



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre: M2...../GC/2019

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Option : GENIE CHIMIQUE

Par

M^{me} ABOUD NOUR ELHAYET

M^{elle} BOBBOU IBTISSEM

**Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et
Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler**

Soutenue le 27/06/2019 devant le jury composé de :

Président	Mr. ZITOUNI Ali	MCA	Université de Mostaganem
Examineur	M ^{me} . BENDAHMA Fatima	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur	M ^{me} .SEFIR Yamina	MCB	Université de Mostaganem
Co-rapporteur	M ^{me} .TERKHI Sabria	MCA	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu, notre créateur de nous avoir donné la volonté, le courage et la force afin d'accomplir ce modeste travail.

*Ce travail en science a été réalisé au Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Nous adressons un grand merci à notre encadreur **M^{me}. Sefir Yamina** Maitre de conférences de Classe B à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour nous avoir dirigé et encadré durant notre travail, ainsi que pour nous avoir honoré en nous proposant ce thème de mémoire, pour ses conseils et ses directives du début à la fin de ce travail.*

*Nos plus sincères remerciements vont également à **M^{me}. Terkhi Sabria** Maitre de conférences de Classe A à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui en tant que Co-encadreur et pour ses conseils et ses commentaires fort utiles.*

*Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à **Monsieur Zitouni Ali** Maitre de conférences de Classe A à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui nous a fait l'honneur de présider notre jury de mémoire.*

*Nous tenons également à remercier **M^{me}. Bendahma Fatima** Maitre de conférences de Classe A à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour accepté examiner notre travail et pour son honorable participations à notre jury de mémoire.*

Nous adressons nos vifs remerciements à nos parents pour leurs soutiens moraux et financiers ainsi que leurs conseils.

Nous tenons aussi à remercier très sincèrement mari, collègues et Amis qui nous ont soutenues ces derniers temps, sans oublier le reste nos deux famille,

Merci...

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère

Qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, ces sacrifices consentis, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père

Qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent prodiguer.

Mes frères et sœurs

Qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

À mes chers(e) amis(e)

Mahdi Wassila, Amar Nadia, Beressa Adel et à tout mes camarades de section GENIE CHIMIQUE

A mon binôme « BOBBOU IBTISSEM » a qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans la vie.

Mes professeurs de l'université qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Hayat

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère, vous êtes l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant, préserver la santé, et te donner une longue vie pleine bonheur.

A mon père, ce travail et le fruit de longue années de labeur fournis jour et nuit pour mon éducation ainsi qu'à mon bien être. Merci "papa".

Mes frères et ma sœur

En reconnaissances de tout les sacrifices consentis par tous et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie.

A mes chers amis

*Bezli Batoul et à tout mes camarades de section
GENIE CHIMIQUE*

A mon binôme « ABBOUD NOUR ELHAYET » a qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans la vie.

Mes professeurs de l'université qui doivent voir dans ce travail la fierté de connaissances acquises bien.

Ibtissem

Résumé

Les alliages Semi-Heusler YMBi (M = Fe, Co) sont étudiés à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant le code de Wien2K. Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques sont étudiées pour les deux matériaux YMBi (M = Fe, Co) en trois types (types I, II et III). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) et le potentiel de Becke-Johnson modifié de GGA (mBJ-GGA) pour modéliser le potentiel de corrélation d'échange.

Les résultats obtenus pour la densité d'états et la structure de la bande révèlent que nos composés ont un caractère métallique. Les propriétés structurales montrent que YFeBi et YCoBi sont stable dans le type III et que les deux composés sont dans un état ferromagnétique à constantes de réseau optimisées. Les valeurs négatives de l'énergie de cohésion et de la formation indiquent que nos alliages Semi-Heusler peuvent être synthétisés et stabilisés expérimentalement. Les caractères thermodynamiques sont également étudiés par l'approximation quasi-harmonique.

Mots-clés : *ab-initio, théorie de la fonctionnelle de la densité, alliage semi-Heusler, ferromagnétique, Propriétés thermodynamiques.*

Abstract

A Half-Heusler alloys YMBi (M=Fe, Co) are studied using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) using the Wien2K code.. Structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties are investigated for both materials YMBi (M=Fe, Co) in three types (α , β and γ types). We have used the generalized gradient approximation of Perdew, Burke, and Ernzerhof (GGA-PBE) and the modified Becke-Johnson potential of GGA (mBJ-GGA) to model exchange correlation potential.

The results obtained for density of states and band structures reveal that our compounds have a metallic character. Structural properties show that YFeBi and YCoBi are stable in type III and the both compounds are a ferromagnetic state at optimized lattice constants. The negative values of the cohesion energy and the formation energy indicate

that our Half-Heusler alloys can be synthesized and stabilized experimentally. The thermodynamic characters are also investigated through quasi-harmonic approximation.

Keywords: *ab-initio, Density functional theory, Half-Heusler alloy, Ferromagnetic, Thermodynamic propertie*

ملخص :

لقد تمت دراسة الخلائط النصف هوسلر $YMBi$ ($M = Fe, Co$)، باستخدام طريقة الامواج المستوية الخطية (FP-LAPW) المرتكزة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام البرنامج Wien2K لدراسة الخصائص البنيوية للإلكترونية والمغناطيسية والديناميكية الحرارية لكل من المركبات $YMBi$ ($M = Fe, Co$) على ثلاث اطوار (I و II و III). باستخدام نظرية تقريب التدرج المعمم لكل من Perdew , Burke , Ernzerhof (GGA-PBE) وكموناتالمغناطيسية Becke-Johnson المعدلة لـGGA (mBJ-GGA) لوضع نموذج لإمكانية ارتباط التبادل.

تكشف النتائج التي تم الحصول عليها عن كثافة الحالات وبنية الشريط أن مركباتنا لها طابع معدني. توضح الخواص البنيوية أن $YFeBi$ و $YCoBi$ مستقران في الطور III وكلتا المركبتين في حالة مغناطيسية مع ثوابت الشبكة الامثل. تشير القيم السالبة لطاقة التماسك وطاقة التكوين إلى أنه يمكن تصنيع سبائك نصف هوسلر الخاصة بنا وتثبيتها تجريبياً. يتم فحص الخصائص الحرارية أيضاً من خلال التقريب الشبه التوافقي.

الكلمات المفتاحية : *أساسيات النظرية الوظيفية ، نظرية الكثافة الوظيفية ، سبيكة نصف هوسلر ، المغناطيسية ، الديناميكية الحرارية.*

SOMMAIRE

Remerciements	i
Dédicace	ii
Résumé	iv
Sommaire	vi
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xi
Liste des abréviations	xii
Introduction générale	01
Références bibliographies	03

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEMI-HEUSLER

I.1 Introduction	05
I.2 Définition de spintronique	05
I.3 Domaine d'application de la spintronique	05
I.4 Alliages de Heusler	06
I.4.1 Types d'Heusler	07
I.4.1.a Full Heusler X_2YZ	07
I.4.1.b Semi Heusler XYZ	08
a) Structure cristalline.....	08
b) Composé semi-Heusler.....	10
I.5 Conclusion	11
Références bibliographies	12

CHAPITRE II : FORMALISME ET MÉTHODES DE CALCUL

II.1 Introduction.....	14
II.2 L'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal	14
II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	15
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	15
II.3.2 L'approximation de Hartree-Fock	17
a) Approximation de Hartree	17
b) Spin-orbitales	17

SOMMAIRE

II.4 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	18
II.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	19
a) Premier théorème	19
b) Deuxième théorème	20
II.4.2 Les équations de Kohn-Sham	20
II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham	21
II.5 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	23
II.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	23
II.5.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	24
II.5.3 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	24
II.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ-GGA)	24
II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total	25
II.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
II.6.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	28
II.6.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	29
II.7 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques	29
II.7.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye	30
II.8 Description et utilisations du code WIEN2k	33
II.8.1 Insérer les paramètres importants	33
II.8.2 Initialisation	33
II.8.3 Calcul auto-cohérent	34
II.9 Conclusion	37
Références bibliographiques	38

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction	42
III.2 Les détails de calcul	42
III.3 Structures cristallines des composés	43
III.4 Optimisation structurale	45
III.4.1 Energies totales et paramètres de maille	45

SOMMAIRE

III.4.2 Energie de formation	50
III.4.3 Energie de cohésion.....	50
III.5 Propriétés magnétiques	51
III.5.1 Moments magnétiques	51
III.6 Propriétés électroniques.....	53
III.6.1 Structure de bande.....	53
III.6.2 Densité d'état.....	56
III.7 Propriétés thermodynamiques	61
III.7.1 Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température (V)	62
III.7.2 Paramètre de maille	63
III.7.3 Module de compressibilité (B_S)	64
III.7.4 Température de Debye (θ_D)	65
III.7.5 Coefficient de dilatation thermique (α)	66
III.7.6 La capacité calorifique à volume constante (C_V)	67
III.7.7 La capacité thermique à pression constante (C_P)	68
III.8 Conclusion	69
Références bibliographiques	70
Conclusion générale et perspectives	73

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	07
I.2	(a) la structure Rock Salt, (b) la structure zinc Blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [21].	08
I.3	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler[23].	09
I.4	Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF ₂ , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu ₂ MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.	11
II.1	Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.	22
II.2	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	26
II.3	L'organigramme des programmes dans le code Wien2K [60].	36
III.1	Structures cristallographique du YMBi(M=Fe, Co) dans les trois types.	44
III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de YMBi (M= Fe, Co) avec GGA dans les phases (FM), (NFM) et (AFM) pour les différents types (I, II, III).	49
III.3	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé YFeBi en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA	54
III.4	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé YCoBi en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	55
III.5	Densités d'états totales et partielles pour YFeBi obtenues par les approximations GGA et mBJ-GGA.	60
III.6	Densités d'états totales et partielles pour YFeBi et YCoBi obtenues par les approximations GGA et mBJ-GGA.	60
III.7	Variation de volume de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pressions de YMBi (M=Fe, Co) pour les composés semiHeusler.	62
III.8	Variation de paramètre de maille (en Å) en fonction de la température à différentes pressions de YMBi (M=Fe, Co) pour les composés semiHeusler.	63
III.9	Variation du module de compressibilité (en GPa) en fonction de la température à des différentes pressions de YMBi (M=Fe, Co) pour les composés	64

	semi-heusler.	
III.10	Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de YMBi(M=Fe, Co) pour les composés semi-heusler.	65
III.11	Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions de YMBi(M=Fe, Co) pour les composés semi-heusler.	66
III.12	Variation de la capacité calorifique C_v en fonctions de la température à différentes pressions de YMBi(M=Fe, Co) pour les composés semi-heusler.	67
III.13	Variation de la capacité thermique C_p en fonctions de la température à différentes pressions de YMBi(M=Fe, Co) pour les composés semi-heusler.	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.	09
I.2	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler.	10
III.1	Configuration électronique des éléments constitutifs des semi-Heusler cubiques.	44
III.2	Positions atomiques dans le type III.	44
III.3	Propriétés structurales de alliage semi-Heusler YFeBi et YCoBi obtenus par l'approximation GGA.	47
III.4	Les valeurs de l'énergie total $E_{total}(\mathbf{Ry})$ et l'énergie minimal $E_{min}^{atm}(\mathbf{Ry})$ des atomes (Y, Fe, Co, Bi).	51
III.5	Les valeurs de l'énergie de formation $E_f(\mathbf{Ry})$ et l'énergie cohésion $E_{Coh}(\mathbf{Ry})$ des composés YMBi(M= Fe, Co).	51
III.6	Calcul du moment magnétique total (μ_{tot} en μB), moment magnétique interstitiel (μ_{int} en μB) et les moments magnétiques atomiques de chaque site dans les composés semi-Heuslers ternaire YMBi (M=Co,Fe).	52

Liste des abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB	Zinc blende.
BZ	Zone de Brillouin (<i>Brillouin zone</i>).
MT	Muffin-Tin.
FP-LAPW	Méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves).
PAW	Pseudo-potentiel et onde augmentée (<i>Projector augmented wave</i>).
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
GGA	Approximation du gradient généralisée (<i>Generalized gradient approximation</i>).
GGA-PBE	Approximation proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof.
mBJ	Becke-Jonshon modifiée.
LDA	Approximation de la densité locale (<i>Local density approximation</i>).
LSDA	Approximation de densité de spin locale.
KS	Kohn-Sham.
FM	Ferromagnétique (<i>Ferromagnetic</i>).
NM	Non-magnétique (<i>Non-magnetic</i>).
AFM	Anti-magnétique (<i>Anti-magnetic</i>).
E_F	Niveau de Fermi (<i>Fermi level</i>).
E_f	Energie de formation.
DOS	Densité d'états (<i>Density of States</i>).
ΔH_{form}	Enthalpies de formation (<i>Formation enthalpy</i>).
B	Module de compressibilité (<i>Bulk modulus</i>).
u.a	Unité atomique.
u.f	Unité de formule.

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux comporte un grand nombre des domaines dans celui des matériaux composites et des semiconducteurs, elle constitué à ce titre un domaine très actif de la recherche et des technologies modernes.

Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique où en plus de la charge des électrons. Son développement a suivi la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988[1,2], leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons par Mott [3] en 1936 et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information [4].

Les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétallique nommés d'après Friedrich Heusler qui, en 1903, a rapporté que le $\text{Cu}_2 \text{MnAl}$ est un matériau ferromagnétique [5] alors que ses constituants ne le sont pas. Depuis la prédiction de la demi- métallicité par Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Donc nous s'intéressons à étudier le cas d'un alliage semi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, un des sous-réseaux cubiques dans la structure C1_b avec le groupe d'espace $F43m$. Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence.

Actuellement, les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination de différentes propriétés; en effet, elles ont donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes, les méthodes ab-initio (premiers principes) qui sont devenues aujourd'hui un outil de base très important pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer les expériences très coûteuses et qui ne sont pas réalisables en laboratoire, ou même qui sont très dangereuse. Ces nouvelles méthodes de calculs qui exploite l'outil informatique repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques.

Afin d'estimer le degré du désordre dans les matériaux et pour connaître leurs aptitudes au stockage de la chaleur ainsi que leurs degré de dureté ou de rigidité et aussi pour prédire de nouveaux matériaux, une étude thermodynamique [6-7] a été réalisé.

Ce mémoire porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de deux alliages de type semi-Heusler des composés $YMBi$ ($M=Fe, Co$) par la méthode d'approximation du gradient généralisée implanté dans le code Wien2K qui est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité. Après une introduction général, notre travail est exposé en trois chapitres.

- ❖ Dans le premier chapitre débute par la présentation de la spintronique généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à la description de formalisme de calcul des propriétés structurales et électroniques basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
- ❖ On regroupe les différents résultats de l'optimisation, de la structure de bande, de la densité d'état et consacré aux propriétés thermodynamiques obtenus dans le troisième chapitre.

Enfin on termine cette étude par une conclusion général et des perspectives.

Références bibliographies

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.
- [3] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow Appl. Phys. 55, (1984) 2151
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [6] J.C. Kotz, P. Treichel, J.R. Townsend, Chemistry & chemical reactivity, 7th ed., Brooks/Cole, Belmont, (2010).
- [7] C. Sung and M. Sung, Materials chemistry and Physics, vol. 43. (1996) 1-18.

C *hapitre I*

*Généralités sur les
Semi-Heusler*

I.1 Introduction

L'électronique de spin est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'*Albert Fert* en France et de *Peter Grunberg* en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge. Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de l'aimantation dans des dispositifs par une excitation externe tel qu'un champ magnétique cette influence, d'abord suggéré par *Motte* en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [1].

En effet l'électronique classique est basée sur le contrôle des porteurs, mais dans la spintronique on utilise une caractérisation quantique des électrons (spin) quantifiés selon deux valeurs opposées spin up (+1/2) et spin down (-1/2), ainsi la combinaison de la charge électrique et du spin de l'électron donne un nouveau degré de liberté [2].

I.2 Définition de spintronique

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

I.3 Domaine d'application de la spintronique

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

- ❖ Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
- ❖ Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
- ❖ MRAM : (Magnetic Random Access Memory) C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du

marché que représentent les mémoires.

- ❖ Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne [5].

