comme suit [1]:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{II.2}$$

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent les significations suivantes :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n} \text{ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e} \text{ Est l'opérateur énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|} \text{ Est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux}$$

(interaction coulombienne attractive électron-noyau).

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \text{ Est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction}$$

coulombienne répulsive électron-électron)

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \text{ Est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction}$$

coulombienne répulsive noyau-noyau).

Où  $Z_k$  représente le nombre atomique de l'atome  $k$ ,  $e$  le module de la charge de l'électron,  $m_e$  et  $M_n$  la masse des électrons et noyaux respectivement.

$\vec{r}_j$  : définissent les positions des électrons.

$\vec{R}_k, \vec{R}_{k'}$  : définissent les positions des noyaux.

On ne peut arriver à des solutions exactes de l'équation de Schrödinger que dans le cas des systèmes à deux corps (atome d'hydrogène, oscillateur harmonique, ...). Pour un atome poly électronique ou un système à plusieurs corps, l'équation de Schrödinger n'a pas de solutions

exactes et définies. On recourt donc à trois approximations pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction.

### II.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite dans la théorie de la structure électronique est celle de Born-Oppenheimer[2] ou une approximation adiabatique, qui consiste à séparer la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde.

Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie des électrons et des noyaux,

Par conséquent, les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, Il s'ensuit que les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

Nous considérons les noyaux comme des particules classiques et les électrons comme des particules quantiques, sur la base de la grande différence de masse entre les deux types de particules, rappelons que le noyau le plus léger, le proton, a une masse au repos 1836 fois celle de l'électron. Le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, de sorte que les électrons réagissent presque instantanément aux changements de position des noyaux. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie de répulsion noyau-noyau devient constante. Dans ce cas  $T_{n-n} = 0$  et  $V_{n-n}$  est constante.

La fonction d'onde du système sera alors approximée par le produit :

$$\Psi(r_i, R_A) = \Psi_e(r_i, R_A) \Psi_n(R_A) \quad \text{II.3}$$

La fonction d'onde des noyaux,  $\Psi_n(R_A)$  est indépendante des positions  $r_i$  des électrons qui sont dans une distribution moyenne. Ainsi l'équation de Schrödinger s'écrira comme suit :

$$H_e \Psi_e(r_i, R_A) = E_e(R_A) \Psi_e(r_i, R_A) \quad \text{II.4}$$

La fonction d'onde « électronique »  $\Psi_e(r_i, R_A)$  est une fonction propre et  $E_e(R_A)$  : est l'énergie électronique, c'est-à-dire l'énergie totale des électrons dans le champ des  $N$  noyaux, plus l'énergie d'interaction entre noyaux.

Ainsi l'Hamiltonien du système dans l'équation (II.2) s'écrira sous la forme suivante :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} (V_{n-n} = cst, T_{n-n} = 0) \quad \text{II.5}$$

## II.1.2 Approximations de Hartree et Hartree-Fock

En 1927, D. R. Hartree [3,4] a proposé une méthode d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger pour de atomes poly électroniques. Il s'agit de la méthode de champ auto-cohérent, que l'on appelle le plus communément champ auto-cohérent en anglais (abréviation SCF : « self-consistent field »). Dans cette méthode, on suppose que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, donc leur mouvement n'est pas corrélé et nous parvenons à remplacer l'interaction de chaque électron avec le reste de l'atome par l'interaction avec un champ moyen généré par le noyau et l'ensemble des autres électrons. La fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'onde d'un seul électron. L'opérateur Hamiltonien s'écrit alors comme la somme des opérateurs Hamiltoniens décrivant un seul électron :

$$H = \sum H_i \quad \text{II.6}$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou orbitale)  $\Phi_i(r)$  tel que :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{II.7}$$

$$\text{Avec } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad \text{II.8}$$

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_k|} \quad \text{II.9}$$

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad \text{II.10}$$

Ou :

$U_i(r_i)$  Représente l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux ( $k$ ).

$\vec{R}_k$  : est la position fixe des noyaux  $k$  .

$V_i(r_i)$  est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier est approximée par le produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad \text{II.11}$$

$$\text{Et } E = E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad \text{II.12}$$

$$\text{Avec } \hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{II.13}$$

Le principe variationnel est basé sur la recherche de fonctions d'onde qui minimisent l'énergie du système.

La méthode de Hartree néglige la corrélation entre les mouvements des électrons individuels et ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'écrivant un système à plusieurs corps doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques ce qui implique une surestimation de la répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique.

### Approximations de Hartree-Fock

De nombreuses améliorations ont été introduites par V. Fock en 1930 [5] à l'approximation de Hartree pour tenir compte du principe de Pauli en introduisant les spins. L'électron étant un fermion (particule de spin 1/2), la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  d'un système atomique à  $N$  électrons doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées  $(r_i, r_j)$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_{p_1}(r_1) \psi_{p_2}(r_2) \dots \psi_{p_N}(r_N) \quad \text{II.14}$$

Et où les fonctions d'onde mono électroniques sont des spin-orbitales s'écrivant comme suit :

$$\psi_{nlm_l m_s}(r) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\uparrow) \quad \text{II.15}$$

Et  $\{r_1, r_2, \dots, r_N\}$  désigne une permutation de la suite  $\{1, 2, \dots, N\}$ . Si  $P$  est une permutation paire,  $(-1)^P = 1$ , sinon  $(-1)^P = -1$ .

Une expression de la fonction d'onde  $\Psi$  est donnée sous la forme d'un déterminant de Slater[6] :

$$\mathbb{E}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \mathbb{E}_1(r_1) & \mathbb{E}_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \mathbb{E}_N(r_1) \\ \mathbb{E}_1(r_2) & \mathbb{E}_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \mathbb{E}_N(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbb{E}_1(r_N) & \mathbb{E}_2(r_N) & \cdot & \cdot & \cdot & \mathbb{E}_N(r_N) \end{pmatrix} \quad \text{II.16}$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation

$\mathbb{E}_i(r_i) = w_i(r_i) \Gamma(\langle_i)$  Avec  $\langle_i$  la variable de spin ( $\pm \frac{1}{2}$ )

Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfaisant les équations de Hartree-Fock étant comme suit :

$$(-\nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r))\mathbb{E}_i(r) + V_x \mathbb{E}_i(r) = v_i \mathbb{E}_i(r) \quad \text{II.17}$$

Où  $V_x$  est le terme d'échange ajouté

$$V_x \mathbb{E}_i(r) = - \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\mathbb{E}_j^*(r') \mathbb{E}_i(r')}{|r - r'|} \mathbb{E}_j(r) \quad \text{II.18}$$

D'après les équations simplifiées II.14, on s'aperçoit que l'approximation de Hartree-Fock permet de traiter le problème à N corps comme un problème à un corps dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre N équations mono électroniques de type Hartree-Fock de façon auto-cohérente, ce qui rend la méthode assez lourde.

