

Université de Ahmed Zabana, Relizane  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Génie des procédés



جامعة أحمد زبانا - غليزان  
Ahmed Zabana University-Relizane

**MEMOIRE**  
En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :  
**Génie chimique**  
Intitulé

« Les caractéristiques structurales, électroniques et thermodynamiques du composé Half-Heusler »

**Présenté par :**

Mme : **NEDJMA Houria**

**Devant les membres de jury :**

<b>Président : Mr</b>	<b>Hocine Kamel</b>	Maître de conférences 'A' (Université Relizane)
<b>Encadreur : Mr</b>	<b>Bennadji Abderrahim</b>	Maître de conférences 'A' (Université Relizane)
<b>Examineur : Mr</b>	<b>Guermi youcef</b>	Maître de conférences 'A' (Université Relizane)



## ***Remerciements***

*Je remercie avant tout ALLAH le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail, et je le remercie aussi parce qu'il m'a donné la chance de travailler avec Dr **BENNADJI abderrahim**, qui en tant que encadreur et assistance, il est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il est bien voulu me consacrer.*

*Je souhaite adresser mon remerciement les plus sincères aux **Dr GUERMIT YUCEF** qui m'a apporté leur aide et qui a contribué à l'élaboration de ce mémoire et qui n'a pas épargné de son temps et de sa compétence pour nous nous diriger et avoir su nous communiquer son enthousiasme et son attachement au travail bien fait. .*

*On ne laissera pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et du département de Génie des Procédés de l'université de Relizane au cours des années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à notre formation.*

*Enfin, nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.*

## *Dedicaces*

*A mon exemple éternel, mon soutien moral, Ceux qui se sont sacrifiés pour me voir  
réussir à mes parents ,*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma  
vie et mon bonheur, mes enfants FATIMA et YANIS que les j'adore,*

*A mon mari*

*A toute mes soeurs*

*A toute ma famille,*

*A tous ceux qui me sont chers,*

## Abstract

The objective of this work is the study of the structural, electronic and thermodynamic properties of the Heusler CaAgSb alloy, the calculations were made using the calculation code wien2K, which applies the linear augmented plane wave method with full FP-LAPW potential, based on the theory of functional DFT density, with the generalized gradient approximation GGA. The results we found are as follows: The structural properties indicate that our compound is more stable in the type II NM phase the electronic properties show that our compound is a semiconductor character of close direct gaps, evaluated respectively at 0.16V, A few characteristics, including the modulus of compressibility, the Debye temperature, the heat capacity at constant volume, and the coefficient of expansion of the volume, were determined in order to build the predictive thermodynamic study on compounds.

**Keywords** : Heusler, generalized gradient approximation (GGA), thermodynamic properties.

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage Heusler CaAgSb, les calculs ont été faits en utilisant le code de calcul wien2K, qui applique la méthode d'onde de plan augmenté linéaire avec plein potentiel FP-LAPW, basé sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT, avec l'approximation de gradient généralisé GGA. Les résultats que nous avons trouvés sont les suivants : les propriétés structurales indiquent que notre composé est plus stable en phase NM de type II, les propriétés électroniques montrent que notre composé est un caractère semi-conducteur d'espaces proches directs, évalués respectivement à 0,16V, Quelques caractéristiques, dont le module de compressibilité, la température de Debye, la capacité thermique à volume constant ont été déterminés afin de construire l'étude thermodynamique prédictive sur les composés.

**Mots-clés** : Heusler, approximation du gradient généralisé (GGA), propriétés thermodynamique

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والدينامية الحرارية لسبائك هوسلر CaAgSb، وقد أجريت الحسابات باستخدام الكود الحسابي Wien2K ، الذي يطبق طريقة الموجة الخطية التكميلية مع القدرة الكاملة FP-LAPW ، استنادا إلى نظرية كثافة DFT الوظيفية، مع معامل التدرج العام التقريبي GGA. وفيما يلي النتائج التي توصلنا إليها: تشير الخصائص البنوية إلى أن مركبنا أكثر استقراراً في الطور NM من النوع الثاني الخواص الإلكترونية تظهر أن مركبنا هو شبه ناقل خاصة للثغرات القريبة المباشرة، والتي تقيم على التوالي على 0.16eV، وقد تم تحديد بعض الخصائص، بما في ذلك مكيفات القابلية للضغط، ودرجة حرارة ديبياي، والسعة الحرارية بالحجم الثابت، السعة الحرارية بالضغط الثابت، ومعامل توسع الحجم، وذلك من أجل بناء الدراسة الحرارية الديناميكية التنبؤية بشأن المركبات.

الكلمات المفتاحية: Heusler ، تقريب التدرج المعمم (GGA)، الديناميكية الحرارية الحرارية.

# Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Sommaire

Introduction générale

Références

## *Chapitre I*

## *généralité sur les alliages Heusler*

<b>I.1 Introduction .....</b>	<b>05</b>
<b>I.2 Alliages Heusler .....</b>	<b>05</b>
<b>I.2.1 Structure cristalline des alliages Heusler .....</b>	<b>07</b>
<b>I.2.1.1 Alliages Heusler complet (Full-Heusler) .....</b>	<b>07</b>
<b>I.2.1.2 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler) .....</b>	<b>09</b>
<b>I.3 Demi-métallicité des alliages Heusler .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.1 Définition.....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.2 Applications des composés Heusler .....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.2.1 Magnéto-résistance géante (MRG) .....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.2.2 Magnéto-résistance Tunnel (MRT).....</b>	<b>15</b>
<b>Références.....</b>	<b>16</b>

## *Chapitre II*

## *Méthodes de calcul*

II.1 Introduction .....	18
II.2 Définition théorie de la fonctionnelle de la D.FT .....	18
II.3 Aperçu sur le cadre théorique.....	18
II.3.1 Equation de Schrödinger.....	19
II.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer .....	24
II.3.3 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	24
II.3.4 Théorie de Kohn-Sham .....	25
II.3.5 Equations de Kohn-Sham .....	29
II.3.6 Fonctionnelle d'échange-corrélation .....	31
II.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	32
II.5 analyse de composantes principales.....	37
II.7 Code Wien2k .....	34
Références.....	36

## *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

III.1 Introduction .....	39
III.2 Détail de calcul .....	39
III.3 Propriétés structurales.....	40
III.4 Propriétés électroniques .....	44
III.4.1 Structure de bandes .....	44
III.4.2 Densité d'états (DOS).....	46
III.5 Propriétés thermodynamiques .....	47
III.5.1 volume .....	47
III.5.2 La chaleur massique .....	49
III.5.2.1 Chaleur spécifique à volume constante ( $C_v$ ) .....	49
III.5.2.2 Chaleur spécifique ( $C_p$ ) .....	50
III.5.3 Coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ).....	52
III.5.4 Température de Debye ( $\theta_D$ ).....	53
Références.....	54
Conclusion générale.....	55

## **Liste d'abréviation**

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « En anglais : Density Functional Theory

**SCF** : Champ Auto-Cohérent « En Anglais : Self-Consistent Field ».

**LDA** : Approximation de la Densité Locale « En Anglais : Local Density Approximation ».

**LSDA** : Approximation de la Densité de Spin Locale « En anglais: Local Spin Density Approximation ».

**GGA** : Approximation du Gradient Généralisé « En anglais: Generalized Gradient Approximation).

**GGA-PBE** : Approximation du Gradient Généralisé d (ANISSA, 2018)e Perdew, Burke et Ernzerhof. Potentiel).

**KS** : Kohn-Sham

**FM** : Ferromagnétique (Ferromagnetic).

**NM** : Non-magnétique (Non-magnetic).

**EF** : Niveau de Fermi (Fermi level).

**DOS** :Densité d'états (Density of States).

**B** : Module de compressibilité (Bulk modulus).

**APW** : Ondes Planes Augmentées « En anglais : Augmented Plane Waves ».

**FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « En anglais : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ».

**EOS** : Equation d'état « En anglais: Equation of state».

**SB** : Structures des Bandes «En anglais : Band Structure».

**VB** : bande de valence «En anglais : Valence Band».

**CB** : bande de conduction «En anglais : Conduction Band».

## Introduction Général

Au cours du dernier siècle, la croissance industrielle, économique et démographique massive a entraîné une augmentation sans précédent de la demande mondiale en énergie. L'épuisement constant des combustibles fossiles et des autres ressources non renouvelables et tous les conséquences environnementales connexes – réchauffement climatique, appauvrissement de la couche d'ozone, changement climatique, etc., résultats de leur surutilisation – ont encore aggravé une situation qui était déjà devenue un problème épineux brûlant sur la scène mondiale. De faibles gains en termes de ce qui semble être particulièrement surprenant, environ 63 % de l'énergie produite reste inutilisée. [1, 2].

Le développement technologique et industriel dépend beaucoup de la recherche des nouveaux matériaux et alliages à partir du 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 leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage [3]. La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans l'amélioration des applications technologiques. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques...etc.

L'intérêt des techniques de calcul ab-initio pour la compréhension des résultats expérimentaux n'étant plus à démontrer, nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d'Heusler [4, 5]. Dans ce contexte, l'utilisation du code Wien2k qui repose sur un traitement trous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, et thermodynamiques du l'alliage demi-Heusler  $CaAgSb$ . Dans cette recherche, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6].

Cette recherche est organisée autour de trois chapitres :

### Le chapitre 1

Qui commence par introduction aux propriétés générales des alliages heuslers les différents types et généralités sur le système étudié, c'est-à-dire le demi-Heusler.

### Le chapitre 2

Ce qui sont des informations détaillées sur la forme du calcul des propriétés structurelles et électroniques et thermodynamique basées sur la méthode des ondes planes améliorées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les résultats d'optimisation, la structure de bande et la densité d'états.

### Le chapitre 3

est consacré aux résultats et à la discussion .

Enfin, le manuscrit se conclut par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans notre étude.

## *Références*

- [1] M. BELKHOUANE, Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type  $\text{Fe}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ )  $\text{Fe}_2\text{MnAl}_0.5\text{Si}_0.5$ , 2016.
- [2] De Groot, R., RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983). Phys. Rev. Lett., 1983. 50: p. 2024.
- [3] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964. 136(3B): p. B864. V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 864 (1964).
- [5] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46, 6671 (1992).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).

**Chapitre I**  
***Généralités sur les***  
***Alliages Heusler***

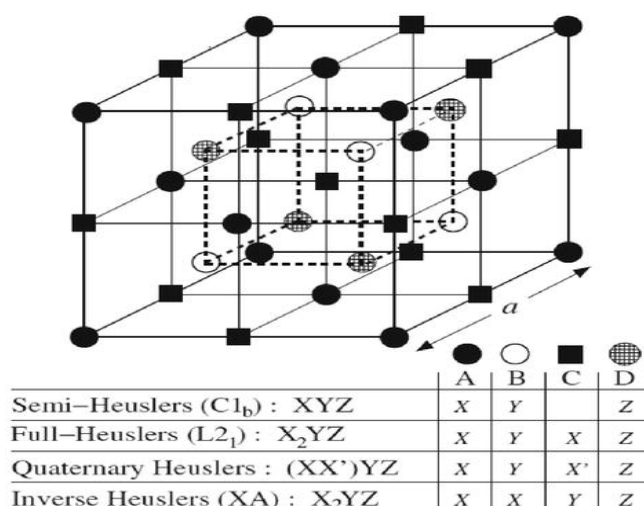
## I.1 Introduction

La mission du présent chapitre est d'insérer le contexte dans le mémoire se s'inscrit. D'abord, on a commencé par l'historique des alliages Heusler .Ensuite, les différentes classes avec leurs structures cristallines de ces composés sont insérées. Finalement, les principales applications de ces matériaux.

## I.2 Alliages Heusler

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées.Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000composés identifiés .Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $\text{CuR}_2\text{RMnAl}$  [1].Grace à un large éventail de propriétés ,ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, semi-conducteurs ,de supraconducteurs et bien d'autres .