I.4 Alliages de Heusler

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque *Fritz Heusler* a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique [6-7]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 1: 1: 1 (également connu sous nom "*Semi-Heusler*") ou d'un mélange 2: 1: 1 stœchiométrie connu sous le nom du "*Full-Heusler*".

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [8]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composés et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques sont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de $TiNiSn$ [9]. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [10-11].

La grande classe de composés magnétiques X_2YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optiques [12], magnétocalorique [13] et les caractéristiques magnéto-structurelle [14].

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut

être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure. Les composés Heusler demi métallique à base de CO_2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie élevés [15] et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [16].

Les composés de Heusler ont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale X_2YZ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique (voir Figure I.1). Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57																	
Na 0.93	Mg 1.31																	
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. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

I.4.1 Types d'Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles.

I.4.1.a Full Heusler X_2YZ

Full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace $N^\circ 225$) avec Cu_2MnAl ($L21$) comme prototype [17]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénètres, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type Rock Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les

coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure $CsCl$ [18].

I.4.1.b Semi Heusler XYZ

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature des semi-Heusler dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, $LiAlSi$, $ZrNiSn$, $LuAuSn$ [19-20]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisées dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [2].

a) Structure cristalline

Les composés de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non centrée symétrique [groupe spatial no.216 (F43m) CIB], qui est un système ternaire de structure CaF_2 et peut être déduit de la structure tétraédrique de type ZnS en remplissant les sites de réseau octaédrique figure I.2.

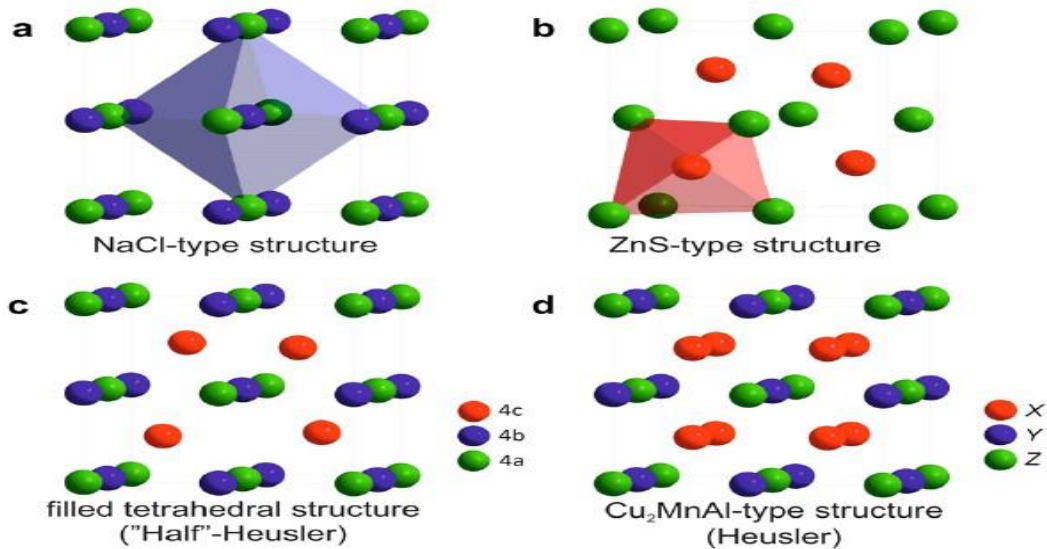


Figure.I.2 (a) la structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [21].

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé est occupée par les atomes X, Y et Z [20]. Les positions occupées sont 4a(0,0,0), 4b(1/2,1/2,1/2) et 4c(1/4,1/4,1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure [18] tels que résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.

	4a	4b	4c
Type I	X (0, 0,0)	Y (1/2,1/2,1/2)	Z (1/4,1/4,1/4)
Type II	Z (1/4,1/4,1/4)	X (0, 0,0)	Y (1/2,1/2,1/2)
Type III	Y (1/2,1/2,1/2)	Z (1/4,1/4,1/4)	X (0, 0,0)

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler de type X₂YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu₂MnAl (L21) comme prototype [17]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type Rock Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère

ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X [22]. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure.

I.3. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

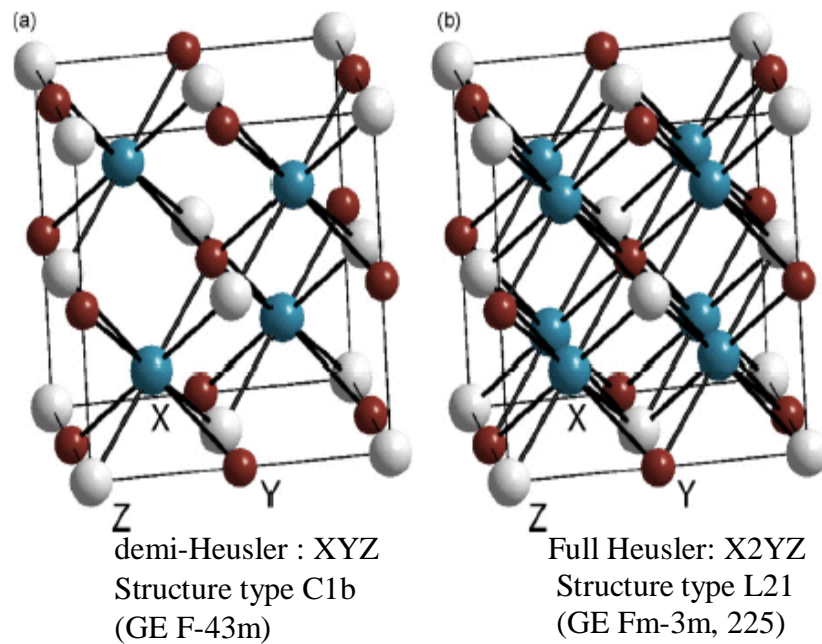


Figure I.3 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [23]

b) Composé semi-Heusler

Un aperçu des types potentiels de désordre apparaît dans la figure (I.4), et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler [24].

Le tableau I.2 résume les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure semi-heusler C1b [24] ainsi que les différentes notations en fonction de la base de données pour les structures « Strukturberichte » (SB), ainsi que le groupe d'espace sont présentés pour l'ensemble des structures pour ces alliages Heuslers.

Tableau I.2 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler.

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi(MgAgAs) ^a	C1 _b	cF16	F-43m (N°. 216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b,4c=4d,	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L21	cF16	Fm-3m(N°. 225)
4a=4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF₂ (C1, groupe d'espace Fm-3m, n ° 225). Contrairement à cela, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, alors que dans le même temps, les positions vacantes sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu₂MnAl (L21, groupe d'espace Fm-3m, n° 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2, Pm-3m, n° 221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes à partir du site 4b accompagné par un brassage des positions de 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, n° 227). Enfin, une distribution totalement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n° 229).

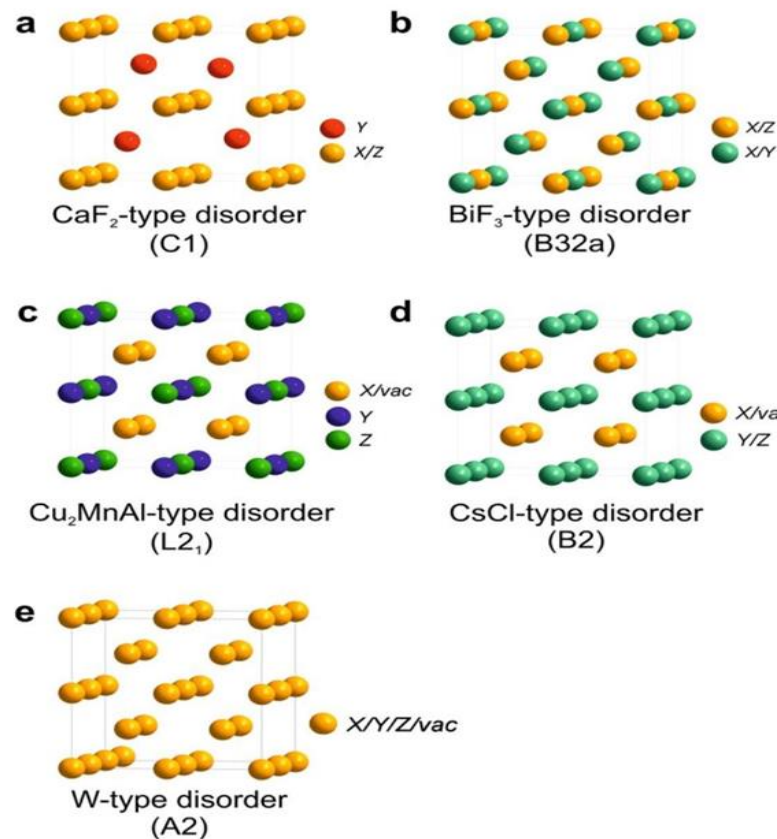


Figure I.4 : Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF₂, (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu₂MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a donné un aperçu général sur les alliages Heusler et plus précisément les alliages semi-Heusler.

La spintronique est une science incontournable dans le domaine du stockage de l'information et qu'est en cours de développement dans la vie dans un intervalle d'application ouvert (les disques durs, MRAM, les composants radiofréquences...).

Lorsqu'on parle de la spintronique on parle des alliages semi-Heusler, pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes ont été proposées. Dans ce chapitre II nous allons donner quelques notions sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (*DFT*) afin de pouvoir étudier les derniers.

Références bibliographies

- [1] K. Benabadji, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [2] H.Zenasni. Étude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages de Heusler. Université de Tlemcen. (2013) 6.
- [3] M.Ziese and M. J. Thornton. Spin Electronics (Berlin: Springer). (2001).
- [4] G. A. Prinz Science 282. (1998) 1660.
- [5] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura J. Phys. Soc. Jpn. 19, (1964) 1494.
- [6] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [7] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [8] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [9] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 (2005) 082105.
- [10] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010) 541.
- [11] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat 9 (2010) 546.
- [12] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983)202.
- [13] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4 (2005) 450.
- [14] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006) 957.
- [15] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [16] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [17] J. M. Johnson. J S Moodera and R H Meservey. Spin-polarized tunnelling Magnetolectronics. Elsevier, Boston (2004) 163.
- [18] S. Belghit. Étude des propriétés électronique et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tébessi-Tépassa. (2016).
- [19] L.Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, (2002) 134428-174429.

- [20] L.Galanakis and Ph. Mavropoulos, Phys. Rev. B 67, (2003) 104417.
- [21] N. Mott (1964) Adv. Phys. 13. (1964) 325.
- [22] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413.
- [23] L. Glenn. Pierce,Jack McDevitt,Brenda J. Bond et Shea Cronin : (19 Mar 2008) 132-162.
- [24] G. E. Bacon, J.S. Plant, J Phys F Met Phys 1(1971) 524.

C *hapitre II*

***FORMALISME ET
MÉTHODES DE
CALCULS***

II.1 Introduction

Les méthodes de type ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code Wien2k utilisé dans ce travail sera présentée.

II.2 Equation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal

L'équation fondamentale à résoudre et de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [1], appelée l'équation de Schrödinger.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [2]:

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

Où ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, contient toute l'information du système. \hat{H} Est l'opérateur Hamiltonien. E est l'énergie propre du système dans l'état considéré.

L'Hamiltonien exact du cristal non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) s'écrit comme suite:

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

Où chaque terme est défini sous la forme suivante :

- Energie cinétique des noyaux: $\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_i}$ (II.3)

- Energie cinétique des électrons : $\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e}$ (II.4)

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

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

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

Avec :

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

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

M_i : Masse de noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons

R_i, R_j : Définissent les positions des noyaux Z

Z_i, Z_j : Nombres atomiques des noyaux

∇ : L'opérateur gradient de la particule

Donc, L'Hamiltonien exact du cristal s'écrit :

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

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de Schrödinger: "if we can solve this equation we know everything about the system". Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes [3] que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première simplification historiquement (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 [4], avec une vue de simplifier l'équation de Schrödinger (II.1). Born et Oppenheimer propose une approche [5] 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) [6]. 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 [7]. 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 i.e., les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient [8]. 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 fixe, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($U_{n-n} = Cste$).

Alors à partir de la relation (II.2) On définit le nouvelle Hamiltonien nommé l'Hamiltonien électronique, comme suit :

$$\hat{H}_{el} = T_e + U_{e-n} + U_{e-e} \quad (\text{II.9})$$

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

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.11})$$

Cette double simplification de Born-Oppenheimer permet de réduire de manière significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger (II.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 Te, Ue-n, et bi-électronique pour Ue-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.

II.3.2 Approximation de Hartree-Fock

a. Approximation de Hartree:

C'est la premier approximation non perturbative qui permet de résoudre approximativement l'équation électronique de Schrödinger (II.11), elle était introduite par Hartree en 1928 [9], où il a considéré que les électrons indépendants, c'est-à-dire chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de pair électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons.

Subséquentement, la fonction d'onde ψ_e à N électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i à un seul électron, où la fonction résulte est appelé la fonction d'onde de Hartree ψ_H donnée par l'expression suivante :

$$\Psi_H(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

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 multiélectronique qui décrit nettement le comportement de l'électron est déterminé à partir des considérations qui prennent en compte la physique de l'électron :

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

À cause de deuxième point (ii), 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 [10] 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 [11] comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

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 méthodes basé sur cette approche dites « Interaction de Configurations » (*CI, Configuration Interaction*) [12] traites de façon exacte le terme d'échange. Seulement, à cause de l'augmentation très rapide de nombre de configurations avec le nombre d'électrons 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*).

II.4 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [13-14], elle été issue de la physique du solide, où s'été donné pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé 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 [15-16]. 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 [17] 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 à cause de ses résultats médiocres. Un autre modèle été proposé par Slater en 1951 [18] 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 locale 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 [19]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [20]. Plus tard, grâce à l'approche de Kohn-Sham [21] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

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

Où :

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

Le terme $U_{n-e}[\rho(\mathbf{r})]$ 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 :

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

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 :

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

En conséquence :

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

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 est 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 :

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

Le terme $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ représenté par l'équation (I.16) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e\rho(\mathbf{r})$ et $U_{e-e}\rho(\mathbf{r})$) reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham [21-22] ont proposé l'équation $F[\rho(\mathbf{r})]$ suivante :

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

Où :

T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'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

contributions quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [23-24]. Par égalité entre les équations (II.16) et (II.20):

$$\mathbf{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{U}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_H[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.21})$$

On trouve (II.22) :

$$\mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{\mathbf{T}_e[\rho(\mathbf{r})] - \mathbf{T}_{gaz}[\rho(\mathbf{r})]\} + \{\mathbf{U}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - \mathbf{E}_H[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{II.22})$$

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 $\rho(\mathbf{r})$ comme variable principale.

