

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE.



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000-ALGERIE

THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

KHALFA MOHAMED

Pour obtenir le grade de Docteur en science

Spécialité : Physique.

Option : Sciences des matériaux

Intitulé

***Etude ab initio des propriétés structurales, mécaniques,
électroniques et thermiques
des composés Fe_2VX ($X = Al, Ga$) sous pression.***

Soutenu le 03 /07 / 2016 devant le Jury:

Mr. YAKOUBI Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Président
Mr. KHACHAI Houari	Pr (UDL SBA)	Directeur de Thèse
Mr. KHENATA Rabah	Pr (Université de Mascara)	Examineur
Mr. BALTACHE Hadj	Pr (Université de Mascara)	Examineur

Année Universitaire 2015 - 2016

Dédicace

JE DÉDIE CE TRAVAIL :

*À LA MÉMOIRE DE MON PÈRE
ABDELKADER*

À MA CHÈRE MÈRE

À MON FRÈRE TAYEB

À MES SŒURS Y ET W

À TOUS MES AMIS



Remerciements

Tout d'abord, je remercie le bon dieu tout Puissant de m'avoir donné la volonté et le courage d'accomplir ce modeste travail.

*Mes plus vifs remerciements s'adressent tout particulièrement au **Professeur. Khachai Houari** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès qui a encadré ce travail, me faisant ainsi profiter de ses compétences et de son savoir scientifique; je le remercie pour sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour le temps qu'il ma consacré.*

*Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude Professeur **YAKOUBI Abdelkader**, qui m'a honoré en présidant le jury de cette thèse.*

*Je voudrais également **remercier tous les membres du jury** Mr. **KHENATA Rabah Pr.** à l'université de Mascara et Mr. **BALTACHE Hadj Pr.** à l'université de Mascara pour **avoir** accepté d'évaluer mon travail.*

Je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et aidé à réaliser ce travail.

Sommaire

LISTE DES FIGURE	I
LISTE DES TABLEUX	III
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. GENERALITES SUR LES ALLIAGES HEUSLER	6
1.1.1 INTRODUCTION	6
1.1.2. STRUCTURE CRISTALLINE.....	7
1.2 GENERALITE SUR LA THERMOELECTRICITE	10
1.2.1. LA THERMOELECTRICITE.....	11
1.2.2. LES EFFETS THERMOELECTRIQUES	11
1.2.3. CHOIX DES MATERIAUX THERMOELECTRIQUE	14
1.3. LES ALLIAGES HEUSLER POUR LA THERMOELECTRICITE.....	15
CHAPITRE 2 : MÉTHODES DE CALCUL AB-INITIO	
2.1. INTRODUCTION	18
2.2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER.....	20
2.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	23
2.3.1. THEOREMES DE HOHENBERG-KOHN	24
2.3.2. LE FORMALISME DE KOHN-SHAM	26
2.3.3. LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRELATION	28
2.3.4 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM	33
2.4. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES.....	37
2.4.1. INTRODUCTION	37
2.4.2. LA METHODE APW	37
2.4.3. LA METHODE LAPW.....	40
2.4.5. LA METHODE LAPW+LO	43
2.4.6. LA METHODE APW+LO	44
2.5. WIEN2K	46
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
3.1. PROPRIETES STRUCTURALES.....	50
3.2. PROPRIETE ELASTIQUE.....	55

3.2.1. EFFET DE LA PRESSION SUR LES CONSTANTES ELASTIQUES.....	60
3.3. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	62
3.3.2. LA DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES.....	65
3.4. PROPRIETE THERMIQUE	68
3.4.1. LOI DE DULONG ET PETIT	70
3.4.2. LES EFFETS DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE	70
CONCLUSION GENERALE	76
REFERENCES	78
ANNEXE 1.....	83
ANNEXE2.....	91

Liste des figure

Figure 1.1 : Tableau périodique des éléments montrons les combinaisons des d'alliages Heusler	6
Figure 1.2: (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)	8
Figure 1.3 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4)	9
Figure 1.4 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck	12
Figure 1.5 : Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Génération et (b)	13
Figure 1.6 : Représentation schématique du pouvoir thermoélectrique S, de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ , et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante.	15
Figures 2.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	36
Figure 2.2: Partition de l'espace selon la méthode APW : I : zone « Muffin-Tin », II : zone interstitielle	38
Figure 2.3: wien2k	48
Figure3.1: La cellule unitaire des composés Fe ₂ VAl et Fe ₂ VGa	52
Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume V pour les composés Fe ₂ VAl et Fe ₂ VGa.	53
Figure 3.3 : Critère Ductile-Fragile pour les composés Fe ₂ VAl et	59

Fe_2VGa .

- Figures 3.4 :** *variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 62
- Figure 3.5 :** *Structure de bandes à spin polarisé des composés Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 64
- Figure 3.6:** *Structure de bandes entre -0.4 et 0.4 eV Fe_2VAl et Fe_2VGa* 65
- Figures 3.7 :** *Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 66
- Figure 3.8 :** *Densité d'état totale (TDOS) à spin polarisé.* 66
- Figures 3.9 :** *Variation du volume de la cellule élémentaire en fonction de la température à différent pression pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 71
- Figure 3.10:** *Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 72
- Figure 3.11 :** *Variation de la capacité calorifique avec la température pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 73
- Figure 3.12 :** *Variation de la température de Debye avec la température pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 74
- Figure 3.13 :** *Variation de la dilatation thermique avec la température pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .* 75

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Les rayons muffin-tin et Les configurations électroniques de chaque éléments utilisé	51
Tableau 3.2 : Les propriétés structurales de Fe_2VAl et Fe_2VGa paramètre du réseau d'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'	54
Tableau 3.3 : L'erreur relative du paramètre de maille	55
Tableau 3.4 : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa)), le module de Young (E en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)) et le coefficient de poisson (σ) pour Fe_2VAl et Fe_2VGa	60
Tableau 3.5 : Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij}	61

Introduction générale

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leur propriété mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et génie des matériaux qui sont devenus des branches aussi importantes que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux. Tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide à la science des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Aussi nombreuses qu'elles soient, les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles

comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux.

Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

Une classe prometteuse de matériau connue sous le nom alliage *Heusler* a suscité un intérêt scientifique depuis 1903 lorsque *Friedrich Heusler* a indiqué que l'ajout d'élément *sp* (Al, In, Sn, Sb ou Bi) à certains alliages Cuivre-Manganèse transforme le composé en un matériau ferromagnétique, bien que ces éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques en eux même [1]. La compréhension de base de ces alliages est resté inconnu pendant une longue période, En 1929 *Potter* [2] a fait des mesures par *rayon X* sur les

alliages Cu-Mn-Al les résultats ont révélé que tous les constituants du système de base ont été ordonnés dans un cubique à face centrée (CFC), une étude détaillée du système Cu-Mn-Al par *rayon X* et diffusion anormale¹ (diffusion résonante) a été faite par *Bradley et Rodgers* [3], les auteurs ont établi une relation entre la composition, l'ordre chimique et les propriétés magnétiques. Après la compréhension complète de la structure cristalline, de nombreuses études ont été effectuées et ils ont constaté que la structure *Heusler* est essentiellement formée de la combinaison ordonnée de deux binaires de structure B2 XY et XZ.

Aujourd'hui, les alliages *Heusler* comprennent une variété de composés qui présente une large gamme de propriétés physiques [4], et ils ont attiré un intérêt considérable dans le domaine expérimental et théorique à cause des trois propriétés qu'ils présentent.

Après cette découverte l'accent a été mis sur les alliages contenant le Cu et Mn, et il a fallu plus de trois décennies avant que leur structure ait été déchiffrée [3].

Ce manuscrit de thèse est composé de trois chapitres décrivant les travaux effectués au cours de cette thèse.

Le premier chapitre donne un état de l'art à propos des composés *Heusler* et leurs propriétés et plus particulièrement les composés Fe_2VAl et Fe_2VGa qui ont connu une grande attention dans le domaine thermoélectrique. Une présentation générale de la thermoélectricité est décrite dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré aux fondements de la DFT (Density Functional Theory), les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation et les mérites respectifs des méthodes LAPW, et APW+*lo*. Le troisième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques disponibles en littérature. Il s'agit

¹La diffusion anormale est un processus de diffusion inélastique (lorsque l'énergie du rayonnement diffusé est différente de l'énergie du rayonnement incident.)

plus exactement des propriétés structurales, électronique, élastique, thermique des composés Fe_2VAl et Fe_2VGa . Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre 1

Revue bibliographique

Ce premier chapitre donne un aperçu général sur les alliages Heusler principalement les deux composés Fe_2VAl et Fe_2VGa , ainsi que leur utilisation dans le domaine de la conversion d'énergie, un descriptif général sur la thermoélectricité et traité dans ce chapitre.

1.1. Généralités sur les alliages Heusler

1.1.1 Introduction

En 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [5,6].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés [7], connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Selon la stœchiométrie Ils se divisent en deux types 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01 (Full- Heusler).

Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans La figure 1.1.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure 1.1 : Tableau périodique des éléments montrons les combinaisons des d'alliages Heusler. [7].

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [8]. Par exemple, les composés Heusler non magnétique avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [9]. Sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques²

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].

1.1.2. Structure cristalline

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des Full-Heusler. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [12,13]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [14]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

²Les isolants topologiques sont des nouveaux types de matériaux, isolants à l'intérieur et conducteurs en surface. Ils seront idéals pour la spintronique et pour l'informatique quantique.

Cette famille d'alliages Heusler (X_2YZ) se cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [5, 6, 15, 16]. 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.

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont présentées sur la figure 1.2.

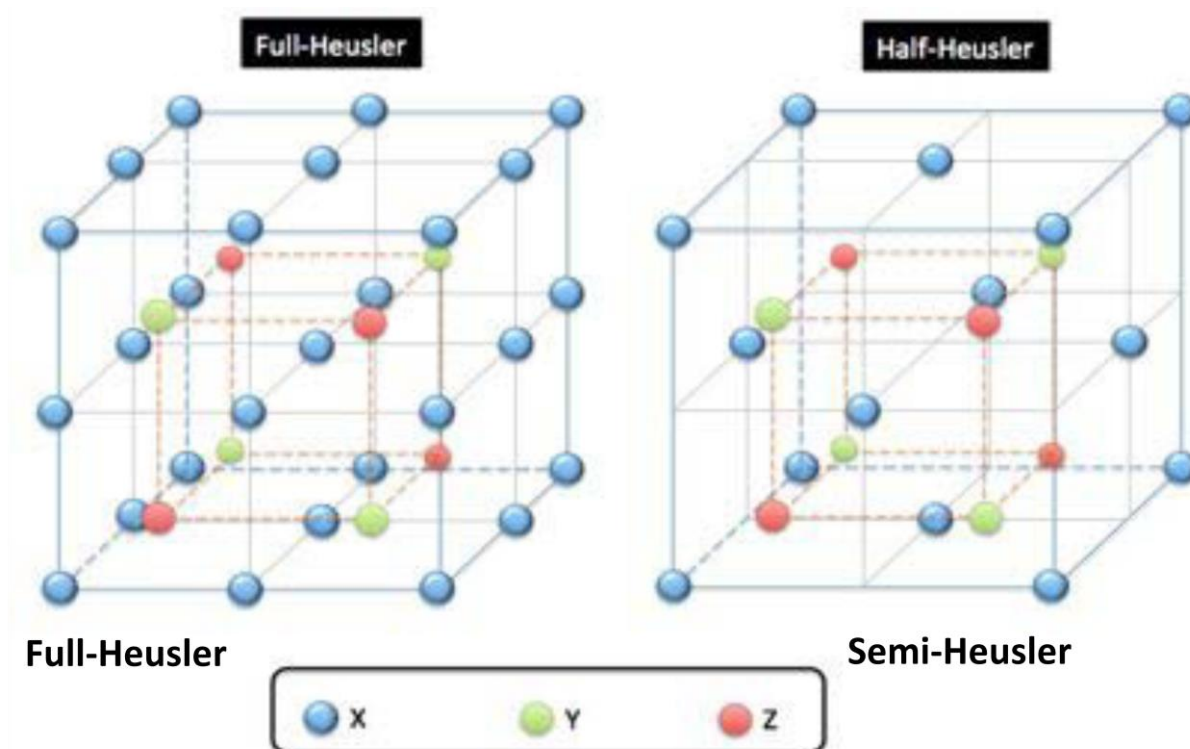


Figure. 1.2 : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler et d'un semi-Heusler.

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase $L2_1$ ou tous les

atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase $B2$ ou les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase $A2$ ou tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la figure 1.3. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.

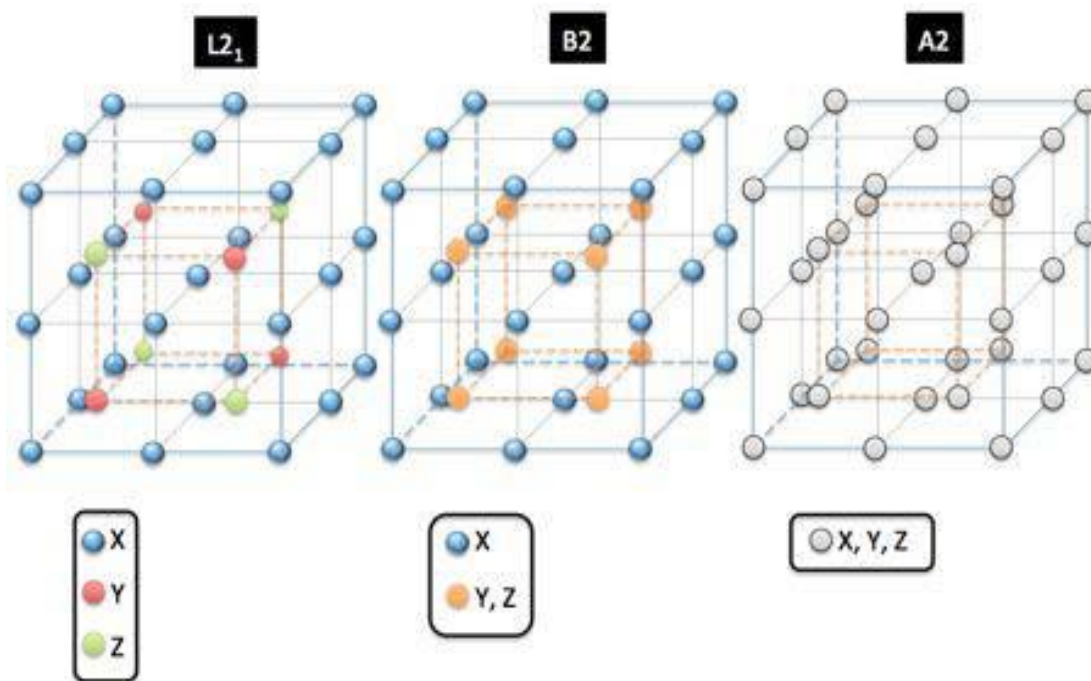


Figure. 1.3 : les trois différentes phases cristallographiques dans les alliages full Heusler.

La deuxième famille est la famille des Half-Heusler. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ cristallisent dans une structure cubique $F\bar{4}3m$ espace de groupe N° 216, $C1_b$, 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.

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 [17,18, 19].

1.2 Généralité sur la thermoélectricité

La thermoélectricité, ou conversion d'énergie à partir de la chaleur, fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. La conversion d'énergie thermique en énergie électrique est l'un des piliers des temps modernes. Des millions de tonnes d'énergie fossile sont chaque jour sacrifiées à la fée électricité pour notre confort. Pourtant, une large part de cette énergie se perd dans l'atmosphère sous forme de chaleur dans les centrales électriques, ne pouvant pas être efficacement exploitée. Les progrès des transports ont augmenté considérablement. Aujourd'hui le consommateur est aussi un nomade qui veut emporter son confort avec lui, créant de nouveaux besoins en sources d'énergie électrique. Ces besoins sont actuellement satisfaits au prix de la pollution de notre environnement par les métaux lourds contenus dans les batteries. La conversion thermoélectrique apporte une nouvelle voie à la demande croissante en source d'énergie électrique. La conversion thermoélectrique n'utilise pas de systèmes mécaniques, aussi complexes que fragiles et coûteux en entretien. Elle est non-polluante contrairement aux batteries parce que les générateurs thermoélectriques ont une durée de vie presque illimitée. Bien que les performances des dispositifs thermoélectriques soient généralement faibles, ils sont irremplaçables pour certaines applications comme la production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines (utilisation de modules thermoélectriques). Dans la perspective d'applications à plus grande échelle, ils sont intéressants pour la climatisation ou la réfrigération.