**Figure I-1** : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler[6].



Les combinaisons possibles des éléments pouvant formés ces matériaux peuvent être regroupés dans la figure (I.2). En effet, un grand nombre d'alliage Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

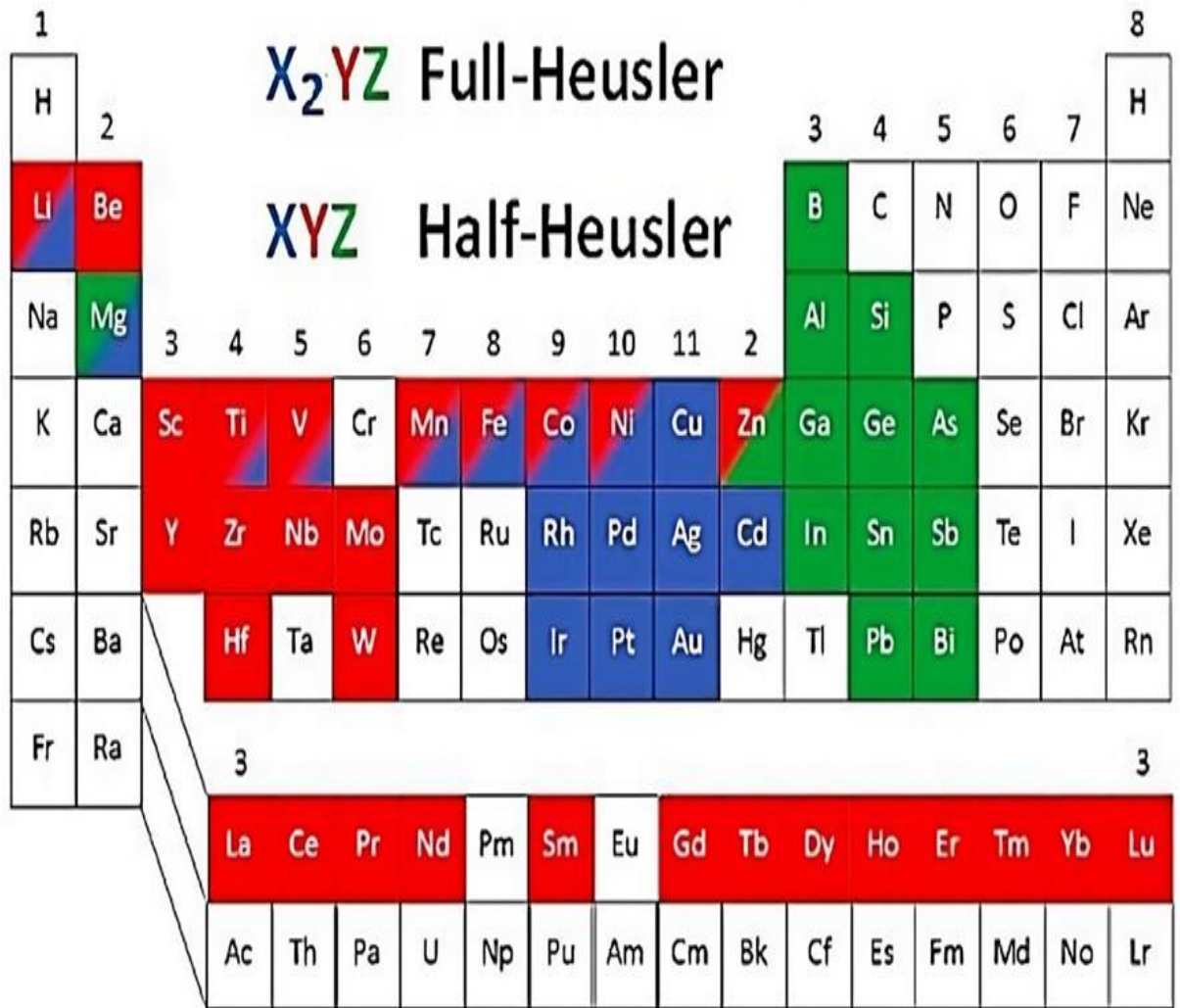
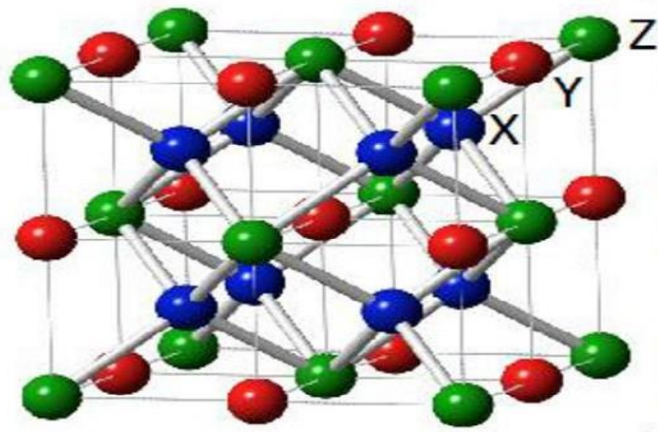


Figure I.1 : Éléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler

## I.2.1 Structure cristalline des alliages Heusler

### I.2.1.1 Alliages Heusler complet (Full-Heusler)

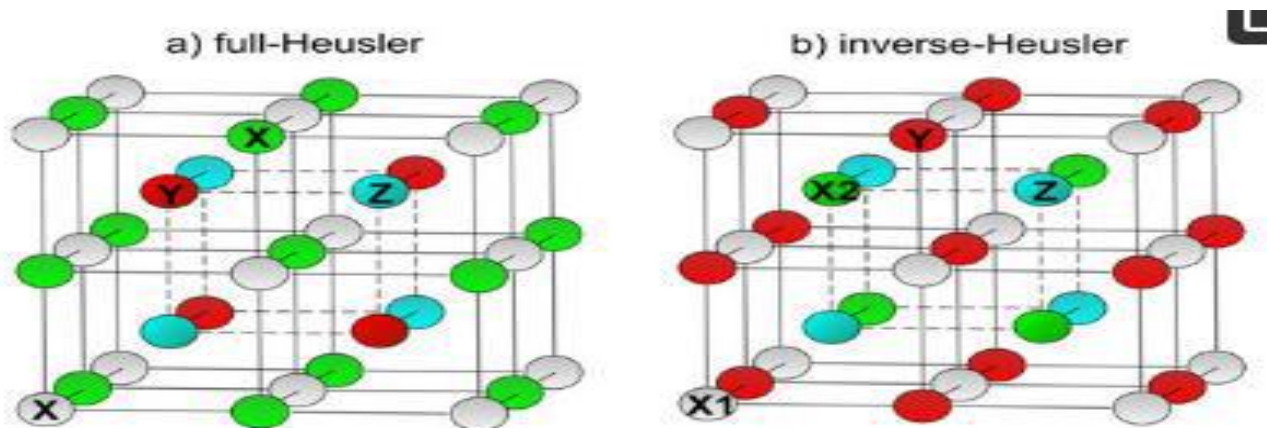
Ces composés d'alliage Heusler sont appelés « full Heusler » afin de souligner le remplissage de tous les vides du réseau CFC (octaédrique et tétraédrique). Les alliages Heusler complet sont caractérisés par la structure L21 avec la composition chimique de  $X_2YZ$  dans les proportions stœchiométriques 2:1:1. Ils sont généralement envisagés avec leur capacité à atteindre des températures de Curie élevées et un fort caractère ferromagnétique avec des températures de transition supérieures à 600 K. Considérant la symétrie structurale de ces alliages à structure L21, comme le cas de  $Cu_2MnAl$  Cette structure consiste en quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Deux des sous-réseaux sont occupés par des atomes de l'élément X, un est occupé par les atomes Y et Z chacun. La cellule primitive de la structure L21 contient quatre atomes qui forment la base de la cellule primitive CFC. Les atomes X occupent les positions de Wyckoff 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), les atomes Y et Z sont situés à 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ). Le nombre de coordination de Mn et Al est de huit, c'est-à-dire qu'ils sont entourés ayant une symétrie octaédrique. Les atomes de Cu ont un nombre de coordinations de quatre, avec Mn et Al comme plus proches voisins, ce qui réduit la symétrie à un tétraèdre. Les deux atomes de Cu sont chimiquement équivalents, car le réseau reste le même avec une rotation de  $90^\circ$ . La structure cristalline des alliages Heusler complet est illustré dans la figure (I.4). Les deux catégories de Heusler, à savoir les complets et les demi-Heusler, diffèrent par l'occupation des atomes X, les derniers ayant un site inoccupé dans le réseau CFC.



**Figure I. 4 :** *Structure cristalline des alliages Heusler complet.*

L'occupation des positions du réseau de ces deux familles conduit à des propriétés physiques particulières qui les différencient les unes des autres. L'interaction des différents constituants magnétiques dans les alliages Heusler conduit à des propriétés magnétiques intéressantes et peut être expliquée à l'aide de calculs d'occupation orbitale et de densité d'états.

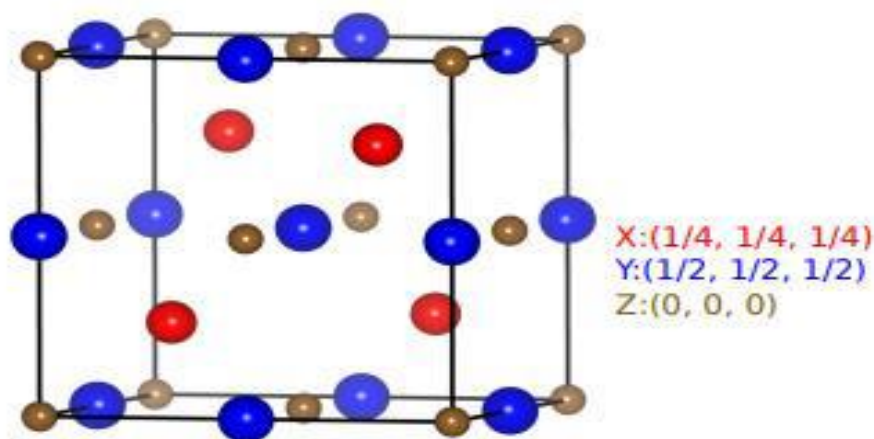
**Dans le cas de la valence de l'atome de métal de transition X est inférieure à la valence de l'atome de métal de transition Y donne Heusler inverse de structure Xa (groupe d'espace F43m (216)) [20] voir la figure I-4 [21]**



**Figure I-4 :** La différence entre la structure des alliages full-heusler et heusler inverse.

### I.2.1.2 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages appartenant à cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. Généralement, ils sont constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme la contrepartie anionique. La nomenclature dans la littérature est très variée, allant du classement des éléments par ordre alphabétique, en fonction de leur électronégativité ou de manière aléatoire, et donc, les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans un ordre reflétant l'électronégativité, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule lorsqu'il s'agit d'un élément du groupe III, IV ou V, un métal de transition ou un élément des terres rares. S'il est placé à la fin, alors il s'agit d'un élément du groupe principal de la deuxième partie du tableau périodique, par exemple LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [21-23] .



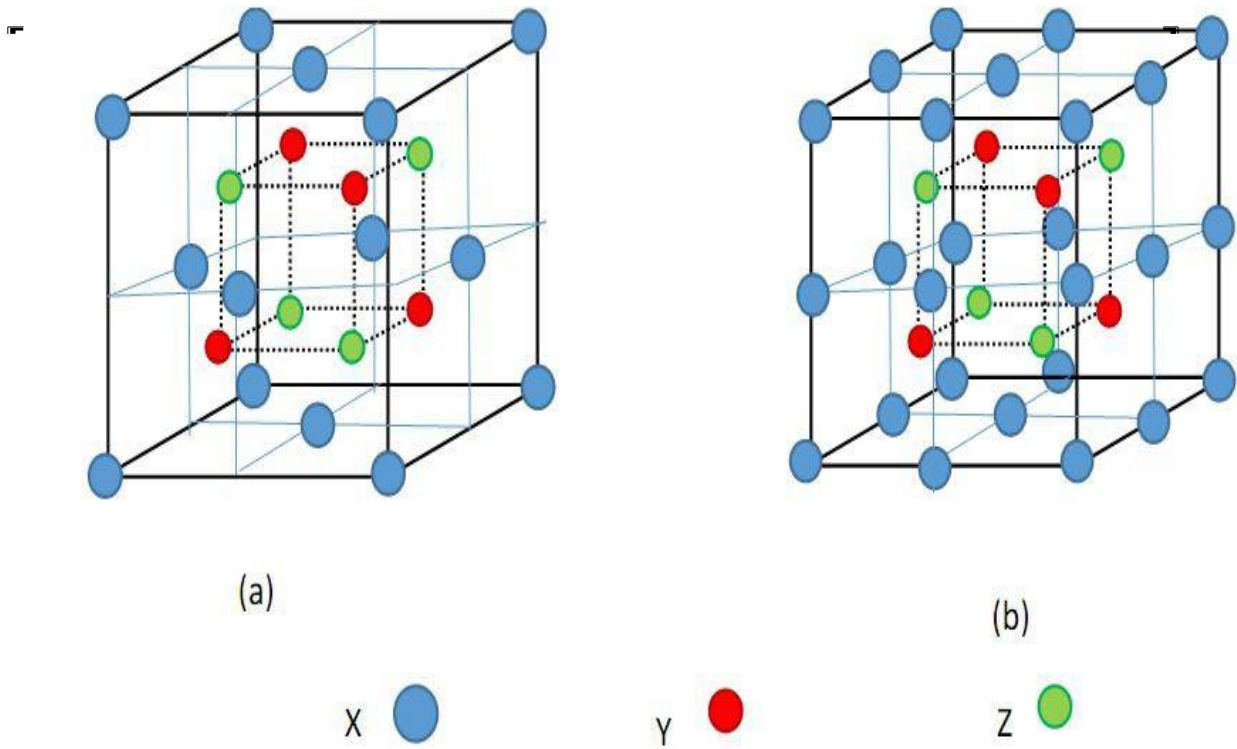
#### La structure cristalline des alliages half-Heusler

Il est important de souligner que l'occupation du réseau ne peut pas être directement dérivée de cette nomenclature et qu'il faut faire attention à bien affecter correctement les paramètres atomiques. Souvent, les positions atomiques incorrectes utilisées dans les modèles théoriques conduisent à des résultats et des prédictions erronés. Cette famille d'alliages constitue le sujet principal de cette thèse et sera présentée tout au long de ce chapitre.

La structure demi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff (4a et 4c) ou les sites octaédriques (4b) sont occupés. On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

**Tableau I.1:** Différents type d'occupations des sites non-équivalents dans la structure de type C1RbR.

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



**Figure I.2:** Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler X<sub>2</sub>YZ (b)

### 1.2.1.3 Heusler quaternaire :

Une autre famille d'alliages heusler, qui dans leur composition chimique contiennent quatre atomes différents avec la composition générale XX'YZ et X, X', Y, Z occupent les positions atomiques 4c (1/4,1/4,1/4), 4d (3/4,3/4,3/4), 4b (1/2,1/2,1/2) et 4a (0,0,0), respectivement, il cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (N°216) [27] [28].