II.4.2 Equations 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 [21] ont introduit la notion d'un système auxiliaire 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 :

$$\mathbf{V}_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{V}_{ext} + \mathbf{V}_H[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.23})$$

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

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

La seconde : 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) :

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

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 :

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

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

II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

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

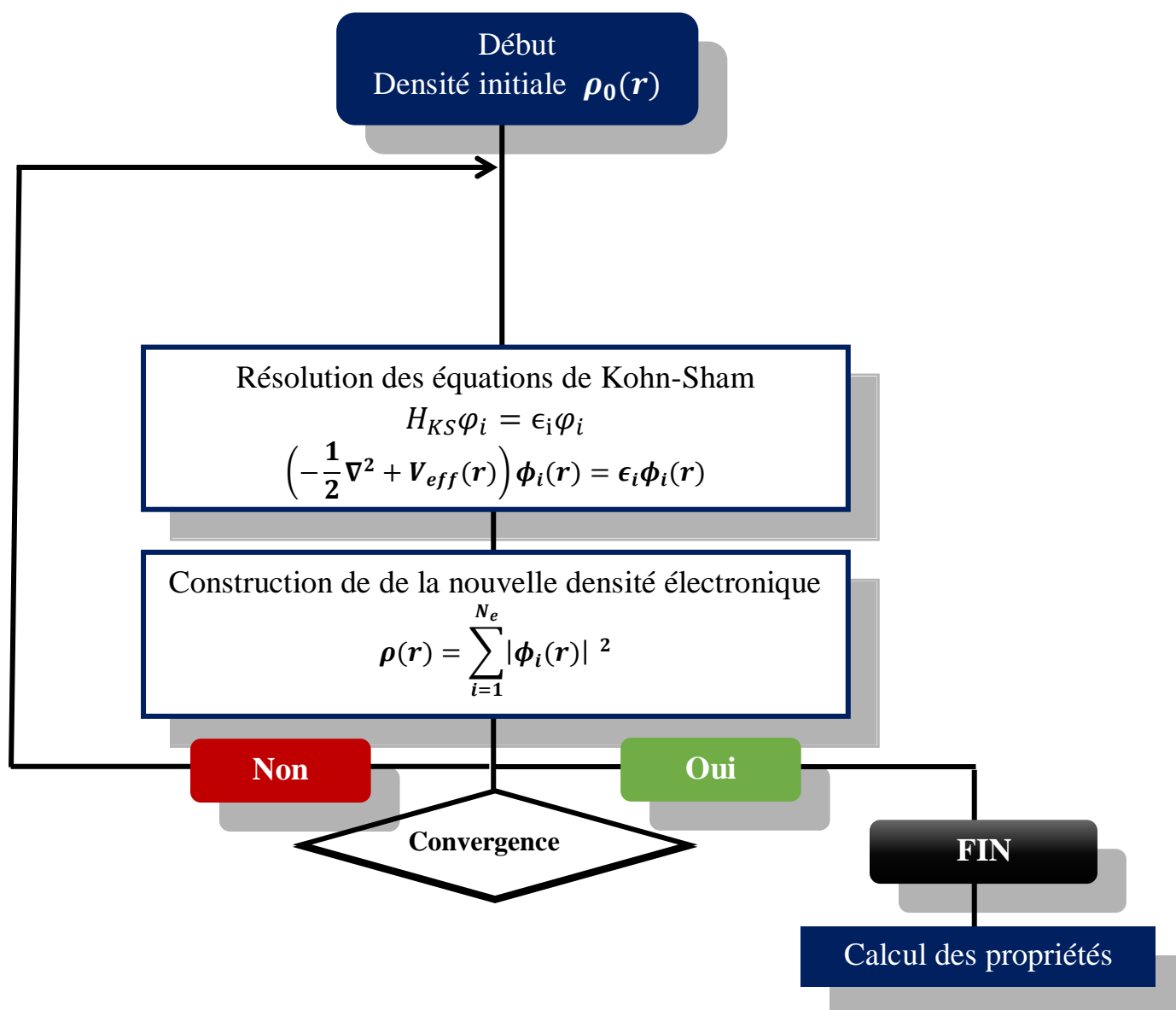


Figure II.1: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

II.5 Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Le schéma de Kohn-Sham décrit ci-dessus est exact sauf que, nous négligeons jusqu'à présent que nous ne connaissons pas la fonction d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation pour pouvoir appliquer la DFT. Nous présentons ici des approximations standards, qui ont été largement utilisées tel que;

l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.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 [21], elle repose sur deux points principaux:

- (i) les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r
- (ii) 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 suivante [25]:

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

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ 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 :

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

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 :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{II.28})$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [18], on écrit le terme relatif à l'échange :

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

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 [26].

II.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 [27-28] :

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

II.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [29], est une amélioration de LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, i-e 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 :

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

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

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

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

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

II.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 elles sous-estiment la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson [30] ont proposé une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009 [31], il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ (*modified Becke Johnson Potentiel*), qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est de la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.33})$$

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 suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.34})$$

Avec: V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

Et $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ dans l'équation (I.36) représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [32] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II.35})$$

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

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.36})$$

II.6. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées basées sur le formalisme de la DFT. Les choix effectués pour simplifier la résolution des équations de Kohn Sham, sont basés principalement sur deux points :

1- Choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham, ces bases de fonctions d'ondes sont classées dans trois types comme suit :

- ❖ Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *linear combination of atomic orbitals LCAO* »
- ❖ Ondes planes « *plane waves PW* »
- ❖ Ondes planes augmentées linéarisées « *linearized augmented plane wave LAPW* »

2- Choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c'est-à-dire, le potentiel externe, où on pourra citer trois formes du potentiel :

- ❖ Le modèle de jellium.
- ❖ La méthode des pseudopotentiels.
- ❖ La méthode tous électrons.

Dans ce manuscrit, on ne s'intéresse qu'à la description d'une seule approche implémentée dans notre code de calcul « WIEN2K »: ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [33] a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, avec une vue d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale [12-34]. Cependant pour décrire le potentiel cristallin il faut introduire l'approximation de Muffin tin. Selon ce dernier, la cellule unité se divise en deux types de régions, illustré sur la figure I.2, telle que :

- La région à l'intérieur de sphère atomique (I) «*muffin tin*» définie par des sphères de rayon R_α R_β , respectivement, qui ne se chevauchent pas. On considère ce dernier comme première région, dans lesquels le potentiel est à symétrie sphérique et les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde région (II) qui décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes et le potentiel est considéré constante.

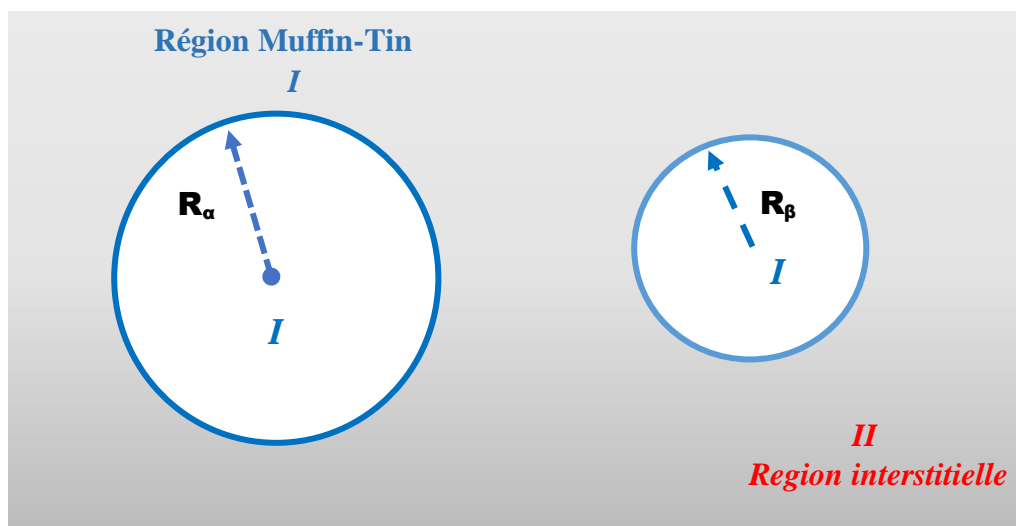


Figure II.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

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

$$\varphi_s(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad \text{où } r < R_\alpha \quad (\text{II.37})$$

$$\varphi_I(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \quad \text{où } r > R_\alpha \quad (\text{II.38})$$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.39})$$

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

Les fonctions radiales indiquées par équation (II.39) sont orthogonales à tout état propre du cœur, où cette orthogonalité disparaît sur la frontière de la sphère [35-36]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.40})$$

Avec U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

Slater introduit une approximation, appelée l'approximation muffin-tin (MT), où il justifie le choix particulier de ces fonctions [36-37], présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Les représentations définies dans les expressions (II.37) et (II.39) soient continués sur les limites des sphères MT, est nécessaire, de ce fait les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction du coefficient $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Où ce dernier est exprimé comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.41})$$

Avec j_l la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R est le rayon de la sphère MT.

Dans cette méthode (APW), les ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels, où les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ces deux coefficients C_G et E_l . De l'autre côté les fonctions individuelles indiqués par G deviennent aussi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, où on peut obtenir alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, mais il y a des problèmes rencontrés dans cette méthode comme : la continuité aux limites des sphères et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Pour défaire ces problèmes, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen et Koelling [33-38].

II.6.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [39-40] a été proposée en 1979 par Anderson [41]. Dans laquelle, il conçoit une linéarisation de la méthode APW, où cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, dans ce dernier, l'énergie de chaque fonction d'onde radial à l'intérieur des sphères atomiques MT est linéarisée où en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, $\dot{Y}_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Où les fonctions $U_l(r)$ on la même détermination établies dans la méthode APW (équation I.43), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils sont correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$, dans lequel la fonction $\dot{U}_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(\mathbf{r}) = r U_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II.43})$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW,

par contre à l'intérieur des sphères, l'addition de la dérivée de la fonction radiale permet une amélioration dans la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [42-43]. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode APW [44].

II.6.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [41] 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 44})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 45})$$

II.7 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux semi_Heusler considérés dans ce mémoire. Nous avons employé un programme de calcul appelé Gibbs. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues. La méthode du calcul utilisé dans Gibbs, est bien décrite dans la référence. Étant donné l'énergie d'un solide [e] en fonction du volume moléculaire [v]. Le programme Gibbs [45-46] utilise le modèle quasi – harmonique de debye [47] pour générer la température de debye Θ [v]. Obtient la fonction de Gibbs non-équilibre G^* [V.P.T]. et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique [eos] V [P.T] et le potentiel chimique G [P.T] de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques. Le programme se concentre en obtenir autant que possible de renseignements thermodynamiques à partir d'un ensemble minimal de données [E.V]. ce qui convient pour analyser la sortie de coûteux calculs de structure électronique. Ajoutant des effets thermiques à un faible coût de calcul. Toute les trois

équations d'états analytiques (EOS) largement utilisés dans la littérature peuvent être ajustées aux data P-V (P, T), ce qui donne un autre ensemble de modules de compressibilité isothermes et leurs dérivés de pression qui peuvent être introduites machinalement dans le modèle de Debye.

II.7.1 Modèle quasi-harmonique de Debye

Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$ (ces data s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul ab-initio, Wien2k par exemple, le programme que nous avons employé dans notre mémoire). L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les Calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz A_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ [49] définie comme suivant:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta_D(V), T) \quad (\text{II.46})$$

Où :

$E(V)$: Représente l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes d'approximation. Dans ce travail, l'énergie totale du cristal pour chaque composé a été obtenue par l'utilisation de l'approximation (GGA), PV correspond à la constante hydrostatique et A_{vib} représenter l'énergie vibrationnelle libre de Helmotz qui contient la contribution vibrationnelle.

En effet, les vibrations du réseau assurent le transfert de la chaleur dans le matériau et sous l'effet d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration mécanique se propageant dans le solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon), appelées aussi ondes acoustiques [50]. Ce qui fait que, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Le modèle de Debye traite de manière harmonique les vibrations du réseau et offre la possibilité d'introduire de manière simple et efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs. De fait il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour garder la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [51-52]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction

de la configuration du cristal, et en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit *modèle Quasi-harmonique de Debye*.

Selon le modèle de Debye quasi-harmonique de la densité d'états des phonons, on peut écrire A_{vib} sous la forme suivante [46-51]:

$$A_{vib} = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{II.47})$$

Avec: n est le nombre d'atomes par formula unit (par molécule), K_B est la constante de Boltzmann, $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ représente l'intégrale de Debye et θ_D est la température de Debye.

La température de Debye caractéristique du solide, cette dernière est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie, signifiant que le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (ν) [50] la température de Debye est définie par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 nV^{1/2} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{II.48})$$

Où : M est la masse moléculaire par unité de cellule, ν s'appelle coefficient de poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques et $f(\nu)$ est donné comme suit [52]:

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{II.49})$$

Le terme B_S est le module de masse adiabatique, désigne la compressibilité du cristal, qui est approximée par la compressibilité statique [47] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{II.50})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T=0K$.

Par conséquent, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V,P,T)$ en fonction de V , P et T peut être minimisée par rapport au volume V comme suit:

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{II.51})$$

Par minimisation de l'équation (V. 6) permet d'obtenir l'équation d'état thermique(EOS), le volume V (P, T) et le potentiel chimique de la phase correspondante ($G^*(V, P, T)$) [53].

Quand l'équilibre est atteint pour un couple donné (P, T), les propriétés thermiques sont aussi calculées à partir des relations thermodynamiques standards. Les grandeurs thermodynamiques telles que L'énergie interne (U_{vid}), l'entropie (S), chaleur spécifique C_v (à volume constant) et C_p (à pression constante) sont calculées dans le modèle quasi-harmonique par les équations suivantes [49]:

$$U_{vid} = nK_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3D \frac{\theta}{T} \right] \quad (\text{II. 51})$$

$$S = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{II. 52})$$

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{II. 53})$$

$$C_P = C_V(1 - \alpha\gamma T) \quad (\text{II. 54})$$

Le paramètre de Grüneisen (γ) ne dépend que du volume ; cependant la dérivation doit se faire pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression. Il est calculé suivant la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{II.55})$$

Le coefficient de dilatation (α) est défini comme suit :

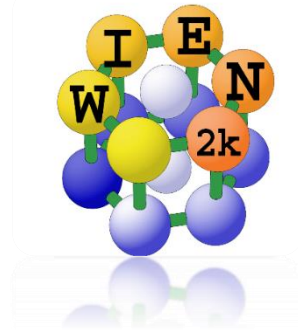
$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{II. 56})$$

Avec B_T le module de compressibilité thermique.

Plus de détails sur GIBBS peuvent dans les références [45-46].

II.8 Description et utilisations du code WIEN2k

Le Wien2k est un code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Luitz* [54-55] 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, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions



(WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc.). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHELL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

II.8.1 Insérer les paramètres importants

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *case.struct* (*Signification : nom de matériau. Struct*) par des paramètres atomiques suivants :

- ☞ Le type de réseau.
- ☞ Le groupe d'espace.
- ☞ Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- ☞ Les angles (α , β et γ).
- ☞ Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- ☞ Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

II.8.2 Initialisation

Après avoir généré ce fichier « *case.struct* », On effectue l'initialisation par la commande *init_lapw* pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants [56]:

- **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé *cas.output nn*.

- **SGROUP** : Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé *cas.struct-sgroup*.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *case.struct_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (l , m) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « *case.in2_st* ».
- **LSTART** : ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).
- **KGEN** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».
- **DSTART** : ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier « *case.clmsum* », mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, «DSTART» doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « *case.clmup (dn)* ».

II.8.3 Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « *run_lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp_lapw* ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} et où il utilise la densité d'électrons totale comme input.
- **ORB** : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante.

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure II.3 ci-dessous.

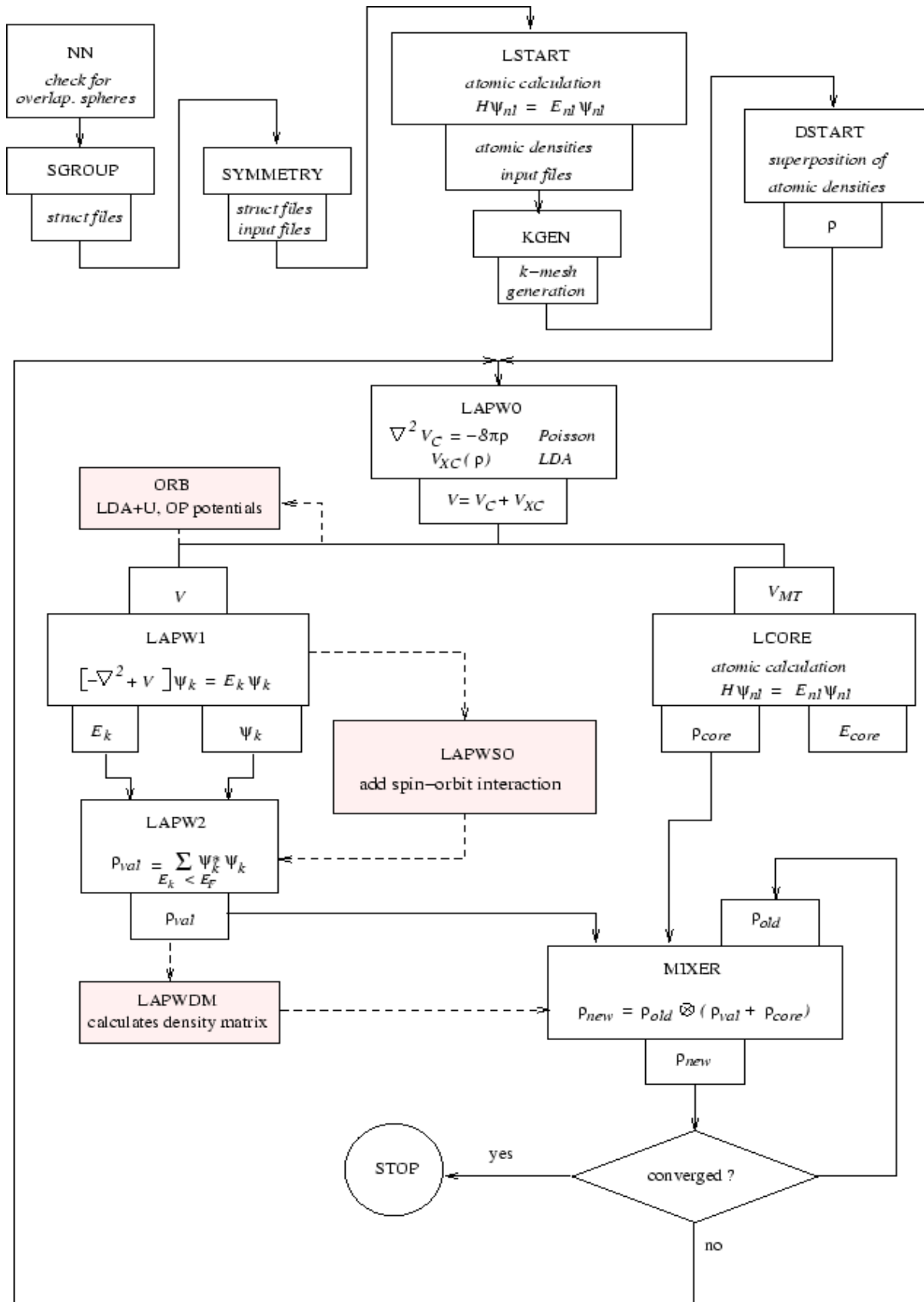


Figure II.3 : L'organigramme des programmes dans le code Wien2k [56].