1.2.1. La thermoélectricité

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération); Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

1.2.2. Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence dans un premier temps dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs.

1.2.2.1. L'effet Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [20]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température Figure 1.4. Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

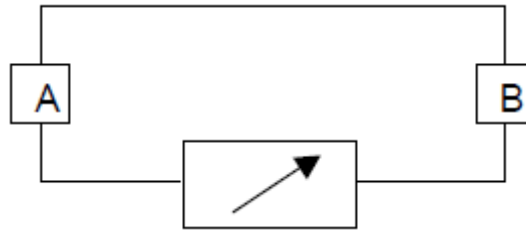


Figure 1.4 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck

Le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique est alors défini par:

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

ΔV : Différence de potentiel

ΔT : Différence de température

1.2.2.2. L'effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: une différence de température apparait aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (1.2)$$

Ou

I : le courant électrique

Q : la chaleur libéré

Si un courant imposé dans le sens $A \rightarrow B$ entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A alors Π_{AB} est positive.

1.2.2.3. L'effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

$$\frac{dQ}{dT} = hI \frac{dT}{dx} \quad (1.3)$$

Le lien entre les effets Seebeck, Peltier et Thomson et a établi les relations suivantes entre

S_{AB} , Π_{AB} , h :

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T \quad (1.4)$$

$$h_A - h_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (1.5)$$

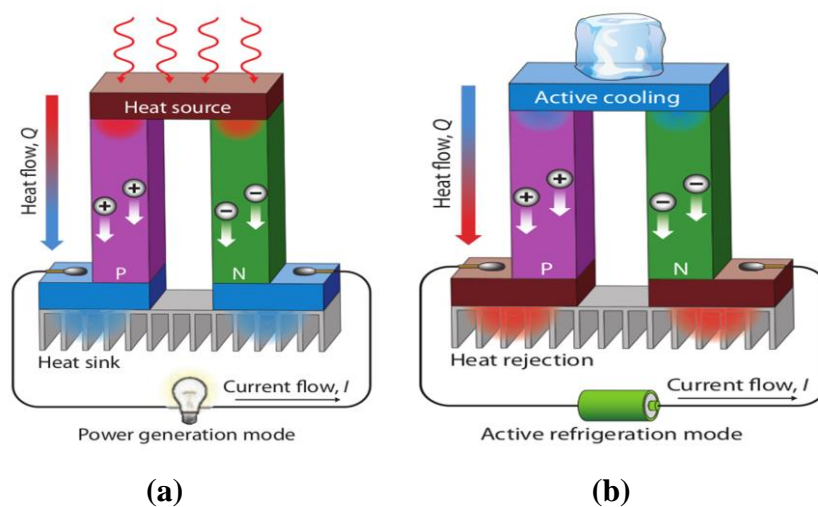


Figure 1.5: Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Génération et (b) Réfrigération.

1.2.3. Choix des matériaux thermoélectrique

La performance d'un matériau thermoélectrique s'exprime à travers le facteur de mérite adimensionnel ZT :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho k} T \quad (1.6)$$

Ou

T : température absolue

S : pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck

ρ : résistivité électrique

k : conductivité thermique

Le rapport $P = S^2/\rho$ est appelé facteur de puissance et s'exprime en $W.m^{-1}.K^{-2}$.

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel(ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible.

La conductivité thermique k établit la relation entre le gradient de chaleur dT/dx et le flux d'énergie thermique Φ au travers de la formule :

$$\Phi = -k \frac{dT}{dx} \quad (1.7)$$

Le flux d'énergie qui diffuse, et donc les porteurs de charges, traverse l'échantillon en subissant de fréquentes collisions de nature différentes. La conductivité thermique dépend donc du libre parcours moyen des électrons (ou des trous) et phonons dans l'échantillon. Ceci revient à relier k à plusieurs processus de diffusion :

- Diffusion par les joints de grains
- Diffusion de réseau : $k \sim T^3$
- Diffusion des phonons (collision entre deux phonons) : $k \sim T^{-1}$

Toutes ces grandeurs sont liées les unes aux autres car elles dépendent toutes de la concentration de porteurs de charge au sein du matériau. Ces dépendances sont représentées schématiquement sur la Figure 1.6.

Il apparaît alors clairement l'intérêt des semi conducteurs et des semi métaux comme matériaux thermoélectriques de grande potentialité.

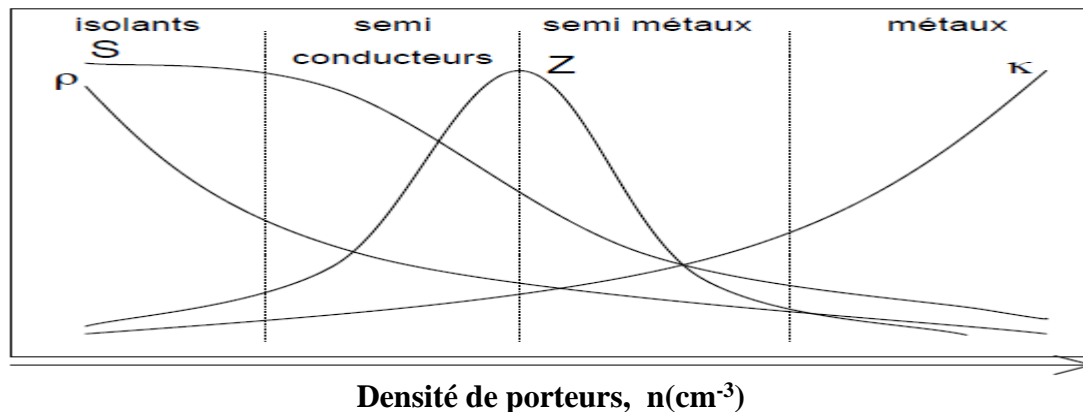


Figure 1.6 : Représentation schématique du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ , et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante.

1.3. Les alliages Heusler pour la thermoélectricité

De très nombreux matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces dernières années. Parmi ces matériaux, nous retiendrons les composés Heusler qui ont prouvé des propriétés thermoélectriques intéressantes jusqu'à 1173K. Dans cette famille, le composé intermétallique Fe_2VAI a reçu une attention particulière en raison d'un comportement semi-conducteur (mis en évidence en résistivité entre 300K et 1200 K). Les calculs de structure de bande connus à ce jour prédisent la présence d'un pseudo-gap assez profond dû à des

effets d'hybridation. Des mesures optiques et spectroscopiques confirment clairement l'existence d'un pseudo-gap de 0,1- 0,2 eV ce qui est, a priori, une bonne valeur pour des applications thermoélectriques, par contre il présente un mauvais facteur de mérite par rapport aux autres matériaux thermoélectriques puisque sa conductivité thermique est importante, de nombreux études en été menu dans le cadre de la réduction de cette propriété en substituant l'atome d'Aluminium par élément lourd [21].

Chapitre 2

MÉTHODES DE CALCUL

Ab-initio

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes que nous avons utilisées pour mener à bien nos études. Le formalisme de la méthode DFT, les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation et les mérites respectifs des méthodes LAPW, et APW+lo.

2.1. Introduction

Le calcul de l'énergie totale d'un système quantique nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger. La solution exacte de cette équation n'existe pas. La simplification du problème à N-corps des interactions électrons-électrons en une théorie effective à un électron a permis de résoudre l'équation de Schrödinger correspondante.

Les hamiltoniens effectifs à un corps que l'on retrouve couramment sont : l'hamiltonien de Hartree-Fock, l'hamiltonien de Kohn-Sham fondé sur l'approximation de la densité locale (LDA) et l'hamiltonien des Liaisons Fortes [22]. Ces hamiltoniens décrivent de façon plus ou moins approximée la structure électronique du système.

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de structure électronique de la matière solide. La DFT est une méthode efficace qui permet d'obtenir des résultats précis et prédictif pour un grand nombre de propriétés de solides et de systèmes moléculaires [23, 24, 25, 26]. Ses origines débutent à la fin des années 1920 dans le modèle développé par Llewellyn Thomas (1903-1992) [27] et Enrico Fermi (1901-1954) [28]. Cependant il faudra attendre une quarantaine d'années pour que le formalisme théorique soit établi, sur lequel repose la méthode actuelle avec les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham [29,30].

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne qui va nous permettre de déduire un grand nombre de grandeurs physiques, puisque la plupart d'entre elles sont liées à l'énergie ou à ses dérivées, comme par exemple :

- le paramètre de maille d'équilibre d'un cristal, qui va simplement minimiser l'énergie totale de la maille élémentaire ;

- le module de compressibilité de ce cristal, qui relie l'énergie totale de la maille élémentaire à son volume ;
- les forces appliquées sur un atome, via la dérivée de l'énergie totale par rapport au déplacement de l'atome ;
- l'ordre magnétique qui va lui aussi minimiser l'énergie totale.

Il suffit donc d'avoir un moyen de calculer cette énergie totale pour accéder à toutes ces quantités, pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour un système de N noyaux et n électrons.

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

Où H est l'Hamiltonien total du système, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_N)$ sa fonction d'onde avec \vec{r}_i correspondant aux coordonnées et aux spins des particules et E son énergie totale. L'Hamiltonien est composé d'un terme cinétique associé aux noyaux (terme I), d'un terme cinétique lié aux électrons (terme II) et des interactions Coulombiennes électrons-noyaux (terme III), électrons-électrons (terme IV) et noyaux-noyaux (terme V) et. Ces termes s'expriment en unités atomiques selon l'équation suivante :

$$H_{tot} = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.2)$$

I II III IV V

Dans le quelles les termes $T_n, T_e, V_{n-e}, V_{e-e}, V_{n-n}$ correspond respectivement aux termes suivants :

$$T_n = -\hbar^2/2 \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{m_n} : \quad \text{énergie cinétique des noyaux}$$

$$T_e = -\hbar^2/2 \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} : \quad \text{énergie cinétique des électrons}$$

$$V_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \begin{matrix} \vec{R}_i & \vec{R}_j \end{matrix} \right|} : \text{énergie potentiel d'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \begin{matrix} \vec{R}_i & \vec{r}_j \end{matrix} \right|}$$

: énergie potentiel d'attraction entre noyaux électrons

$$V_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \end{matrix} \right|}$$

: énergie potentiel de repulsion entre les électrons

La solution de l'équation (2.1) avec H_{tot} conduit à la résolution d'un problème à N corps. Malheureusement en raison de sa complexité il est extrêmement difficile de la résoudre, même pour les cas les plus simples. D'où on a recours à des approximations.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation est connue sous le nom de Born Oppenheimer (approximation adiabatique) [31] : Cette approximation considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que le

mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons (en effet la masse d'un proton est environ deux mille fois plus grande que celle d'un électron). On va alors considérer les noyaux comme fixes relativement au mouvement des électrons du solide. Les électrons peuvent être décrits comme suivant instantanément le mouvement du noyau et ayant une énergie cinétique beaucoup plus élevée.

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

L'hamiltonien totale est donc la somme des contributions des électrons et des noyaux :

$$H_{tot} = H_{noyau} + H_{elec} \quad (2.3)$$

Il faut résoudre alors l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique total :

$$H_{elec} = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (2.4)$$

Même avec la prise en compte de cette approximation qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde ψ la résolution de cette équation (2.4) est très facile dans le cas de l'atome d'hydrogène (i.e. 2 électrons), mais elle demeure extrêmement difficile à résoudre dans le cas des systèmes à plusieurs électrons du fait du potentiel d'interaction électronique. C'est pourquoi on a recours à des approximations.

Il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (2.4) parmi ces méthodes on peut citer celles de Hartree [32] et Hartree-Fock [33]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (2.5)$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock [33] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater³ composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Ces méthodes sont basées sur l'hypothèse des électrons libres et elles sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn qui ont eu l'idée d'utiliser la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde électronique pour résoudre l'équation de Schrödinger.

³Expression de la [fonction d'onde](#) d'un système de N [électrons](#) (ou autres [fermions](#)) identiques de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et par suite au [principe de Pauli](#).

2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette approche est basée sur le postulat proposé par Tomas [34] et Fermi [35] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur, les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [36], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn [29] en 1964, et Kohn et Sham [30] en 1965. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. L'idée principale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé et formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à donner la vérité des choses. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie. Mais on verra dans la suite de ce chapitre que ce n'est pas une tâche aisée car la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie N-corps. En fait tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une vingtaine d'années c'est de proposer des fonctionnelles afin de les tester en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement. A titre d'exemple la fonctionnelle originale de la DFT, l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) (de l'anglais Local Spin Density Approximation), construite sur la base d'un gaz d'électrons homogène donne de bons résultats pour une grande

diversité de systèmes allant depuis les molécules jusqu'aux oxydes magnétiques des éléments de transition en passant par les alliages et les intermétalliques. Mais elle a échoué de prédire les propriétés observées pour des systèmes simples comme l'état fondamental du fer, et le magnétisme de certains alliages binaires simples.

2.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La densité électronique d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\psi(r, r_2, \dots, r_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \int |\psi(r, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 \dots dr_n \quad (2.6)$$

La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [29], initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui détermine l'opérateur Hamiltonien, Le potentiel externe $v_{ext}(r)$ est alors déterminé par la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental du système et le deuxième énonce un principe variationnelle par rapport à la $\rho(r)$.

Théorème 1 : *Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(r)$ en chaque point. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de $F[\rho]$) telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :*

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

Où $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, qui ne dépend pas du potentiel externe $v(\vec{r})$ et qui représente l'énergie cinétique des électrons en interaction et l'énergie Coulombienne de répulsion entre les électrons :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + v_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

Théorème 2 : *L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$:*

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (2.6), à des fonctions d'ondes qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Ce problème, limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn [29].

M. Levy [37], puis Lieb [38], ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités n -représentatives (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à n particules). Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est purement formelle et n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn [29].

La fonctionnelle d'énergie (2.7) s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + v_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})dr \quad (2.10)$$

Où $v(\vec{r})$ le potentiel externe est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $v_{ee}[\rho(\vec{r})]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique, on travaille avec des fonctionnelles approchées.

2.3.2. Le formalisme de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et Sham [30] consiste à calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif, en utilisant la densité électronique du système exact $\rho(\vec{r})$ de N électrons en interaction. Dans ce cas, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ peut être écrite comme :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Où $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction calculé à partir la densité électronique du système réel, est le terme d'Hartree-Fock de la répulsion Coulombienne entre électrons et la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons et la différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif sans interaction. L'équation de Schrödinger à résoudre pour chaque électron prend alors la forme de l'équation de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + v^*(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Avec $\psi_i(\vec{r})$ et la fonction d'onde mono-électronique, la densité $\rho(\vec{r})$ est déterminée à partir de :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

Où n est le nombre total d'électron, l'énergie cinétique du système sans interaction est défini par :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) dr \quad (2.14)$$

Et le potentiel effectif $v^*(\vec{r})$ par :

$$v^*(\vec{r}) = v(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Avec $v(\vec{r})$ le potentiel externe.

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.16)$$

Et

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.17)$$

Le terme d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ est le seul à ne pas pouvoir être traité exactement car il n'existe pas de formulation analytique en fonction de $\rho(\vec{r})$. Or, il est important pour exprimer les effets à plusieurs particules qui ne sont pas inclus dans les autres termes. Des formes approchées de $V_{xc}(\vec{r})$ sont donc développées. La fiabilité des résultats de la théorie de Kohn-Sham dépend

directement de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. Les fonctionnelles d'échange-corrélation principales sont présentées dans la partie suivante.

La fonction d'onde ainsi obtenue ne peut pas être assimilée à la fonction d'onde réelle: les ψ_i et les ϵ_i sont en principe qu'un support pour déterminer la densité $\rho(\vec{r})$ [39].

Les formules données ci-dessus sans tenir compte du spin sont généralisables aux cas spin polarisés. On considère alors deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur de spin $\sigma_i = \uparrow, \downarrow$ avec des densités ρ_\uparrow et ρ_\downarrow . L'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités ρ_\uparrow et ρ_\downarrow $E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, et l'équation de Kohn-Sham (équations 2.12 et 2.13) est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel v_\uparrow^* l'autre avec un potentiel v_\downarrow^* .

2.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de *Kohn et Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même état quantique. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

- L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.
- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

2.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée *localement* sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

L'énergie d'échange-corrélation (*LDA*) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (2.18)$$

Dans laquelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron qui est seulement fonction de la densité $[\rho(\vec{r})]$ dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.19)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation)*, où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (2.20)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

Où $:\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.22)$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [40] par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s+7.8} \quad (2.23)$$

Où r_s est le paramètre d'un gaz d'électron.