La figure I-6 montre la différence entre les différents types d'alliage heusler.[29]

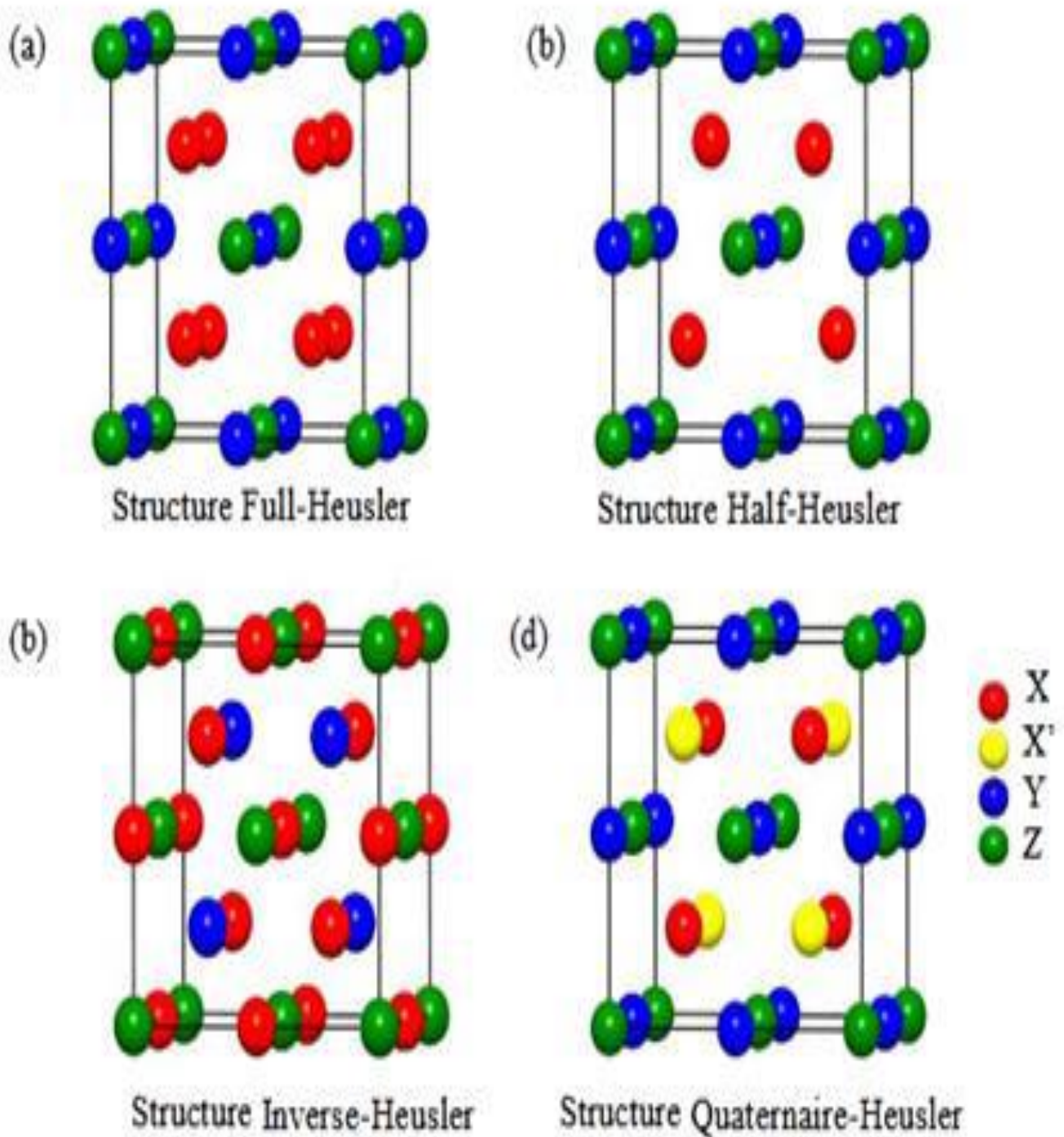


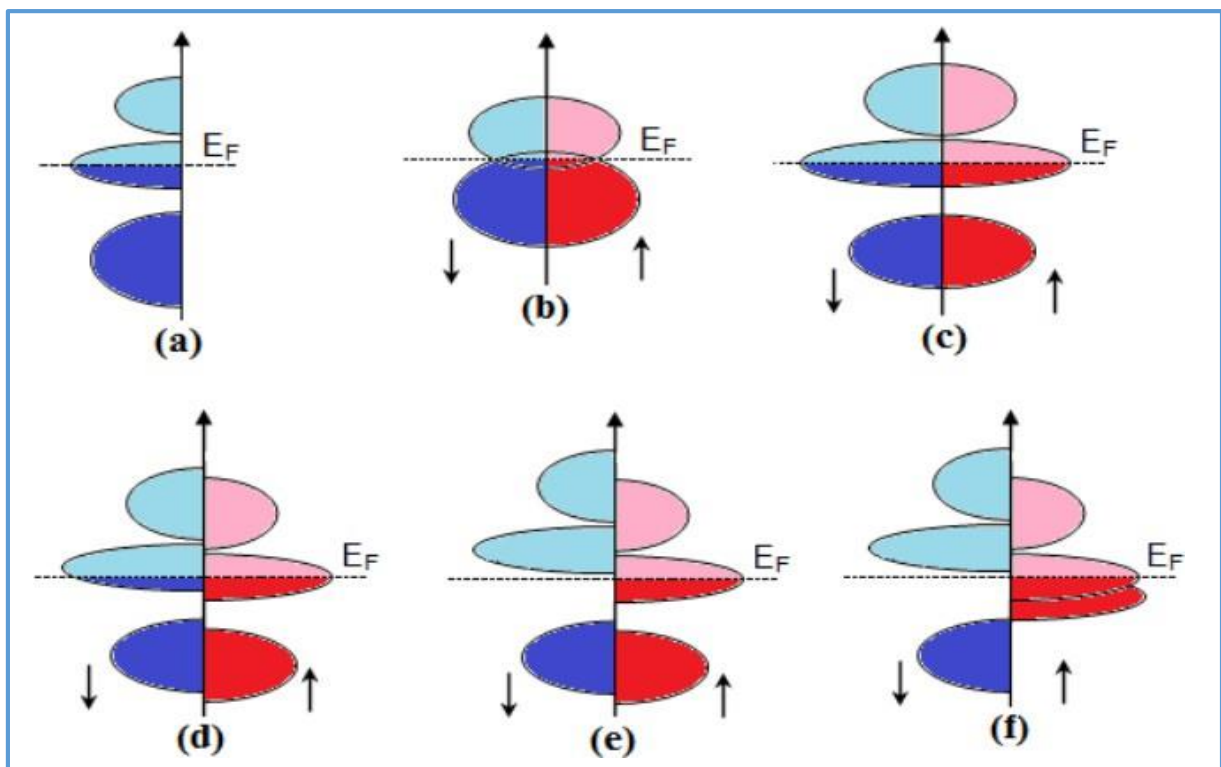
Figure I-6 : Déférentes types des strucures heusler.

## I.3 Demi-métallicité des alliages Heusler

### 1.3.1 Définition

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans un des sens de spin («Spin-Up» ou bien «Spin-Down») et comme un isolant électrique ou semi-conducteur dans le sens opposé [7]. Cette caractéristique est désignée comme le ferromagnétisme demi-métallique. Bien que les demi-métaux sont ferromagnétiques, par contre, la plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux [8].

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb[9], seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (up ou down) ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur(Figure I. 3)



**Figure I.3:** Illustration schématique de la densité d'état.

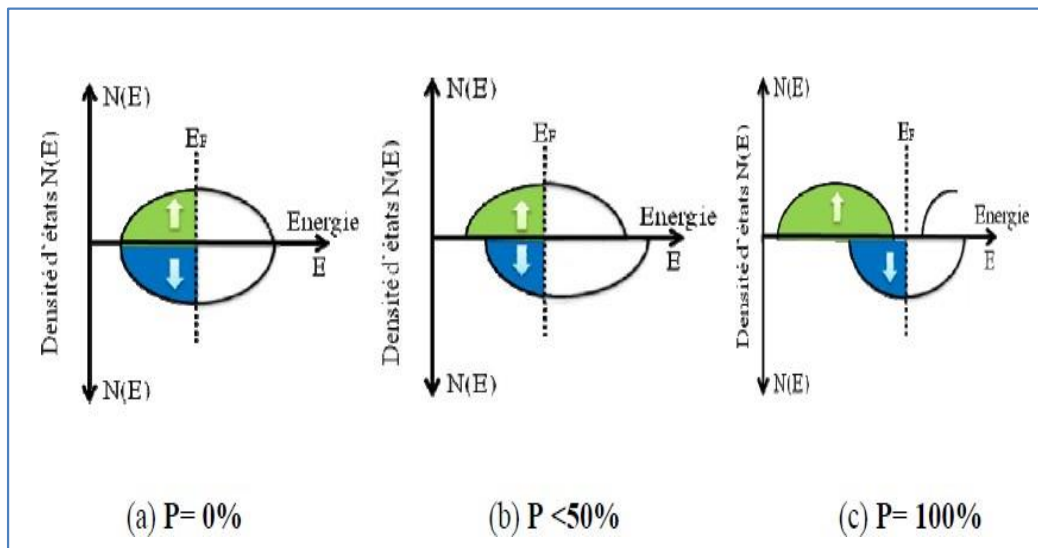
La figure I.3 schématise la densité d'états de différents matériaux : (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un chevauchement, (c) un métal avec polarisation en spin, (d) matériau ferromagnétique avec un décalage des états majoritaires et minoritaires, (e) un demi-métal ferromagnétique et (f) un demi-métal ferrimagnétique.

$$P = [\rho\uparrow(E_f) - \rho\downarrow(E_f)] / [\rho\uparrow(E_f) + \rho\downarrow(E_f)] \times 100\%$$

où :

- $\rho\uparrow(E_f)$  : densité d'états pour les électrons de spin up à l'énergie de Fermi
- $\rho\downarrow(E_f)$  : densité d'états pour les électrons de spin down à l'énergie de Fermi
- **P** : pourcentage de polarisation de spin

Pour les matériaux demi-métalliques, les propriétés de conduction diffèrent complètement entre les états de spins minoritaires et majoritaires, présentant ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (Figure I.4). C'est-à-dire, l'un des deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Cette caractéristique est appelée ferromagnétisme semi-métallique. [10]