II.9 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, élastiques, électroniques, et magnétiques 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 physiques 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 électroniques et structurales des systèmes les plus complexes.

En présentant de la méthode de calcul basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le pseudo-code Gibbs.

Références bibliographies

- [1] P. Blaha and K. Schwarz, *Int. J. Quantum Chem.* 23, (1983) 1535.
- [2] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules ». *Phys. Rev.* vol. 28, (1926), p. 1049-1070.
- [3] O. Burrau, *Klg. Danske, Videnskab . Selskab.* 7, (1927) 1.
- [4] B. Wissem, Thèse de Doctorat « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem- Faculté des sciences et de la technologie (2014).
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [6] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [7] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition.* Wiley-VCH Verlag, Germany (2001).
- [8] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods.* Cambridge University Press UK, (2006).
- [9] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928)89.
- [10] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, (1930) 795.
- [11] J. C. Slater. *J. C. Phys. Rev. B*, 36, (1930) 57.
- [12] T. OUAHRANI, thèse de doctorat, calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW », Université Abou Bakr bel-kaïd, Tlemcen, le 20 Janvier (2011).
- [13] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [14] J. N. Harvey, 112, (2004)151.
- [15] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, (1927) 542.
- [16] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6, (1927) 602.
- [17] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, (1930) 376-385.
- [18] J. C. Slater. *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136, (1994) 864-870.
- [20] W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).

-
- [21] W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. 140, (1965) 1133.
- [22] L. J. Sham and W. Kohn. Phys. Rev. 145, (1966) 561.
- [23] J. Harris and R. O. Jones, J. Phys. F4, (1974) 1170.
- [24] A. Savin, H. Stolle and H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, (1986) 407.
- [25] 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.
- [26] D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, vol. 45, 566, (1980).
- [27] P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, (1967) 567.
- [28] N. Elyashar and D. D. koelling, Phys. Rev. B. 13, (1976) 5362.
- [29] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, (1985) 1665.
- [30] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, (2006) 221101.
- [31] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, (2009) 226401.
- [32] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [33] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, (1975) 3060-3083.
- [34] H.ZENASNI, thèse de doctorat, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages heusler », Université Abou Bakr bel-kaïd, Tlemcen, (2013).
- [35] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [36] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [37] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, (1977) 5212.
- [38] D. D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. F5, (1975) 2041.
- [39] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [40] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, (1979) 661.
- [41] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, (1979) 662-665.
- [42] S.AMEL, thèse de doctorat «Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type $ABCO_6$ », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2017).
- [43] A.AMAL, thèse de doctorat, «Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium», Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2014).

-
- [44] B. Farouk, thèse de doctorat, «Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe», Université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, (21/06/2015).
- [45] M. A. Blonco . E. Francisco . V.Luaiia ; computer physics communications158 (2004) 57–72.
- [46] M. A. Blonco. A . Martin. Pendas ,E. Francisco ,J.M. Recio, R. Fronco , journal of moleculare structure (theochem) 368 (1996) 245.
- [47] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [48] S. Abdessamad, Thèse de doctorat « Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composes intermétalliques à base de terre rare », Université de Telemcen, (26/06/2014).
- [49] M. A. Blanco, PhD Thesis «The Quantum Theory of Atoms in Molecules», Universidad de Oviedo, (1997).
- [50] T. Rachida, thèse de de doctorat «Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique, (2005).
- [51] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendàs, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [52] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Marin Pendàs, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595–1601.
- [53] A. Einstein, Ann. Phys. 22 (1907) 180–190.
- [54] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [55] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

C *hapitre III*

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 INTRODUCTION

Dans le cadre de la (DFT), les méthodes de type ab-initio autorisent la prédiction des différentes propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages semi-Heusler de YMBi (M =Fe, Co).

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, nous exposons des investigations sur les différents propriétés et leurs interprétations qui sont inscrits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode (FP-LAPW) pour calculer les propriétés physiques des matériaux qui est implémentée dans le code de calcul WIEN2k [1] que nous avons décrit dans le chapitre précédent, nous avons traité le terme échange et de corrélation par l'approximation (GGA).D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années.

III.2 Détails de calcul

Nous avons constaté qu'il n'y aucune étude expérimentale, mais nous avons étudié un cadre théorique pour les ternaire YMBi (M= Fe, Co) dans notre travail.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés YMBi(M=Fe,Co)

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [2]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) développée par (Perdew-Burk-Ernzerhof 96 et al). [4].

Etant donné que la (GGA) sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, Dans cette méthode, les quantités qui

dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange telles que le volume d'équilibre V_0 et le module de compressibilité (Bulkmodulus) B .

Une autre approximation, celle de Tran et Blaha (mBJ-GGA) [5] qui fournit les meilleurs gaps.

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille élémentaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères Muffin-tin) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstitielle (la région qui reste).

Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) de 2.50 (u.a) pour chacun des atomes Y, Fe, Co, Bi.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $l_{max} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{MT} * K_{max} = 8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes) réciproque dans la première zone de Brillouin et $G_{max} = 24$ où G_{max} est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points dans le cadre de la méthode de Monkhorst-Pack [6].

Le processus d'auto-consistance s'arrête quand l'énergie de convergence soit égale à 10^{-6} Ry ainsi que la limite de la convergence de charge est fixée à 10^{-4} Ry.

Le programme de Gibbs [7] qui se base sur le modèle de Debye quasi harmonique il a été utilisé pour estimer les propriétés thermodynamiques.

III.3 Structures cristallines des composés

Les composés ternaires YFeBi et YCoBi sont issus de la famille des semi-heuslers. Cette classe de matériau est caractérisée par une structure pouvant être vue comme la superposition d'une structure rock-salt et zinc-blend [8]. Cette famille de composés a une structure cubique avec le groupe d'espace (no.216 F43m) d'écrit par $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma$ [9-10].

Nous avons traité la configuration électronique des éléments qui constituent nos deux semi-heusler à savoir le Yttrium, Fer, Cobalt et Bismuth est mentionnée ci-dessous tableau III.1, leurs positions atomiques de stabilité (type III) sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.1 Configuration électronique des éléments constitutifs des semi-Heusler cubiques.

Matériau	YFeBi	YCoBi
Cofiguration électronique	Y : [Kr] 4d ¹ 5s ² Fe : [Ar] 3d ⁶ 4s ² Bi : [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	Y : [Kr] 4d ¹ 5s ² Co : [Ar] 3d ⁷ 4s ² Bi : [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³

Tableau III.2 Positions atomiques dans le type III.

Alliages/Eléments	Y	M	Bi
YMBi (M= Fe, Co)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0, 0, 0)

Les types de structure cristallographique du YFeBi représentées respectivement par les figures (a, b et c) dans la figure III.1.

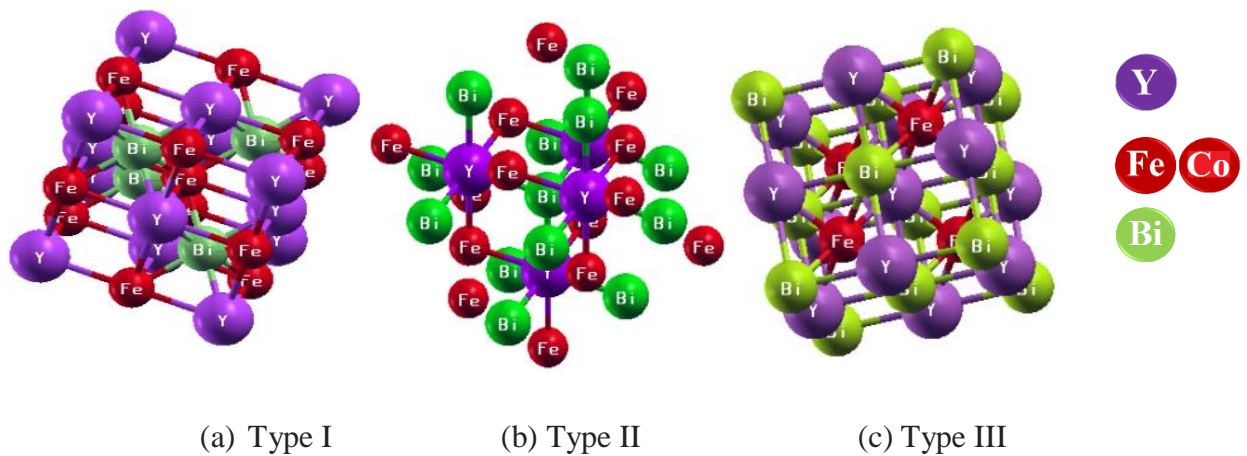


Figure III.1: Structures cristallographique du YMBi (M=Fe, Co) dans les trois types.

III.4 Propriétés structurales

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages YFeBi et YCoBi pour trois états à la fois, l'état ferromagnétique (FM), l'état nonferromagnétique (NM) et l'état antiferromagnétique (AFM) [11] et [12]. Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable dont le matériau se cristallise.

III.4.1 Energies totales et paramètres de maille

Les structures d'équilibre a déterminé à l'état fondamentale, les calculs de l'énergie totale est obtenu a partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de *Birch Murnaghan* [13] définie par l'équation (III.1).

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

Où \mathbf{B} désigne le module de compressibilité.
$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III.2})$$

\mathbf{B}' désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$\mathbf{B}' = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial p} \quad (\text{III.3})$$

Où : E_0 , \mathbf{B}_0 et \mathbf{B}' sont respectivement l'énergie totale le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire et E_0 l'énergie totale.

Les valeurs des paramètres de maille \mathbf{a}_0 , le module de compression (\mathbf{B}), la dérivée de la compression \mathbf{B}' et les valeurs de l'énergie totale dans l'état (FM), l'état (NM) et l'état (AFM) sont regroupés dans le tableau (III.3).

La figure (III.2) montre les énergies totales pour les trois configurations ferromagnétiques (FM), non ferromagnétiques (NM) et anti ferromagnétiques (AFM) avec l'approximation GGA en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de *Birch Murnaghan* pour les matériaux semi-Heusler YMBi (M =Fe, Co).

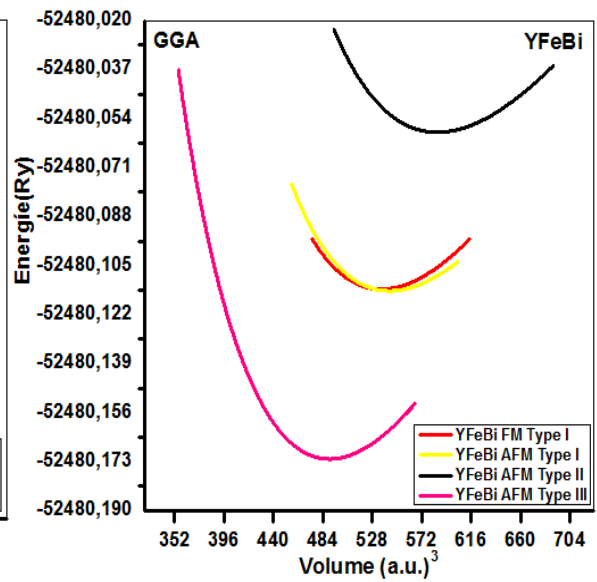
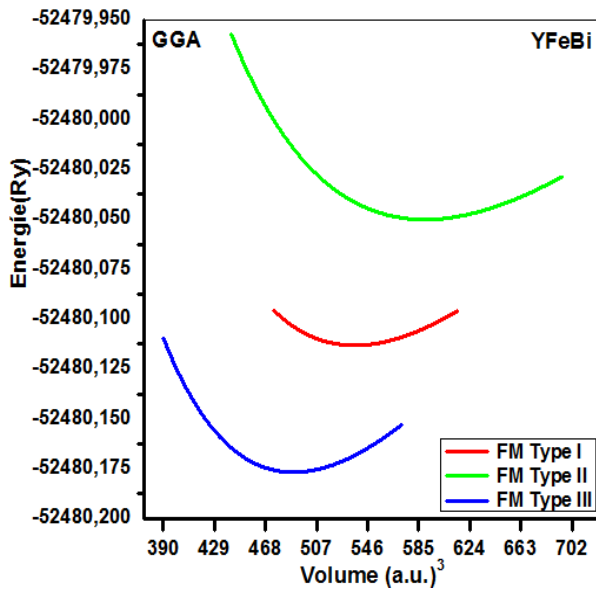
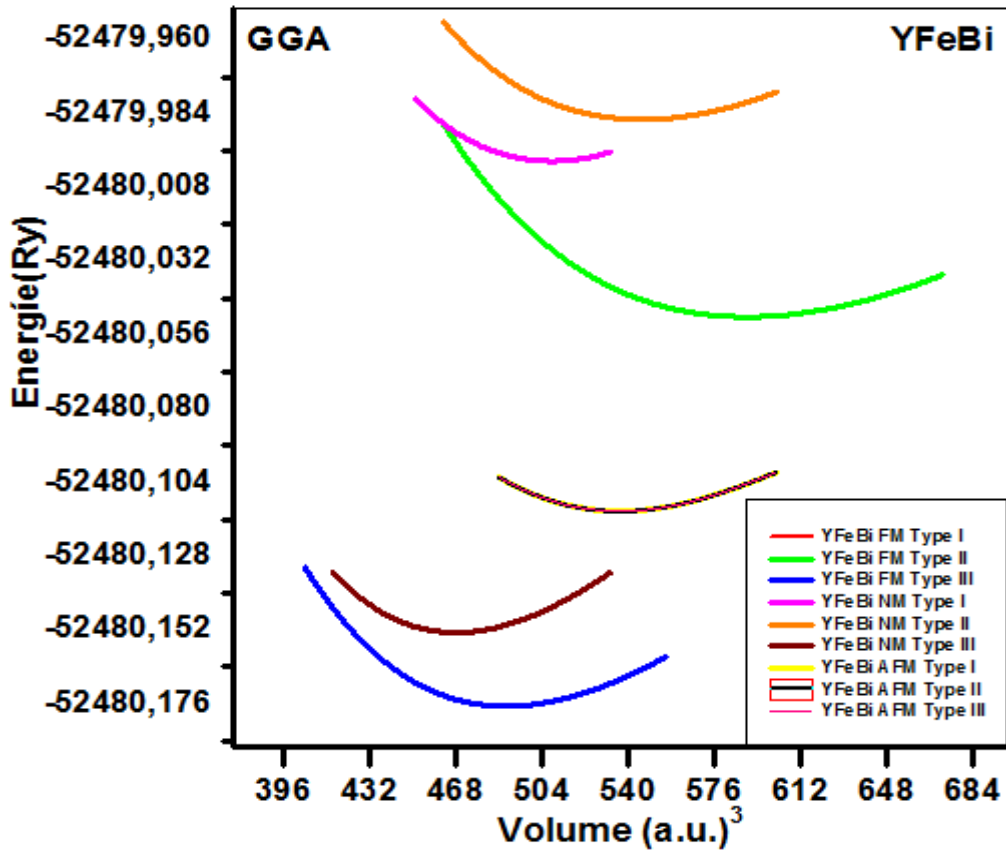
Il est clair que la configuration la plus stable pour les composés YFeBi et YCoBi correspondant bien à la phase FM de type III, où cette structure de type (III) présente toujours l'énergie totale la plus basse que les autres phases NM et AFM.