L'approximation de Hartree-Fock est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais moins appropriée pour les solides périodiques. Une théorie plus adéquate pour les solides est la théorie fonctionnelle de la densité.

## **II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

### **Les débuts de la DFT**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : DensityFunctionalTheory) a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [7] puis Kohn et Sham en 1965 [8]. Il s'agit d'une théorie basée sur la densité électronique comme variable fondamentale et non sur la fonction d'onde comme c'est le cas avec les méthodes Hartree et Hartree-Fock. C'est en fait une vieille idée, apparue pour la première fois dans les travaux de Llewellyn Thomas [9] et Enrico Fermi [10] en 1927, où toutes les autres propriétés du système peuvent être considérées comme une simple fonction de la densité électronique de l'état fondamental de l'électron. En fait, il est

intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales et de la coordonnée de spin, alors que la fonction d'onde d'un système de  $N$  électrons dépend des coordonnées spatiales  $3N$  mais aussi des coordonnées  $N$  du spin, ce qui conduit à une dépendance de  $4N$  variables. La théorie de Thomas et Fermi est moins précise que la théorie Hartree-Fock en raison de l'absence du terme de corrélation d'échange, mais elle est beaucoup plus simple et plus facile à appliquer. Elle représente une véritable théorie de la fonctionnelle densité (DFT) qui permet d'estimer les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) en subdivisant le système inhomogène en volumes élémentaires  $d3r$  (soit implicitement  $dv$ ) de telle sorte que les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante.

### **Théorie de la fonctionnelle de la densité**

La théorie de la DFT permet de reformuler le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et en utilisant la densité électronique comme une fonction de base. Cette théorie est la conséquence de deux théorèmes développés par Hohenberg et Kohn[7] en 1964 qui ont prouvé la possibilité de déterminer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique puis Kohn et Sham[8] en 1965 qui ont rendu la DFT en un outil pratique en chimie quantique.

#### **II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

##### **Le premier théorème**

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  d'un système en présence d'un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ . Elle est formulée par la relation :

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{II.19}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie qui diffère de la méthode de Hartree-Fock dans laquelle l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde.

L'expression de l'énergie totale de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons en interaction plongés dans le potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$ , est donnée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \quad \text{II.20}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans une fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}$  tel que :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad \text{II.21}$$



La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn englobe la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles sont inconnues.

Avec :

$$V^{ext}[\dots(r)] = V_{n-e}[\dots(r)] = \int \dots(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{II.22}$$

$$E[\dots(r)] = F_{HK}[\dots(r)] + \int \dots(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{II.23}$$

Ou d'autre façon :

$$E[\dots(\vec{r})] = \langle \mathbb{E} | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \mathbb{E} \rangle \quad \text{II.24}$$

$$F_{HK}[\dots(r)] = T[\dots(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\dots(r)\dots(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\dots(r)] \quad \text{II.25}$$

Cette équation comprend les termes d'énergie cinétique  $T[\dots(r)]$  qu'aurait le gaz d'électron de densité  $\dots(r)$  s'il était sans interaction. Le second terme est l'énergie de Hartree traduisant l'interaction électrostatique classique entre électrons et le troisième terme correspond à l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\dots(r)]$  qui est une fonctionnelle de la densité  $\dots(r)$ .

$E_{xc}$  Tient compte de tous les effets d'interaction qui ne sont pas pris en compte dans le terme de Hartree et représente la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction. C'est ce dernier terme qu'il est impossible de déterminer de façon exacte.

Il est clair d'après ce premier théorème que toutes les propriétés de l'état fondamental sont contenues dans la densité électronique, mais il reste à déterminer un mécanisme pour rendre ce théorème réalisable en pratique. Ceci fait l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

### Le second théorème

Il existe une fonctionnelle universelle unique  $E[\dots(r)]$  exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\dots(r)$ , telle que pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité  $\dots(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\dots_0(r)$  de l'état fondamental; on a l'inégalité suivante :

$$E[\dots_0(r)] \leq E[\dots(r)] \quad \text{II.26}$$

Avec

$$E[\dots_0(r)] = \min E[\dots(r)] \quad \text{II.27}$$

L'équation II.22 traduit donc le fait qu'il est possible de déterminer l'état fondamental en minimisant  $F_{HK}[\dots(r)]$  avec pour contrainte la conservation du nombre total d'électrons N. La densité par rapport auxquelles on minimise doit vérifier la condition

$$\int \dots(r) dr = N \quad \text{II.28}$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser l'expression (II.19) sous la contrainte (II.28) :

$$\left[ \frac{\delta E(\dots)}{\delta \dots} \right] = 0 \quad \text{II.29}$$

### **II.2.2 Les équations de Kohn et Sham**

Les équations de Kohn et Sham[8] publiées en 1965 représentent une étape importante vers l'applicabilité de la DFT. Kohn et Sham ont montré qu'il est possible de représenter le système réel en interaction, par un système fictif, sans interaction, de N électrons indépendants qui se déplace dans un potentiel effectif tel que la densité électronique correspondante concorde avec celle du système réel d'électrons en interaction. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent donc au système non interactif de la même manière qu'au système réel. Kohn et Sham ont suggéré d'écrire la fonctionnelle sous la forme :

$$F[\dots(r)] = T_0[\dots(r)] + E_H[\dots(r)] + V_{ext}[\dots(r)] + E_{xc}[\dots(r)] \quad \text{II.30}$$

Où :  $T_0[\dots(r)]$  représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant définie par:

$$T_0[\dots] = \langle \mathbb{E}_{NI} | \hat{T}_e | \mathbb{E}_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \zeta_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \zeta_i \rangle \quad \text{II.31}$$

Le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique est définie par :

$$E_H[\dots(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\dots(r)\dots(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{II.32}$$

La différence entre l'énergie cinétique du système interactif et celle des électrons du système fictif sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction du système réel et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\dots(r)]$ . Le choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution dans le cadre de

l'approche de Kohn et Sham (KS) de l'équation de Schrödinger mono électronique, avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif, elle est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |w_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |w_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad \text{II.33}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{u(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} \quad \text{II.34}$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{u E_{XC}[u(\vec{r})]}{u(\vec{r})} \quad \text{II.35}$$

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$u(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |w_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.36}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

### **II.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation**

Le formalisme développé par H-K-S est en principe exact à condition de connaître la forme exacte des énergies d'échange et de corrélation. Plus la connaissance de cette dernière est précise, plus la densité sera précise et plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Malencontreusement, ceci est encore inconnu et tous les calculs DFT en pratique sont effectués avec des approximations pour cette fonctionnelle, il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel de corrélation et d'échange. En effet, deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* (Local Density Approximation : LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (Generalized Gradient Approximation : GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui s'articulent sur une approche non locale.