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder*[41], et a été donnée par *Perdew et Zunger* [42] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} r_s > 1 \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.031\ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s r_s > 1 \quad (2.25)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [30], Hedin et Lundqvist [43] et Perdew et Wang [44].

Rappelons que la *LDA* permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation *LDA* ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. De plus, en *LDA*, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faibles.

2.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la *LDA* dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \quad (2.26)$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et Wang* (1991) [45], *Perdew et Wang* (1992) [44] et *Perdew, Burke, et Ernzerhof* (1996) [46] et la version récente de *Wu and Cohen* (2006) [47].

La *méta-GGA* défini par Tao et al. [48] a donnée une bonne description de tels systèmes, elle représente un pas important vers une fonctionnelle de la densité très générale et exacte.

La *GGA* a toutefois ses limitations. Elle n'est notamment pas adaptée à la plupart des composés comportant des orbitales d (comme NiO ou CuO) ou f (comme UO₂ ou PuO₂) à cause de leurs électrons fortement corrélés. D'autre

part, elle s'avère insuffisante pour décrire les interactions à longue portée telles que les interactions de van der Waals.

2.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de *Kohn et Sham* de façon auto cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono électroniques de Kohn et Sham.

La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudopotentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudopotential). Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de *Kohn et Sham* sont de la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_i(r) \quad (2.27)$$

Où les $\phi_i(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure 2.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (2.28)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.12).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.29)$$

" i " représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence,

les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé (méthodes linéarisées) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

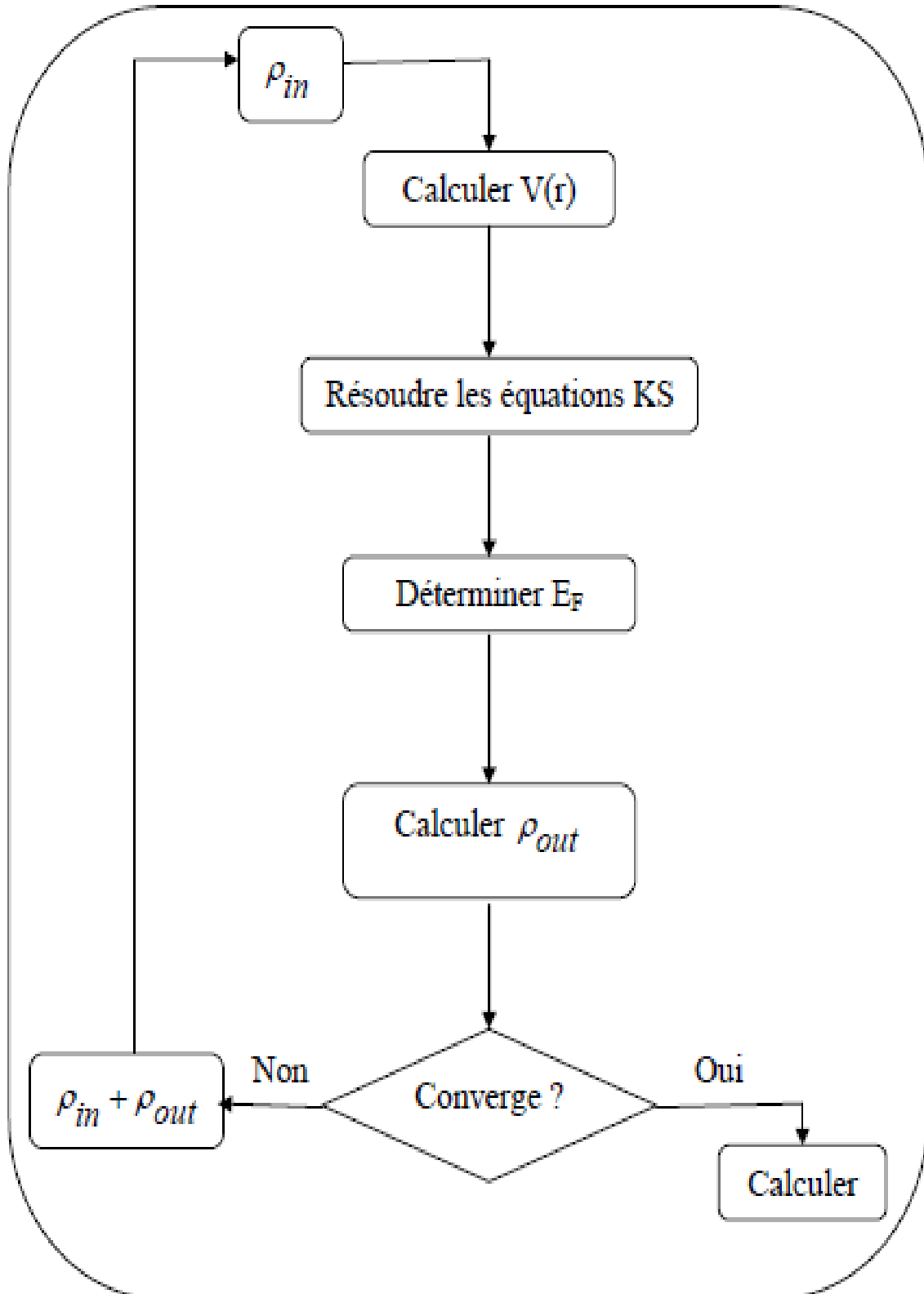


Figure 2.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

2.4.1. Introduction

La méthode LAPW (Linearized Augmented plane wave) développée par Andersen [49] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented plane wave (APW)) élaborée par Slater (1937) [50,51].

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions une base de fonctions d'onde optimale est choisie. Avant de décrire la méthode LAPW, nous présenterons brièvement les aspects essentiels de la méthode APW.

2.4.2. La méthode APW

La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions Figure 2.2: une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée. Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant

de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de *Kohn et Sham*.

Soit :

$$\Phi_k^K(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_k C_K e^{i(k+K).r} & \text{pour } r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \text{ (i.e. } r \in I) \end{cases} \quad (2.30)$$

Où Ω , $u_l^\alpha(r, E)$, $Y_{lm}(r)$, A_{lm}^α , et R_α représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmonique sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

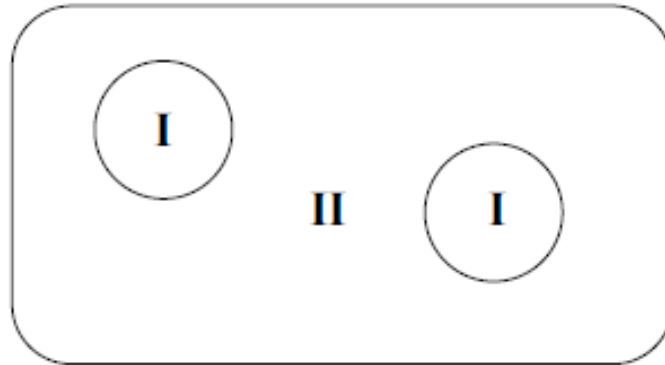


Figure 2.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW : I : zone « Muffin-Tin »
II : zone interstitielle.

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.31)$$

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (2.32)$$

Dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\phi_K^k(r, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^α en fonction des C_k à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_k C_k j_l(|k + K|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+K) \quad (2.33)$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^α sont complètement déterminés par les coefficients C_K et les paramètres E_l qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par K , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères «Muffin-Tin» et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Parmi les problèmes qui rencontrent la méthode APW en citera :

- Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.
- Dans l'équation (2.28) la relation du coefficient d'adaptation A_{lm}^α , $u_l(R)$ apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lequel u_l disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. D'autre part, quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques : C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

En 1975, Andersen [49] a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW, en fournissant une méthode de structure de bande flexible et exacte : C'est la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW).

2.4.3. La méthode LAPW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_{l(r)}Y_{lm}(r)$, doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (2.34)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW:

$$\Phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_k C_K e^{i(k+K).r} & r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in II) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha u_l(r) + B_{lm}^\alpha \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in I) \end{cases} \quad (2.35)$$

où B_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^α . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de « slab » (i.e. film mince) unique, trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes, une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux côtés du « slab ». Les fonctions d'onde dans ces régions sont :

- des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques;
- des ondes planes pour la région interstitielle ;
- des fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec des ondes planes parallèles à la surface.

Aux limites, les fonctions de base s'adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et les dérivées normales à travers toutes les limites soient

continues. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l'itération SCF. En d'autres termes, les fonctions de base s'adaptent au changement pendant la procédure SCF.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{min} \cdot K_{max}$ dans lequel R_{α}^{min} représente le plus petit rayon de MT.

L'efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend, comme pour de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Pour un matériau d'empilement compact typique, avec des tailles relativement similaires des sphères atomiques, environ 50 fonctions de base par atome sont nécessaires.

Tant que les sphères possèdent un comportement similaire (comme dans le cas d'un métal considéré en volume), la nature non-locale de la base d'ondes planes est capable de fournir suffisamment de flexibilité variationnelle à travers le système. Si certaines sphères atomiques requièrent une liberté variationnelle supplémentaire (e.g. : dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface de métal caractérisée par des distances interatomiques courtes), le nombre de fonctions de base employées dans le système global doit être augmenté puisque les ondes planes ne peuvent pas être ciblées sur des atomes spécifiques.

Ce problème peut s'amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d'autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes, comme cela peut être le cas notamment dans l'étude des réactions chimiques sur une surface. Dans de tels systèmes, l'utilisation de jeux de bases locales (e.g. de type orbitales gaussiennes) semble plus appropriée. Par ailleurs, la méthode LAPW

n'est pas adaptée au traitement des états de semi-cœur. En effet, la méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [52] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

2.4.5. La méthode LAPW+LO

La linéarisation de l'équation séculaire introduit le problème suivant : pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie (*i.e.* états de semi-cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique MT dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT, en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager de traiter les états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Cette difficulté a été soulignée dans le cadre du calcul de gradients de champs électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs [53]. Une première

façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres. une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO, correspond à l'une des troisièmes catégories de fonctions de base. Ces fonction dont orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \quad r \in II \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r > R_{\alpha} \quad r \in I \end{cases} \quad (2.36)$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble de bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome α donné. Le « ' » indique que tout les atomes de la cellule unitaire sont considérés et non plus les atomes inéquivalents. Au delà du traitement des états semi cœur, ces orbitales locale peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine de succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

2.4.6. La méthode APW+lo

Le problème rencontre dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [54] ont récemment apporté une

amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- des fonctions APW pour un jeu d'énergies fixées, E_i^α :

$$\Phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_k C_K e^{i(k+K).r} & r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \text{ (i.e. } r \in I) \end{cases} \quad (2.37)$$

- des orbitales locales

$$\Phi_{\alpha, L\dot{O}}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \text{ } r \in II \\ \left(A_{lm}^{\alpha, lo} u_l^{\alpha}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{u}_l^{\alpha}(r, E_l) \right) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \text{ } r \in I \end{cases} \quad (2.38)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne

dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que les orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{min} \cdot K_{max}$ d'une valeur environ égale à un . Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

2.5. WIEN2K

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les différentes versions qui ont été développées WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Les calculs de structure électronique ont été effectués avec le code Wien2k [55] qui est une application de la méthode FP-LAPW, développé par Blaha, et ses collaborateurs. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [56,57], les systèmes supraconducteurs à haute température [58], les minéraux [59], les surfaces des métaux de transition [60], les oxydes non ferromagnétiques [61], et même les molécules [62].

WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est utilisé dans la *Figure 2.3* L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

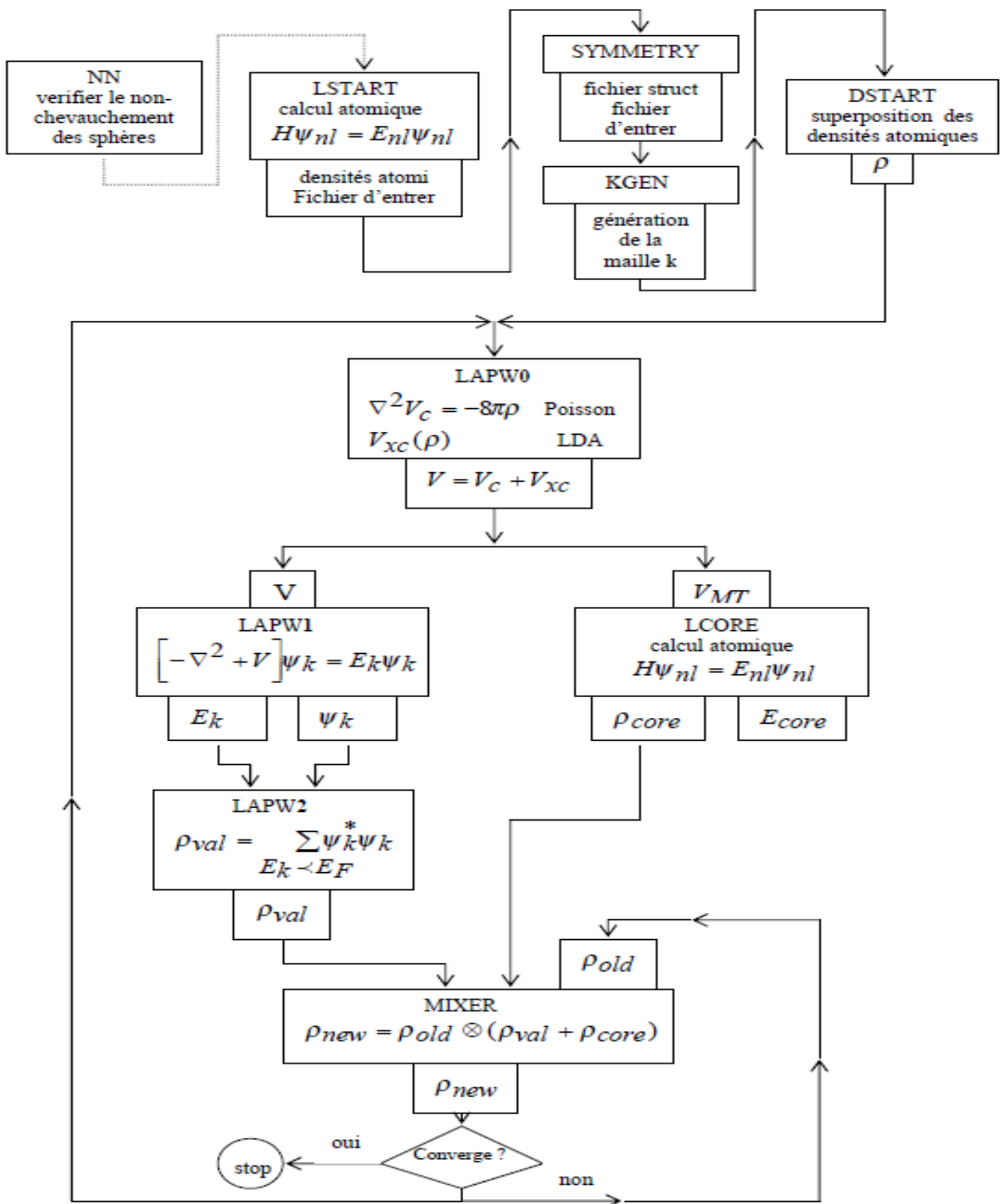


Figure 2.3: wien2k

CHAPITRE 3

Résultats et Discussions

3.1. Propriétés Structurales

La détermination des structures cristallographiques par calcul de la structure électronique, nécessite une relaxation du volume du système afin de trouver la structure cristallographique donnant l'énergie la plus basse.

Expérimentalement, pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau, la diffraction des rayons X (DRX) est utilisée. Cette technique est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline. Les rayons X arrivant sur l'échantillon provoquent, pour chaque atome du cristal, une onde qui se propage dans toutes les directions. Ces ondes font apparaître des pics caractéristiques de la structure du cristal suivant différents angles. Cette technique permet aussi de déterminer les distances entre plans et leur orientation. De plus, la spectroscopie d'absorption X (XAS) permet de déterminer des structures locales, comme des distances entre atomes par méthode EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

Dans cette thèse, les calculs tous électrons ont été réalisés à partir de la méthode FP-(L) APW+lo dans le cadre de la DFT [29] implémentée dans le code Wien2k [55]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Les effets d'échange et de corrélation ont été traités par l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof [46], et l'approximation de la densité locale (LDA: local density approximation).