Il est convient de noter que la différence d'énergie entre les états NM, AFM et FM dans leurs paramètres de maille d'équilibre correspond aux variations du numéro atomique des atomes M suivant la même période de la classification périodique. Cela signifie que l'atome M joue un rôle important dans la stabilisation de l'état (FM). On peut aussi noter que cette différence d'énergie augmente légèrement avec l'augmentation du volume de la maille.

Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives (voir tableau III.4) pour les composés étudiés, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ces alliages.

Tableaux III.3 Propriétés structurales de alliage semi-Heusler YFeBi et YCoBi obtenus par l'approximation GGA.

<i>Matériau</i>	<i>État fondamental</i>		<i>Type I</i>	<i>Type II</i>	<i>Type III</i>
YFeBi	FM	a_0 (Å)	6.8242	7.0432	6.6195
		V_0 (a.u. ³)	536.1632	589.4396	489.3350
		B (GPa)	57.2404	44.4512	65.5090
		B'	4.6784	4.2787	4.2837
		E_0 (Ry)	-52480.113208	-52480.050163	-52480.176748
	NM	a_0 (Å)	6.7009	6.8633	6.5217
		V_0 (a.u. ³)	507.6171	545.4345	467.9623
		B (GPa)	78.2908	54.5837	82.0829
		B'	4.0982	4.0076	4.6816
		E_0 (Ry)	-52479.999465	-52479.985951	-52480.152742
	AFM	a_0 (Å)	4.9838	4.7461	4.8572
		c (Å)	7.0482	6.7120	6.8692
		V_0 (a.u. ³)	543.548	585.884	489.702
		B (GPa)	54.1856	51.4815	60.4908
		B'	5.0879	5.0855	4.3406
		E_0 (Ry)	-52480.11375	-52480.0588	-52480.17205
YCoBi	FM	a_0 (Å)	6.7484	6.9751	6.5076
		V_0 (a.u. ³)	518.4979	572.5198	464.9390
		B (GPa)	61.1467	46.6872	81.8362
		B'	4.7992	4.0944	4.7171
		E_0 (Ry)	-52721.455985	-52721.429073	-52721.575374
	NM	a_0 (Å)	6.7144	6.8528	6.4963
		V_0 (a.u. ³)	510.6991	542.9203	462.5308
		B (GPa)	66.7633	56.3869	82.4993
		B'	4.4459	4.0043	4.8749
		E_0 (Ry)	-52721.446889	-52721.350814	-52721.573561
	AFM	a_0 (Å)	5.0343	5.1616	4.7602
		c (Å)	7.1196	7.2996	6.7319
		V_0 (a.u. ³)	521.853	574.099	461.352
		B (GPa)	59.6285	48.3328	78.2759
		B'	4.6144	4.2068	4.9747
		E_0 (Ry)	-52721.45905	-52721.43285	-52721.57255



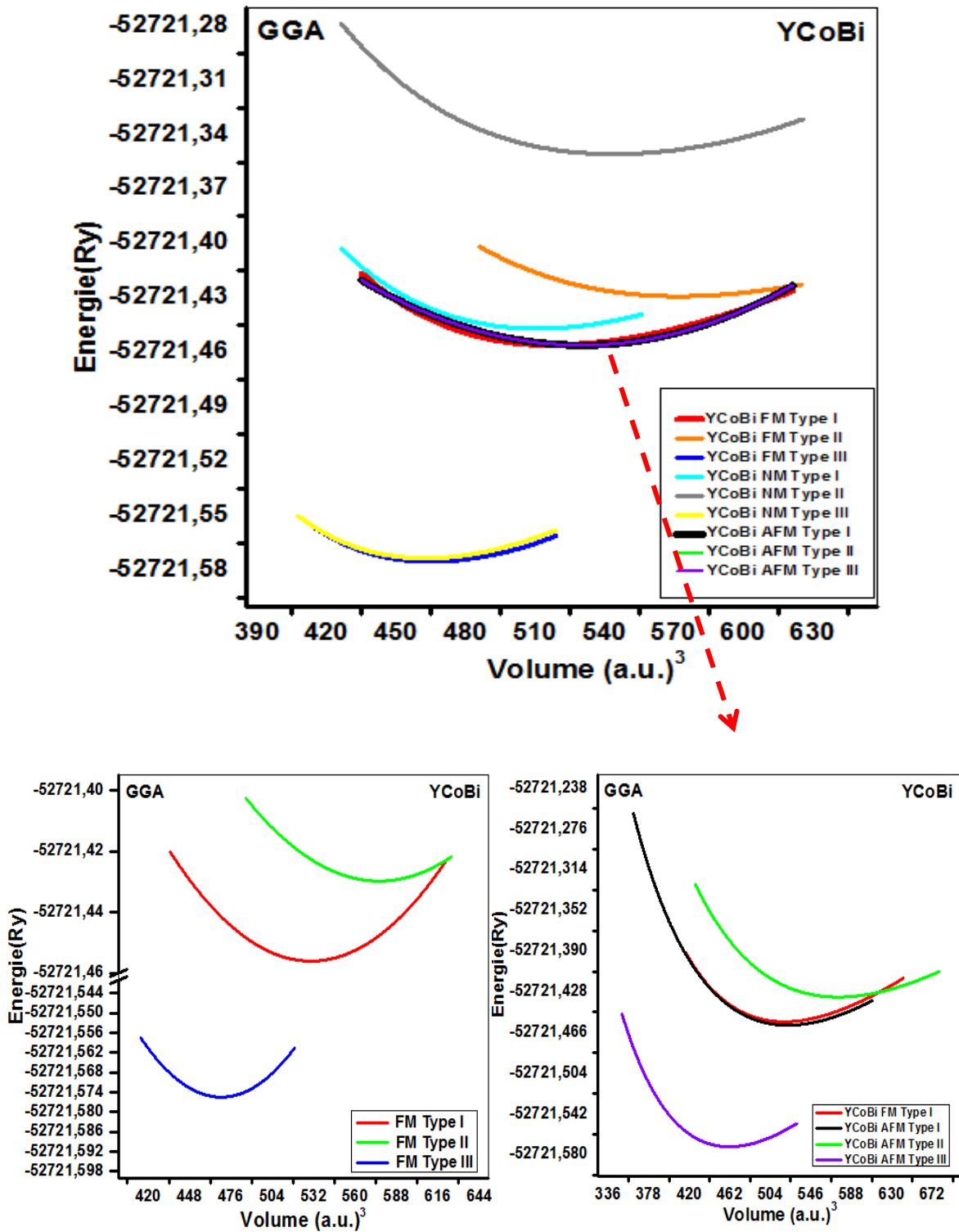


Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de YMBi (M= Fe, Co) avec GGA dans les phases (FM), (NM) et (AFM) pour les différents types (I, II, III).

III.4.2 Energie de formation

Il est connu bien que cette recherche est une étude prédictive des propriétés des composés à base des métaux de transition sont étroitement liées à leur structure électronique et afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser nos deux composés.

L'énergie de formation moyenne d'un matériau c'est l'énergie nécessaire pour séparer ses composantes en atomes libres. C'est une mesure de l'intensité de la force qui se lie à l'ensemble des atomes qui sont en corrélation avec la stabilité structurale de l'état fondamental. L'énergie de formation par cellule unitaire et donner par :

$$E_{form} = E_{total}^{XYZ} - (E_{total}^X + E_{total}^Y + E_{total}^Z) \quad (III.3)$$

Où E_{total}^{XYZ} est l'énergie totale du composé à l'équilibre pour les composés semi-heuslers pour les composés semi-heuslers ternaire prises à l'équilibre, E_{total}^X , E_{total}^Y et E_{total}^Z sont les énergies totales des atomes libres pour X, Y et Z respectivement dans le tableau III.4.

Pour examiner les stabilités structurales des alliages YMBi (M= Fe, Co), il faut déterminer l'énergie de formation des composés semi-Heuslers qui est prise à l'état d'équilibre à partir de l'équation (III.3), d'après les résultats présentés dans le tableau (III.5), on remarque que les énergies de formation calculées ont des valeurs négatives; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables qui confirme la stabilité thermodynamique. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

III.4.3 Energie de cohésion

L'énergie de cohésion (E_{Coh}) des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_{Coh}(XYZ) = E_{tot}(XYZ) - [E_{tot}(X) + E_{tot}(Y) + E_{tot}(Z)] \quad (III.4)$$

Où : $E_{coh}(XYZ)$ se réfère à l'énergie totale des alliages. $E_{tot}(X)$, $E_{tot}(Y)$ et $E_{tot}(Z)$ sont les énergies totales des constituants élémentaires purs tableaux (III.4).

Les valeurs des énergies de cohésion sont représentées dans le tableau (III.5). Nous pouvons constater que ces valeurs sont négatives, pour tous les composés étudiés, calculées à partir de l'équation (III.4), ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ces alliages.

Tableau III.4 Les valeurs de l'énergie total E_{total} (Ry) et l'énergie minimal E_{min}^{atm} (Ry) des atomes (Y, Fe, Co, Bi).

	Y	Fe	Co	Bi
E_{total} (Ry)	-6771,120248	-2545,132820	-2786,532531	-43163,07652
E_{min}^{atm} (Ry)	-6771,427601	-2545,596434	-2786,952883	-43163,098985

Tableau III.5 Les valeurs de l'énergie de formation E_f (Ry) et l'énergie cohésion E_{coh} (Ry) des composés $YMBi$ ($M= Fe, Co$).

	YFeBi	YCoBi
E_f (Ry)	-0,056748	-0,095905
E_{coh} (Ry)	-0,85202	-0,850943

III.5 Propriétés magnétiques

Les composés XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique.

Les propriétés magnétiques inhabituelles de plusieurs composés semi-Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leurs structures électroniques qui dépend de l'orientation du spin up (spin haut) et spin down (spin bas).

Pour comprendre l'intérêt de la technologie de l'électronique de spin, il faut remonter

aux propriétés magnétiques des matériaux. La spintronique prend en compte conjointement la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [14-15]. La structure électronique des éléments magnétiques, tels que le cobalt et le fer sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin up (spin haut) est plus basse en énergie que celle des spins down (spin bas).

III.5.1 Moments magnétiques

Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires et nombre d'occupation total des orbitales de spins minoritaires, respectivement.

$$\mu = \sum_m (\eta m \sigma - \eta m - \sigma) \quad (\text{III.5})$$

Les moments magnétiques totaux et partiels calculés dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels pour les composés YFeBi et YCoBi en phase (FM) en utilisant l'approximation (GGA) et (mBJ-GGA) sont représentés dans le tableau (III.6).

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des moments magnétiques pour ces composés.

Il est clair que le moment magnétique total est prédominé par la contribution du Fe (1,97382 μ B) (GGA) et (1,99069 μ B) (mBJ-GGA) pour YFeBi et Co (0,86689 μ B) (GGA) et (0,99665 μ B) (mBJ-GGA) pour YCoBi par rapport aux autres contributions du Y et Bi.

Le moment magnétique calculé confirme que les deux composés sont prédominés par la contribution du moments magnétiques des métaux de transition Fe dans le composé YFeBi et Co dans le composé YCoBi.

Tableau III.6 Calcul du moment magnétique total (μ_{tot} en μB), moment magnétique interstitiel (μ_{int} en μB) et les moments magnétiques atomiques de chaque site dans les composés semi-heuslers ternaire $YMBi$ ($M=Fe, Co$).

		μ_{tot}	μ_{int}	μ_Y	μ_M	μ_{Bi}
YFeBi	<i>GGA</i>	1,97382	-0,00097	-0,09843	2,05701	0,01620
	<i>mBJ-GGA</i>	1,99069	0,01028	-0,12826	2,10826	0,00042
YCoBi	<i>GGA</i>	0,86689	0,05939	0,01769	0,76087	0,02893
	<i>mBJ-GGA</i>	0,99665	-0,05709	-0,07307	1,10904	0,01776

La relation entre le moment magnétique total μ_{tot} et le nombre d'électrons de valence Z_{tot} est donnée par la règle de *Slater Pauling* pour les composés semi-Heuslers de formule chimique (XYZ) [16].

$$\mu_{tot} = Z_{tot} - 18 \quad (\text{III.6})$$

Où Z_{tot} est le nombre total des électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down $Z_{tot} = N^{\uparrow} + N^{\downarrow}$, même pour les composés contenant moins de 18 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

III.6 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

III.6.1 Structure de bande

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau.

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant les deux approximations (GGA) et (mBJ-GGA), pour les deux composés YFeBi et YCoBi sont illustrées dans les figures (III.3) et (III.4) respectivement.

On remarque une ressemblance dans leur structure de bandes. Les bandes de valence et de conduction chevauchent entre elles, et le niveau de Fermi passe à travers zones qui se chevauchent, ceci explique le caractère métallique dans l'ensemble des composés lui permet d'être un bon conducteur électrique. La structure de bande de ces matériaux YMBi (M= Fe, Co) montre la même allure.