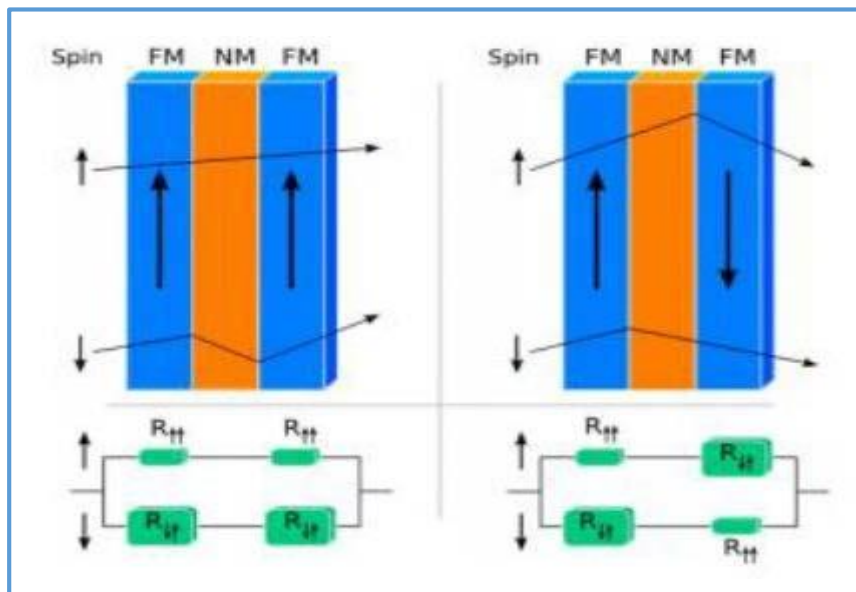


**Figure I.4 :** Densités d'états d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.

### I.3.2 Applications des composés Heusler

#### I.3.2.1 Magnétorésistance géante (MRG)

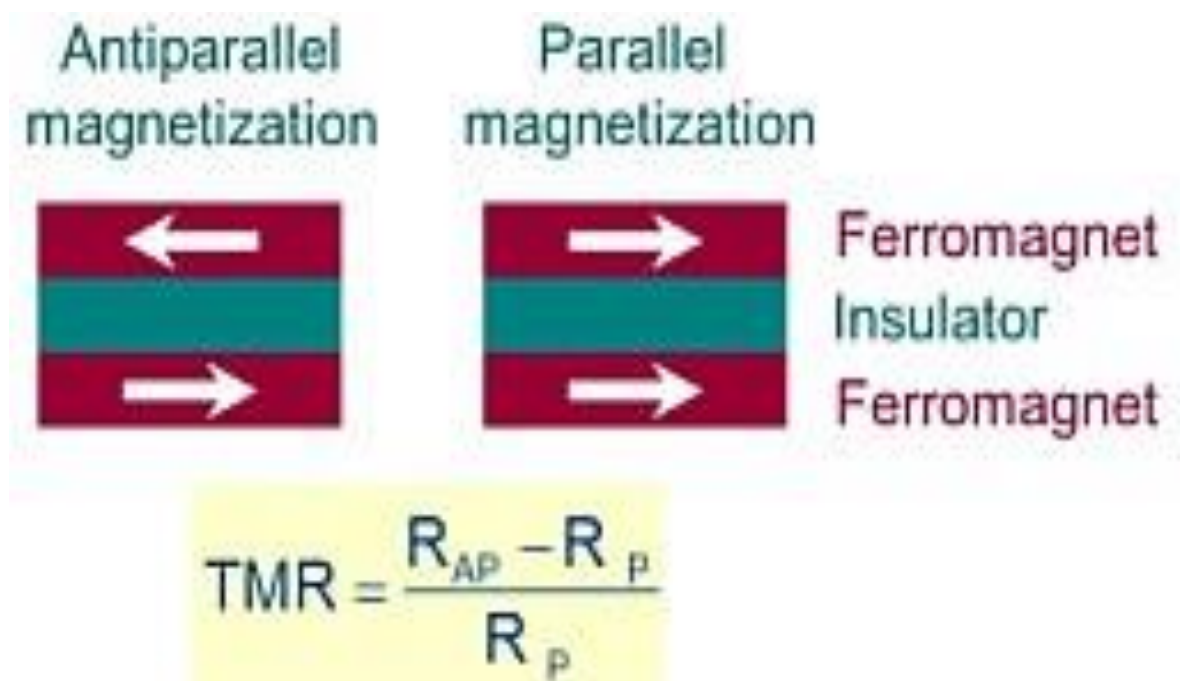
La MRG peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro. La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grunberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne[10]. La MRG apparaît comme la différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le principe de fonctionnement de la (MRG) est illustré sur la figure I.5. Deux canaux portent le courant : un canal pour les électrons de spin up et l'autre canal pour les électrons de spin down. [11].



**Figure I.5:** Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR)

### I.3.2 Magnéto-résistance Tunnel (MRT)

L'effet Magnéto-résistance Tunnel a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques. La magnéto-résistance tunnel est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel sous une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices, c'est-à-dire deux couches métalliques magnétiques où le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière, dont l'épaisseur est comprise entre 1 à 2 nanomètres (Figure I.6). [12].



**Figure I.6:** Principe de fonctionnement de la magnéto-résistance géante (GMR)

## Références

- [1] E.L. Shirley, D.C. Allan, R .M. Martin, J.D. Joannopoulos, physicalReview B, 1989.40(6):p.3652.
- [2] F.Heusler. Z.Anorg. Allg. Chem, 161,159 -160 (1927).
- [3] H.C.Kandpal, C.Felser, and R.Seshadri. J Phys. D: Appl. Phys., 39(5), 776 (2006).
- [4] W.Wunderlich, X.Motoyama. Mater. Re. Soc. Symp. Proc, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [5] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [6] K.Watanabe,Trans.Jpn.Inst.Met, 17, pp. 220–226(1976).
- [7] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340.
- [8] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, Phys.Rev, B 69, pp. 144413(1–7)(2004).
- [9] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, Nat. Mat, 9,pp. 541–545 (2010).
- [10] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50,pp2024–2027(1983).
- [11] AMINE, B. M. (2023). *Etude du premier principe des propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux Heusler*. (THESE, Interprète) MOSTAGANEM, ALGERIE
- [12] Ahlam, N. (2021). Calcul ab-initio structural et électronique de V<sub>2</sub>CoZ (Z=Al, In). BISKRA, SCIENCE DE LA MATIERE, ALGERIE.

# *Chapitre II*

## *Méthodes de calcul*

*La théorie de fonctionnelle de la densité  
DFT*

## II.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

## II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les  $N$  électrons, ( $3N$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps, en un problème mono corps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

### II .3 Aperçu sur le cadre théorique

#### II .3.1 Equation de Schrödinger

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\mathbf{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i\hbar \partial\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)/\partial t \quad (\text{II.1})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule  $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$ , où l'ensemble  $\{\mathbf{r}_i\}$  contient les variables décrivant la position des électrons, et  $\{\mathbf{R}_I\}$  celles décrivant la position des noyaux,  $H$  est l'Hamiltonien du système. La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation

de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [1] :

$$\mathbf{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II.2})$$

où  $E$  est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre  $\psi$ . Généralement,

l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{T}_N(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.3})$$

Où  $\mathbf{T}_e$  et  $\mathbf{T}_N$  sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux,  $\mathbf{V}_{ee}$  et  $\mathbf{V}_{NN}$  sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux,  $\mathbf{V}_{Ne}$  est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ) :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad \text{et} \quad T_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2 \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{et} \quad V_{NN} = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.6})$$

Où  $\hbar = h/2\pi$  et  $h$  la constante de Planck,  $m$  la masse d'un électron,  $M$  la masse du noyau et  $Z$  sa charge.

L'équation (II.3) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [2] :

$$\Psi \approx \Psi_{\text{BO}} = \Psi_{\text{élec}} \times \Psi_{\text{noyaux}} \quad (\text{II.7})$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position donnée des noyaux. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.3) ne dépendant que des noyaux,  $T_N$  peut être négligée et  $V_{NN}$  est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\mathbf{H}_{\text{élec}} = \mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.8})$$

$$\mathbf{H}_{\text{noyaux}} = \mathbf{T}_N(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \approx V_{NN}(\mathbf{R}) \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques. Pour autant, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants et dont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de Hartree-Fock [3]

Cependant, une autre approche pour résoudre le problème est l'utilisation de la densité électronique comme l'inconnue plutôt que la fonction d'onde électronique qui comporte 3 fois autant de variables que le système contient d'électrons (sans tenir compte des variables de spin). Il s'agit des méthodes ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

### II .3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système (particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons).

Cette méthode repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [4] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) Dans ce cas, les  $N$  électrons ( $3N$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à  $N$  corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

### II.3.3 Problème à N-corps

En effet, la compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile d'après Dirac en 1929 [5].

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

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre  $\psi$ .

Etant donné qu'un solide est un ensemble de particules lourdes chargées positivement N (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement Z (électrons), le problème se pose quand les particules N+ZN interagissent électro magnétiquement [4]. Généralement, l'hamiltonien exact de ce système s'écrit :

$$\mathbf{H \text{ total}} = \mathbf{T \ n} + \mathbf{V \ nn} + \mathbf{T_e} + \mathbf{V \ n \ e} + \mathbf{V \ ee} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

Tn : l'énergie cinétique des noyaux.

Vn-n : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

Te : l'énergie cinétique des électrons.

Vn-e : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

Il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Pour trouver des états propres approximatifs acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [6].

Ve-e : l'énergie potentielle de répulsion entre les él

### II.3.4 Approximations de Born-Oppenheimer

L'équation (II.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [6] :

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{\text{elec}} \times \psi_{\text{noyaux}} \quad (\text{II.3})$$

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel supposé maintenant externe des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (II.2) devient:

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

### II.3.5 Approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières propositions de résoudre l'équation de Schrödinger est celle de Hartree[7]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres sans tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Comme conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.

- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

La seconde conséquence étant plus grave que la première, Fock [8] a proposé le principe d'exclusion de Pauli et dans ce cas, la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater, composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.6})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais, elles sont moins précises pour les solides.

La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante, son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux postulats de Hohenberg et Kohn [9]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde.

### II.3.6 Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux postulats de Hohenberg et Kohn [10] suivants:

1. La densité électronique  $\rho_0(r)$ , associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(r)$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(r)$ . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.7})$$

Où :

$\int \rho(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\mathbf{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\mathbf{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{Hartree}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$T[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$  : Terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\mathbf{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right]_{\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{II.9})$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est connue, il sera alors relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

### II.3.7 Equations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [11] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de  $N$  particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à  $N$  corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{\text{Vext}}[\rho(\mathbf{r})]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{\text{Vext}}[\rho(\mathbf{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{Vext}}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.11})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_{\text{H}}$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{\text{xc}}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et  $V_{\text{ext}}$  inclue l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ .

**L'équation de Schrödinger s'écrit alors :**

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.12})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) = \delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.13})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (II.12), appelées équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes  $V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} + V_{\text{ext}}$  constitue un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

### II.3.8 Différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses méthodes peuvent être utilisées. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau ( $V_{ext}$ ), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2}_\uparrow \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_\uparrow + \underbrace{V_{Hartree}(\vec{r})}_\uparrow + \underbrace{V_{xc}(\vec{r})}_\uparrow \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

(a)            (b)            (c)            (d)

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{Ne}$ . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités

- LDA
- GGA (approche semi-locale)

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

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, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

✓ Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée  $E_{\text{cut-off}}$ . On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo-potentiels ont été mis en place en 1958 par Phillips et Kleiman. [12]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure ( $E_{\text{cut-off}}$ ) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudos potentiels appelés «soft».

Vanderbilt a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudos potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses [13]. Ces pseudo potentiels sont appelés «ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille. Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudos potentiels « ultra soft » est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par Blöchl [14] et appliqué au VASP par Kresse et Joubert [15]. Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que les pseudos potentiels « classiques », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes est équivalente à celles des pseudos potentiels ultra softs. La méthode PAW est donc à priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

✓ Méthode FP-LAPW

La méthode **Full Potential Linearized Augmented Plane Wave** (FP LAPW), développée par l'équipe de Schwarz, [16] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas de rayon  $R_{mt}$  ( $mt$  = muffin tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de régions, représentées schématiquement sur la Figure (II-1), sont décrites par différents types de bases:

- **Région I : Dans la sphère atomique  $mt$ , de rayon  $R_{mt}$ , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires**
- **Région II : Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.**

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off »  $R_{mt} K_{max}$  qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin ( $R_{mt}$ ) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.[17]

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (**FP** = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul [18]

### II.3.9 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham. Dans un gaz électronique réel, [19] les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange. [20]

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. [21] Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation. Elle peut exprimer par :

$$V_{xc}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (\text{II.15})$$

$V_{xc}(r)$  est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant de longue portée,  $V_{xc}(r)$  est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible  $V_{xc}(r)$  dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général [22 , 23]

## II.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [24], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \quad \text{II.16}$$

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

Où  $f$  est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient. L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles. [25]

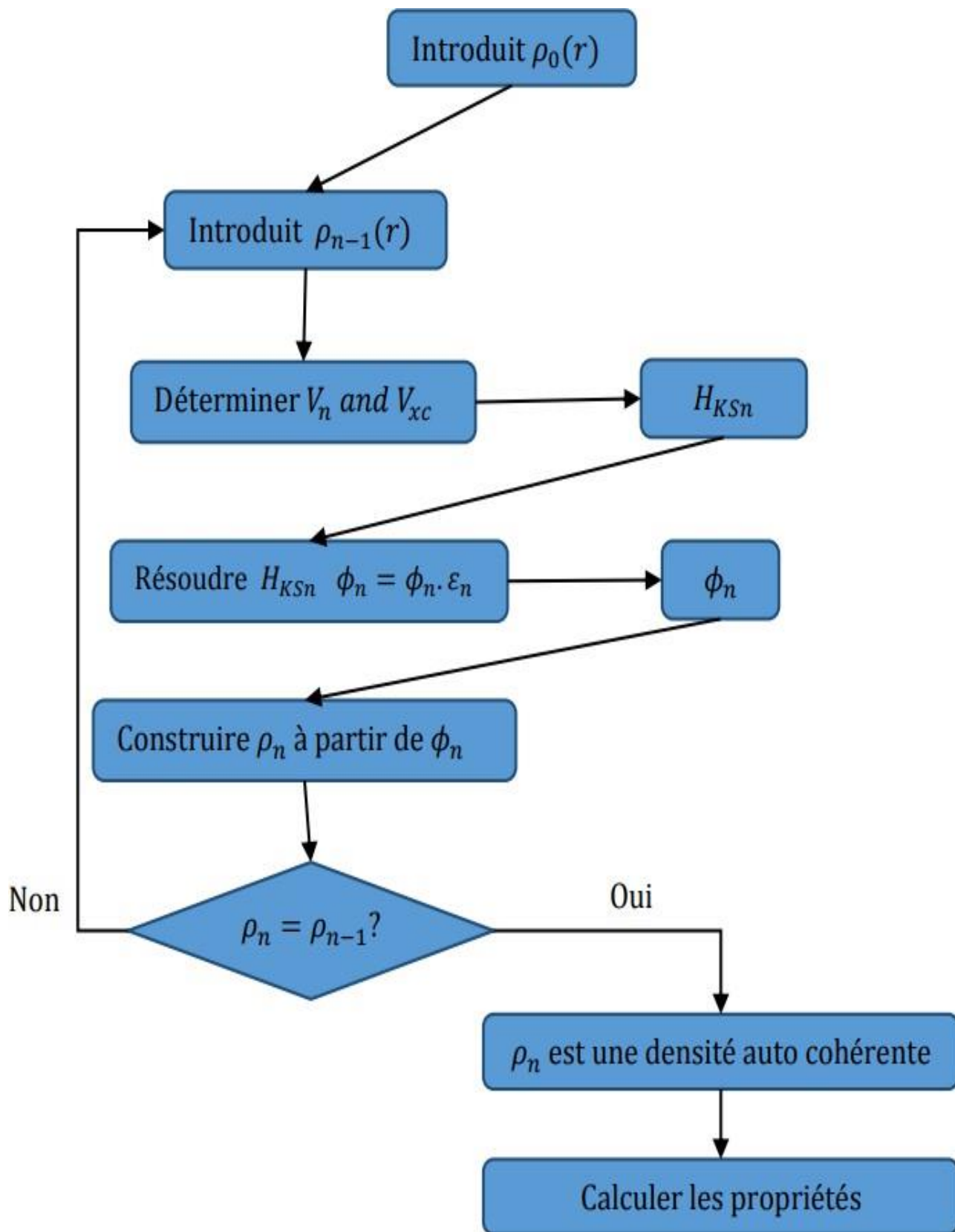


Figure II. 1 : Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham

## II.5 Code Wien2k :

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé, a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [26] dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k [27]. Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [28,29], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31] et même les molécules [32]. Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHELL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant [33 ,34] :

**NN** : Le programme Wien2k s'avère utile dans la détermination de la valeur du 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** : Il 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.