Dans la méthode (FP-LAPW+lo), la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstitielle (la région qui reste). Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région de muffin-tin, le

développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{max}=10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à $K_{max} * R_{min}=9$ (où R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), des composés Fe_2VAl et Fe_2VGa ont été respectivement fixés à 2.17 u.a, 2.1 u.a, 2.04 u.a, 2.00 u.a pour Fe, V, Al, Ga. Ce choix est choisi de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin, et la sphère Muffin-tin assure l'intégrité de la majorité des électrons du cœur.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [63]. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale du cristal sera stable à l'intérieur de $10^{-5}Ry$ qu'on a assuré en variant le nombre de k - points et le paramètre $R_{MT}^{min} * K_{max}$. La grille choisie pour la structure cubique (CFC) est de dimension $10 \times 10 \times 10$ ce qui correspond à un nombre total de 47 points k , cette grille est étendu pour le calcul de la densité d'état on a estimé 256 point k . Les configurations électroniques et Les valeurs des rayons muffin-tin pour les composés Fe_2VAl et Fe_2VGa sont représentées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Les rayons muffin-tin et Les configurations électroniques de chaque éléments utilisé.

	Grille de \vec{k}	G_{MAX}	R_{MT} (a.u)	Etat de valence
Fe	10x10x10	12	2.17	$3d^6 4s^2$
V			2.1	$3d^3 4s^2$
Al			2.04	$3s^2 3p^1$
Ga			2.00	$3d^{10} 4s^2 4p^1$

La structure cristalline des composées full Heusler X_2YZ ou ($X=Fe$, $Y=V$ et $Z=Al$, Ga) ayant un groupe d'espace $Fm\bar{3}m(225)$ et les positions atomiques Fe $8c$ ($1/4,1/4,1/4$), V $4a$ ($0,0,0$), Al ou Ga $4b$ ($1/2,1/2,1/2$) est cubique à faces centrées. Les alliages dits Full Heusler cristallisent dans la structure $L2_1$ et ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, voir Figure 3.1.

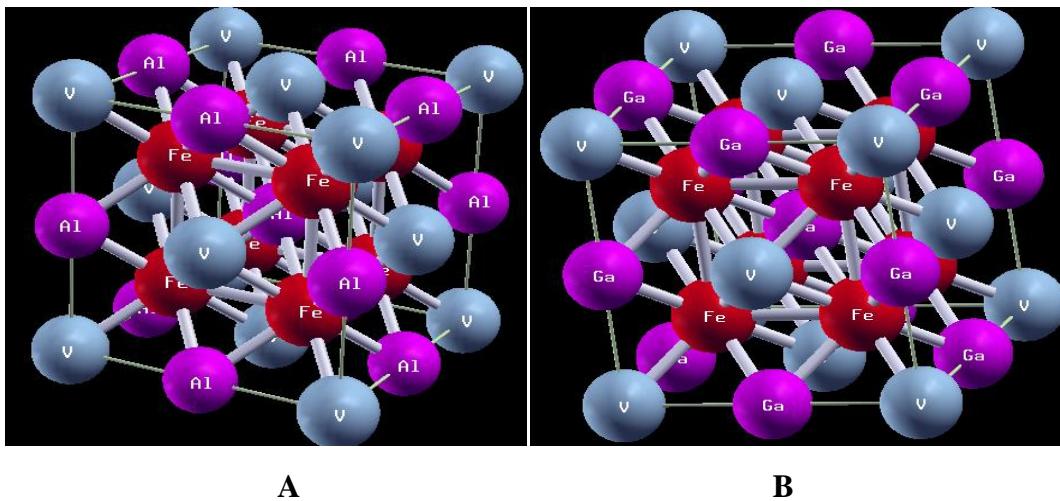


Figure 3.1 : cellule unitaire des composés Fe_2VAl (A) et Fe_2VGa (B)

La visualisation de la structure a été effectuée à l'aide du code XCrystDen.

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression B' , Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale. Pour cela, on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on a ajusté les points $E_{tot}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan (1944) [65] donnée :

$$E(V)=E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (3.1)$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 . Les figures 3.2 représentent la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume V en utilisant la GGA. Dans le tableau 3.2, nous avons rassemblé toutes les paramètres structuraux de l'état fondamental des composés Fe_2VAl et Fe_2VGa , telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité calculées en utilisant la LDA, et la GGA. Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs théoriques antérieures et expérimentales pour la comparaison.

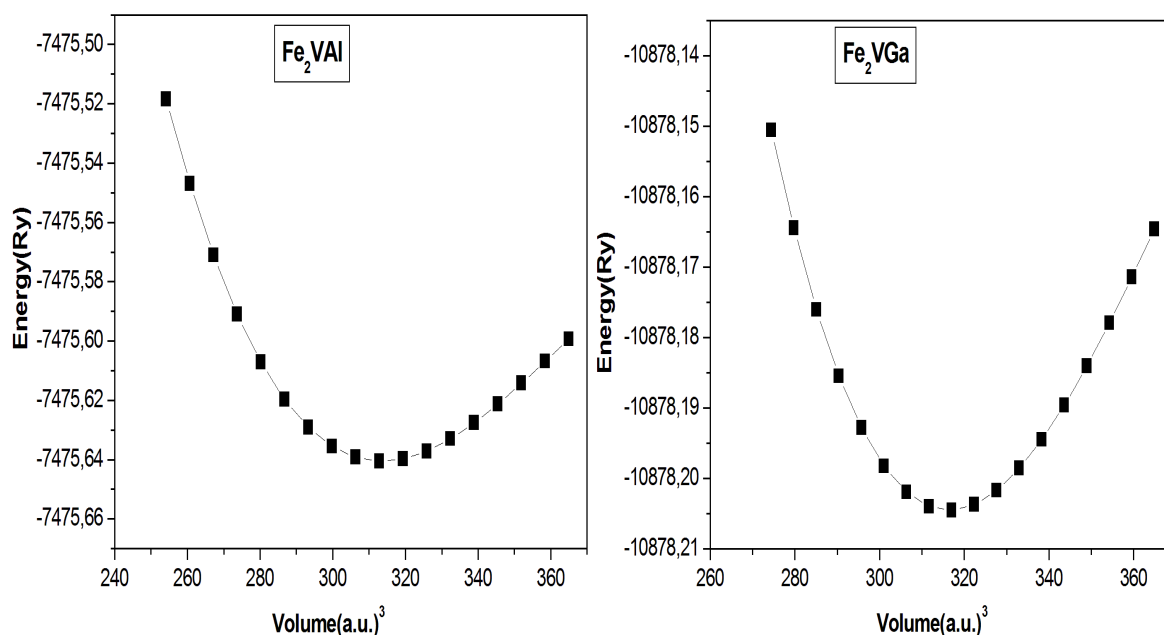


Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume V pour les composés Fe_2VAl et Fe_2VGa .

Tableau 3.2 : Les propriétés structurales de Fe₂VAI et Fe₂VGa, paramètre du réseau d'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'

	Fe ₂ VAI				Fe ₂ VGa			
	Nos calculs		Autre calculs	Expt.	Nos calculs		Autre calculs	Expt
	LDA	GGA			LDA	GGA		
a_0 (Å)	5.596	5.712	5.712 ^a 5.712 ^b	5.76 ^a	5.601	5.724	5.726 ^a 5.727 ^b	5.77 ^a
B_0 (GPa)	238.5	212.09	212 ^a 220.8 ^b		248.9	213.1	214 ^a 228.5 ^b	
B'	3.65	4.23	5.3 ^b		3.84	4.73	4.9 ^b	

^a[64] , ^b[66]

Les propriétés fondamentales (pas du réseau à l'équilibre et module de rigidité) de Fe₂VAI et Fe₂VGa ont été étudiées par HSU et al [64] lesquels ont également effectué une étude expérimentale et théorique de ces matériaux [66]. L'ensemble de ces études théorique sont basé sur la GGA associée à la méthode LAPW V.Kanchana et al [66] ont utilisé la méthode FP-LMTO avec l'approximation GGA pour calculer les paramètres structurale et élastiques.

Il a été trouvé que les paramètres du réseau de l'équilibre obtenus par LDA pour les deux composées Fe₂VAI et Fe₂VGa sont fortement sous estimées par rapport aux données expérimentales et théorique, tandis qu'ils sont légèrement sous estimées par rapport à l'expérimental et en bon accord avec les données théoriques antérieures lorsque la GGA est utilisée. Le calcul d'erreur enregistrée

par rapport à l'expérimental pour les deux composées Fe₂VAl et Fe₂VGa en utilisant la LDA et GGA est donnés dans le **tableau 3.3** suivants :

Tableau 3.3 : L'erreur relative du paramètre de maille

	Fe ₂ VAl	Fe ₂ VGa
$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{LDA}} \%$	2.9	3
$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{GGA}} \%$	0.8	0.8

Compte tenu de l'absence de résultats expérimentaux de B_0 et B' on va juste comparer nos résultats avec des valeurs théoriques des références [64] et [66], on remarque nos résultat sont on bon accord avec les valeurs trouvées par HSU et al, ou ils ont effectuées un calcul théorique en utilisant la méthode FP-LAPW, par contre ils sont éloigné a ceux obtenus par Kanchana et al.

3.2. Propriété élastique

Le comportement élastique linéaire d'un matériau est évidemment une propriété primordiale pour décrire son comportement mécanique. L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Si la déformation dépasse un certain seuil, deux comportements sont observés :

Matériaux fragiles : Le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique. La rupture dite *fragile* est caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique, et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie.

La rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage.

Matériaux ductiles : Au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité ou *yield strength*) apparaît le régime plastique. Le matériau commence à se déformer de manière irréversible.

Expérimentalement Les constantes élastiques d'un matériau peuvent être déterminées à partir des vitesses de déplacement des modes acoustiques de phonons se propageant le long de certaines directions cristallographiques. Ces vitesses de déplacement peuvent être déterminées à partir d'expériences aux ultrasons. Pour déterminer les constantes élastiques, on doit alors mesurer les vitesses des trois modes acoustiques se déplaçant le long de la direction cristallographique.

Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique.

Pour une maille cubique et grâce aux symétries du cristal, seulement trois constantes élastiques doivent être calculées à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} et pour les déterminer, nous calculons des petites différences d'énergies à partir de petites déformations appliquées sur le cristal. Nous avons évalué ces modules par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [67], cette dernière repose sur la méthode de Mehl détaillée dans les références [68,69].

Pour obtenir les coefficients C_{11} , C_{12} , on applique un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (3.3)$$

Avec $E(0)$ l'énergie du cristal sans contraintes et V le volume de la maille élémentaire non déformée.

Par ailleurs, le module de compression pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} [66] comme suit :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.4)$$

Ensuite des déformations monoclinique sont imposées à l'aide de la matrice suivante afin d'obtenir la constante élastique C_{44} :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

L'énergie totale est alors exprimée en fonction de la déformation par l'équation :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (3.6)$$

En combinant les équations (3.2) et (3.4), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (3.6).

A partir de la détermination des constantes élastique C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de poisson (σ) et l'anisotropie (A) par les relations suivantes :

$$E = 9BG / (3B + G) \quad (3.7)$$

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \quad (3.8)$$

$$\sigma = (3B - E) / (6B) \quad (3.9)$$

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (3.10)$$

Les valeurs obtenues ainsi que les résultats théoriques précédemment développés sont présentés dans le tableau 3.4. Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés, excepté quelques valeurs du module de compressibilité. Les résultats issus de la méthode de Mehl sont généralement en bon accord avec ceux obtenus par V-Kanchana et al [66]. La stabilité mécanique d'un cristal est définie par les constantes élastiques. En effet la stabilité est vérifiée si seulement si la forme quadratique de l'énergie soit positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} - C_{12} > 0 ; \\ C_{11} > 0, C_{44} > 0 ; \\ (C_{11} + 2 C_{12}) > 0. \end{array} \right.$$

D'après le tableau 3.4, on remarque que les critères de stabilité décrit précédemment sont satisfaits par conséquent ces composés sont élastiquement stables.

Un critère intéressant qui décrit les propriétés ductile-fragile ainsi que le type de liaison métallique-covalente des matériaux est défini par les deux critères

classiques de la pression de Cauchy ($C_p = C_{12}-C_{44}$) proposée par Pettifor 1992 et du module B/G proposée par Pugh 1954 figure 3.3 Ou Pettifor a cité une pression de Cauchy critique $C_p=0$ pour différencier entre une liaison métallique et covalente et Pugh a également donné une valeur critique de $B/G= 1.75$ comme une limite entre la ductilité et la fragilité des matériaux.

On remarque clairement d'après la figure 3.3 que la pression de Cauchy ($C_p=C_{12}-C_{44}$) est négative pour le Fe_2VAl ($c_p = -23.33 GPa$) par contre elle est positive pour Fe_2VGa ($c_p = +26.34 GPa$), et un module B/G qui vaut 1.50 et 1.89 pour Fe_2VAl et Fe_2VGa respectivement, selon Pettifor ($C_{12}-C_{44}$) [70] et Pugh (B/G) [71] le composé Fe_2VAl a un caractère covalent et fragile par contre Fe_2VGa a un caractère métallique et ductile. V-Kanchana et al [66] ont présenté une pression de Cauchy de $c_p = -45 GPa$ et $c_p + 9 GPa$ pour Fe_2VAl et Fe_2VGa respectivement, en générale nos résultat sont en bon accord avec leur donnés.

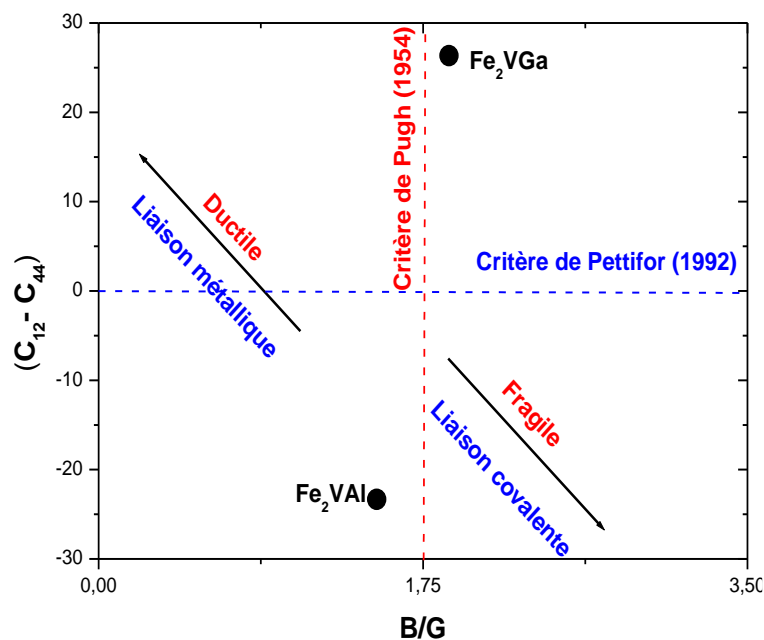


Figure 3.3 : Critère Ductile-Fragile pour les composés Fe_2VAl et Fe_2VGa

Tableau 3.4: Les modules d'élasticité C_{ij} , le module de Young E , le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de poisson σ et le coefficient B/G pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	E	G	σ	A	B/G
Fe₂VAl								
Notre calcul	400.5	117.88	141.21	346.76	141.25	0.227	0.999	1.50
Other ^a	415.7	125.3	170.7	387.6	160.5	0.208	-	1.37
Fe₂VGa								
Notre calcul	362.93	138.19	111.85	285.83	112.05	0.275	0.995	1.89
other ^a	365.1	161.0	152.3	131.8	331.7	0.258	-	1.73

^a[66] (V-Kanchana et al)

3.2.1. Effet de la pression sur les constantes élastiques

La pression, tout comme la température, joue un rôle extrêmement important dans la plupart des domaines. L'étude de la dépendance en pression des constantes élastiques peut nous donner des informations sur l'instabilité mécanique qui est associée avec la transition de phase à partir d'une certaine valeur de pression, comme elle permette de prédire l'évolution de d'autres propriétés.

Nous avons calculé les dérivées des constantes élastiques par rapport à la pression pour étudier leurs évolutions et déterminer les coefficients de pression. Les valeurs qu'on a trouvées sont reportées dans le tableau 3.5. D'après ce tableau on constate que la pente de la constante élastique C_{11} est considérable et grande par rapport à celle des autres constantes.