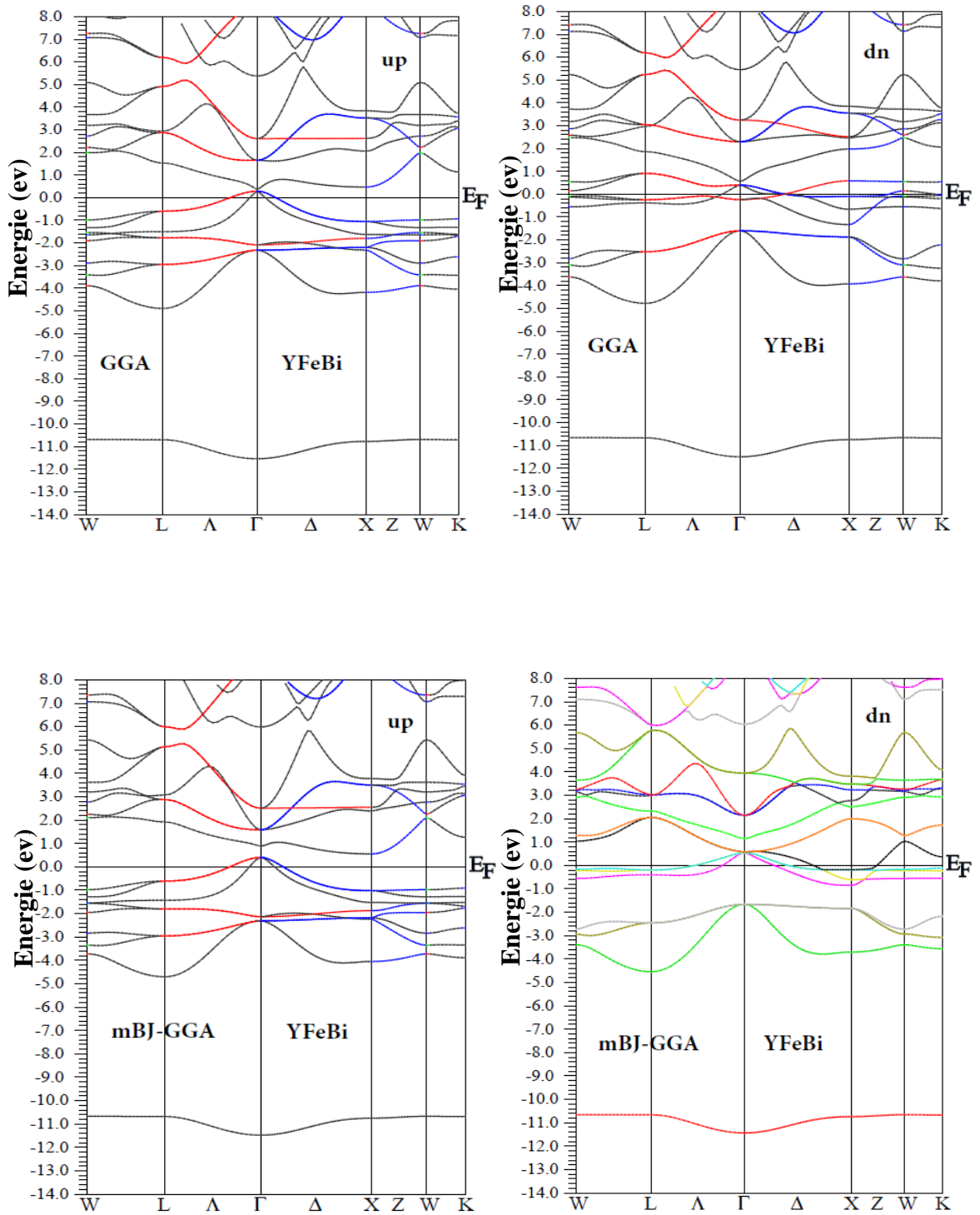


Figure III.3 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (haut) et spins minoritaires (bas) du composé YFeBi en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

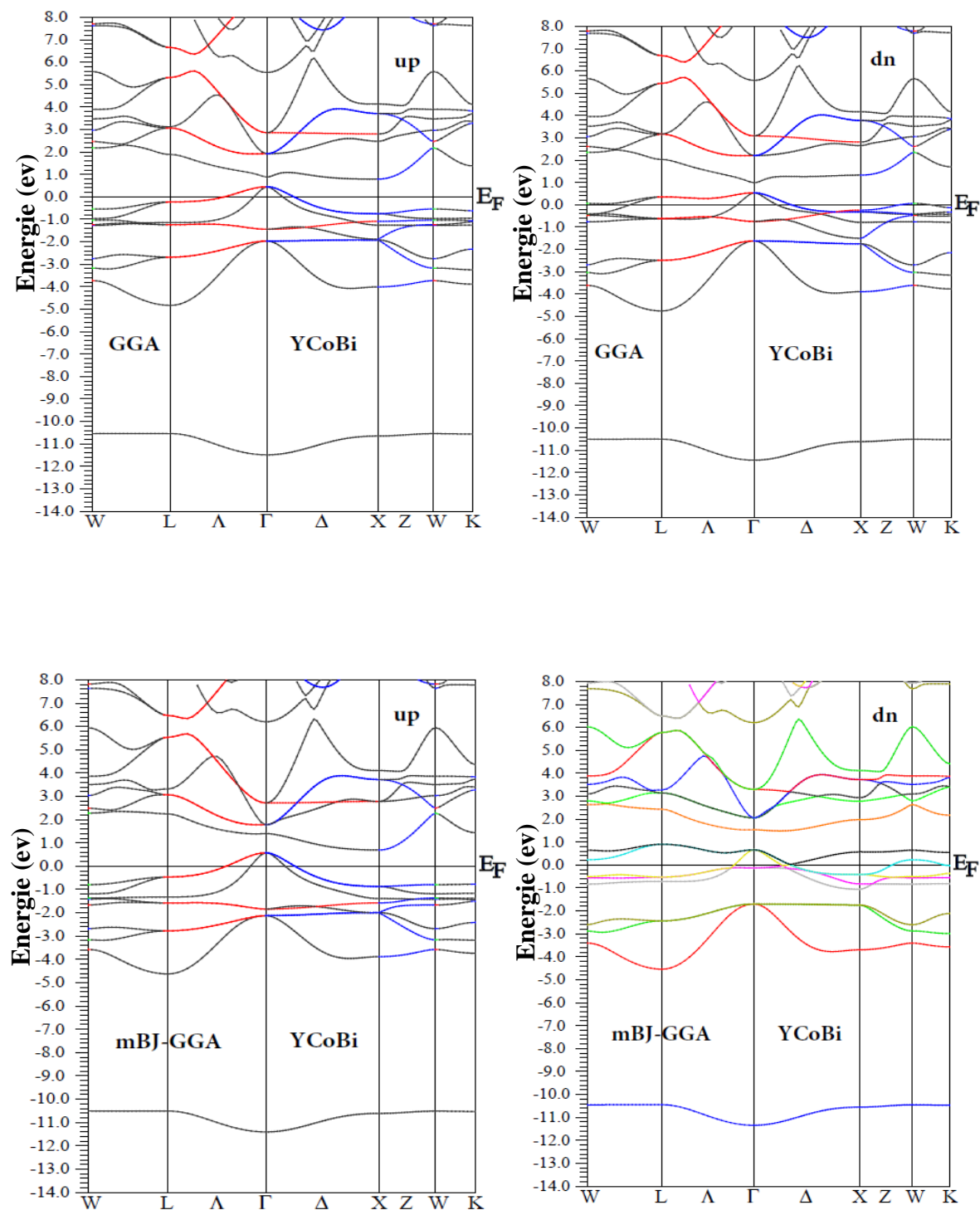


Figure III.4 : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (haut) et spins minoritaires (bas) du composé YCoBi en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

III.6.2 Densité d'état

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. La (DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Dans la méthode LAPW, la densité d'états peut être décomposée en deux densités, la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partielle [17].

Pour les deux composées YFeBi et YCoBi les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages près du niveau de Fermi, pris comme origine des énergies situées à 0 eV.

En appliquant à la fois les deux approximations (GGA) et (mBJ-GGA) donc l'allure globale des profils de DOS trouvée sont similaire.

Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas).

La densité totale du semi-heusler YMBi(M= Fe, Co) dans les figures (III.4) et (III.5) présente une asymétrie entre le spin haut (\uparrow) et spin bas (\downarrow) indiquant ainsi le caractère métallique du composé.

Les résultats obtenus des deux composés seront discutés comme suit :

- **Le composé YFeBi (approximation GGA)**

On peut maintenant déduire de la figure (III.5). Nous pouvons remarquer sur la (TDOS) l'existence de quatre régions :

- ❖ La première région c'est la région la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie [-11, -10.5eV] elle provient principalement d'une contribution importante des orbitales (6s) des électrons du spin up et spin dn de l'atome Bi.
- ❖ La seconde région c'est la région la plus haut se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-5, 0 eV] elle est dominée essentiellement par forte contribution des orbitales (3d) de l'atome Fe pour les électrons de spin up et faible pour les spin dn particulièrement dégénérés (d-eg et d-t 2g) et (6p) de l'atome Bi et faible contribution des orbitales (4d) de l'atome Y pour les électrons de spin up et spin dn.
- ❖ La troisième région c'est le bas de la bande de conduction est située entre [0, 6 eV] provient une forte contribution des états (d-eg et d-t2g) des atomes Y et faible

contribution des orbitales (3d) du Fe pour les électrons de spin up et forte pour les spin dn et très faible contribution des orbitales (6s et 6p) de l'atome Bi. Cette région résulte de l'hybridation des électrons (4d) du Y et (3d) du Fe et (6s 6p) du Bi. L'hybridation (p-d) est révélatrice du caractère covalent des liaisons Y-Bi.

- ❖ La quatrième région au-dessus de cette bande de conduction située entre [6, 11 eV] provient d'une contribution des orbitales (4d) du Y et (6s 6p) du Bi et très faible contribution des orbitales (3d) du Fe pour les électrons des deux spins.

Les bandes d'énergie entre [-5, 6 eV] sont attribuées aux fortes hybridations entre les états d des métaux de transition qui créent les états liants et les états anti-liants.

- **Le composé YFeBi (approximation mBJ-GGA)**

On peut maintenant déduire de la figure (III.5). Nous pouvons remarquer sur la (TDOS) l'existence de quatre régions :

- ❖ La première région c'est la région la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie [-11, -10.5eV] elle provient principalement d'une contribution importante des orbitales (6s) des électrons du spin haut et spin bas de l'atome Bi.
- ❖ La seconde région c'est la région la plus haut se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4.75, 0 eV] elle est dominée essentiellement par la contribution des orbitales (3d) de l'atome Fe pour les électrons de spin up et faible pour les spin dn particulièrement dégénérés (d-eg et d-t 2g) et (6s) de l'atome Bi et très faible contribution des orbitales (4d) de l'atome Y pour les électrons de spin haut et spin bas.
- ❖ La troisième région c'est le bas de la bande de conduction est située entre [0.2, 5.6 eV] est résultant de forte contribution des états (d-eg et d-t2g) des atomes Y et et faible contribution des orbitales (3d) du Fe pour les électrons de spin up et forte pour les spin dn et très faible contribution des orbitales (6s et 6p) de l'atome Bi. Cette région résulte de l'hybridation des électrons (4d) du Y et (3d) du Fe et (6s 6p) du Bi. L'hybridation (p-d) est révélatrice du caractère covalent des liaisons Y-Bi.
- ❖ La quatrième région au-dessus de cette bande de conduction située entre [5.6, 11 eV] provient d'une contribution des orbitales (4d) du Y et faible contribution des orbitales (6s 6p) du Bi et très faible contribution des orbitales (3d) du Fe pour les électrons des deux spins.

Les bandes d'énergie entre [-4.75, 5.6 eV] sont attribuées aux fortes hybridations entre les états (d) des métaux de transition qui créent les états liants et les états anti-liants.

- **Le composé YCoBi (approximation GGA)**

D'après la figure (III.6), on observe des pics qui traversent le niveau de Fermi qui indiquent que le composé est métallique. L'origine des pics est déterminée à partir des DOS partielles, cette région provient d'une faible contribution des orbitales (4d) du Y et forte contribution des orbitales (3d) du Co particulièrement (d-eg et d-t_{2g}) et contribution des orbitales (6p) du Bi.

La (TDOS) montre clairement l'existence de quatre régions :

- ❖ La première région c'est la plus profonde de bande de valence est localisée à environ [-11.5, -10 eV] est une région isolée des autres, elle provient principalement d'une contribution importante des états (6s) de l'atome Bi.
 - ❖ La seconde région c'est la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4.7, 0 eV] c'est la région la plus importante dans la (TDOS), elle provient principalement des orbitales (3d) de l'atome Co et des orbitales (6p) de l'atome Bi et très faible contribution des orbitales (4d) de l'atome Y pour les électrons de spin haut et spin bas.
 - ❖ La troisième région c'est le bas de la bande de conduction est située entre [0.9, 6 eV] est formée entièrement par forte contribution des orbitales (4d) du Y et (3d) du Co et une très faible contribution des orbitales (6s 6p) de l'atome Bi pour les deux états de spin. Cette région résulte de l'hybridation des électrons (4d) de Y et (3d) de Co.
 - ❖ La quatrième région au-dessus de cette bande de conduction est située entre [6.2, 11 eV] provient d'une contribution des orbitales (4d) du Y et (6p) du Bi et très faible contribution des orbitales (3d) de l'atome Co pour les électrons des deux spins.
- **Le composé YCoBi (approximation mBJ-GGA)**

A partir de la figure (III.6), nous remarquons une répartition asymétrique entre les états de spin up (↑) et spin down (↓). La (TDOS) montre clairement l'existence de quatre régions:

- ❖ La première région c'est la plus profonde de bande de valence est localisée à environ [-11.8, -10.8 eV] est une région isolée des autres, elle provient principalement d'une contribution importante des états (6s) de l'atome Bi.

- ❖ La seconde région c'est la plus haut se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-5, 0 eV] c'est la région la plus importante dans la (TDOS), elle provient principalement des orbitales (3d) de l'atome Co et des orbitales (6p) de l'atome Bi et très faible contribution des orbitales (4d) de l'atome Y pour les électrons de spin haut et spin bas.
- ❖ La troisième région c'est le bas de la bande de conduction est située entre [0.4, 5 eV] est formé entièrement par forte contribution des orbitales (4d) du Y et faible contribution des orbitales (3d) du Co pour les électrons de spin haut et forte pour les spins bas et très faible contribution des orbitales (6s 6p) de l'atome Bi pour les deux états de spin. Cette région résulte de l'hybridation des électrons (4d) de Y et (3d) de Co.
- ❖ La quatrième région au-dessus de cette bande de conduction située entre [5.7, 11 eV] provient d'une contribution des orbitales (4d) du Y et (6p) du Bi et très faible contribution des orbitales (3d) de l'atome Co pour les électrons des deux spins.

La densité d'états autour du niveau de Fermi jouant un rôle important dans les propriétés de transport, ces propriétés électroniques sont calculées et montrent que les matériaux étudiés sont de comportement métallique.

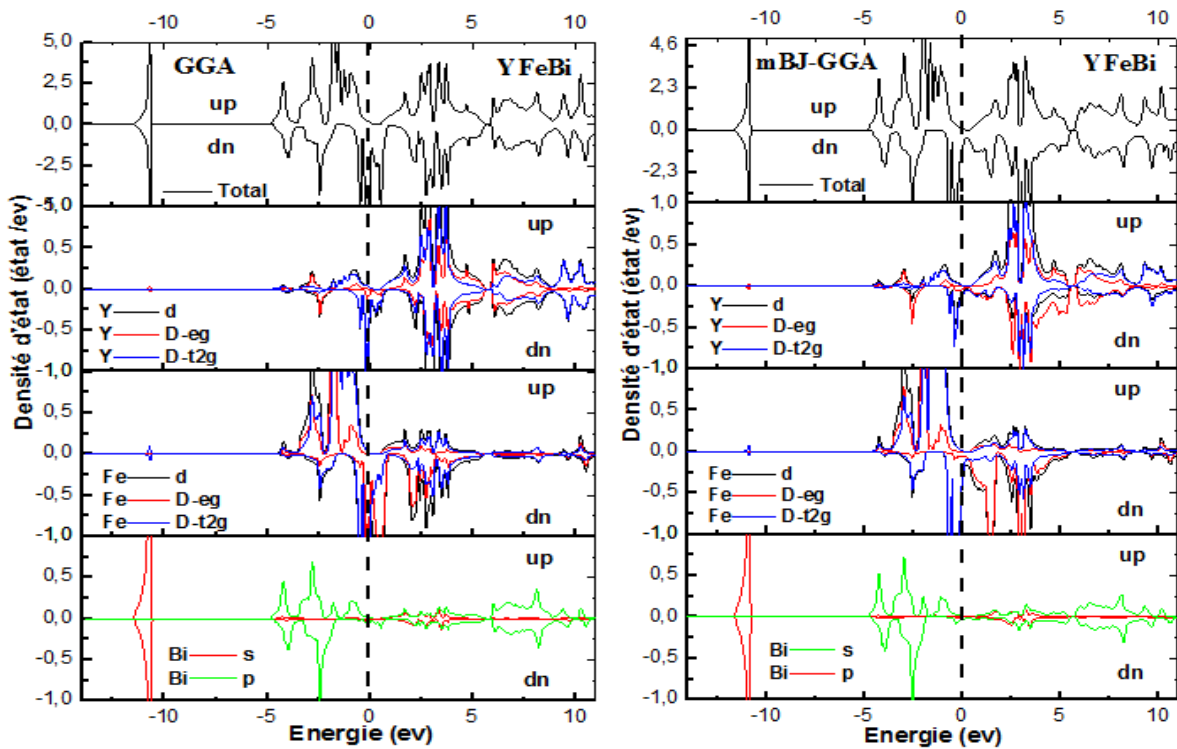


Figure III.5 : Densités d'états totales et partielles pour YFeBi obtenues par les approximations GGA et mBJ-GGA.