#### **II.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)**

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA) [11-13], est de considérer la densité électronique d'un système hétérogène comme celle d'un gaz homogène localement, par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ . On définit alors l'énergie d'échange-corrélation par :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \dots(r) v_{xc}[\dots(r)] d^3r \quad \text{II.37}$$

Où  $v_{xc}[\dots(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène (uniforme), c'est une énergie qui peut être partitionnée en une partie d'échange  $v_x(\dots)$  et une partie de corrélation  $v_c(\dots)$  tel que:

$$v_{xc}[\dots(r)] = v_x[\dots(r)] + v_c[\dots(r)] \quad \text{II.38}$$

Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange  $v_x(\dots)$  peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac [14,15] : est de la forme :

$$v = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{f}\right)^{\frac{1}{3}} \int \dots(r)^{\frac{4}{3}} d^3r \quad \text{II.39}$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte. Par conséquent, de nombreuses approximations basées sur les calculs dits « de Monte Carlo » quantique sont utilisés : c'est en fait une paramétrisation de ces résultats via des règles de sommes et des comportements aux limites. On cite ici quelques formes de potentiel et l'énergie de corrélation :

$$V_c(r_s) = v_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{dv_c(r_s)}{dr} \quad \text{II.40}$$

Où  $v_c(r_s)$  l'énergie de corrélation et  $r_s$  un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ... .

$$\text{Avec : } r_s = \left(\frac{3}{4f\dots}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.41}$$

Forme de Hedin-Lundqvist : [14-15]

$$v_c(r_s)^{HL} = -c \frac{e^2}{2} \left[ (1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad \text{II.42}$$

$$\text{Où } c = 0.045, \quad x = \frac{r_s}{21} \quad \text{II.43}$$

### **II.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

Une façon d'améliorer la LDA est d'introduire une combinaison entre les termes locaux et le gradient  $|\nabla \dots(r)|$  dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation d'où le nom d'approximation du gradient de la densité (GGA : Generalized Gradient Approximation). Ainsi

la fonctionnelle  $E_{xc}[\dots(r)]$  prend en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\dots(r)] = \int \dots(r) v_{xc}[\dots(r) \cdot |\nabla \dots(r)|] d^3r \quad \text{II.44}$$

Où  $v_{xc}[\dots(r) \cdot |\nabla \dots(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément

$$E_{xc}^{GGA}[\dots, \nabla \dots] = v_x^{GGA}[\dots(r), \nabla \dots(r)] + v_c^{GGA}[\dots(r), \nabla \dots(r)] \quad \text{II.45}$$

L'approximation GGA donne de meilleurs résultats par rapport à la LDA pour les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition et ainsi que pour les énergies totales d'équilibres [16]. Les volumes d'équilibres et les modules d'incompressibilité des matériaux de transition sont plus en accord avec l'approximation GGA qu'en LDA [17]. Mais elle ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un matériau semi-conducteur à savoir ses propriétés électroniques.

#### **II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

Le principal problème qui se pose lors de la description des fonctions d'onde de Kohn et Sham est le choix d'un ensemble de base approprié et crucial. En fait, la précision de l'approximation ainsi que le temps de calcul nécessaire dépendent largement de ce choix. Non seulement la taille de la base mais aussi la forme des fonctions de base joue un rôle important dans la réduction du temps de calcul. On distingue deux principales catégories de méthodes de la DFT : les méthodes tout électrons et les méthodes dites pseudo-potentiels. Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie et c'est la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), qui a été développée par Andersen [18], et est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (LAPW) élaborée par Slater [19,20]. Cette méthode fournit une base plus précise pour la résolution des équations de Kohn et Sham et pour le calcul de structure de bande des réseaux cristallins. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [21] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

##### **II.4.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)**

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, l'espace cristallin peut être divisé en deux régions (figure II.2) :

1- une région appelée région interstitielle (**I**) éloignée des noyaux où les électrons sont plus ou moins libres.

2- une région à l'intérieur de sphères atomiques « «muffin tin » à la proximité du noyau, les électrons se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isolé.

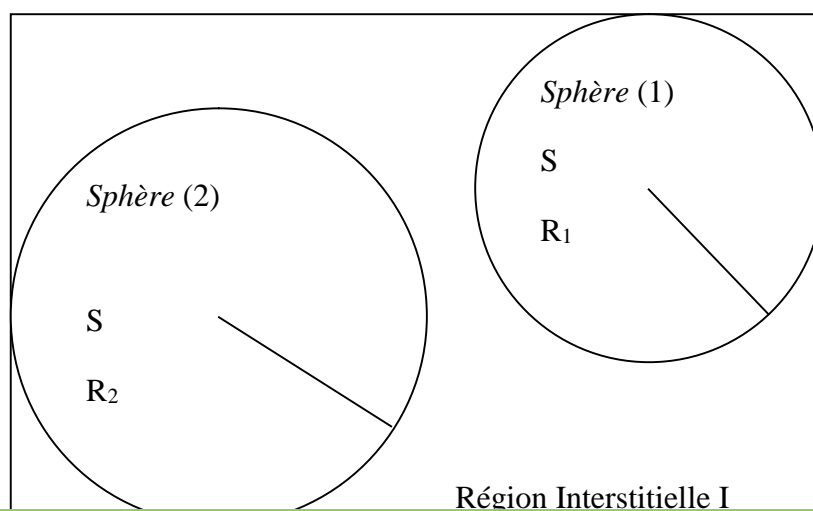
Il paraît possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment à l'intérieur et à l'extérieur des sphères. La solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane dans la région interstitielle(I), tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale dans les sphères.

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k) \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.46}$$

Avec  $\psi$  est la fonction d'onde,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire et  $u_l$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique moyenne  $V(r)$  centré sur l'atome, à l'énergie donnée  $E_l$  :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad \text{II.47}$$

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients d'expansion,  $E_l$  est le paramètre de l'énergie,  $V$  la composante sphérique du potentiel dans le sphère. Les fonctions radiales  $u_l(r)$  de l'équation (II.55), sont orthogonales à chaque état propre de Hamilton en et qui s'annulent aux limites de la sphère.



### Figure II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère

Atomique et en région interstitielle.

Cette approximation est excellente pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères.

Pour construire ceci, développons les coefficients  $A_{lm}$  en fonction du coefficient des ondes  $C_G$  planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4f i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R_1)}} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_1) Y_{lm}^*(k+G) \quad \text{II.48}$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère  $MT$ .

Les coefficients  $A_{lm}$  présentent quelques difficultés liées à la fonction  $u_l$  qui apparaît au dénominateur. En effet, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  pour lesquelles la valeur de  $u_l$  peut devenir nulle à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant une discontinuité des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane et conséquemment, les coefficients  $A_{lm}$  divergent. Dans la pratique, le calcul est tronqué à une valeur  $l_{\max}$  de  $l$  et nous limiterons également le développement en ondes planes dans la zone interstitielle aux vecteurs du réseau réciproque tels que  $K \leq K_{\max}$ . De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote. Afin de remédier à ce problème plusieurs améliorations à la méthode APW ont été développées, notamment celles présentées par Andersen [22].