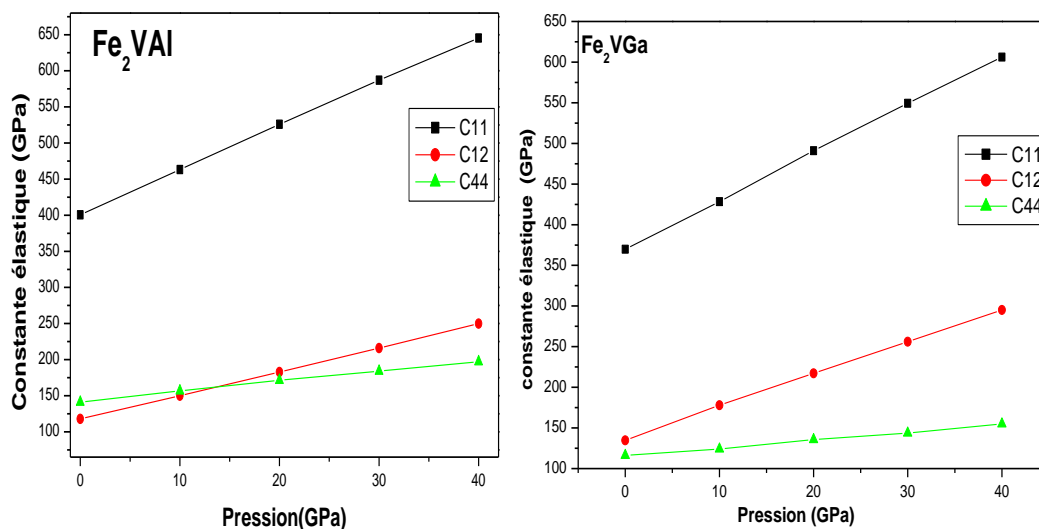
Sa valeur change de 400.5 GPa à pression nulle jusqu'à 645.36 GPa à une pression de 40 GPa pour Fe_2VAl et de 362.93GPa à 606.12GPa pour Fe_2VGa avec une pente de 6.13 et 6.16 pour Fe_2VAl et Fe_2VGa respectivement

indiquant que l'élasticité en longueur est fortement sensible à la pression. Par contre le C_{44} qui représente l'élasticité de la forme varie moins avec la pression. Donc la forme de la structure des deux composés reste inchangée jusqu'à une pression de 40GPa.

Tableau 3.5: Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij}

	dC_{11}/dp	dC_{12}/dp	dC_{44}/dp
Fe₂VAl	6.1349	3.2989	1.3918
Fe₂VGa	6.1659	4.012	1.040

Dans les figures (3.4), nous représentons la variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression allons de 0 à 40 GPa pour Fe₂VAl et Fe₂VGa, respectivement. On voit clairement que la valeur des constantes élastiques augmente linéairement avec l'augmentation de pression pour les deux composés.



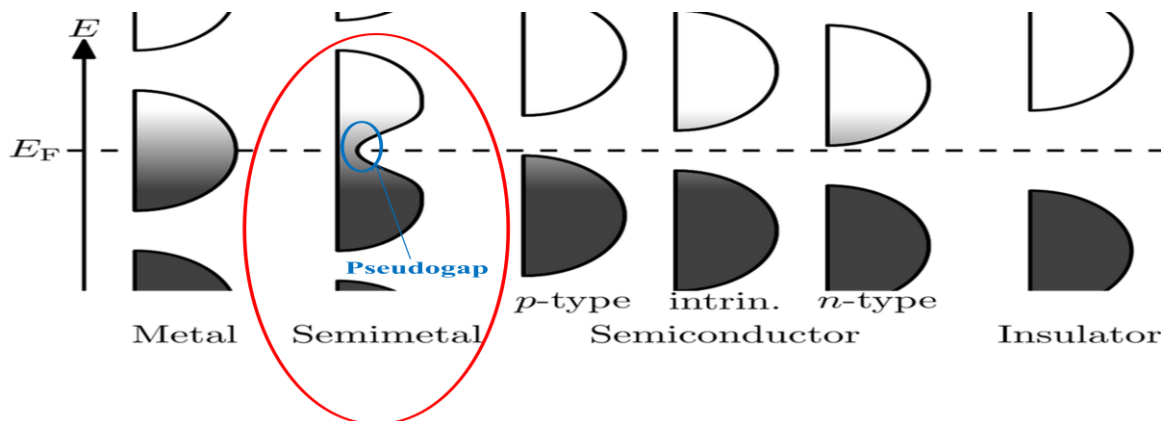
Figures 3.4 : variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour Fe_2VAI et Fe_2VGa .

3.3. Les propriétés électroniques

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 qui entrent dans la composition de ce matériau, par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physique. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie d'état fondamental qui a été développée pour bien décrire les états occupés et donne donc une moins bonne description des états inoccupés. Cependant, la densité d'états électronique obtenue par calcul de structure électronique peut quand même être comparée aux spectres expérimentaux XPS⁴. Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques obtenus par l'utilisation de l'approximation GGA décrit dans le chapitre précédent.

⁴ La **spectrométrie photoélectronique X**, (en anglais, *X-Ray photoelectron spectrometry* : **XPS**) est une méthode de spectrométrie photoélectronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X.

Dans la matière condensée, un Pseudogap décrit un état où la surface de Fermi d'un matériau possède un gap d'énergie partielle, par exemple, un état de la structure de bande, où la surface de Fermi contient seulement un gap dans certains points. [72] Le terme Pseudogap a été inventé par Nevill Mott en 1968 pour indiquer un minimum dans la densité d'états au niveau de Fermi, $N(E_F)$, résultant de répulsion coulombienne entre les électrons dans la même atome, une bande interdite dans un matériau désordonné ou une combinaison de ceux-ci. [73] dans le contexte pseudogap moderne est un terme du domaine de la supraconductivité à haute température qui se réfère à une gamme d'énergie (normalement près du niveau de Fermi) qui a très peu d'Etats qui lui sont associés. Ceci est très similaire à un «gap», qui est une gamme d'énergie qui contient les états non autorisés. Ces lacunes ouvrent, par exemple, lorsque des électrons interagissent avec le réseau.



3.3.1. La structure de bande

Les structures de bandes électroniques à spin polarisé selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure $L2_1$ sont représentées sur les figures 3.5. Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour spin up et Spin-down des deux composés se qui confirme le caractère non magnétique. La bande de valence et la bande de conduction se croise mais ne se chevauche pas se qui confirme le

caractère semi-métallique des deux composés. Le maximum de la bande de valence se trouve dans la position Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve dans la position X et pour bien identifier la nature du caractère semi-métallique la bande structure des deux composés est dessinée dans la figure 3.6 entre -0.4 et 0.4 eV, nos résultats montrent un accord en général très satisfaisant avec ceux de Singh et al [71] et Weht et al [72].

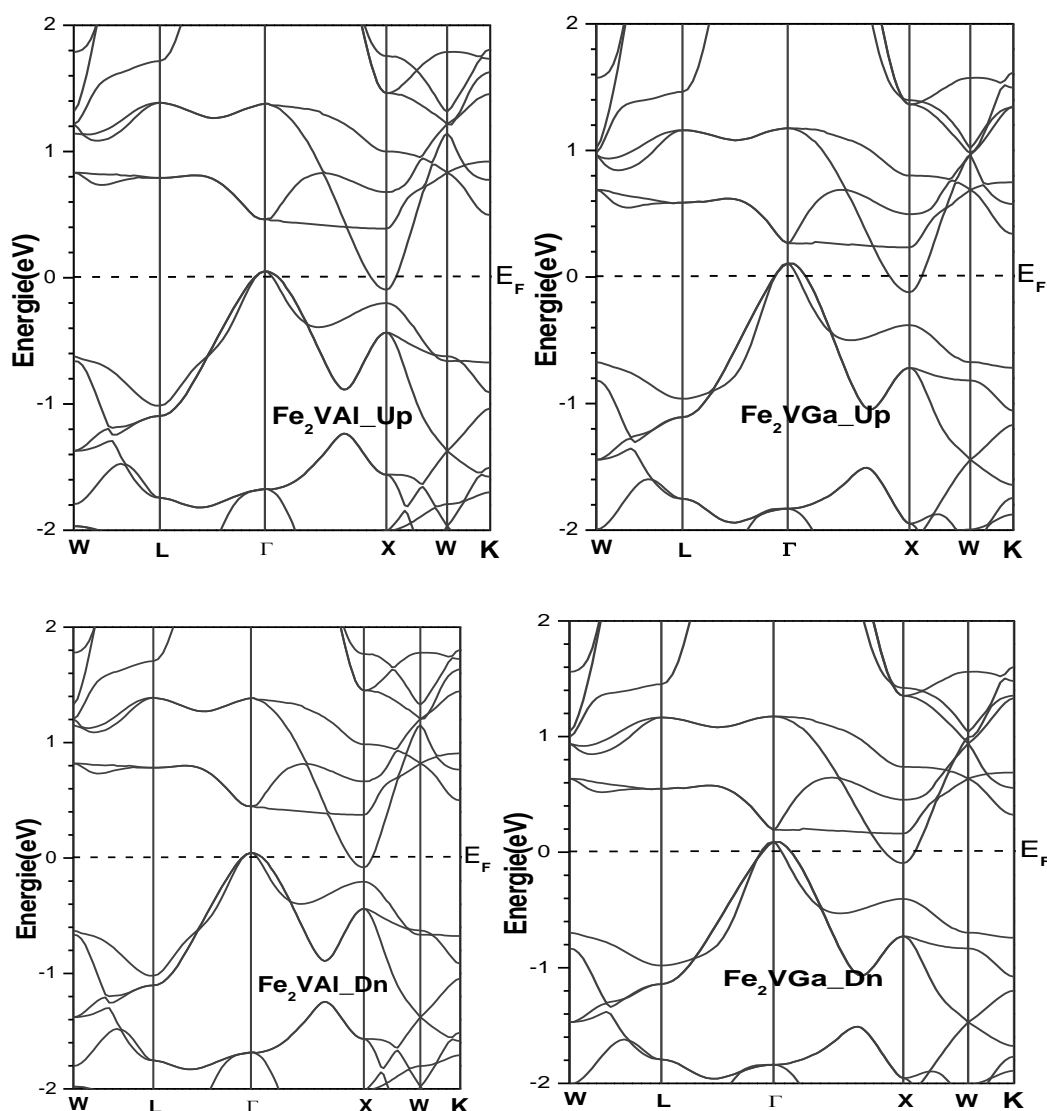


Figure 3.5: Structure de bandes à spin polarisé des composés Fe_2VAI et Fe_2VGa Up et Down

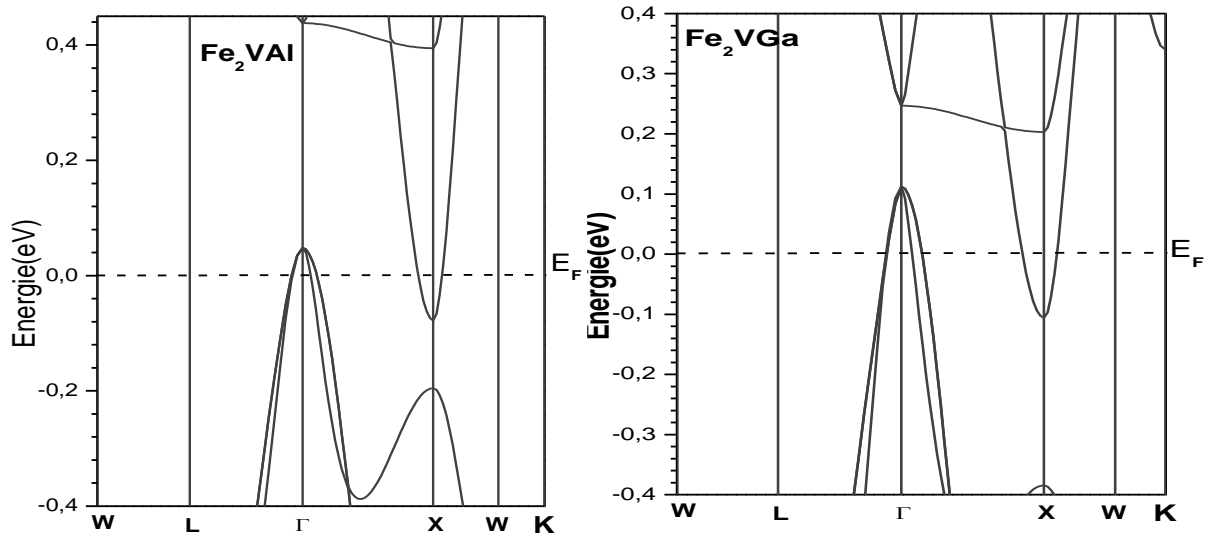


Figure 3.6: Structure de bandes entre -0.4 et 0.4 eV Fe_2VAI et Fe_2VGa .

3.3.2. La Densité d'états électroniques

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales (TDOS) et partielles (PDOS). Les densités d'états (TDOS) et (PDOS) projetées entre -10 et 6eV pour Fe_2VAI et -14 et 6eV pour Fe_2VGa sont représentées sur les figures 3.6. L'allure du DOS coïncide avec les calculs précédents [71,72]. La caractéristique la plus remarquable est le pseudogap profond près du niveau de Fermi La valeur du DOS à E_F est autour de 0.19 états/eV pour Fe_2VAI et 0.12 états/eV pour Fe_2VGa

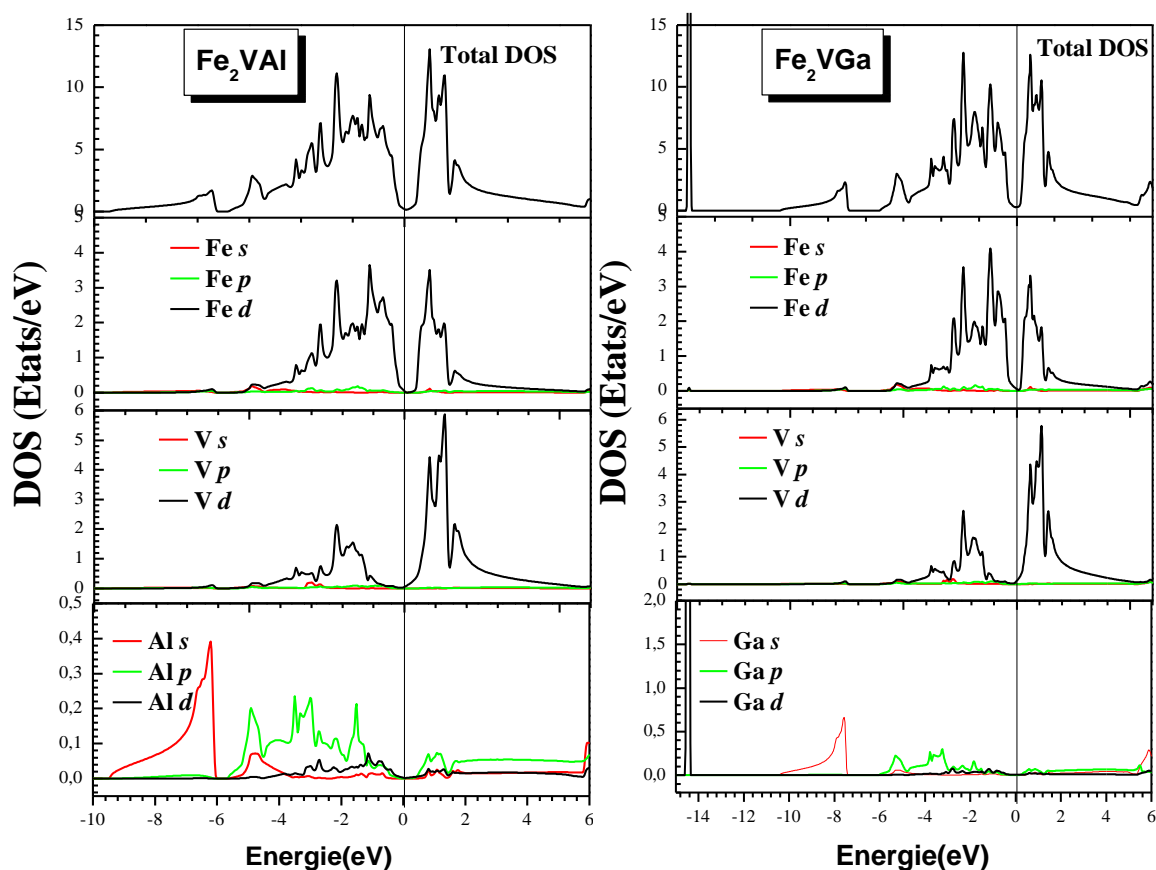


Figure 3.7: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés Fe_2VAI et Fe_2VGa .