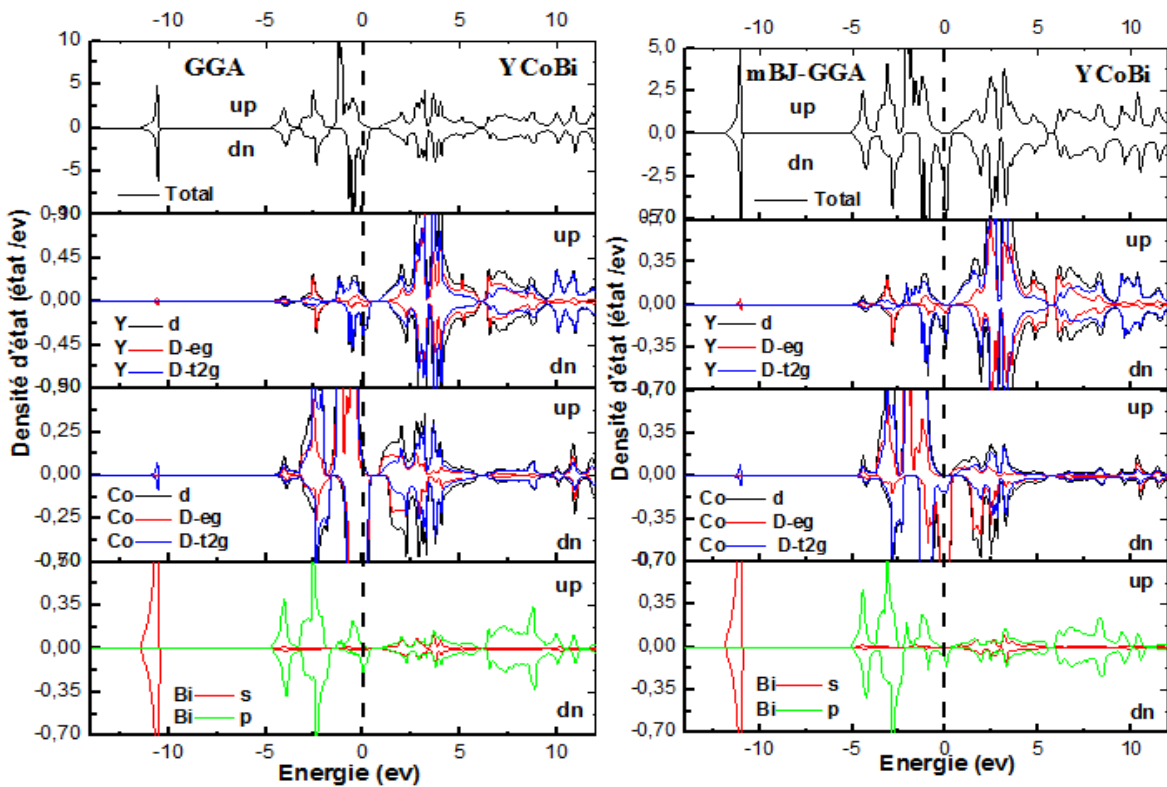


Figure III.6 : Densités d'états totales et partielles pour YFeBi et YCoBi obtenues par les approximations GGA et mBJ-GGA.

III.7 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et la propagation des phonons, la détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ). Où l'équation d'état (EOS) d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique (μ) est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité de phases [18]. Le modèle de Debye quasi-harmonique [19-20], tel que mis en œuvre dans le programme GIBBS [21] élaboré par *Blanco et al.*

Dans cette partie, nous allons prédire l'effet de la température et de la pression sur le comportement thermodynamique des deux semi-Heusler YMBi (M=Fe, Co) dans la phase ferromagnétique basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 1200 K, ainsi que l'effet de pression est imposé dans l'intervalle 0 à 40 GPa, où les points de pression sont pris avec un pas de 5 GPa.

III.7.1 Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température (V)

La figure (III.7) présente la variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température pour différentes valeurs de pression correspondantes et ceci pour chaque matériau. Nous avons remarqué clairement que tous les volumes des cristaux calculés pour nos composés présentent la même évolution en température pour différentes pressions considérées. De même, nous avons remarqué deux phénomènes antagonistes à cette variation. D'une part, les deux graphiques de la figure montrent que le volume de la maille unitaire augmente quasi-linéairement avec la hausse de la température. L'influence de la température sur le volume de la maille élémentaire des YFeBi et YCoBi est quasi-linéaire, d'autre part, le taux de croissance de volume décroît significativement quand la pression augmente à une température donnée pour ces composés. Parmi ces matériaux, le composé YFeBi a le plus grand volume à cause de l'atome de Fer, qui a le plus grand rayon ionique. Les valeurs du volume pour chaque composé à température ambiante (300 °K) et pression nul (0 GPa) sont comme suit : $497.5903 \text{ (a.u.)}^3$ et $472.2847 \text{ (a.u.)}^3$ respectivement pour YFeBi et YCoBi.

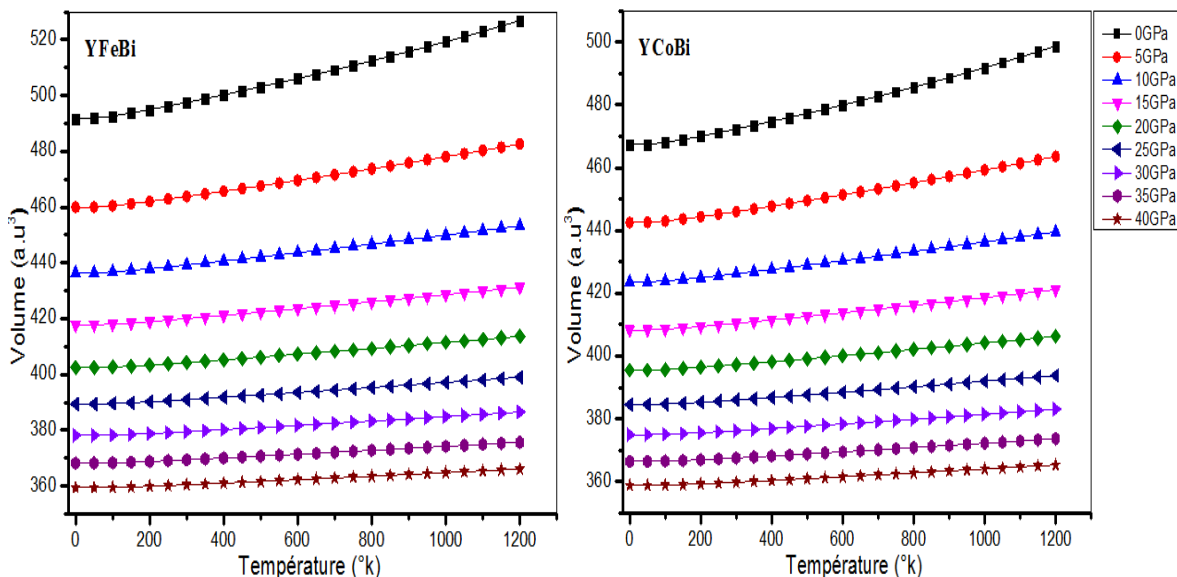


Figure III.7 : Variation de volume de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour les composés semi-Heusler YMBi (M=Fe, Co).

III.7.2 Paramètre de maille

La figure (III.8) illustrée clairement La relation entre le paramètre de maille et la température à différentes pressions, on observe que le paramètre de maille augmente de manière quasi-linéaire en fonction de la température, mais le taux d'augmentation est très modéré en faisant augmenter la pression. D'une autre façon, le paramètre de maille est inversement proportionnel à la croissance de la pression pour une température donnée.

Les valeurs du paramètre de maille pour chaque composé à température ambiante (300 °K) et pression nul (0 GPa) sont comme suit : (4.1917 Å) et (4.1196 Å) respectivement pour YFeBi et YCoBi.

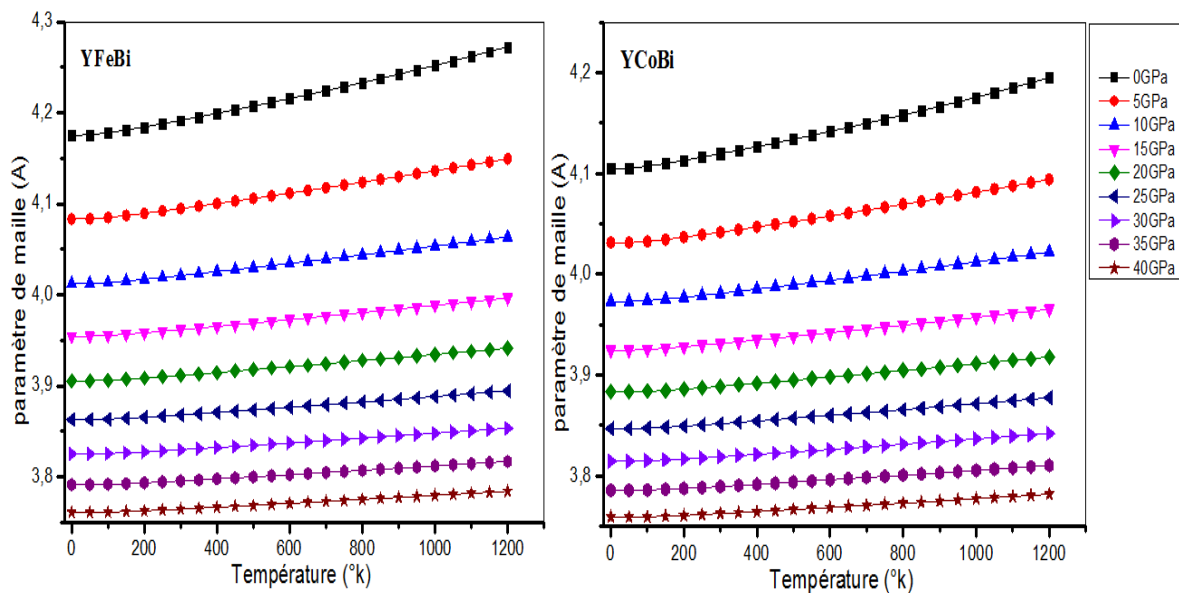


Figure III.8 : Variation de paramètre de maille (en Å) en fonction de la température à différentes pressions pour les composés semi-Heusler YMBi (M=Fe, Co).

III.7.3 Module de compressibilité (B_S)

La figure (III.9) montre l'évolution des datas de module de compressibilité B_S en fonction de la température dans la gamme de 0 à 1200 K prise à des différentes pressions (0 jusqu'à 40 GPa). Nous pouvons voir très clairement que le module de compressibilité est presque constant dans l'intervalle de 0 à 100 K, tandis qu'à partir d'une température supérieure à 100 K, le module de masse diminue avec l'augmentation de la température pour chaque pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée.

Les résultats obtenus sont dus a l'effet de la pression croissante sur la matière semblablement à la diminution de la température (P= 0 GPa), ces résultats du module de compressibilité signifient l'augmentation de la température au sein d'un matériel provoque une réduction de sa dureté.

Les valeurs du module de compressibilité pour chaque composé à température ambiante (300⁰K) et pression nul (0 GPa) sont comme suit : (60.9907 GPa) et (75.9059 GPa) respectivement pour YFeBi et YCoBi. Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que ces composés sont résistants et non déformés.

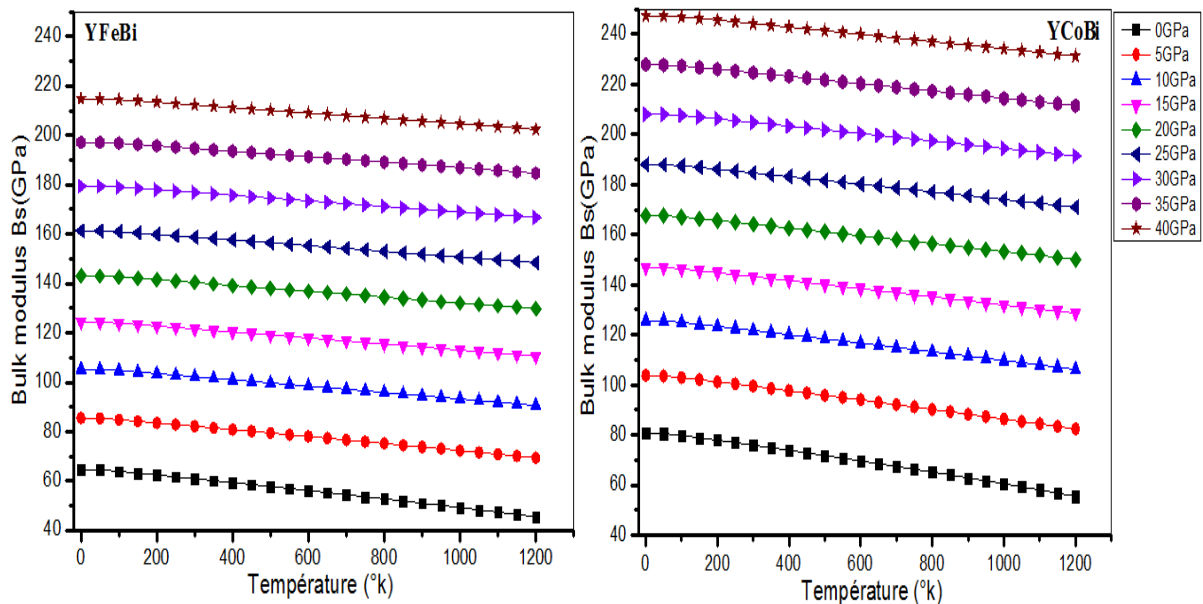


Figure III.9 : Variation du module de compressibilité (en GPa) en fonction de la température à des différentes pressions pour les composés semi-Heusler YMBi (M=Fe, Co).

III.7.4 Température de Debye (θ_D)

Les propriétés physiques des solides tel que la chaleur spécifique et la température de fusion est reliée avec la température de Debye θ_D . L'évolution de la température de Debye θ_D (K) en fonction de la température dans la gamme de pression allant de (0 à 40 GPa) est représentée par la figure (III.10).

Il peut être remarqué clairement que la température de Debye est presque constante de (0 à 200 $^{\circ}\text{K}$) pour les différentes valeurs de pression, et elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température à partir de $T > 200$ $^{\circ}\text{K}$.

À la pression nulle (0 GPa) et à la température ambiante (300 $^{\circ}\text{K}$), les valeurs obtenues de θ_D (K) pour chaque matériau sont d'environ (243.67 $^{\circ}\text{K}$) et (268.44 $^{\circ}\text{K}$) pour YFeBi et YCoBi respectivement. Ces valeurs indiquent que ces composés sont très rigides et résistants à la température. Nous pouvons classer nos composés parmi les matériaux durs grâce à leurs températures élevées de Debye.

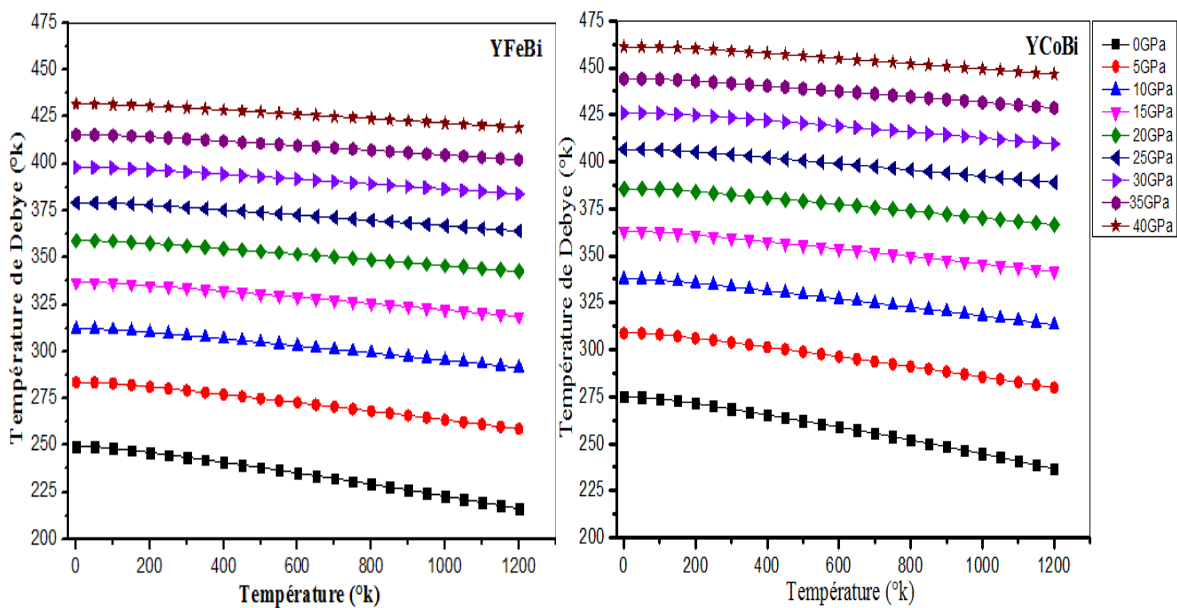


Figure III.10 : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour les composés semi-Heusler YMBi (M=Fe, Co).