#### II.4.2 Principe de la méthode FP-LAPW

La présence de la discontinuité aux limites des sphères  $MT$  et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base dans la méthode APW étant le principal inconvénient, peut néanmoins fonctionner au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres. L'amélioration apportée par Anderson en 1975 dans ce formalisme comparativement à la méthode APW consiste à représenter la fonction d'onde  $\psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une

combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad \text{II.49}$$

La fonction d'onde s'écrit alors comme suit :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.50}$$

Les  $B_{lm}$  représente les coefficients de la dérivée par rapport à l'énergie et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  donc la méthode LAPW consiste à déterminer des fonctions radiales et leurs dérivées, ainsi que la détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  ce qui assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

Le problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états semi-cœur qui sont des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### **II.5 Le Code Wien2k**

Le code WIEN2k est un ensemble de programmes informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [23] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.



Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace. Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed).

Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [24] :

**L'initiation** : Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

**-x nn** : C'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.

**-x sgroup** : Ce programme utilise les données de « case.struct » et détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structurel avec le type de réseau approprié.

**- x symmetry**: Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier « case.struct\_st ». En outre, il détermine le groupe ponctuel de chaque site atomique. Et imprime les nombres quantiques  $(l,m)$  pour les harmoniques sphériques en fichier « case.in2\_st ».

**-x lstart** : Un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisés par "x dstart" et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul de la structure de bande comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales. En outre, cette commande génère tous les fichiers d'entrée nécessaires pour contrôler un cycle SCF (« case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm »). Pendant cette étape l'utilisateur sera invité à préciser le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA, et l'énergie qui sépare les états du cœur et les états de valence.

**-x instgen\_lapw:** cette commande utilise le fichier «case.struct» et génère le fichier « case.inst » qui contient les configurations atomiques (1s<sup>2</sup>/2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup> /, ...), les configurations de l'état de cœur sont précisées par un gaz inerte.

**-x kgen :** génère une k-mesh dans la zone de Brillouin.

**-x dstart :** ce programme génère la densité de charge initiale par la superposition de densités atomiques générées par «lstart». L'information sera écrite dans le fichier «case.clmsum». Dans le cas des systèmes à spin polarisé, «x dstart» doit être appelé avec la commande -up(-dn) pour générer les fichiers « case.clmup(dn) » .

**Cycle auto-cohérent** :de par l'étape précédente (initiation), un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**-LAPW0 :** calcule le potentiel total à partir de la densité.

**-ORB :** calculele potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U

**-LAPW1 :** construit l'Hamiltonien et calcule par diagonalisation les vecteurs propres et les valeurs propres et ainsi la bande de valence.

**-LAPW2 :** calcule l'énergie de fermi et les densités de valence.

**-Lapwdm :** calcule la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales généré par « orb ».

**-lcore :** calcule les états de cœur pour la partie sphérique du potentiel.

**-mixer :** mélanger les densités électroniques pour les états de cœur, semi-cœur et de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, dans cette étape, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

**Détermination des propriétés** :Une fois le calcul auto-cohérent(SCF) achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges, propriétés optiques etc.) sont alors déterminées.

### **References bibliographiques**

- [1] E. Schrodinger. Ann. Physik.79, 361 (1926).
- [2]M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys., 87, 457 (1927).
- [3] M.J.S. Dewar, the molecular orbital theory of organic chemistry, McGraw-Hill Ed, (1969)
- [4]R.G.Parr, the quantum theory of molecular electronic structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [5] V. Fock, Z. Ann. Physik. 62, 795 (1930).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [7] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B): B864, 1964.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
- [9] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [10] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [12] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [13] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics
- [14] Richard L. Martin, op 38. cit., p.479
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).

- [16]A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, “Generalized gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, 1996.
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, 4978(1993).
- [18] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [19] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [20]J.C.Slater, *Advences in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [21] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24, 864 (1981).
- [22] D. Singh, *Phys. B* 43, 6388(1991).
- [23]P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59,399(1990)
- [24]P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: *WIEN2k userguide* (2013).

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

## **Préambule**

Les matériaux d'Heusler possèdent plusieurs propriétés (magnétiques, thermodynamiques, thermoélectriques, optiques, etc.) très intéressantes dans de nombreux domaines comme la spintronique, les dispositifs magnéto électroniques, les semi-conducteurs, etc. Afin de mettre en évidence ces différentes propriétés, nous avons réalisé une simulation numérique avec du matériel informatique, puisque la simulation offre des avantages évidents allant d'une réduction significative des coûts à une modélisation théorique du matériau étudié avant une mise en œuvre pratique et expérimentale ; Cette simulation est nécessaire pour prédire les diverses propriétés d'un matériau innovant. Dans ce chapitre, l'étude théorique et prédictive du matériau Heusler de type  $X_2YZ$ , en l'occurrence  $Ba_2AgBi$ , est abordée.

### **III.1 Paramètres de calcul**

L'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage Full-Heusler  $Ba_2AgBi$  à structure faces cubiques centrées (CFC) a été réalisée avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel maximal plus orbitales locales (FP-LAPW) [1–3] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [4,5] et implémentée dans le package Wien2k [6]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation de la densité locale LDA de Perdew et Wang [7] et par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [8]. Cependant pour le calcul des propriétés électroniques (structures de bandes et densité d'états), en plus de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) [9-11] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions ; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons RMT (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II). Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{max}=10$  afin d'obtenir la convergence des valeurs propre tandis que la densité de charge étendue de Fourier a été étendue jusqu'à  $G_{max} = 14 \text{ Ryd}^{1/2}$ , 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  $R_{MT} \times K_{max} = 8$  ce qui présente un bon compromis entre précision des calculs et temps d'exécution raisonnable, le paramètre  $R_{MT} \times K_{max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin donné en unités atomiques (u.a) et  $K_{max}$  représentant la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off

du vecteur d'onde, pour les ondes planes). L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée avec un maillage mesh de  $12 \times 12 \times 12$ , donnant lieu à 2 000 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ), ce qui s'avère suffisant pour réaliser la convergence. De plus, le matériau full Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  cristallise dans le groupe d'espace à structure cubique  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , dans cette structure, les atomes de Ba occupent les positions 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5)) et les atomes d'Ag occupent les positions 4c (0,25, 0,25, 0,25), tandis que les atomes Bi occupent les positions 4d (0,75, 0,75, 0,75) suivant en ces coordonnées de Wyckoff. Pour les propriétés thermodynamiques du composé  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$ , le modèle quasi-harmonique de Debye est mis en œuvre, implémenté dans le programme de Gibbs [12].