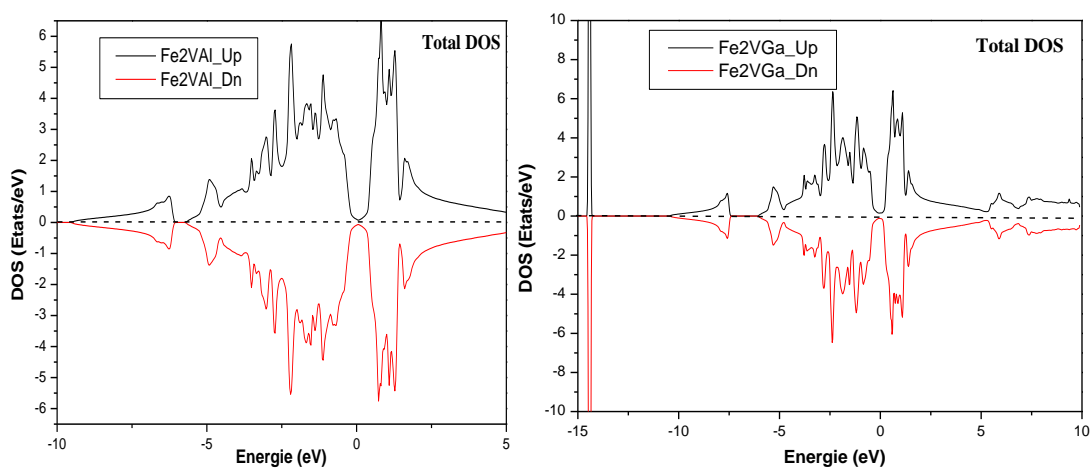


Figure 3.8 : Densité d'état totale (TDOS) à spin polarisé.

D'après les figures 3.7, nous pouvons distinguer, à partir du sommet des bandes de valence, deux régions pour Fe_2VAl et trois régions pour le Fe_2VGa séparées entre elles par des gaps que nous appelons : VB1, VB2, VB3 et une bande de conduction CB1.

- Pour Fe_2VAl La première région de valence VB1a une largeur de 3 eV elle est localisée à environ $[-9\text{eV}, -6\text{eV}]$. En analysant les DOS partielles, on note que cette région est composée entièrement des états Al-*s*. La seconde région VB2 la plus large comprise entre $[-5.6\text{eV}, 0\text{eV}]$ caractérisant une forte hybridation entre les états Fe-*d*, V-*d* et Al-*p*. La dernière région CB1 $[0\text{eV}, 1.52\text{eV}]$ est une bande de conduction est formée principalement des états Fe-*d* et V-*d* et une très faible contribution des états Al-*p*.
- Pour Fe_2VGa La première région de valence VB1 est localisée à environ $[-14.60\text{eV}, -14.30\text{eV}]$. En analysant les DOS partielles, on note que cette région est composée entièrement des états Ga-*d*. La seconde région VB2 comprise entre $[-10.40\text{eV}, -7.42\text{eV}]$ est totalement formée des états Ga-*s*. La troisième région VB3 la plus large comprise entre $[-6\text{eV}, 0\text{eV}]$ caractérisant une forte hybridation entre les états Fe-*d*, V-*d* et Ga-*p*. La dernière région CB1 la plus basse région située au-dessus du niveau de fermi est une bande de conduction est formée principalement des états Fe-*d* et V-*d*.

La figure 3.8 montre la densité totale à spin polarisé pour Fe_2VAl et Fe_2VGa . En remarque qu'aucune instabilité magnétique a été trouvé pour les deux composés, se qui confirme que nos composé ne sont pas magnétique.

3.4. Propriété thermique

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement. Dans cette partie, notre étude est focalisée sur la détermination de la stabilité thermodynamique des alliages Fe₂VAl et Fe₂VGa. Les calculs sont effectués par une approche ab-initio.

Dans notre étude, les propriétés thermiques de nos composés Fe₂VAl et Fe₂VGa ont été déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [71], cette approximation, mise en œuvre dans le code Gibbs. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (3.11)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [72, 73] comme suit :

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (3.12)$$

Où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ est donné par [72].

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3.14)$$

Où

M : la masse moléculaire par cellule unitaire.

B_s : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_s le module de compressibilité isotherme B_T , approximé par la compressibilité statique [71]:

$f(\sigma)$ est tirée à partir des Refs [71-74], le facteur de Poisson est σ est égale à 0.25 [75].

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (3.15)$$

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (3.16)$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (3.18)$$

La résolution de l'équation (3.12) donne l'équation d'état thermique (*EOS*)

$V(P, T)$. La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit[76]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (3.19)$$

$$\alpha_V = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (3.20)$$

Où γ est le paramètre de Gruneisen défini par :

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (3.21)$$

Le calcul des quantités thermiques en fonction de la pression et de la température des composés Fe₂VAl et Fe₂VGa à partir du modèle quasi harmonique de Debye utilisant les données E-V (énergie totale E et volume V) de la cellule primitive comme des données d'entrée dans le programme de Gibbs. Ces valeurs E et V sont déterminées dans la partie précédente des propriétés structurales à l'état fondamental T=0 et P=0 dans le cadre de l'approximation (GGA) en utilisant le code *Wien2k*.

3.4.1. Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en J.K⁻¹.mol⁻¹) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français *Louis Dulong* et *Alexis Thérèse Petit* pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

3.4.2. Les effets de la pression et de la température

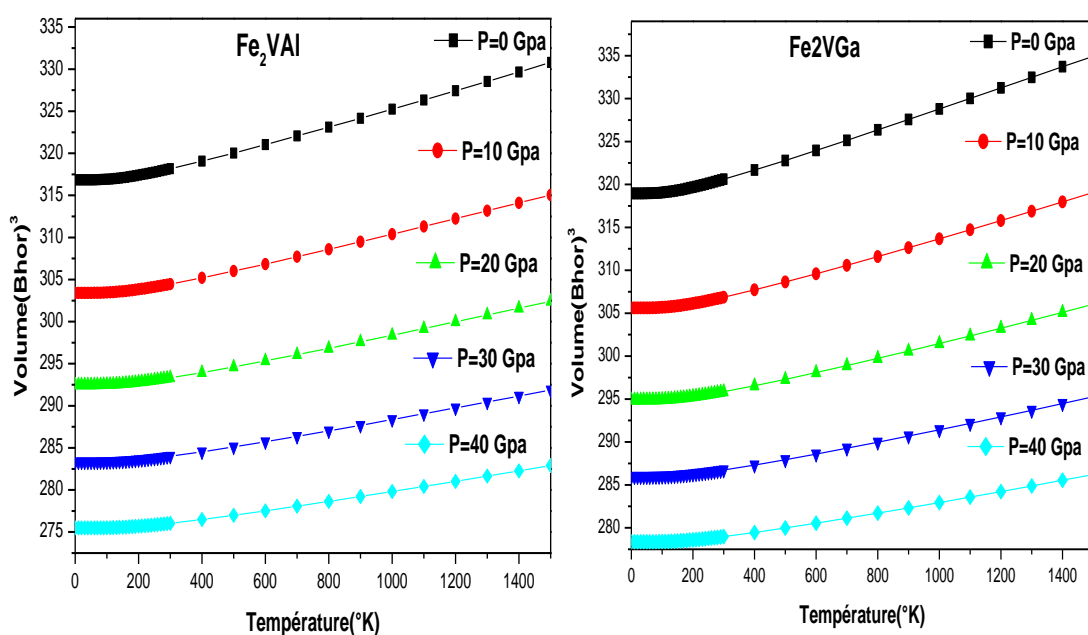
Dans la présente étude, les propriétés thermiques telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et la température de Debye sont calculées dans la gamme de températures de 0 à 1500 K. L'effet de la pression est étudié dans la gamme de 0-40 GPa.

3.4.2.1. Paramètre de réseau et module de compressibilité

Afin de montrer le comportement du volume V à l'équilibre de la maille élémentaire et le module de compressibilité B sous l'effet de la pression

hydrostatique et la température des composés Fe_2VAI et Fe_2VGa , nous avons calculé ces deux paramètres à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 40 GPa à pas de 10 GPa, La variation du volume de la cellule élémentaire et du module de compressibilité en fonction de la température à différent pression pour les deux composées sont montrées sur les figures (3.9) et (3.10) respectivement. On observe clairement que le volume V de la cellule élémentaire diminue sous l'effet de la pression pour les deux composés par contre le volume élémentaire augmente quand la température augmente pour les deux composés à une pression donnés alors la température provoque l'expansion du matériau et la pression peuvent supprimer cette effet.

Les valeurs calculées du paramètre de réseau pour les composés Fe_2VAI et Fe_2VGa à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{ GPa}$ sont: 5.7346\AA et 5.7499\AA respectivement.



Figures 3.9: Variation du volume de la cellule élémentaire en fonction de la température à différent pression pour Fe_2VAI et Fe_2VGa .

Le module d'élasticité isostatique (en anglais : *bulk modulus*) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique.

Les effets de la température à différent pression sur le module de compressibilité B sont illustrés dans les figures 3.10. On voit que le module de compressibilité B est constant dans l'intervalle 0K - 120K puis commence à diminuer considérablement avec l'augmentation de la température à $T > 120K$, par conséquent il augmente presque linéairement avec la pression, les valeurs du module de compressibilité à $T=300K$ et $P=0GPa$ pour les deux composés sont : 206.85GPa et 205.43GPa pour Fe_2VAI et Fe_2VGa respectivement.

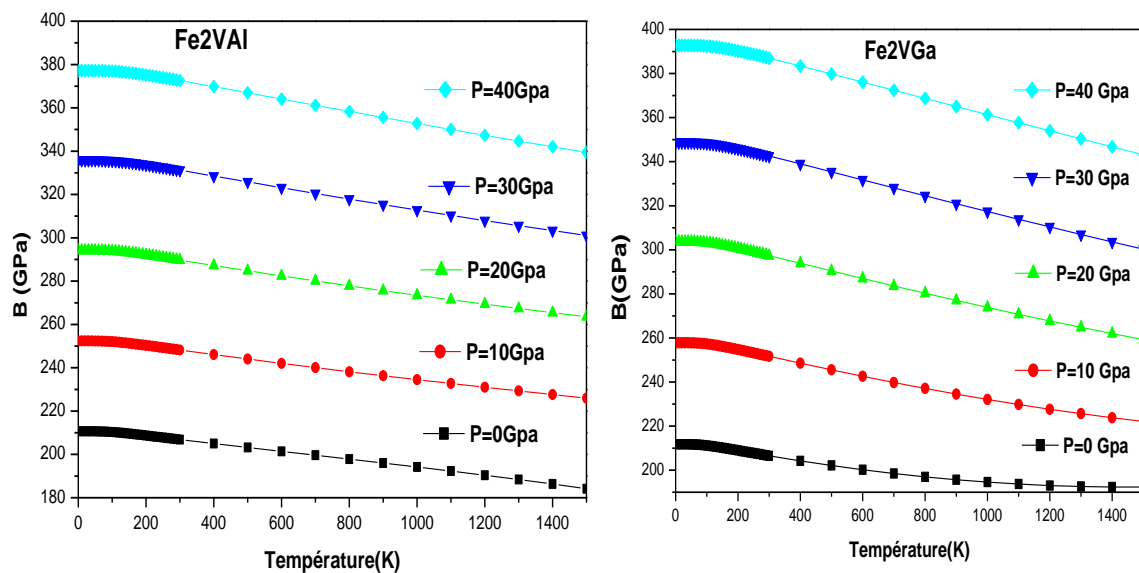


Figure 3.10 : Variation du module de compressibilité avec la température pour Fe_2VAI et Fe_2VGa .

3.4.2.2. Capacité calorifique

La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle

sa température varie. La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin.

La figure 3.11 montre comment la capacité calorifique à volume constant C_v varie en fonction de la température et de la pression pour les composés Fe_2VAI et Fe_2VGa . La capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée.

A $T=0$ K la valeur de $C_v(T)$ est nulle, mais pour $T < 1000$ K elle croit rapidement avec la température (faible T°) elle est proportionnelle à T^3 . Ceci met en évidence l'approximation du modèle de Debye utilisé ici. Cependant, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique à volume constant $C_v(T)$ est éliminé aux températures élevées, et la capacité calorifique $C_v(T)$ se rapproche de la limite de Dulong–Petit. A température élevée, la courbe de la capacité calorifique à volume constant $C_v(T)$ en fonction de la température pour les composés Fe_2VAI et Fe_2VGa atteint un palier et $C_v(T)$ devient presque indépendant de la température et tend vers une sorte de saturation qui correspond à la valeur de $C_v \approx 98.58$ J/mol.K pour les deux composés.

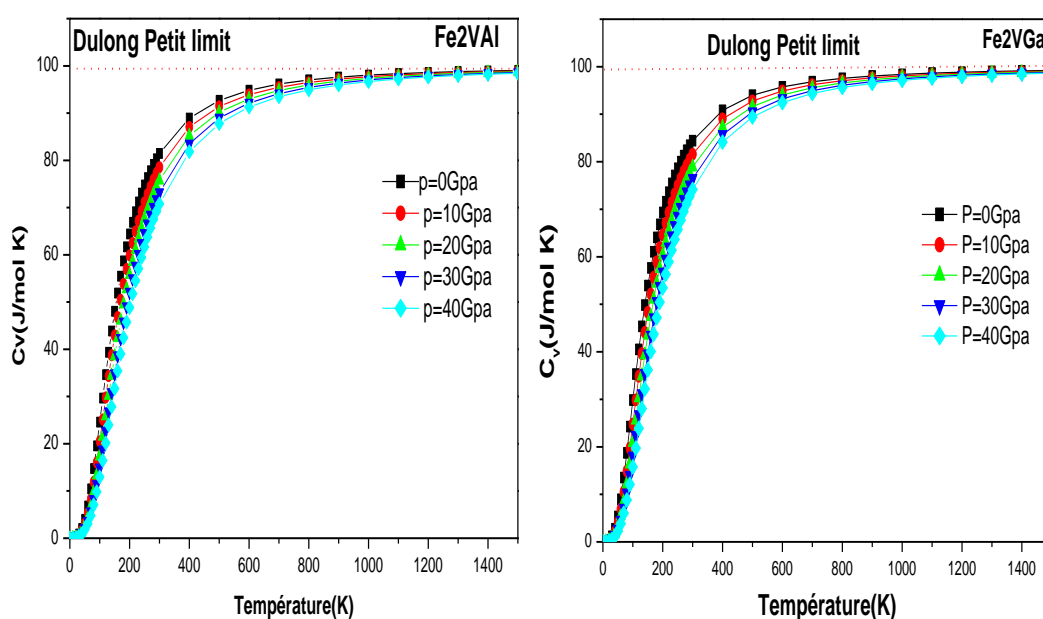


Figure 3.11 : Variation de la capacité calorifique avec la température pour Fe_2VAI et Fe_2VGa .

3.4.2.3. Température de Debye

La température de Debye θ_D caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations. Elle liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion [77]. A $T=0$ K, les valeurs de θ_D obtenues à partir de la figure 3.12 sont 623.12 K pour Fe_2VAl et 563.75 K pour Fe_2VGa . Il est bien connu que les matériaux durs présentent une température de Debye élevée, donc c'est la confirmation des résultats obtenus pour le module B/G pour les deux matériaux. θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température par contre elle augmente avec la pression.

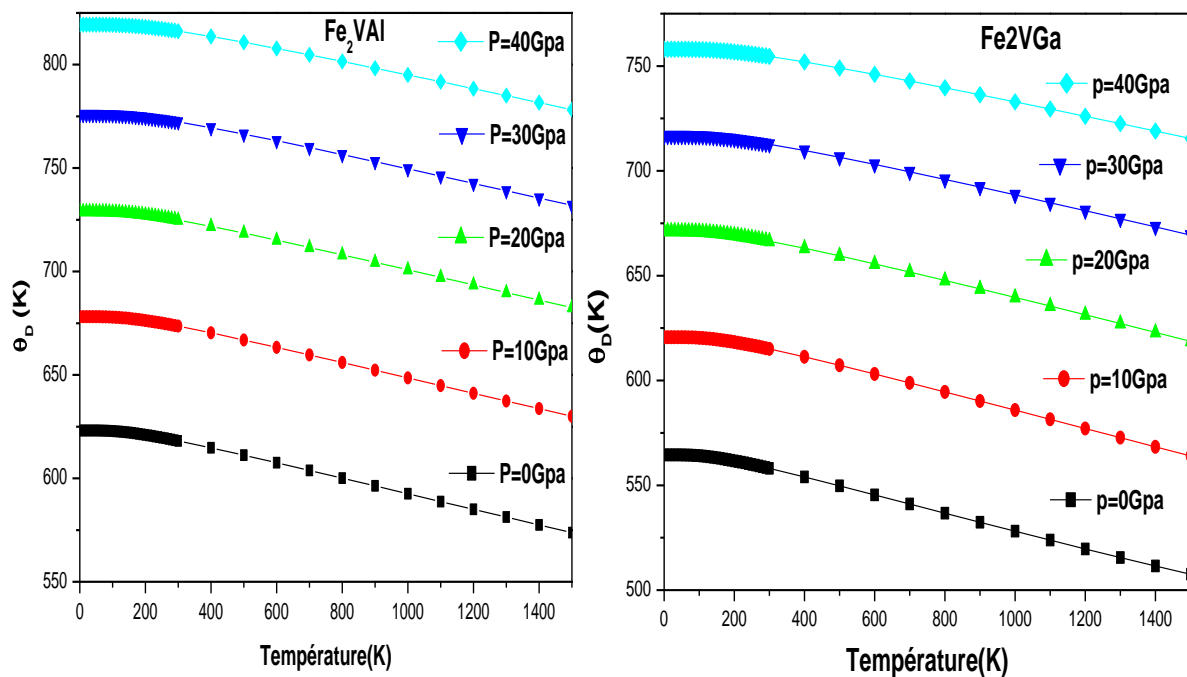


Figure 3.12 : Variation de la température de Debye avec la température pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .

3.4.2.4. Dilatation thermique

La dilatation thermique est liée à la variation de la densité d'un solide avec la température, les distances interatomiques varient sous l'effet des vibrations. Les variations du coefficient de dilatation thermique $\alpha_V(T)$ en fonction de la température et de la pression pour les deux composés sont tracées dans la figure 3.13. Cependant, à basse température le coefficient de dilatation thermique augmente brusquement pour les deux composés jusqu'à une température de 600 K, à $T > 600$ K il présente progressivement une augmentation quasi-linéaire pour les deux composés, alors la haute température n'affecte pas la dilatation thermique, on remarque aussi que à $P=0$ GPa la dilatation thermique est influencé par la température, mais elle diminue avec l'augmentation de la pression.

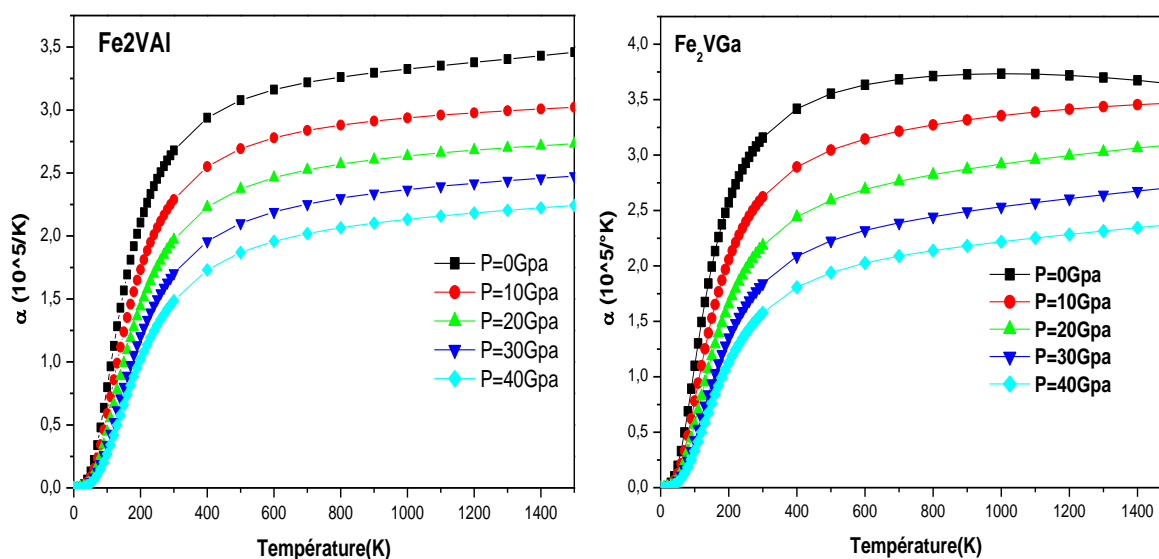


Figure 3.13 : Variation de la dilatation thermique avec la température pour Fe_2VAl et Fe_2VGa .

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermique des composés full Heusler Fe_2VX ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}$) par la méthode FP-(L) APW+lo, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2K.

- A partir du calcul de l'énergie total en fonction du volume, nous constatons que les propriétés structurales, telle que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 sont en accord avec ceux obtenues sur la base des autres méthodes théorique et expérimentale disponible dans la littérature.
- Dans ce travaille nous avons aussi calculé les constantes élastiques (C_{ij}), l'anisotropie (A) le coefficient de poisson (σ), le module de Young et de cisaillement (E et G) des composés Fe_2VX ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}$), les résultat obtenu a partir du coefficient de pression de Cauchy et du module B/G indique que le composé Fe_2VAl a un caractère covalent et fragile par contre Fe_2VGa a un caractère métallique et ductile, L'étude de la dépendance en pression des constantes élastiques démontre que la valeur des constantes élastiques augmente linéairement avec l'augmentation de pression pour les deux composés.
- Le calcul des propriétés électronique en révéle que les deux composés étudier en un caractère semi-métallique.

Les propriétés thermiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 40 GPa et de température de 0 à 1500 K.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres cristallin comme le paramètre de réseau, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_V , le coefficient de

dilatation thermique α_V et la température de Debye θ_D . Les résultats thermiques obtenus pour les deux composés sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.

Références

- [1] F. Heusler, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5, (1903) 219.
- [2] H. H. Potter Proc. *Phys. Soc* **41** (1929) 135.
- [3] A. J. Bradley and J. W. Rodgers Proc. R. Soc. *London Ser. A*, vol. 144, p., (1934) 340.
- [4] P. Webster and K. Ziebeck, Landolt-Bornstein, *Springer New Series* 1, III, Vol. **19c**, (1986).
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* **5** (1903) 220.
- [6] F. Heusler, *Verh DPG* **5** (1903) 219.
- [7] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, **39** (1), 1-50.
- [8] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew ChemInt Ed* **46** (2007) 668.
- [9] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl PhysLett* **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. (2006) 560.
- [12] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* **68** (2003) 104330.
- [13] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* **79** (1997) 1909.
- [14] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* **52** (2007) 5339.
- [15] O. Heusler, *Ann Phys* **19** (1934) 155.
- [16] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* **144** (1934) 340.

- [17] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* **31** (1976) 1540.
- [18] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* **11** (1999) 1697.
- [19] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* **8**
- [20] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erzedurch Temperatur-Differenz, *Abhandlungen der Königlichen Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **265** (1823).
- [21] Y. Nishino, S. Deguchi, and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **74**, (2006) 115115.
- [22] Neil W. Ashcroft and M. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing International Edition, Philadelphia, (1976).
- [23] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, vol. 2, Wiley-VchWeinheim, 2001.
- [24] P. Fulde, Introduction, in *Electron correlations in molecules and solids*, Springer, (1995).
- [25] T. Ziegler, Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetic and dynamics, *Chemical Reviews* **91** (5) (1991) 651–667.
- [26] T. Ziegler, The 1994 Alcan Award Lecture Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT, *Canadian Journal of Chemistry* **73** (6) (1995) 743–761.
- [27] L. Thomas, on the capture of electrons by swiftly moving electrified particles, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **114** (1927) 561–576.
- [28] E. Fermi, Unmetodo statistico per la determinazione di alcunepriorietadell atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6** (602-607) (1927) 32.
- [29] P.Hohenberg, and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review* **136** (3B) **B 864**. (1964)

-
- [30] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **140** (4A) (1965) A1133.
- [31] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [32] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [33] Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930) **62**, (1930) 795.
- [34] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **26**, (1930) 376.
- [35] E. Fermi, *Z. Phys.* **48** (1928) 73.
- [36] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" *Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc.* **26**: (1930) 376-385.
- [37] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, (1979) 6062.
- [38] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, (1983) 243.
- [39] E. J. Baerends and O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.* **A101**, 5383 (1997).
- [40] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, **34**, (1938) 678.
- [41] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **B 23**, (1980) 5048.
- [42] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, (1981) 5048.
- [43] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, (1971) 2064.
- [44] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, (1992) 13244.
- [45] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Akademie-Verlag, Berlin, **11** (1991).
- [46] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
- [47] Z. Wu and R. E Cohen, *Phys. Rev.* **B73**, (2006) 235116.
- [48] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003) 146 401.
- [49] O.K. Andersen, *Phys. Rev.* **B12**, (1975) 3060.
- [50] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. **2** Chap. 8 (1965).
- [51] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem* **1**, (1964) 35.
- [52] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 6388.
- [53] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 2051.
-

- [54] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.***114**, (2000) 15.
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program*, Vienna, Austria, 2001).
- [56] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, (1989) 153.
- [57] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.***75**, (1995) 3545.
- [58] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, (1990).
- [59] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *American Mineralogist* **81**, 545 (1996) 2051.
- [60] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.***74**, (1995) 1387.
- [61] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, (1998) 1038.
- [62] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun.* **94**, (1996) 31.
- [63] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B 13**, (1976) 5188.
- [64] L.S. Hsu et al, *Phys. Rev.* **B 66**, (2002) 205203.
- [65] F. D. Murmaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **30** (1944) 244.
- [66] V. Kanchana et al, *Phys. Rev.* **B 80**, (2009) 125108.
- [67] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6ème Edition (Wiley, New York) (1986).
- [68] M.J.Mehl, *Phys. Rev.***B 47**, (1993) 2493.
- [69] M.J.Mehl, J.E.Osburn, D.A.Papaconstantopoulos and B.M.Klein, *Phys. Rev. B* **41**,10311(1990); erratum *ibid.* **42**, (1991) 5362.
- [70] D. G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* **8**, (1992) 345.
- [71] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, (1954) 823.
- [71] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57.

- [72] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. **368** (1996) 245.
- [73] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B **66** (2002) 144112.
- [74] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B **63** (2001) 094107.
- [75] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford **39** (2000).
- [76] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. **A 65** (1952) 349.
- [77] Wang HZ, Zhan YZ, Pang MJ. *Comput. Mater. Sci* **54**, (2012) 16.

Annexe 1

1. Modèle quasi harmonique de Debye

2. Description du fichier input

Ligne 1: Nom du fichier ;

Ligne 2: Nom du fichier output;

Ligne 3 : Nombre d'atome dans la molécule;

Ligne 4 : Masse de la molécule en g/mol ou uma

Ligne 5 : Energie a l'équilibre thermodynamique en Hartree

Ligne 6 : 0 signifie EOS numérique, 1 EOS Vinet⁵, 2 EOS Birch–Murnaghan.....

Ligne 7 : 0 signifie que l'effet thermique est calculé en basant sur la température de Debye, cette dernière est déduite à partir du module de compressibilité, et 0.25 signifie cauchy du solide si

Ligne 8 : N ,p(1), p(2),p(n):N représente le nombre de pression et P(n) sont les différents pression pour calculer l'EOS.

Ligne 9 : N, T(1), T(2),T(n): N représente le nombre de température et T(n) sont les différentes températures pour calculer l'EOS.

Ligne 10 :

a- nombre des donné (E Vs V),

b- V(i), E(i).

2.1. Fichier input

Fe₂VA1 calculation.

Fe₂VA110.out

4

189.614

-3737.82014

0

0 0.25

21 0.0 2.0 4.0 6.0 8.0 10.0 12.0 14.0 16.0 18.0 20.0 22.0 24.0 26.0

28.0 30.0 32.0 34.0 36.0 38.0 40.0

16 0.0 100.0 200.0 300.0 400.0 500.0 600.0 700.0 800.0 900.0 1000.0

1100.0 1200.0 1300.0 1400.0 1500.0

⁵ L'équation d'état de Vinet est une relation qui lie le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis. C'est une des nombreuses équations d'état qui ont été utilisées en sciences de la Terre pour modéliser le comportement de la matière dans les conditions de hautes pressions qui règnent à l'intérieur du globe terrestre.

60	
251.4774	-3737.75192
253.22605	-3737.7565
254.9747	-3737.76086
256.72335	-3737.76501
258.472	-3737.76896
260.22065	-3737.77271
261.9693	-3737.77628
263.71795	-3737.77966
265.4666	-3737.78286
267.21525	-3737.7859
268.9639	-3737.78877
270.71255	-3737.79148
272.4612	-3737.79404
274.20985	-3737.79645
275.9585	-3737.79872
277.70716	-3737.80085
279.45581	-3737.80284
281.20446	-3737.8047
282.95311	-3737.80644
284.70176	-3737.80806
286.45041	-3737.80956
288.19906	-3737.81094
289.94771	-3737.81221
291.69636	-3737.81338
293.44501	-3737.81444
295.19366	-3737.8154
296.94231	-3737.81627
298.69096	-3737.81704
300.43961	-3737.81772
302.18826	-3737.8183
303.93691	-3737.81881
305.68556	-3737.81922
307.43421	-3737.81956
309.18286	-3737.81982
310.93151	-3737.82
312.68016	-3737.82011
314.42881	-3737.82014
316.17746	-3737.82011
317.92611	-3737.82001
319.67476	-3737.81984
321.42341	-3737.8196
323.17206	-3737.8193
324.92071	-3737.81895
326.66936	-3737.81853
328.41801	-3737.81806
330.16667	-3737.81753
331.91532	-3737.81695
333.66397	-3737.81631
335.41262	-3737.81562
337.16127	-3737.81489
338.90992	-3737.8141
340.65857	-3737.81326
342.40722	-3737.81238
344.15587	-3737.81146
345.90452	-3737.81049
347.65317	-3737.80948
349.40182	-3737.80843

```
351.15047      -3737.80733
352.89912      -3737.8062
354.64777      -3737.80503
```

1.1. Fichier output

```
gibbs - (P,T) thermodynamics of crystals from (E,V) data
(c) M.A.Blanco, E.Francisco, and V.Luana, Universidad de Oviedo
Questions, bugs, updates: miguel@carbono.quimica.uniovi.es
```

```
Fe2VAL calculation.
Number of data points:          60
```

```
Static EOS calculation - Numerical results
Vmin(static; P=0) = 314.43 bohr^3
Gmin(static; P=0) = 0.00 kJ/mol
```

NUMERICAL EQUILIBRIUM PROPERTIES

=====

<i>P(GPa)</i>	<i>G(kJ/mol)</i>	<i>V(bohr3)</i>	<i>V/V0</i>	<i>B(GPa)</i>	<i>rel.err.</i>
0.00	0.00	314.43	1.00000	211.90	1.809707
2.00	55.85	311.53	0.99079	220.35	0.210774
4.00	111.21	308.77	0.98200	228.84	0.055350
6.00	166.08	306.13	0.97361	237.34	0.024945
8.00	220.49	303.60	0.96558	245.87	0.016298
10.00	274.45	301.19	0.95789	254.40	0.010084
12.00	328.00	298.87	0.95052	262.95	0.006891
14.00	381.14	296.64	0.94343	271.50	0.005692
16.00	433.89	294.49	0.93660	280.06	0.004073
18.00	486.27	292.43	0.93004	288.60	0.003480
20.00	538.28	290.44	0.92371	297.14	0.002812
22.00	589.94	288.52	0.91760	305.68	0.002358
24.00	641.27	286.66	0.91170	314.20	0.001985
26.00	692.27	284.87	0.90599	322.70	0.001766
28.00	742.96	283.13	0.90047	331.19	0.001561
30.00	793.34	281.45	0.89511	339.66	0.001311
32.00	843.42	279.82	0.88992	348.11	0.001238
34.00	893.22	278.23	0.88489	356.53	0.001123
36.00	942.74	276.69	0.87999	364.93	0.000971
38.00	991.99	275.19	0.87523	373.33	0.000912
40.00	1040.97	273.74	0.87061	381.67	0.000807

NUMERICAL EOS PRESSURE DERIVATIVES

=====

<i>P(GPa)</i>	<i>V(bohr3)</i>	<i>V/V0</i>	<i>Pfit(GPa)</i>	<i>B(GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>B''(GPa-1)</i>
0.00	314.43	1.00000	0.00	211.90	4.2189	0.008246
2.00	311.53	0.99079	2.00	220.35	4.2343	0.006903
4.00	308.77	0.98200	4.00	228.84	4.2473	0.005490
6.00	306.13	0.97361	6.00	237.34	4.2579	0.004080
8.00	303.60	0.96558	8.00	245.87	4.2660	0.002715
10.00	301.19	0.95789	10.00	254.40	4.2716	0.001425

Annexe: Modèle quasi harmonique de Debye

12.00	298.87	0.95052	12.00	262.95	4.2750	0.000225
14.00	296.64	0.94343	14.00	271.50	4.2763	-0.000880
16.00	294.49	0.93660	16.00	280.06	4.2756	-0.001886
18.00	292.43	0.93004	18.00	288.60	4.2731	-0.002794
20.00	290.44	0.92371	20.00	297.14	4.2690	-0.003610
22.00	288.52	0.91760	22.00	305.68	4.2635	-0.004339
24.00	286.66	0.91170	24.00	314.20	4.2566	-0.004987
26.00	284.87	0.90599	26.00	322.70	4.2485	-0.005561
28.00	283.13	0.90047	28.00	331.19	4.2394	-0.006066
30.00	281.45	0.89511	30.00	339.66	4.2294	-0.006509
32.00	279.82	0.88992	32.00	348.11	4.2186	-0.006895
34.00	278.23	0.88489	34.00	356.53	4.2071	-0.007231
36.00	276.69	0.87999	36.00	364.93	4.1949	-0.007521
38.00	275.19	0.87523	38.00	373.33	4.1822	-0.007770
40.00	273.74	0.87061	40.00	381.67	4.1690	-0.007981