**KGEM** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle self consistant field par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle SCF est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

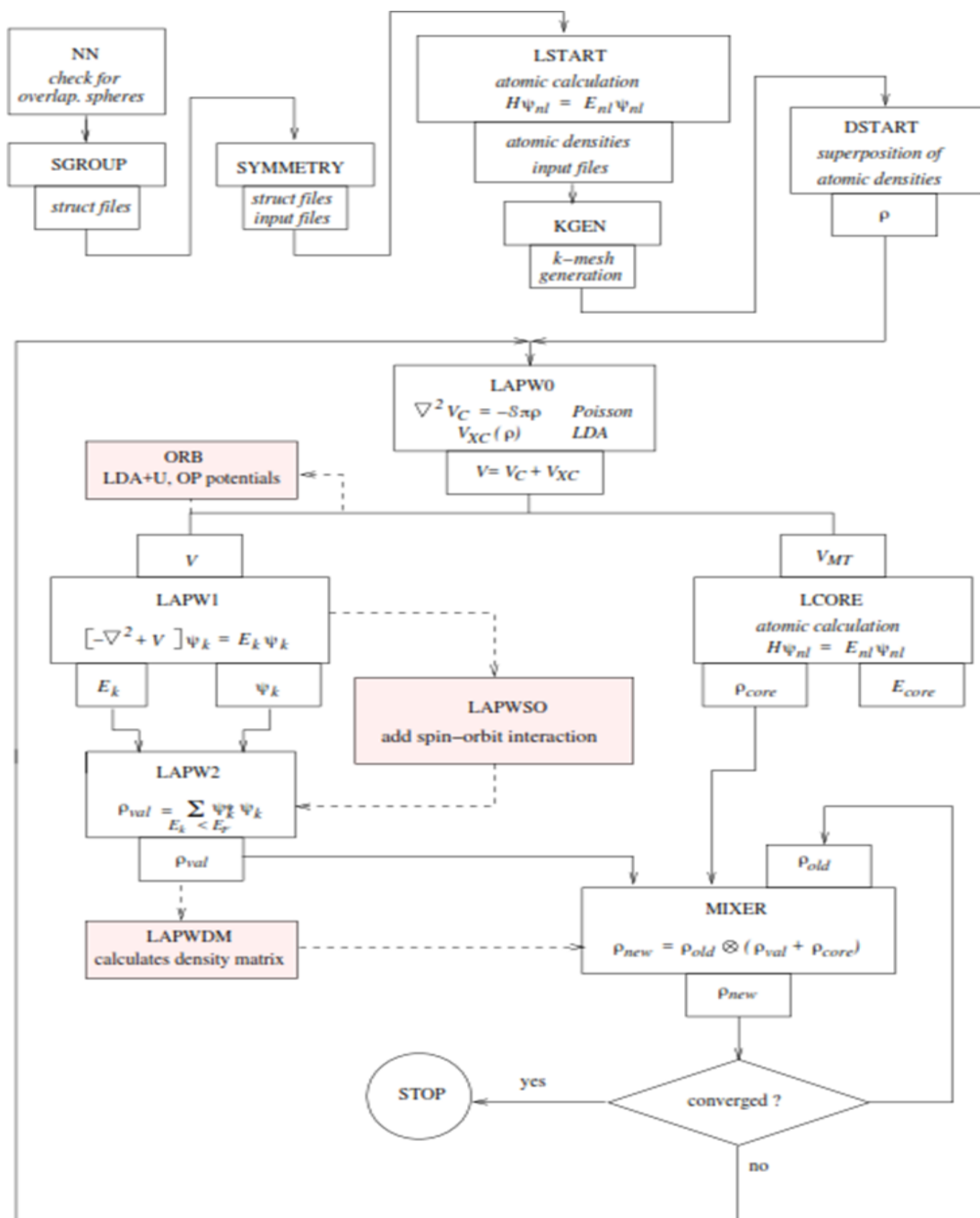
**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

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

**LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.



## Figure II.2: Organisation des modules du logiciel Wien2k

### Références:

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Physik* 389 (1927) 457.
- [3] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [4] D.R. Hartree, —The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928), 89, 111, 426.
- [5] P.M.A. Dirac, —Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, —Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* 87 (1927), 457-484.
- [7] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [9] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, —Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham —Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138.
- [12] G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999), 3, 1758-1775.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2001).
- [15] A. Aouina, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi conducteurs de ZnS », Université Constantine.
- [16] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [17] H Zenasni. Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des

alliages Heusler département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2014).

- [18] R. Bellman, "Adaptive Control Processes : A Guided Tour ", Princeton University Press, 1961.
- [19] K. Minami, H. Nakajima, R. Mark, T. Toyoshima, IEEE Trans. Biomed. Eng., vol. 46, no 2, Feb 1999.
- [20] I.T. Jolliffe, "Principal component analysis", Springer-Verlag, New York, (AMINE, 2023)w York, 1986
- [21] K.I. Diamantaras, S.Y. Kung, "Principal component neural networks. Theory and applications", John Wiley and Sons, 1996.
- [22] K. Pearson, The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 6 (1901) 559.
- [23] C. Spearman, American Journal of Psychology 15 (1904) 201.
- [24] H. Hotelling, Journal of Educational Psychology 24 (1933) 417.
- [25] P. Bastien, V. Esposito Vinzi, M. Tenenhaus, Computational Statistics & Data Analysis, 48 (2005) 17.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [27] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003).
- [28] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [29] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [30] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2016).
- [32] Ahlam, N. (2021). Calcul ab-initio structural et électronique de  $V_2CoZ$  ( $Z=Al, In$ ). BISKRA, SCIENCE DE LA MATIERE, ALGERIE.
- [33] AMINE, B. M. (2023). Etude du premier principe des propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux Heusler. (THESE, Interprète) MOSTAGANEM, ALGERIE.
- [34] ANISSA, B. (2018). etude par simulation des propriétés structurale électronique thermodynamique et thermoélectrique de heusler par DFT. (DOCTORAT, Interprète) Mostaganem, Génie des procédés , algerie .

*Chapitre III*  
*Résultats et discussions*

### III.1. Introduction

Dans le cadre de la DFT, les méthodes ab initio autorisent la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour interpréter des mesures expérimentales.[1]

La finalité de ce travail est d'arriver à une meilleure compréhension des propriétés : structurales, électroniques, et thermodynamiques du composé *CaAgSb*.

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab-initio dans un formalisme DFT+FPLAPW.

### III.2. Détail de calcul

Dans le présent mémoire, le travail est effectué à l'aide du code **WIEN2K** [1]. Ce dernier est une application directe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW, et cela en effectuant des calculs scalaires relativistes. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA, pour les systèmes magnétiques alors que nous avons fait appel à l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) Nous avons pris le paramètre  $R_{mt}K_{max}$  qui contrôle la taille des bases égale à 7. Dans ces calculs, nous avons utilisé un rayon  $R_{mt}$  par défaut. La valeur de  $G_{max}$  est 12, dont  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes de la densité de charges. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à 6 eV. L'intégration  $K$  sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack avec 2000 point.

Nous attirons l'attention sur la catégorie half-Heusler et le composé CaAgSb, qui seront étudiés dans cette étude. Le CaAgSb, de formule XYZ, comprend 18 électrons de valence et possède un réseau où Ca agit comme donneur de charge et Ag-Sb forme des liaisons covalentes. Ce sont des caractéristiques typiques des élargis demi-Heusler, où chaque atome est occupé par X, Y, Z et Tel que : Atomes et leur localisation :

le calcium (Ca) occupe une position de coordination relativement élevée (Entouré de Sb et d'Ag)  
Ag (argent) est fréquemment en étroite coordination avec Sb.

Sb (antimoine) : agit comme accepteur dans le réseau, établissant des liaisons covalentes.

### III.3. Propriétés structurales

Les structures cristallines de *CaAgSb* pour les trois types sont présentées sur la Figure III.1. Pour déterminer la phase structurale la plus stable des trois types de configuration, nous avons utilisé la méthode de minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule élémentaire, en effectuant un calcul auto-cohérent, l'énergie de l'état de base correspond à l'énergie minimale.

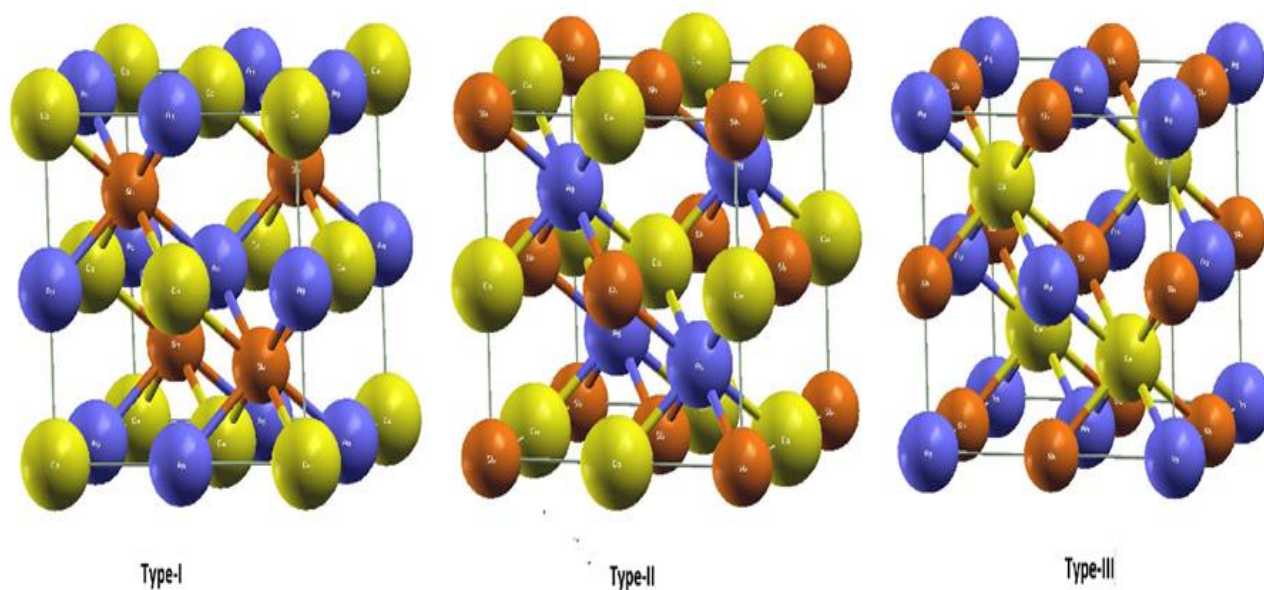


Figure III. 1 : La structure cristalline de CaAgSb

Table III. 1 : Positions des atomes du composé CaAgSb

Las atomes	Type-I( $\alpha$ )	Type-II( $\beta$ )	Type-III( $\gamma$ )
<b>Ca</b>	(0 ; 0 ; 0)	(0.5 ; 0.5 ; 0.5)	(0.25 ; 0.25 ; 0.25)
<b>Ag</b>	(0.5 ; 0.5 ; 0.5)	(0.25 ; 0.25 ; 0.25)	(0.5 ; 0.5 ; 0.5)
<b>Sb</b>	(0.25 ; 0.25 ; 0.25)	(0 ; 0 ; 0)	(0 ; 0 ; 0)

Les données structurales à l'équilibre sont fournies par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à T= 0K) réalisé grâce à l'équation d'état de Murnaghan [3, 4].

Où B, B' sont le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement. V<sub>0</sub> est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. Le module de compression B est donné par la relation suivante:

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

L'équation de Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive.

Ici, E<sub>0</sub> désigne l'énergie totale minimale, V<sub>0</sub> représente le volume de la cellule unitaire à pression nulle, B<sub>0</sub> est le module de volume et B' est la dérivée du module de volume.

Avec :

E (V): L'énergie totale,

E<sub>0</sub>: L'énergie d'équilibre,

B: Le module de compressibilité,

B': La première dérivée du module de compressibilité.