### **III.2 propriétés structurales**

Les calculs des énergies totales pour différents volumes ont été effectués à l'aide des approximations GGA-PBE et LDA pour déterminer les valeurs d'équilibre du réseau cristallin qui caractérisent l'ensemble de notre matériau Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  (le volume d'équilibre  $V_0$  et donc le paramètre de réseau  $a_0$ ), le module de compressibilité B et la dérivée première du module de compressibilité  $B'$ ) correspondant à l'énergie totale minimale  $E_0$  ; Les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [13] donnée par :

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

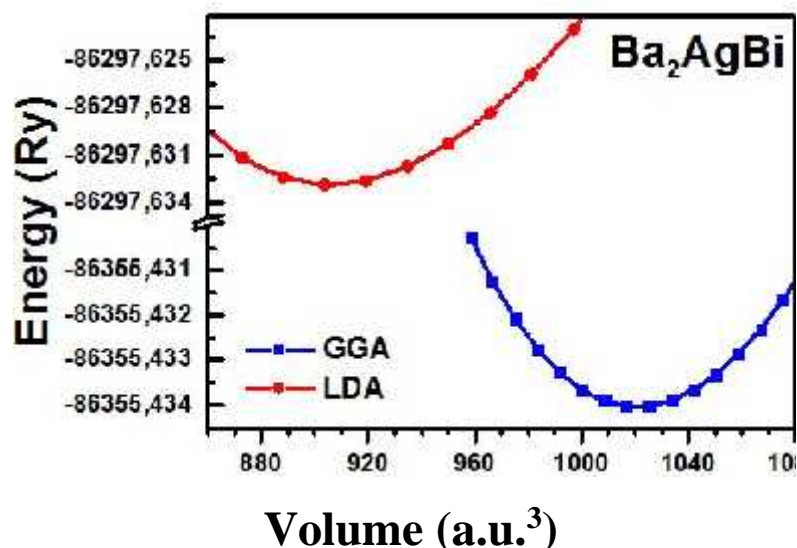
B : le module de compression à l'équilibre

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

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

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

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  usant des deux approximations LDA et GGA est représentée par la **Figure III.1**.



**Figure III.1** variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau Heusler  $Ba_2AgBi$  suivant les deux approximations LDA et GGA.

Pour mettre en évidence l'énergie la plus faible, nous représentons l'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire du matériau Heusler  $Ba_2AgBi$  par deux approximations, GGA-PBE et LDA, sur la même courbe. **La figure III.1** montre clairement que le composé semble être plus stable en utilisant l'approximation GGA-PBE que l'approximation LDA. Nous en déduisons que la méthode d'approximation GGA est la meilleure pour ce calcul, puisqu'elle nous donne des graphiques d'énergie plus faibles que ceux calculés à l'aide de la méthode LDA. L'approximation GGA prend en compte le gradient de densité ignoré dans l'approximation LDA, mais nécessite encore plus de temps de calcul. Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour le paramètre de maille  $a_0$ . Il s'agit donc

		$a_0(\text{Å})$	$V_0$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$E_0(\text{Ry})$	
<b><math>Ba_2AgBi</math></b>	GGA	8.4579	1020.763	26.234	4.269	-86355.4340	d'une étude prévisionnel
	LDA	8.1269	905.539	38.882		-86297.6328	le détaillée.

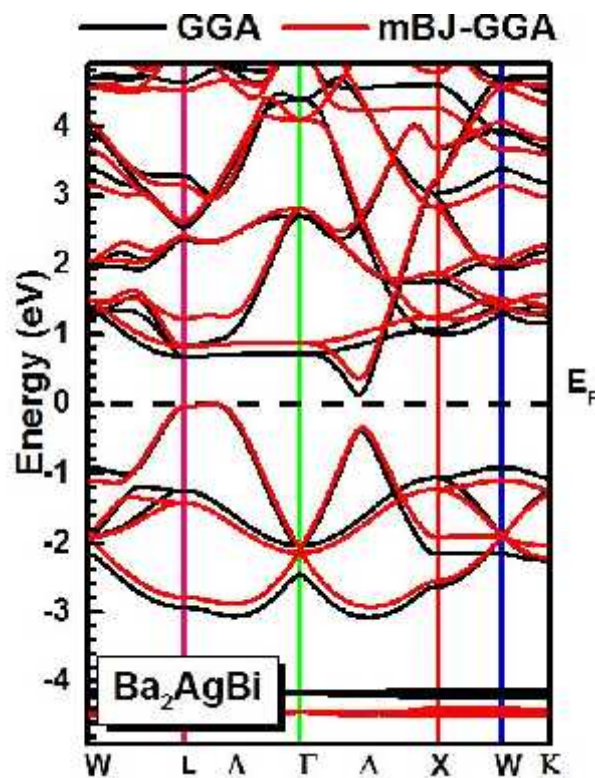
**Tableau III.1** le paramètre de maille à l'équilibre  $a_0(\text{Å})$ , le volume d'équilibre de la maille  $V_0(\text{Å}^3)$ , le module de compression à l'équilibre  $B$  (GPa) et sa dérivée première par rapport à la

pression  $B'$ , l'énergie totale minimale  $E_0$  (Ry) pour le matériau Heusler  $Ba_2AgBi$  usant des deux approximations LDA et GGA.

### III.3 Propriétés électroniques

#### III.3.1 Structures de bandes d'énergie

Le tracé des structures de bande calculées par la méthode FP-LAPW et en utilisant les deux approximations GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA) pour le composé Heusler  $Ba_2AgBi$  est donné par la **Figure III.2**. Pour simplifier, seules les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin seront analysées.



**Figure III.2** Structures de bandes calculées du composé Heusler  $Ba_2AgBi$  obtenues par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA). Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne horizontale correspondant à une énergie nulle (0 eV).

En analysant la structure des bandes d'un cristal, nous pouvons déterminer avec précision les niveaux d'énergie occupés par ses électrons, identifiant ainsi les bandes d'énergie autorisées et révélant la véritable nature du matériau que nous étudions - qu'il s'agisse d'un isolant, d'un conducteur ou d'un semi-conducteur. Un problème commun avec l'approximation GGA est