III.7.5 Coefficient de dilatation thermique (α)

La figure (III.11) correspond le tracé des courbes du coefficient de dilatation thermique pour les matériaux suivants : YFeBi et YCoBi en fonction de la température et de la pression. Le coefficient de dilatation thermique s'annule à $T = 0$ K et augmente rapidement dans un intervalle de température compris entre $T > 0$ et $T = 200$ K, sauf à la pression $P=0$ GPa, on voit une augmentation remarquable de coefficient de dilatation thermique (α) aux températures supérieures à 200 K. Les deux alliages semi-Heusler traités dans cette étude présentent des valeurs modérées de contraction thermique et où il augmente de façon proportionnelle avec des températures plus élevées. Cependant, on constate que l'augmentation du coefficient de dilatation thermique avec la température devient moindre à mesure que la pression augmente. Ce qui signifie que la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique est très faible à haute température et à haute pression.

La valeur de coefficient de dilatation thermique α à 0 GPa et à température ambiante (300K) est d'environ $(5,38024 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1})$ et $(5,02112 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1})$ pour YFeBi et YCoBi respectivement.

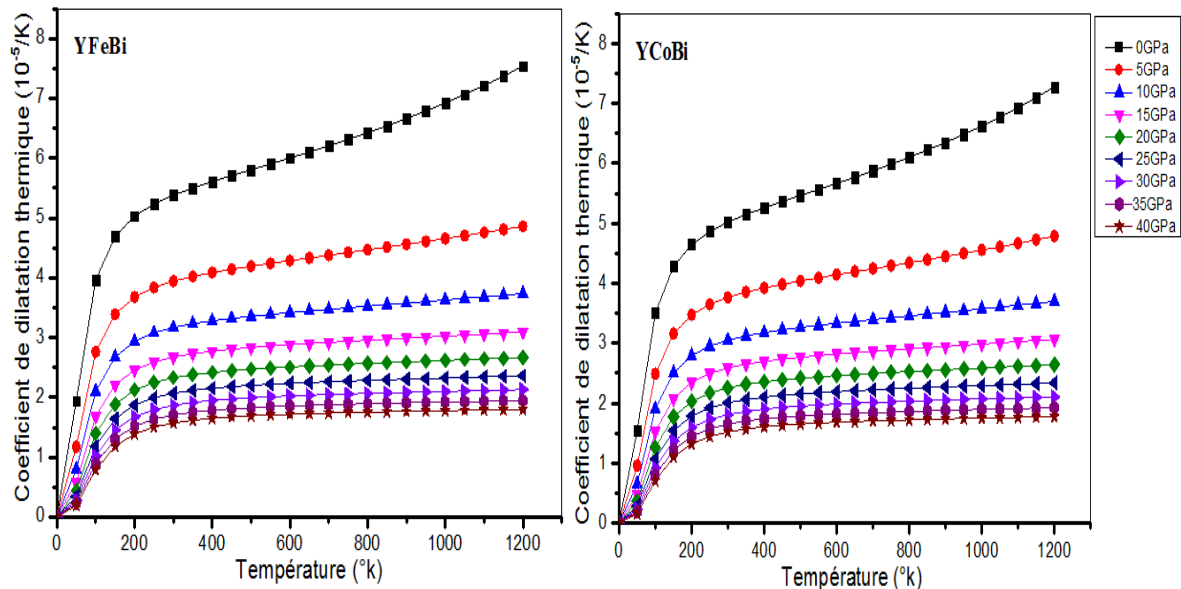


Figure III.11 : Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour les composés semi-Heusler YMBi ($M=\text{Fe, Co}$).

III.7.6 Capacité calorifique à volume constante (C_V)

Nous présentons dans la figure (III.12) la relation entre la capacité calorifique à volume constant C_V et la température pour les composés $YMBi$ ($M=Fe, Co$) prise à des points de pression de (0 jusqu'à 40 GPa). On remarque que la chaleur spécifique (C_V) garde le même comportement sous différentes pressions et températures pour les deux composés. La chaleur spécifique (C_V) augmente considérablement avec la température dans le domaine des basses températures. Elle varie proportionnellement à T^3 , puis l'augmentation devient lente dans le domaine des hautes températures jusqu'à où elle atteint la limite de Dulong et Petit [22]. Nos résultats trouvés sont en parfaite accord avec la loi de Dulong et Petit.. Cette stabilité de C_V à haute température s'explique par l'impossibilité d'accroître l'énergie des phonons, celle-ci reste constante et égale au produit $K_B * \theta_D$, seul le nombre de phonons augmente proportionnellement à la température. Généralement, les résultats obtenus pour le C_V prouvent que nos composés sont de très bons matériaux pour le stockage de la chaleur. La valeur de C_V calculée à $T=300K$ et $P=0GPa$ est égale à (73.06678 et 71.91806 J/mol.K) pour les ternaires $YFeBi$ et $YCoBi$ respectivement.

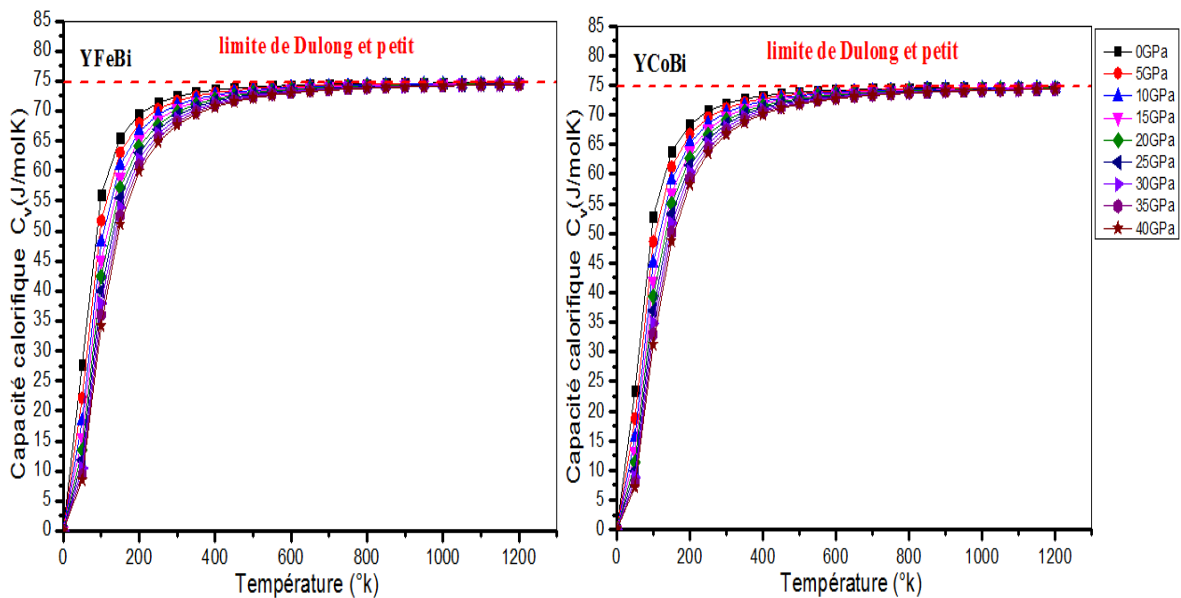


Figure III.12 : Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour les composés semi-Heusler $YMBi$ ($M=Fe, Co$).

III.7.7 Capacité thermique à pression constante (C_p)

La variation de la capacité calorifique à une pression constante C_p en fonction de la température pour les alliages YFeBi et YCoBi est illustrée sur la figure (III.13). Aux basses températures, C_p présente une variation rapide avec la température comme c'est le cas pour C_v . Tandis que pour les hautes températures et converge vers une valeur constante. Cette limite constante énoncée en 1819 par Dulong-Petit [22] indique que la capacité calorifique molaire (C_p) des éléments solides est voisine de $3R$, soit $25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour des solides monoatomiques. Les composés formés de trois ou quatre atomes devrait présenter le triple ou le quadruple de celle observée pour les solides monoatomiques, soit 75 ou 100 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Nos résultats trouvés sont en parfaite accord avec la loi de Dulong et Petit.. C_p augmente très lentement avec l'augmentation de la température, sauf à la pression $P=0 \text{ GPa}$, on voit une augmentation remarquable de C_p aux températures supérieures à 700K. A une température donnée, la capacité calorifique C_p décroît en augmentant la pression. La valeur calculée de C_p à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ vaut (74.77045 et 74.33773 J/mol.K) pour les ternaires YFeBi et YCoBi respectivement.

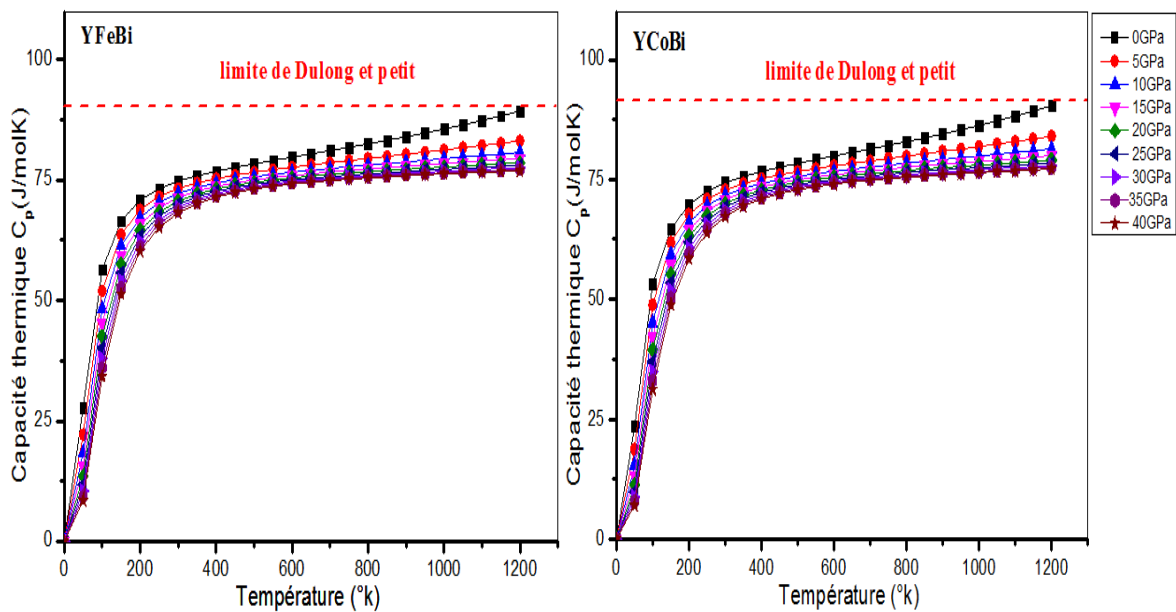


Figure III.13 : Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température à différentes pressions pour les composés semi-Heusler $\text{YMBi}(M=\text{Fe}, \text{Co})$.

III.8 Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude de prédiction sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés semi-Heusler de YMBi (M=Fe, Co) sévère indispensable pour la relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux.

Dans notre étude, nous avons appliqué le code de calcul ab-initio WIEN2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode de (FP-LAPW) Pour étudier les propriétés structurales, la stabilité des phases, les propriétés électroniques, les propriétés magnétique et le modèle quasi-harmonique de Debye tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS pour les propriétés thermodynamiques.

Malheureusement, nous ne pouvons pas comparer les résultats obtenus pour les propriétés car aucune donnée expérimentale n'est disponible.

Références bibliographies

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D.Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University,Vienna, (2008).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria, (2012).
- [3] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi (M= Ca, Sr, Ba)," Physics Letters A, vol. 359, , (2006) pp.326-329.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Physical review letters, vol. 77, (1996) p. 3865.
- [5] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," Physical Review Letters, vol. 102, (2009) p.226401.
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Physical Review B, vol. 13, (1976) p. 5188.
- [7] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys Commun, 158, (2004) pp. 57-72.
- [8] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke, et F.Felser. Semiconductor Science and Technology, 27, (2012) p.63001.
- [9] K. Özdoğan, E.Şaşıoğlu and I.Galanakis, J. Appl. Phys. 113, 193903 (2013).
- [10] Xu.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li, H.Liu, J.Appl. Phys.105, (2009) 07E901.
- [11] T. Nakamichi, C. V. Stager. J. Magn. Magn. Mater. 31-4 (1983) 85.
- [12] M. Meinert, J. M. Schmalhorst, G. Reiss, E. Arenholz, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 215003.
- [13] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, (1944) 5390.
- [14] V. Zayets, "Spin and charge transport in materials with spin-dependent conductivity,"Physical Review B, vol. 86, p. 174415, 2012.
- [15] M. Azzouz, "Magnetic Transport in Spin Antiferromagnets for Spintronics Applications," Symmetry, vol. 9, (2017), p. 225.

-
- [16] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [17] A. Akriche, Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X_2MnY ($X=Co, Ni$. $Y=Sn, Al, Ge$) par la méthode FP-LMTO, thèse de doctorat en Physique, Oran (2016).
- [18] S. Abdessamad, Thèse de doctorat « *Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare* », université de Telemcen, (26/06/2014).
- [19] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [20] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57–72.
- [21] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245.
- [22] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395–413.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

L'étude de recherche effectuée dans le cadre de cette mémoire portait sur une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de deux semi-Heuslers cubiques $YMBi$ ($M=Fe, Co$) en utilisant la méthode *ab-initio* implantée dans le code de calcul WIEN2k, basée sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette méthode est efficace pour l'étude des solides.

Ce travail revêt un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant, en d'autres termes cette recherche vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe des semi-Heuslers.

Nous sommes tout d'abord intéressées aux propriétés structurales et électroniques du $YFeBi$ et $YCoBi$. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau (a_0) et le module de compressibilité (B) et la dérivée du module compressibilité (B') et de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois types (I, II et III) en utilisant l'approximation GGA. Ces résultats sont des prédictions et peuvent être utilisés ou exploités.

Le moment magnétique calculé confirme que les deux composés sont prédominés par la contribution des moments magnétiques des métaux de transition Fe dans le composé $YFeBi$ et Co dans le composé $YCoBi$.

En plus, les valeurs négatives des énergies de formation et de cohésion calculées pour les composés étudiés $YMBi$ ($M=Fe, Co$) signifie que ces composés sont énergétiquement stables et pourraient être expérimentalement synthétisés.

Nous avons constaté les composés sont les plus stables dans la phase III ferromagnétique.

À partir des propriétés électroniques et en utilisant les approximations GGA et (mBJ-GGA), les résultats de la structure de bande montrent que le $YFeBi$ et $YCoBi$ présente un chevauchement entre les bandes d'énergie de valence et les bandes de conduction au niveau de Fermi E_F , ce qui affirme que les deux composés semi-Heusler sont métalliques.

Les densités d'états totales des composés YFeBi et YCoBi montrent qu'il existe une symétrie entre spin haut (\uparrow) et spin bas (\downarrow) ce qui confirme clairement le caractère métallique.

Les propriétés thermodynamiques ont été à leur tour étudiées, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, cet atout nous a permis de présenter l'évolution du volume, du module de compressibilité et aussi des capacités de chaleur en fonction de la température prise dans la gamme entre 0 et 1200 K et à différentes pressions. Les valeurs élevées obtenues pour la capacité thermique et la température de Debye confèrent la spécificité de stocker de la chaleur. De plus, les valeurs du module de compressibilité trouvées permettent de classer les matériaux rigides et durs.

Si le travail réalisé a apporté quelques éléments de réponse relatif à la nature des composés étudiés ainsi que sur leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques, ils nous semblent important de :

- ✓ Calculer d'autres types cristallines et avec d'autres propriétés physiques comme les propriétés élastiques, optiques, thermoélectriques à effet de pression.
- ✓ Faire des études similaires pour d'autres composés à base de terre rare.
- ✓ Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.
- ✓ Etudier d'autre série de composées semi-Heusler pour prédire des applications spintroniques, thermoélectriques...