V: le volume de la maille unitaire,

V<sub>0</sub>: Le volume d'équilibre,

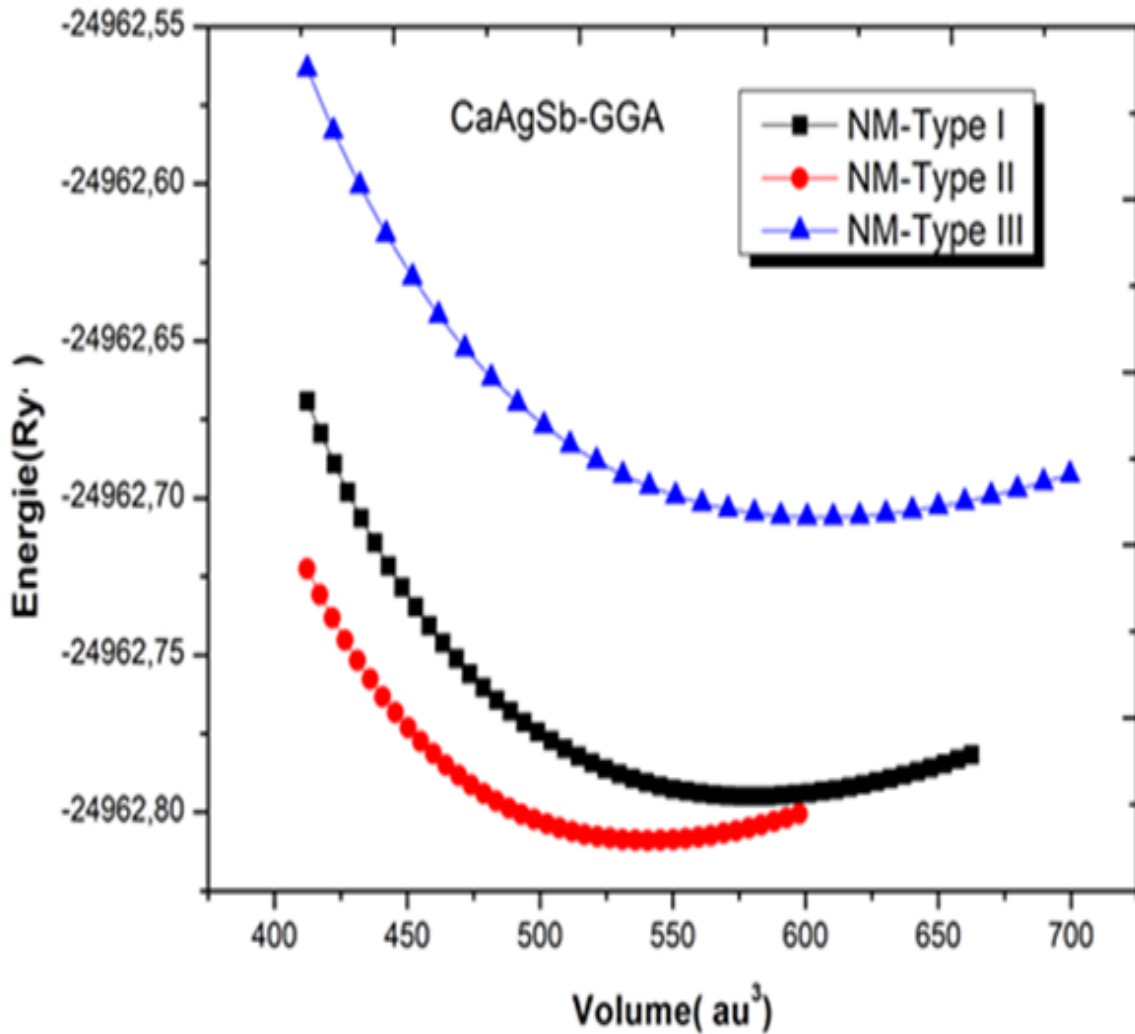
**Et** **II-2**

$$V = V_0 (1 + B'P/B)^{-1/B'}$$

Le module de compressibilité B est défini par : **B = V(d<sup>2</sup>E/dV<sup>2</sup>).** **II-3**

Nous pouvons résumer les résultats et les structures cristalline de l'optimisation dans le tableau et la figure III-1 respectivement ; ci-dessous :

Les figures présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé semi-Heusler étudié.



**Figure III-2** la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé semi-Heusler.

Le graphe Énergie en fonction du volume permet d'extraire les paramètres d'équilibre à partir de calculs de premiers principes. L'ajustement selon l'équation d'état de Murnaghan donne des données cruciales concernant la stabilité et la compressibilité du matériau. Ces données ne sont pas à négliger et constituent une bonne base pour poursuivre avec le calcul des propriétés électroniques ou thermodynamiques.

Selon les calculs DFT avec l'approximation GGA, **la structure NM-Type II du composé demi Heusler CaAgSb est celle qui possède l'énergie minimale la plus faible et est donc la plus stable.**

**Tableau III-2 Paramètres structuraux extraits de l'ajustement Murnaghan pour CaAgSb**

Composé	Type	Phase	a(Å)	V(au <sup>3</sup> )	B(GPa)	B'	E <sub>0</sub> (Ry)
<b>CaAgSb</b>	I	NM	7.00	579.9	41.17	4.11	-24962.794972
	II	<b>NM</b>	<b>6.84</b>	<b>540.75</b>	<b>49.41</b>	<b>4.45</b>	<b>-24962.808960</b>
	III	NM	7.10	605.79	34.81	3.89	-24962.706104

**Donc La structure la plus stable est Type-II(β) phase Nonmagnétique (NM), a=6.84 Å**

### **Comparaison structural**

Dans cette étude, l'accent est mis sur la comparaison des propriétés structurales de trois composés demi-Heusler, à savoir CaAgSb, CaCuSb et CaAuSb. Du fait de l'appartenance à la même famille chimique de ces matériaux, une analyse comparative de ces trois composés est saisie pour mieux comprendre l'effet du métal de transition (Cu, Ag, Au) sur la stabilité, la compressibilité et les paramètres de maille du composé. Les résultats proviennent des calculs ab initio en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont les références sont indiquées ci-dessous.

Composé	Phase	Type magnétique	a (Å)	V (au <sup>3</sup> )	B (GPa)	B'	E <sub>0</sub> (Ry)
<b>CaAgSb</b>	II	Non magnétique	6.84	540.75	49.41	4.45	-24962.808960
<b>CaCuSb</b>	I	Non magnétique	6.77	523.80	52.30	4.28	-17042.681000
<b>CaAuSb</b>	I	Non magnétique	6.91	562.50	47.10	4.40	-32123.790000

- Ces variations montrent comment le choix du métal de transition influence directement la stabilité et la rigidité des matériaux half-Heusler

### III.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau sont d'autant plus importantes qu'elles nous permettent d'analyser voire de comprendre la nature des liaisons qui s'établissent entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés (structure de bande ; densité d'état) dépendent principalement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction et de la valeur du gap.

Ces propriétés sont susceptibles de nous ouvrir une toute nouvelle voie d'application technologique de pointe très profitable à l'industrie. Dans notre travail, nous sommes intéressés à l'étude des structures de bandes d'énergie de l'alliage **CaAgSb**.

#### III.4.1 Structure de bandes

Dans cette partie, nous présentons l'étude de la structure de la bande électronique de notre alliage

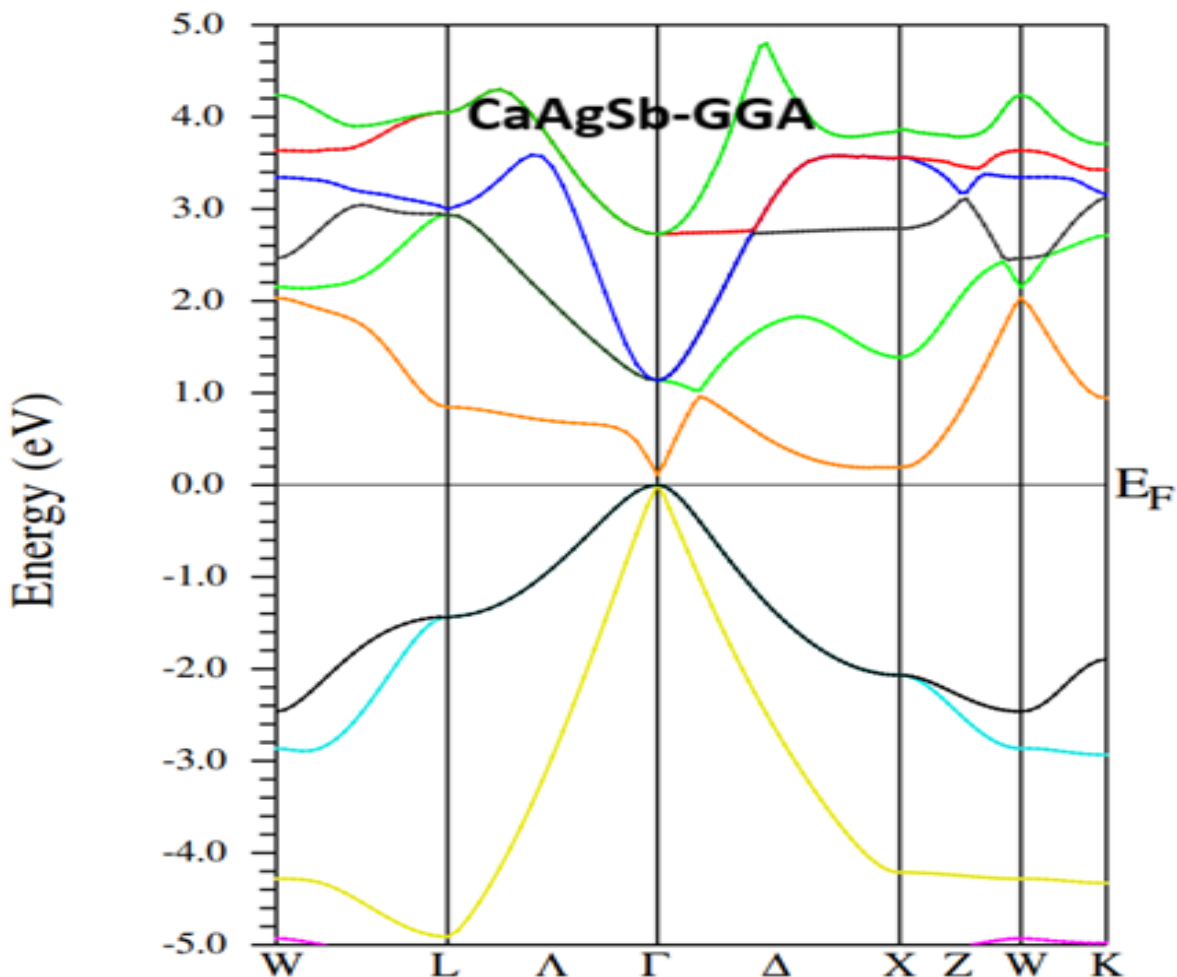


Figure III.3: Structure de bandes pour CaAgSb

- La structure de bande du composé de formule  $\text{CaAgSb}$ , obtenue à partir de calculs de premiers principes, En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états de notre composé . Ce calcul montre que Les deux bandes **se touchent exactement au point  $\Gamma$** .
- Donc  $\rightarrow$  Le composé  **$\text{CaAgSb}$ , présente un gap direct** ce qui indique que notre composé est un matériau semi-conducteur à bande gap direct, dont la valeur d'énergie de bande interdite est  **$E_g = 0,16 \text{ eV}$** .

### III.4.2 Densité d'états (DOS)

La densité d'état est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés du matériau à étudier [8], elle sert à précise les types des orbitales qui contribue au transport électrothermique, mais aussi a calculé la distribution d'énergie des électrons dans la bande de valence ainsi que la bande de conduction [9]. Ces calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA.

La densité d'états totale montre la distribution des niveaux électroniques en fonction de l'énergie. Le niveau de Fermi est placé à  **$0 \text{ eV}$** . On observe une **faible densité d'états au niveau de Fermi**, ce qui est caractéristique d'un **semi-conducteur**

- La ligne noire représente la densité d'états totale du matériau  **$\text{CaAgSb}$**
- L'axe vertical montre le nombre d'états par électronvolt (eV).
- L'axe horizontal représente les niveaux d'énergie en eV, avec le niveau de Fermi ( $E_F$ ) marqué par une ligne pointillée rouge à  $0 \text{ eV}$ .

- Le calcium (Ca) pourrait contribuer aux états occupés (énergies  $< 0 \text{ eV}$ ). La forte contribution observée entre  $+2$  et  $+4 \text{ eV}$  suggère que le Ca joue un rôle secondaire dans la liaison chimique, agissant comme un donneur d'électrons (cation). Pour l'argent (Ag), une contribution notable a été trouvée dans la gamme  $-6$  à  $-5 \text{ eV}$ , résultant de l'expansion des orbitales. Il est intéressant de noter qu'aucune contribution n'est observée au niveau de Fermi, ce qui indique un caractère plus localisé. De fortes contributions aux orbitales p entre  $-5$  et  $0 \text{ eV}$  soulignent le rôle essentiel de l'antimoine (Sb) dans les liaisons covalentes.