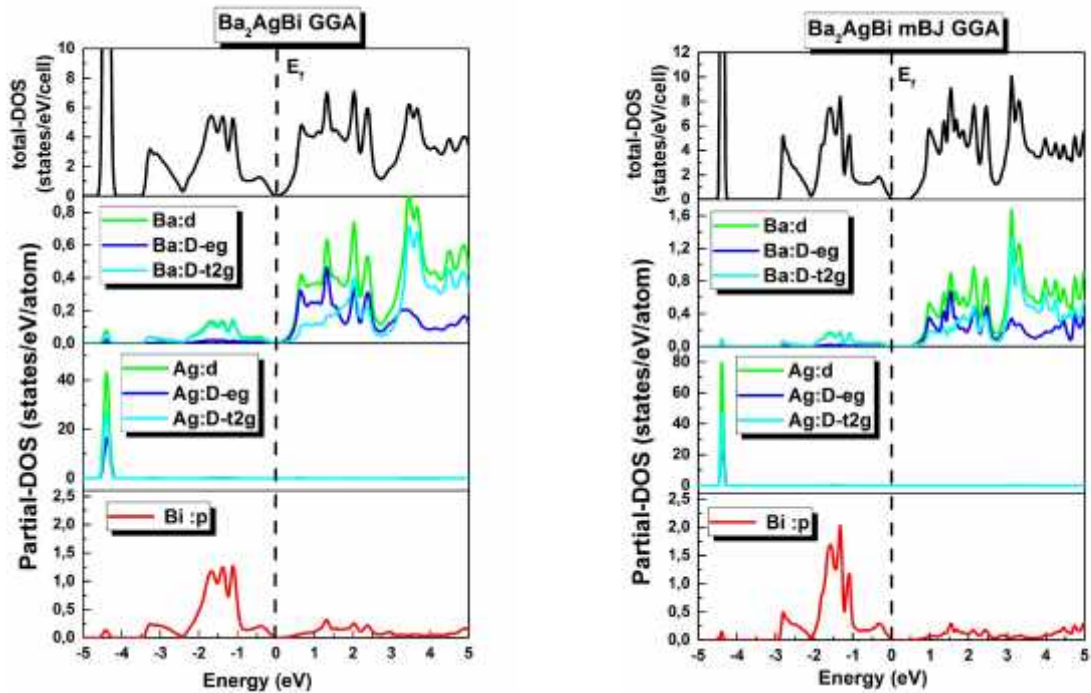
qu'elle sous-estime souvent l'écart d'énergie, comme cela a été démontré dans des recherches antérieures [14, 15]. En revanche, il a été démontré que l'approximation mBJ donne des résultats plus précis qui correspondent plus étroitement aux données expérimentales [16]. La structure de bandes énergétiques nous révèle que l'alliage Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  possède un gap indirect (**Figure III.2**) du fait que le maximum de la bande de valence (le long de l'axe de haute symétrie L) ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction (le long de l'axe de haute symétrie  $\Gamma$ ), indiquant un comportement semi-conducteur avec gap indirect (L- $\Gamma$ ). L'approximation mBJ-GGA, qui convient le mieux au calcul du gap donne des valeurs de l'ordre de 0.365 eV pour l'alliage  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  (**Tableau III.2**).

	Gap (eV)	
	GGA-PBE	mBJ-GGA
<b><math>\text{Ba}_2\text{AgBi}</math></b>	0.135	0.365

**Tableau III.2** Valeur du gap du composé semi-conducteur Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  obtenu par les deux approximations : GGA-PBE et mBJ-GGA.

### **III.3.2 Densité d'état**

La densité d'états calculée (DOS) en utilisant l'approximation GGA-PBE et l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) pour le composé Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  est représentée par le tracé des courbes de la **Figure III.3**. On peut observer que les courbes suivant les deux approximations sont presque identiques, ce qui indique qu'elles ont des effets similaires avec seulement de légères différences dans les valeurs d'énergie. Aux alentours du niveau de Fermi, nous observons qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est fortement dominée par les états Ba-4d pour le composé Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$ , alors qu'en dessous du niveau de Fermi, dans la bande de valence, le DOS est prédominé par les états Bi 6p avec toutefois une contribution mineure des états Ag-5d.



**Figure III.3** Densité d'étatstotale (TDOS) et partielle (Partial DOS) du composé Heusler  $Ba_2AgBi$  obtenues par les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA ; le niveau d'énergie à 0 eV sur l'axe des abscisses de ces figures indique le niveau de Fermi ( $E_F$ ).

### III.4 Propriétés thermodynamiques

L'étude de la science des matériaux accorde une grande importance au concept de propriétés thermodynamiques. Ces propriétés sont des caractéristiques essentielles qui doivent être comprises afin d'acquérir une compréhension globale du comportement des matériaux. Plus précisément, l'examen de la façon dont les matériaux réagissent lorsqu'ils sont soumis à des environnements à haute pression et à haute température nécessite une compréhension approfondie de leurs propriétés thermodynamiques. Approfondir notre connaissance de ces

propriétés est crucial pour faire progresser notre compréhension du comportement des matériaux sous contrainte.

Par conséquent, pour étudier les propriétés thermodynamiques à haute température et haute pression de l'alliage Heusler  $Ba_2AgBi$ , nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique Debye, modèle qui a été appliqué avec succès à des composés similaires [17]. Nous appliquons ici le modèle de Debye, quasi-harmonique, implémenté dans le pseudocode Gibbs [18,19].

Afin de faire de l'alliage Heusler  $Ba_2AgBi$  un matériau adéquat pour la fabrication de dispositifs et d'autres applications industrielles, nous avons évalué divers paramètres thermodynamiques en fonction de la température (dans un intervalle de 0K à 800 K) où le modèle quasi-harmonique reste entièrement valable. Les effets de pression ont été étudiés entre 0 et 3GPa.

Le modèle quasi harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les paramètres thermodynamiques à partir des points d'énergie-volume calculés, dans lesquels la fonction de Gibbs  $G(V; P; T)$  est exprimée comme suit:

$$G(V; P; T) = E(V) + PV + A_v(\theta_D(V); T) \quad \text{III. 2}$$

$E(V)$  est l'énergie totale par unité de cellule,  $PV$  correspond à la constante de pression hydrostatique,  $\theta_D(V)$  est la température de Debye, et  $A_v$  est l'énergie vibratoire de Helmholtz qui peut être écrite à l'aide du modèle de Debye du phonon sous la forme suivante :

$$A_v(\theta_D; T) = nk_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{III. 3}$$

Avec  $n$  nombre d'atomes par cellule unitaire,  $k_B$  constante de Boltzmann,  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  représentant l'intégralité de Debye.

Les grandeurs thermodynamiques étudiées, en l'occurrence leur évaluation et leur évolution en fonction de la température (dans une plage de 0°K à 1200°K) et à différentes pressions (0, 3, 6,9 GPa) de l'alliage Heusler  $Ba_2AgBi$  sont : le volume ( $V$ ), la capacité thermique à volume constant ( $C_v$ ), l'entropie ( $S$ ), la température de Debye ( $\theta_D$ ).

Les relations entre volume et température à différentes pressions sont illustrées à la **Figure III.4**. Le volume augmente de manière monotone avec l'augmentation de la température, mais à un rythme très modéré. Par contre, à température fixe, lorsque la pression augmente, le volume

du composé Ba<sub>2</sub>AgBi diminue, ce comportement est très courant dans les solides, on peut comprendre que la pression comprime les solides, tandis que la température assure la dilatation.