INPUT AND FITTED VALUES OF THE LATTICE ENERGY

=====

V(bohr ³)	E_inp(hartree)	E_fit(hartree)
251.477400	0.068220000	0.068190137
253.226050	0.063640000	0.063622911
254.974700	0.059280000	0.059270430
256.723350	0.055130000	0.055125540
258.472000	0.051180000	0.051181337
260.220650	0.047430000	0.047431157
261.969300	0.043860000	0.043868570
263.717950	0.040480000	0.040487368
265.466600	0.037280000	0.037281563
267.215250	0.034240000	0.034245377
268.963900	0.031370000	0.031373235
270.712550	0.028660000	0.028659758
272.461200	0.026100000	0.026099759
274.209850	0.023690000	0.023688235
275.958500	0.021420000	0.021420358
277.707160	0.019290000	0.019291464
279.455810	0.017300000	0.017297088
281.204460	0.015440000	0.015432891
282.953110	0.013700000	0.013694701
284.701760	0.012080000	0.012078494
286.450410	0.010580000	0.010580394
288.199060	0.009200000	0.009196663
289.947710	0.007930000	0.007923698
291.696360	0.006760000	0.006758027
293.445010	0.005700000	0.005696304
295.193660	0.004740000	0.004735302
296.942310	0.003870000	0.003871915
298.690960	0.003100000	0.003103147
300.439610	0.002420000	0.002426112
302.188260	0.001840000	0.001838028
303.936910	0.001330000	0.001336217
305.685560	0.000920000	0.000918094
307.434210	0.000580000	0.000581172
309.182860	0.000320000	0.000323051
310.931510	0.000140000	0.000141421
312.680160	0.000030000	0.000034052
314.428810	0.000000000	-0.000001202

Annexe: Modèle quasi harmonique de Debye

316.177460	0.000030000	0.000033588
317.926110	0.000130000	0.000136425
319.674760	0.000300000	0.000305384
321.423410	0.000540000	0.000538608
323.172060	0.000840000	0.000834304
324.920710	0.001190000	0.001190745
326.669360	0.001610000	0.001606260
328.418010	0.002080000	0.002079238
330.166670	0.002610000	0.002608126
331.915320	0.003190000	0.003191412
333.663970	0.003830000	0.003827645
335.412620	0.004520000	0.004515418
337.161270	0.005250000	0.005253370
338.909920	0.006040000	0.006040181
340.658570	0.006880000	0.006874575
342.407220	0.007760000	0.007755313
344.155870	0.008680000	0.008681192
345.904520	0.009650000	0.009651047
347.653170	0.010660000	0.010663742
349.401820	0.011710000	0.011718174
351.150470	0.012810000	0.012813270
352.899120	0.013940000	0.013947982

Debye temperature - numerical derivatives

Poisson coefficient: 0.250000 Poisson ratio function: 0.859949

V(bohr ³)	TDebye (K)
251.48	970.45
253.23	958.54
254.97	946.78
256.72	935.15
258.47	923.67
260.22	912.32
261.97	901.12
263.72	890.05
265.47	879.13
267.22	868.36
268.96	857.73
270.71	847.24
272.46	836.90
274.21	826.70
275.96	816.66
277.71	806.75
279.46	797.00
281.20	787.39
282.95	777.93
284.70	768.62
286.45	759.45
288.20	750.43
289.95	741.56
291.70	732.84
293.45	724.26
295.19	715.83
296.94	707.54
298.69	699.40
300.44	691.40

302.19	683.54
303.94	675.83
305.69	668.25
307.43	660.82
309.18	653.52
310.93	646.36
312.68	639.33
314.43	632.43
316.18	625.66
317.93	619.02
319.67	612.50
321.42	606.10
323.17	599.82
324.92	593.66
326.67	587.60
328.42	581.65
330.17	575.81
331.92	570.06
333.66	564.41
335.41	558.85
337.16	553.38
338.91	547.98
340.66	542.66
342.41	537.41
344.16	532.22
345.90	527.09
347.65	522.01
349.40	516.98
351.15	511.98
352.90	507.02

Temperature: $T = 300.00$ K
 $V_{\min}(T; P=0) = 318.17$ bohr³
 $G_{\min}(T; P=0) = 15.17$ kJ/mol

NUMERICAL EQUILIBRIUM PROPERTIES

```
=====
```

P (GPa)	G (kJ/mol)	V (bohr ³)	V/V0	B (GPa)	rel.err.
0.00	15.17	318.17	1.00000	206.85	0.003224
2.00	71.68	315.17	0.99056	215.14	0.003105
4.00	127.68	312.31	0.98157	223.41	0.002957
6.00	183.17	309.57	0.97298	231.68	0.002731
8.00	238.19	306.96	0.96476	239.95	0.002438
10.00	292.75	304.45	0.95689	248.22	0.002206
12.00	346.87	302.05	0.94933	256.50	0.001908
14.00	400.57	299.74	0.94207	264.80	0.001687
16.00	453.87	297.52	0.93510	273.08	0.001578
18.00	506.77	295.38	0.92837	281.38	0.001516
20.00	559.31	293.32	0.92189	289.69	0.001196
22.00	611.48	291.33	0.91564	298.00	0.001185
24.00	663.30	289.41	0.90959	306.31	0.001027
26.00	714.79	287.55	0.90375	314.63	0.000882
28.00	765.95	285.75	0.89810	322.93	0.000792
30.00	816.79	284.01	0.89262	331.23	0.000768
32.00	867.33	282.32	0.88731	339.53	0.000712
34.00	917.57	280.68	0.88217	347.81	0.000623

Annexe: Modèle quasi harmonique de Debye

36.00	967.52	279.09	0.87717	356.08	0.000601
38.00	1017.19	277.55	0.87232	364.34	0.000570
40.00	1066.59	276.04	0.86759	372.59	0.000513

NUMERICAL EOS PRESSURE DERIVATIVES

=====

P (GPa)	V(bohr ³)	V/V0	Pfit (GPa)	B (GPa)	B'	B'' (GPa ⁻¹)

0.00	318.17	1.00000	0.00	206.85	4.1501	-0.007028
2.00	315.17	0.99056	2.00	215.14	4.1394	-0.003617
4.00	312.31	0.98157	4.00	223.41	4.1347	-0.001378
6.00	309.57	0.97298	6.00	231.68	4.1339	0.000011
8.00	306.96	0.96476	8.00	239.95	4.1355	0.000785
10.00	304.45	0.95689	10.00	248.22	4.1385	0.001118
12.00	302.05	0.94933	12.00	256.50	4.1421	0.001138
14.00	299.74	0.94207	14.00	264.80	4.1457	0.000940
16.00	297.52	0.93510	16.00	273.08	4.1490	0.000594
18.00	295.38	0.92837	18.00	281.38	4.1517	0.000152
20.00	293.32	0.92189	20.00	289.69	4.1536	-0.000347
22.00	291.33	0.91564	22.00	298.00	4.1546	-0.000876
24.00	289.41	0.90959	24.00	306.32	4.1546	-0.001415
26.00	287.55	0.90375	26.00	314.63	4.1536	-0.001948
28.00	285.75	0.89810	28.00	322.93	4.1517	-0.002466
30.00	284.01	0.89262	30.00	331.24	4.1488	-0.002961
32.00	282.32	0.88731	32.00	339.53	4.1450	-0.003429
34.00	280.68	0.88217	34.00	347.81	4.1403	-0.003868
36.00	279.09	0.87717	36.00	356.08	4.1348	-0.004276
38.00	277.55	0.87232	38.00	364.34	4.1285	-0.004653
40.00	276.04	0.86759	40.00	372.59	4.1215	-0.005000

VIBRATIONAL PROPERTIES

=====

P (GPa)	U (kJ/mol)	Cv (J/mol*K)	A (kJ/mol)	S (J/mol*K)	Theta (K)	gamma

0.00	35.99	81.43308	14.76	70.75920	618.10	1.932
2.00	36.20	80.84381	15.42	69.26970	629.55	1.941
4.00	36.42	80.25940	16.07	67.84038	640.82	1.949
6.00	36.63	79.68039	16.69	66.46856	651.91	1.955
8.00	36.85	79.10626	17.30	65.14936	662.83	1.961
10.00	37.06	78.53813	17.90	63.88198	673.57	1.965
12.00	37.28	77.97542	18.48	62.66203	684.15	1.968
14.00	37.49	77.41804	19.04	61.48655	694.58	1.970
16.00	37.70	76.86798	19.59	60.35705	704.83	1.971
18.00	37.91	76.32357	20.13	59.26760	714.92	1.971
20.00	38.12	75.78555	20.66	58.21748	724.86	1.971
22.00	38.33	75.25391	21.17	57.20459	734.65	1.969
24.00	38.54	74.72883	21.67	56.22734	744.29	1.966
26.00	38.74	74.21048	22.16	55.28425	753.77	1.963
28.00	38.95	73.69896	22.64	54.37382	763.11	1.960
30.00	39.15	73.19435	23.10	53.49459	772.30	1.955
32.00	39.35	72.69664	23.56	52.64511	781.35	1.951
34.00	39.56	72.20579	24.01	51.82397	790.25	1.946
36.00	39.76	71.72174	24.45	51.02977	799.02	1.940
38.00	39.95	71.24435	24.87	50.26117	807.66	1.934

Annexe: Modèle quasi harmonique de Debye

40.00 40.15 70.77350 25.29 49.51687 816.17 1.928

THERMAL EOS DERIVATIVES

=====

<i>P</i> (GPa)	<i>alpha</i> (10 ⁵ /K)	<i>dp/dt</i> (GPa/K)	<i>Bs</i> (GPa)	<i>Cp</i> (J/mol*K)
0.00	2.67882774	0.005541104	210.06	82.69745
2.00	2.59298593	0.005578458	218.38	82.06429
4.00	2.51165365	0.005611332	226.69	81.43776
6.00	2.43412841	0.005639336	234.99	80.81804
8.00	2.35981326	0.005662387	243.28	80.20432
10.00	2.28848920	0.005680505	251.57	79.59770
12.00	2.21982505	0.005693888	259.86	78.99749
14.00	2.15362751	0.005702774	268.17	78.40357
16.00	2.08998849	0.005707426	276.46	77.81809
18.00	2.02859782	0.005708169	284.76	77.23926
20.00	1.96944782	0.005705308	293.06	76.66789
22.00	1.91245483	0.005699150	301.37	76.10398
24.00	1.85756250	0.005689993	309.67	75.54773
26.00	1.80471628	0.005678124	317.97	74.99932
28.00	1.75385773	0.005663813	326.26	74.45887
30.00	1.70492447	0.005647314	334.55	73.92641
32.00	1.65785064	0.005628861	342.82	73.40194
34.00	1.61256764	0.005608669	351.08	72.88541
36.00	1.56900487	0.005586931	359.33	72.37669
38.00	1.52709062	0.005563825	367.57	71.87566
40.00	1.48675367	0.005539509	375.80	71.38214

Annexe2

2. Liste des publications et contributions

2.1. Publication

M. Khalfa, H. Khachai, F. Chiker, N. Baki, K. Bougherara, A. Yakoubi, G. Murtaza, M. Harmel, M. S. Abu-Jafar, S. Bin Omranand R. Khenata.

- *Mechanical, electronic and thermodynamic properties of full Heusler Compounds Fe_2VX ($X = Al, Ga$).*

International Journal of Modern Physics B, (2015), vol. 29, no 31, p. 1550229.

2.2. Publications sur des sujets connexes

2.1. Harmel M., Khachai H., Ameri A., Baki N., Haddou A., Khalifa M., Khenata R.

- *Full-Potential Calculation of Structural, Electronic, and Thermodynamic Properties of Fluoroperovskite $CsMF_3$ ($M = Be$ and Mg).*

International Journal of Thermophysics, 33(12), 2339-2350(2012).

2.2. Harmel, M., Khachai, H., Haddou, A., Khenata, R., Murtaza, G., Abbar, B, Khalifa, M.

- *Ab Initio Study of the Mechanical, Thermal and Optoelectronic Properties of the Cubic $CsBaF_3$.*

Acta Physica Polonica A, 128(1), 34-42 (2015).

3. Contributions aux conférences

3.1. 2^{ème} Séminaire National sur les Matériaux et leurs Applications, SENAMAP'2012.

Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB) ;

- “*First principles study of the structural, elastic and electronic properties of XMg_2O_4 compounds under pressure*”.
- “*First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of Cu_3TaX_4* ”.

3.2. 3rd International Symposium of Theoretical Chemistry USTHB Algiers, Algeria, October 14-17, 2012;

- “*Full potential study of the electronic optical properties of Spinels $GeMg_2O_4$ and $SiMg_2O_4$* ”.

3.3. *Conférence Internationale sur les nanomatériaux et leurs applications (CINA 2012).*

Université 20 août 1955, SKIKDA ;

- *« First principles study of structural, elastic, Electronic, Magnetic and Thermal properties of Full Heusler compounds Co_2FeZ ($Z= Si, Ge$) ».*

3.4. *Humboldt-Kolleg/ International conference, UDL Algeria, November 16th-18th, 2014.*

- *«Ab initio study of structural, elastic, electronic and thermal properties of full heusler compounds Fe_2VX ($X=Al, Ga$) »*

المخلص:

لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الميكانيكية و الحرارية للخليط، Fe_2VX ($X=Al, Ga$)، باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW التي تعتمد علي نظرية كثافة الدالة DFT. في دراستنا للخصائص البنيوية تم معالجة كمون التبادل و الارتباط XC باستعمال تقريب التدرج GGA و الكثافة المحلية LDA. النتائج الأولية أوضحت لنا أن الحساب المعتمد على تقريب التدرج المعمم GGA يعطي نتائج أحسن من تقريب الكثافة المحلية LDA، و نلاحظ أيضا أن جميع نتائج الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، ثوابت المرونة هي في انسجام جيد مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة في المراجع بالإضافة إلى ذلك لقد تم دراسة الخصائص الحرارية للخليطين Fe_2VAl و Fe_2VGa لأول مرة باستعمال نموذج دباي الشبه التوافقي مع تغيير الضغط و الحرارة في المجالات 0 إلى 30 GPa و 0 إلى 1500 درجة حرارية ($^{\circ}C$) علي توالي. تمكنا من الحصول على تغيرات السعة الحرارية، حجم الخليط و التمدد الحراري.

الكلمات المفتاحية: الخواص الالكترونية، الخواص الميكانيكية، الخواص الحرارية الخليط هسلر DFT،

Abstract:

The electronic structure, mechanical and thermodynamic properties of Fe_2VX , (with $X = Al$ and Ga), have been studied self consistently by employing state-of-the art full-potential linearized approach of augmented plane wave plus local orbitals (FP-LAPW+lo) method. The exchange-correlation potential is treated with the local density and generalized gradient approximations (LDA and GGA). Our predicted ground state properties such as lattice constants, bulk modulus and elastic constants appear more accurate when we employed the GGA rather than the LDA, and these results are in very good agreement with the available experimental and theoretical data. Further, thermodynamic properties of Fe_2VAl and Fe_2VGa are predicted with pressure and temperature in the ranges of 0–40 GPa and 0–1500 K using the quasi-harmonic Debye model. We have obtained successfully the variations of the heat capacities, primitive cell volume and volume expansion coefficient.

Keywords: DFT, electronic structure, mechanical properties, thermodynamic properties, Heusler compounds.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composées Fe_2VX , (avec $\text{X} = \text{Al}$ et Ga), ont été étudiées par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW+lo) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation (XC) a été traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisées (GGA). Cependant, le calcul par l'approximation GGA s'avérer plus exacte que la LDA, les résultats telle que le paramètre de réseau, module de compressibilité et les constantes élastiques sont en très bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. En outre, les propriétés thermodynamiques de Fe_2VAl et Fe_2VGa sont prédit en fonction de la pression et la température dans les gammes de 0-40 GPa et 0-1500 K en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique. Nous avons réussi à obtenir les variations des capacités calorifiques, le volume de la maille élémentaire et le coefficient de dilatation thermique.

Mots clés : *DFT, structure électronique, propriétés mécaniques, propriétés thermodynamiques, composés Heusler*