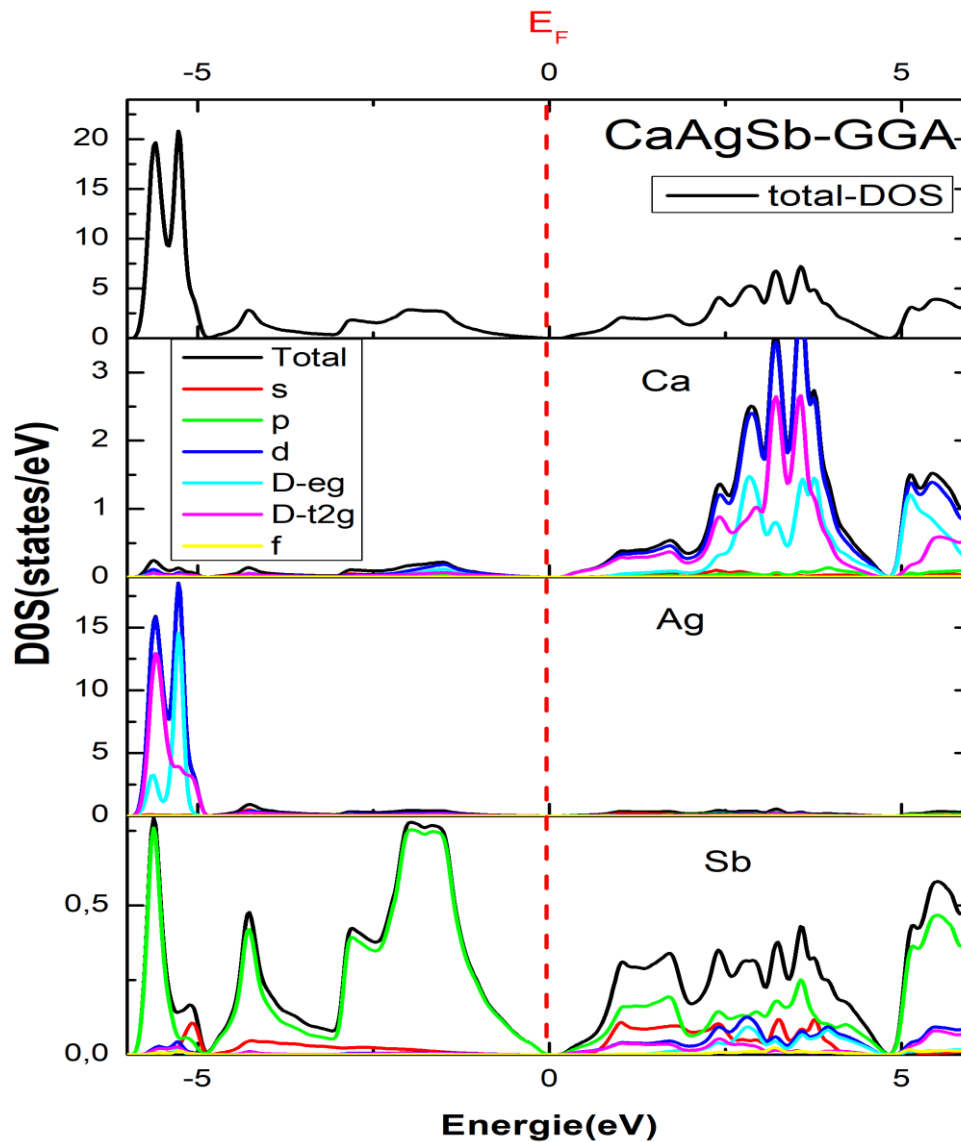


Figure III. 4 : 4 : Densité d'états totale et partielle (États/eV) de CaAgSb

Donc dans les propriétés électroniques Les résultats de densité d'états confirment l'analyse du diagramme de bandes.

Le composé **CaAgSb**, dans l'approximation GGA, présente une **nature semi-conducteur**, bien que la bande de valence et la bande de conduction se rejoignent au point  $\Gamma$  (gap direct). La présence de densité d'états au niveau de l'énergie de Fermi indique que **les électrons peuvent se déplacer librement**, ce qui rend ce matériau un **semi - conducteur**.

### **III.5 . Propriétés thermodynamique**

Les propriétés thermiques des matériaux constituent un pilier fondamental de la physique des solides et des applications technologiques. Il est essentiel d'explorer ces propriétés pour mieux comprendre comment les matériaux se comportent sous des pressions ou des températures extrêmes. La thermodynamique, quant à elle, est la science qui étudie les relations au sein de la matière, en se concentrant sur des propriétés générales comme l'énergie, la pression et la température, ainsi que sur l'évolution des états de ces systèmes. Comprendre les propriétés thermodynamiques est doublement bénéfique : d'une part, cela nous aide à mieux appréhender et prédire le comportement des matériaux, qu'ils soient déjà connus ou nouveaux (en termes de stabilité chimique et thermique, de comportement mécanique, de phases et de microstructures, etc.), et d'autre part, cela fournit des données cruciales pour optimiser les procédés de développement de ces matériaux et analyser leur comportement futur dans leur environnement. Dans notre étude, nous avons analysé l'impact de la température sur les propriétés thermiques du matériau CaAgSb..[10 ,11 ]

#### **III.5.1 Volume**

La figure III.5 illustre comment le volume de CaAgSb varie en fonction de la pression à diverses températures. Le paramètre de maille connaît une légère augmentation en fonction de la température et une diminution sous l'effet de la pression. On constate que le volume, c'est-à-dire le taux de croissance du paramètre de maille cristalline  $a_p$ , se réduit considérablement lorsque la pression s'accroît. Il est également observé que, pour une température spécifique, le volume de la cellule se réduit à mesure que la pression augmente.

Le matériau CaAgSb montre une stabilité volumique favorable lorsqu'il est soumis à la pression.

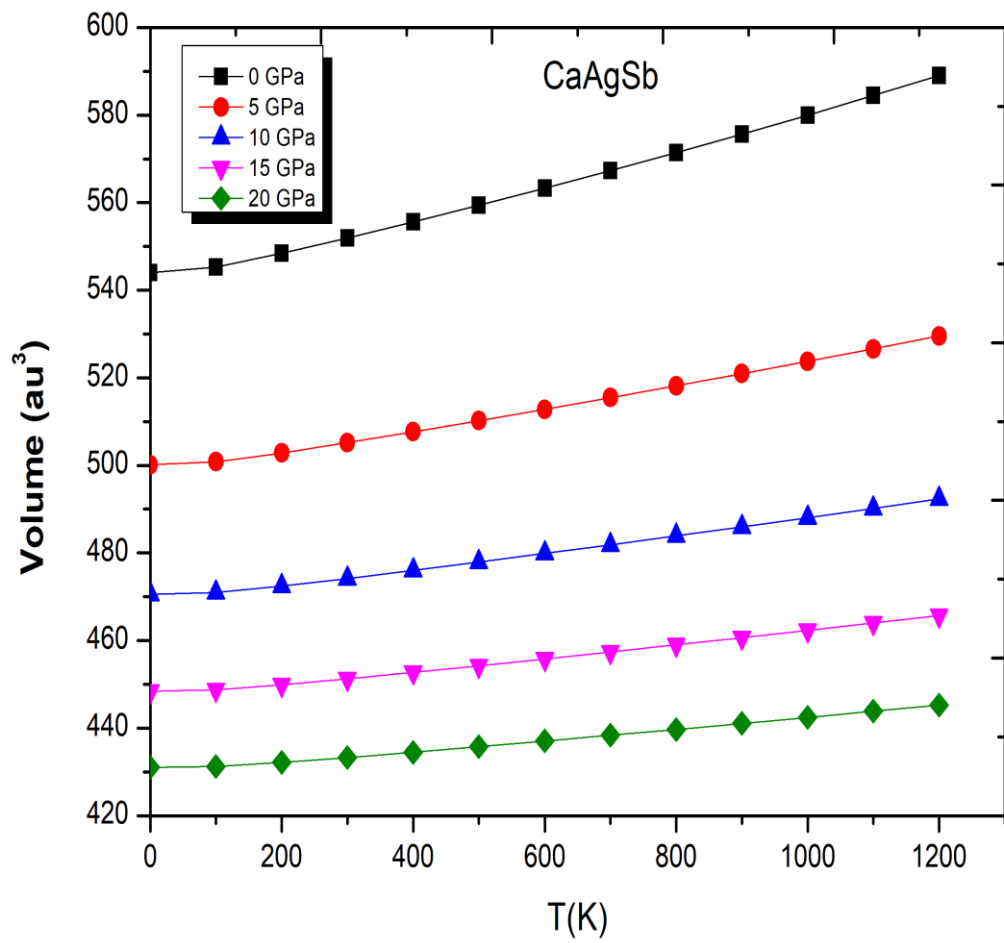


Figure III. 5 : variation de volume en fonction de la température à différentes pressions

### III.5.2 Chaleur thermique

La chaleur thermique indique l'énergie ou le nombre de phonons requis pour élever la température du matériau d'un Kelvin. Elle illustre le changement de température de l'énergie d'excitation thermique  $U$ , lié aux oscillations du réseau.

#### III.5.2.1 Chaleur thermique à volume constant ( $C_v$ )

La capacité calorifique  $C_v$  décrit la faculté d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. La figure III.6 montre l'évolution de  $C_v$  en fonction de la température à travers une gamme de pressions allant de 0 à 20 GPa.

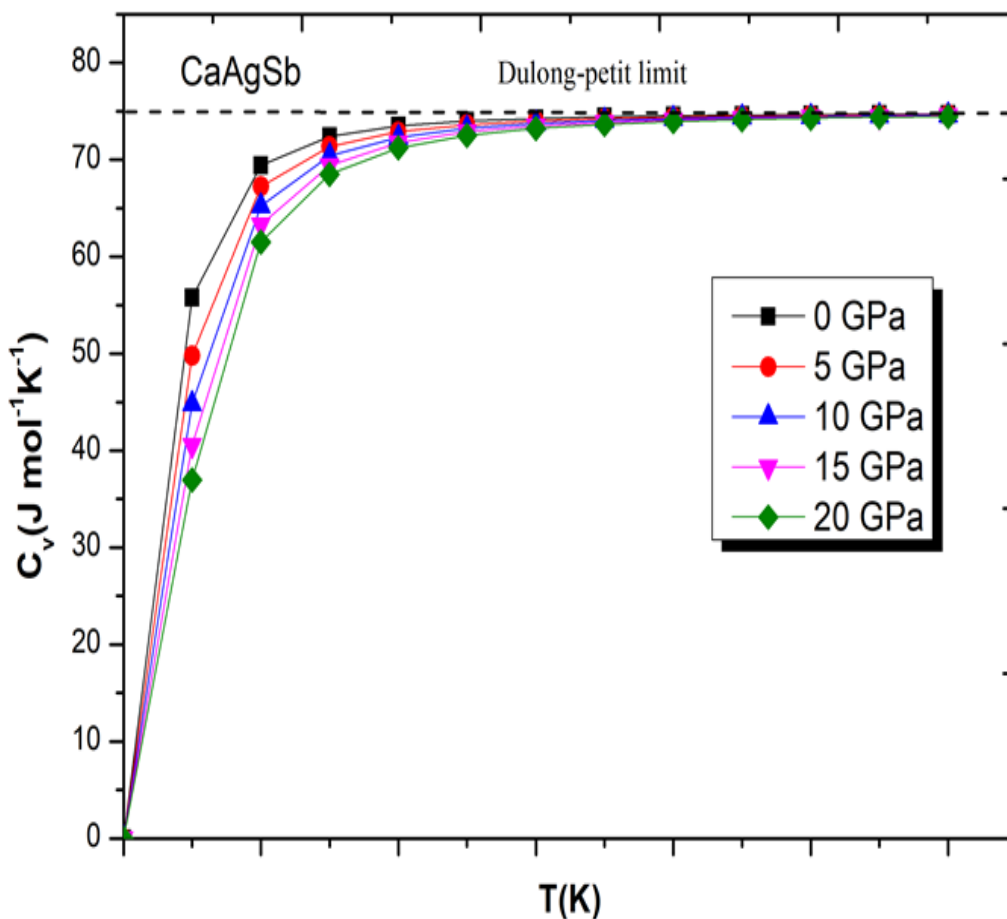


Figure III. 6 : Variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions.

Ce graphique illustre la variation de la capacité thermique à pression constante ( $C_v$ ) en fonction de la température. À une température de 1200 K,  $C_v$  affiche un profil plat. À mesure que la température grimpe et que le modèle de Debye touche sa limite Dulong-Petit, les distinctions entre les capacités thermiques sous diverses pressions tendent à s'estomper. On note une valeur de  $75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour notre composé étudiée. En d'autres termes, la  $C_v$  se réduit si la température baisse. Cela signifie que la température et la pression agissent de manière contradictoire et que la  $C_v$  est plus affectée par la température que par la pression. L'utilisation de ces deux composés comme matériaux de stockage thermique est possible grâce à leur grande capacité thermique à volume constant.

Cette limite constante a été établie en 1819 par Dulong-Petit [10]. Nos résultats de recherche sont conformes à la loi de Dulong et Petit. Nous pouvons donc supposer que la capacité thermique reste constante à haute température.

### **III.5.2.2 Chaleur massique à pression constante ( $C_p$ )**

La chaleur massique indique l'énergie ou le nombre de phonons requis pour élever la température du matériau d'un Kelvin. Elle illustre le changement de température de l'énergie d'excitation thermique  $U$ , lié aux oscillations du réseau. La figure III.7 illustre comment la capacité thermique à pression constante ( $C_p$ ) varie en fonction de la température. Les données indiquent que pour le  $\text{CaAgSb}$ , les graphes se superposent, attestant que la hausse de pression n'a pas d'impact sur la valeur de  $C_p$ . Elle suit par la suite une progression monotone si la température est élevée et se stabilise à une valeur déterminée.