La valeur du volume V est d'environ 1051,23 bohr<sup>3</sup> pour le composé Ba<sub>2</sub>AgBi, à 0 GPa et à 300 K (à température ambiante).

Connaître la capacité calorifique d'un matériau, C<sub>v</sub>, donne non seulement un aperçu de son comportement vibratoire, mais est également nécessaire pour de nombreuses applications. La **figure III.5** montre la variation de la capacité calorifique C<sub>v</sub> à volume constant en fonction de la température et à différentes pressions (0, 3, 6 et 9 GPa). Aux hautes températures, la capacité thermique à volume constant C<sub>v</sub> tend vers la limite de Dulong-Petit. Pour des températures suffisamment basses (T < 300 °K), la valeur de C<sub>v</sub> augmente rapidement lorsque la température augmente. L'évolution de C<sub>v</sub> suit la loi de Debye (C<sub>v</sub> est proportionnel à T<sup>3</sup>), ce qui est généralement admis pour tous les solides. Aux températures intermédiaires, la capacité thermique volumique constante C<sub>v</sub> augmente lentement avec la température, dans ce cas la dépendance de C<sub>v</sub> à la température est principalement due aux vibrations des atomes et ne peut être déterminée que par des expériences à long terme. De plus, à température constante, C<sub>v</sub> diminue avec l'augmentation de la pression. La valeur de C<sub>v</sub> est d'environ 98,63 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> pour Ba<sub>2</sub>AgBi, à 0 GPa et à 300 K.

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie (S) ; l'entropie peut être définie comme une mesure du degré de désordre dans un système.

La **Figure III.6** nous montre la variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour le composé Ba<sub>2</sub>AgBi. De par les courbes correspondantes, on peut retenir que : (i) l'entropie augmente manifestement avec la température ; (ii) l'entropie est plus sensible à la variation de température que celle de la pression.

À même température l'entropie est modestement plus élevée à basse pression que celle à haute pression.

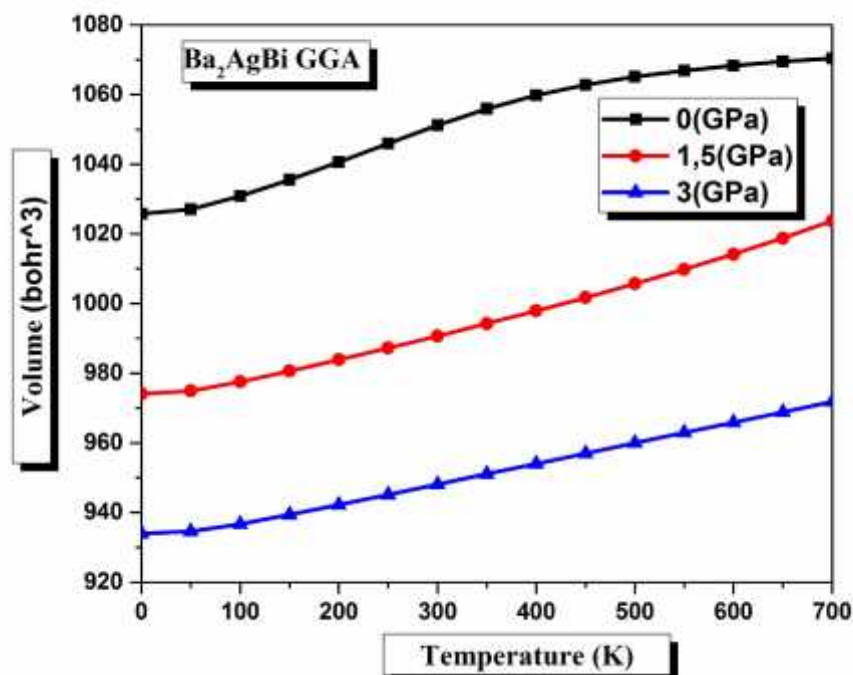
À 0 GPa et 300 K (température ambiante), S prend la valeur de 206,81 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup> pour Ba<sub>2</sub>AgBi.

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence grandissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye (T<sub>D</sub>). Au-dessus de cette température, tous les

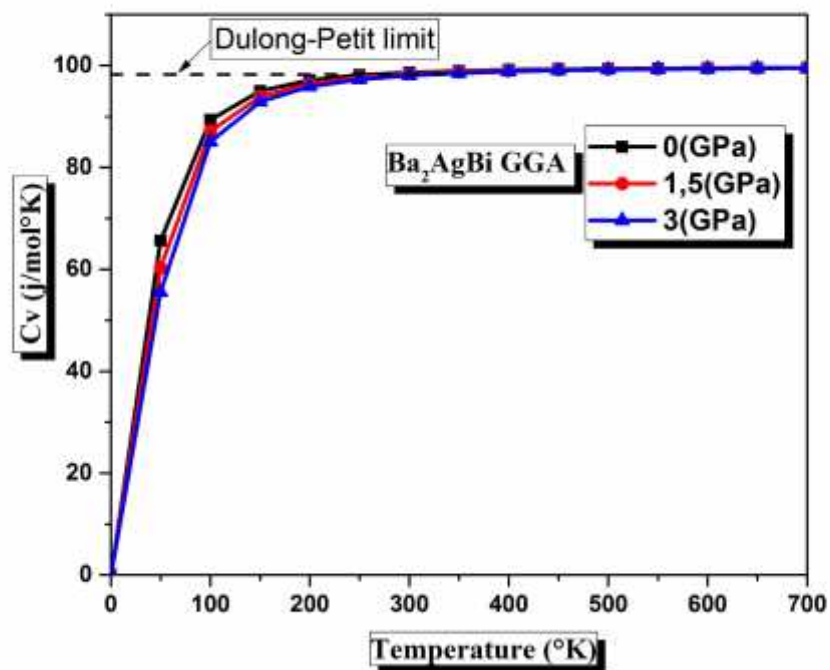
modes de vibration des atomes étant excités, le nombre de phonons de chaque fréquence augmente linéairement avec la température ainsi que l'énergie interne du matériau.

Un paramètre crucial est la température de Debye ( $\theta_D$ ). De nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, les constantes de rigidité élastique et la température de fusion, sont liées à elle. Il est bien connu que les effets de la mécanique quantique sont cruciaux pour comprendre les propriétés thermodynamiques, ceux-ci sont dominants au-dessous de la température de Debye, mais qu'ils peuvent être négligés au-dessus de la température de Debye. La **Figure III.7** nous montre la variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température à différentes pressions pour le composé  $Ba_2AgBi$ .

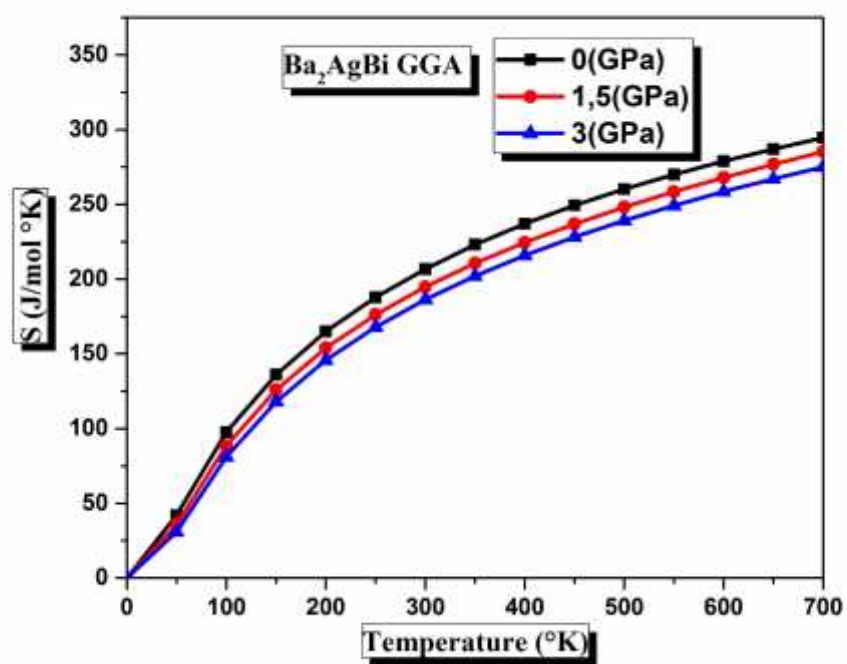
De par l'allure des courbes de la **Figure III.7**, la température de Debye ( $\theta_D$ ) est quasiment constante de 0 à 100 °K, puis diminue imperceptiblement lorsque la température augmente au-dessus de cette valeur. Il est également montré qu'à température établie, la température de Debye ( $\theta_D$ ) augmente avec la pression. Notre ( $\theta_D$ ) calculée à une pression de 0 GPa et à une température de 300 K (température ambiante) est égale à 144,02 K pour  $Ba_2AgBi$ .



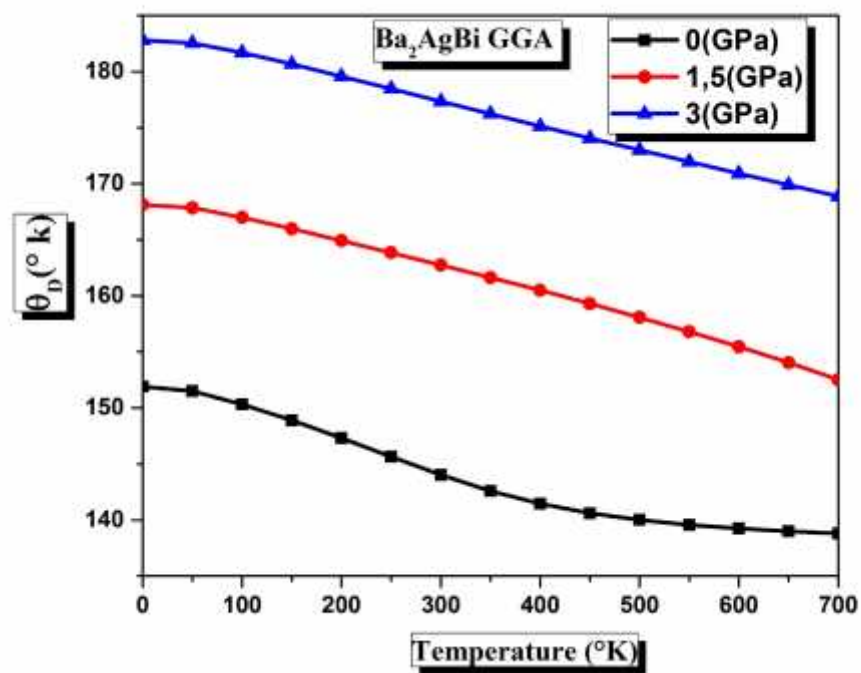
**Figure III.4** La variation du volume de l'alliage semi-conducteur Heusler  $Ba_2AgBi$  en fonction de la température à différentes pressions.



**Figure III.5** variation de la capacité thermique à volume constant ( $C_v$ ) de l'alliage semi-conducteur Heusler  $Ba_2AgBi$  en fonction de la température à différentes pressions.



**Figure III.6** variation de l'entropie  $S$  de l'alliage semi-conducteur Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  en fonction de la température à différentes pressions.



**Figure III.7** variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) de l'alliage semi-conducteur Heusler  $\text{Ba}_2\text{AgBi}$  en fonction de la température à différentes pressions.



### **Références bibliographiques :**

- [1]. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
- [2]. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
- [3]. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
- [4]. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [5]. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [6]. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [7]. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
- [8]. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.
- [9]. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. Physical review letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
- [10]. Becke, A. and M. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. **39**(8): p. 3761.
- [11]. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. 2006, AIP.
- [12]. Blanco, M., E. Francisco, and V. Luana, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*. Computer Physics Communications, 2004. **158**(1): p. 57-72.
- [13]. Murnaghan, F., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
- [14]. Dufek, P., P. Blaha, and K. Schwarz, *Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids*. Physical Review B, 1994. **50**(11): p. 7279.
- [15]. Engel, E. and S.H. Vosko, *Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*. Physical Review B, 1993. **47**(20): p. 13164.

- [16].Camargo-Martínez, J. and R. Baquero, *Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors*. Physical Review B, 2012. **86**(19): p. 195106.
- [17].Yuan, X.-L., et al., *Pressure effects on elastic and thermodynamic properties of Zr<sub>3</sub>Al intermetallic compound*. Computational Materials Science, 2012. **58**: p. 125-130.
- [18].Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
- [19].Peng, F., H. Fu, and X. Yang, *Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN*. Physica B: Condensed Matter, 2008. **403**(17): p. 2851-2855.

# **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion Générale**

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) et implémentée dans le package Wien2k, suivant les approximations LDA et GGA-PBE pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage Heusler  $Ba_2AgBi$  et à partir desquelles, nous en avons déduit que l'approximation GGA-PBE est la plus appropriée pour ces calculs. L'approximation du potentiel modifié de Becke – Johnson (mBJ) est également utilisée pour calculer la structure de bandes électroniques et la densité d'états du composé Heusler  $Ba_2AgBi$ . Nous avons analysé les paramètres structurels, les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS). D'après les propriétés électroniques, les résultats montrent que cet alliage Heusler a un comportement semi-conducteur avec un gap indirect de valeur 0.365 eV suivant l'approximation (mBJ), l'approximation la plus indiquée pour le calcul du gap. Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le pseudocode Gibbs, le volume  $V$ , la capacité thermique  $C_v$ , l'entropie  $S$  et la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température et à différentes pressions ont été calculés avec succès. À notre connaissance, aucune étude expérimentale sur les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques n'est disponible dans la littérature pour ce matériau, il serait donc avantageux de vérifier expérimentalement les résultats prévus.