Cette limite constante a été énoncée en 1819 par Dulong-Petit [10]. Nos résultats de recherche sont conformes à la loi de Dulong et Petit. Nous pouvons donc supposer que la capacité thermique reste constante à haute température.

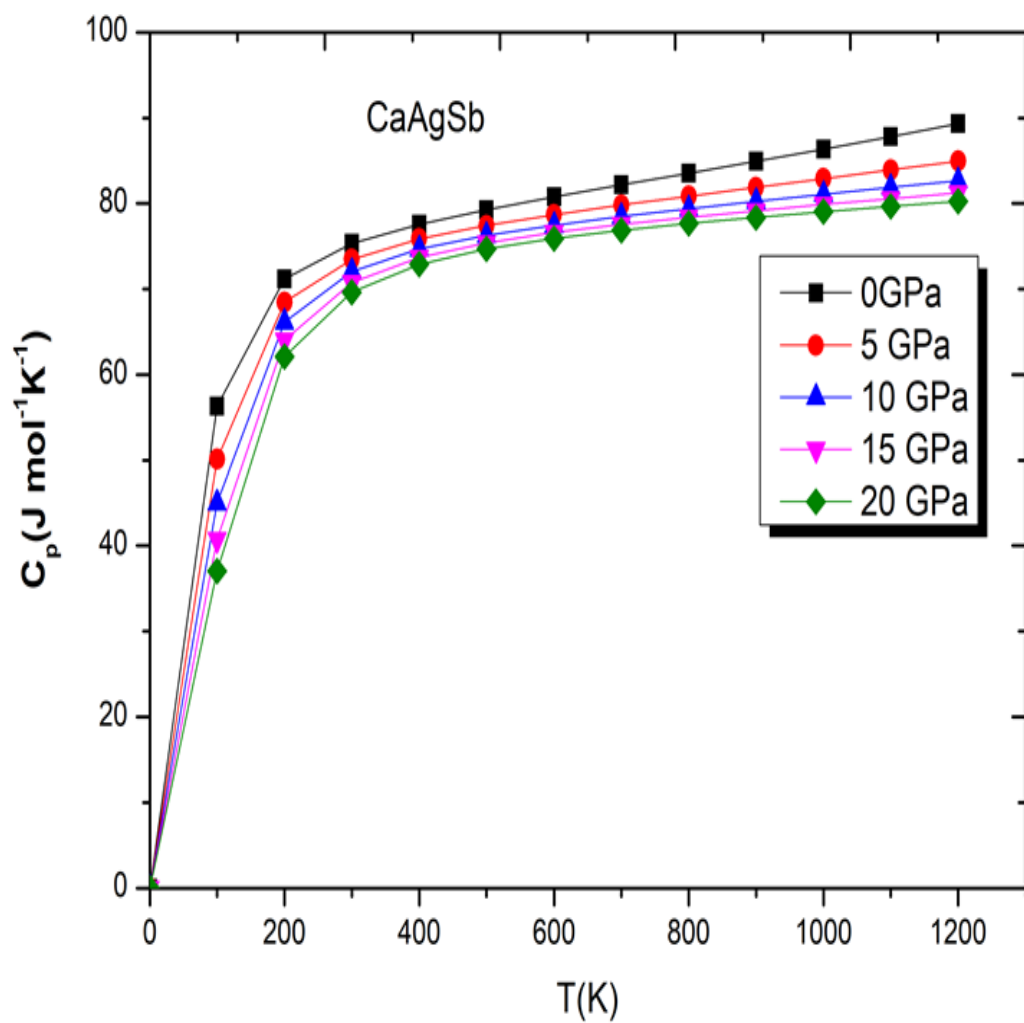


Figure III. 7 : Variation de la capacité thermique  $C_p$  en fonction de la température à différentes pressions

### III.5.3. Coefficient de dilatation thermique

On a prévu le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  pour l'alliage CaAgSb. Il augmente rapidement selon une puissance cubique de la température, puis se stabilise vers une limite. Il est observé qu'à une pression spécifique,  $\alpha$  s'accroît avec la température lorsque  $T \leq 300$  K (en conditions de basse température), à pression nulle, et commence à progresser de manière linéaire à des températures supérieures. Quand la pression s'accroît, le changement de  $\alpha$  en fonction de la température se réduit. Pour une température spécifique,  $\alpha$  connaît une baisse significative lors de l'accroissement de la pression, et demeure très faible à des températures et pressions accrues.

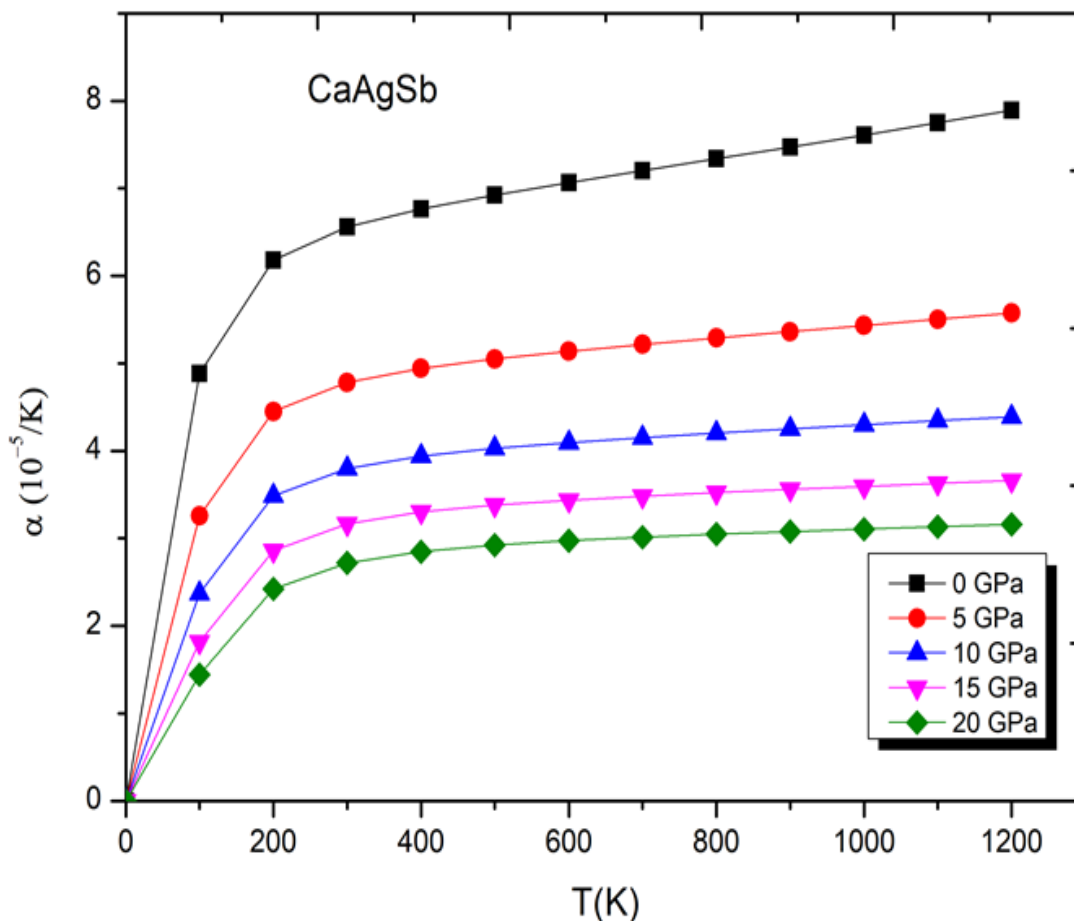


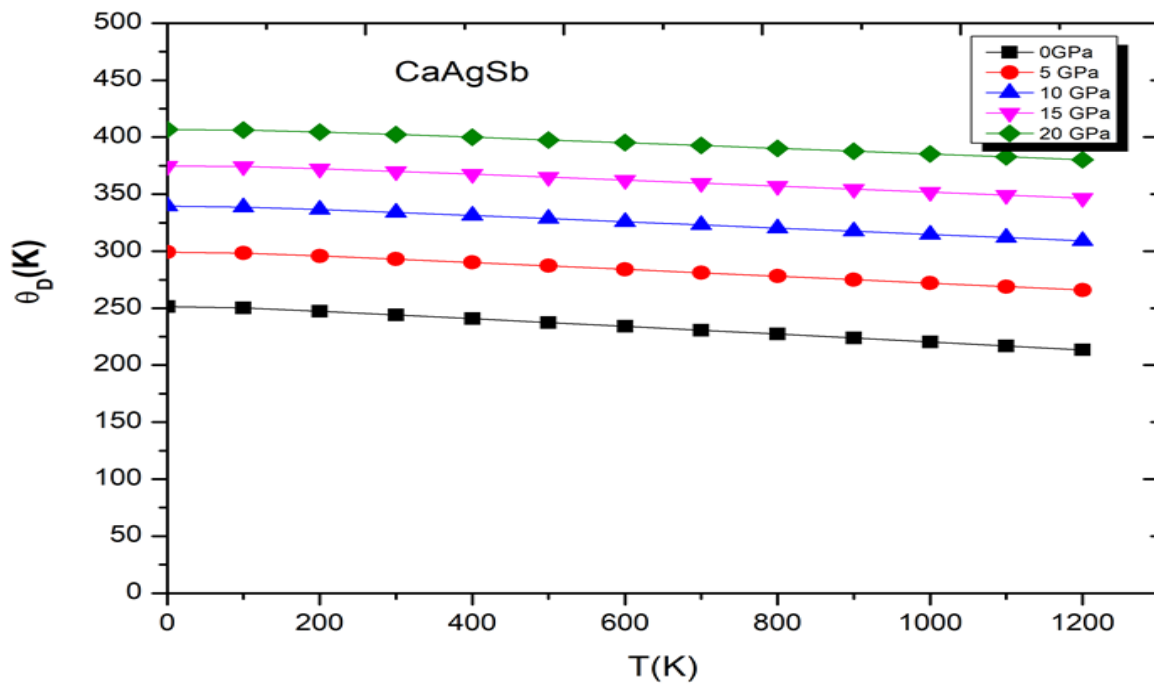
Figure III. 8 : Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions d'alliage.

### III.5.4. Température de Debye ( $\theta_D$ )

La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre fondamental, étroitement lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion.  $\theta_D$  est reliée à la fréquence de coupe correspondante  $\nu_m$  par la relation

$$\theta_D = h\nu_m / kB \quad (\text{III.3})$$

D'où l'importance de cette grandeur, qui représente alors la température à partir de laquelle on ne peut exciter des modes de plus haute énergie [11].



**Figure III.9 : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de CaAgSb**

La figure III.9 présente l'évolution de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température pour les concentrations utilisées. On peut observer que  $\theta_D$  est plus ou moins constant de 0 à 100 K et décroît linéairement avec l'augmentation de la température de  $T > 200$  K. La température de Debye  $\theta_D$  décroît linéairement lorsque la température augmente, l'augmentation de la concentration  $x$  conduit à une diminution de la température de Debye et diminue le module de masse. Ce résultat est cohérent avec le fait que la température de Debye est proportionnelle au module de masse.

## Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN: 3-9501031-1- 2, 2001.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147:71,2002.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple». *Phys. Rev. Lett.*, 77,(1996),3865.
- [4] YOUSFI Safia, SEKKILE Hadjer, mémoire de master 2 de Chimie des matériaux, Département de Chimie, Universitaire Ahmed Zabana Relizane, Année universitaire 2019- 2020.
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl.Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [6] Raouia., M. B. (2023). Calculation of first-principle thermodynamic properties of half-Heusler. UNIVERSITY OF RELIZANE, ALGERIA
- [7] J.C.Kotz, P.Treichel, J.R.Townsend, *Chemistry & chemical reactivity*, 7<sup>th</sup>Edn., Brooks/Cole
- [8] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Annu. Chim. Phys.* 10 395(1819).
- [9] F.Y.Ghrici, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, mémoire de magister, USTO-Oran. Belmont, (2010).
- [10] M. D. Johannes et al., "Electronic structure and thermoelectric properties of CaCuSb", *Phys. Rev. B*, 75, 2007.
- [11] L. Chaput et al., "Lattice thermal conductivity and thermoelectric properties of CaAuSb", *J. Appl. Phys.*, 112, 2012.

## *Conclusion générale*

Dans cette étude, nous avons examiné les caractéristiques structurales comme la structure cristalline du composé CaAgSb, qui est la phase la plus stable. Nous avons aussi analysé les propriétés électroniques et finalement les caractéristiques thermodynamiques, y compris le volume  $V$ , la capacité thermique molaire à volume constant  $C_v$ , la capacité thermique molaire à pression constante  $C_p$ , la température de Debye  $\theta_D$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ . Voici les résultats principaux obtenus :

- L'analyse de la stabilité structurale indique que notre composé est plus stable en phase NM de type II.

- L'étude électronique montre une bande interdite directe.

- Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi-harmonique de Debye dans la plage de pression de 0 à 20 GPa et de température de 0 à 1200 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée complète de l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques tels que le volume  $V$ , la capacité thermique molaire  $C_v$  et  $C_p$ , la température de Debye  $\theta_D$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ .

- **les résultats** indique que notre composé est un matériau semi-conducteur. Parmi les perspectives que nous recherchons, il pourrait être intéressant de poursuivre les recherches suivantes :

- Utiliser d'autres logiciels de calcul.

- Calculateur d'autres propriétés telles que : optiques, mécaniques et thermoélectriques.