

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة د.مولاي الطاهر
Université de Saida Dr MOULAY Tahar



N° d'Ordre

Faculté des Sciences
قسم الفيزياء
Département de Physique

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Thème

***Étude des Propriétés Physico-Chimiques des Alliages Heusler
Application pour Rh_2GaMn et Rh_2GaSc***

Présenté par :

- Mlle : Neggala Nor El Houda

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Dr. Zemouli Mostafa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Dr. Bouzouira Nour Eddine	MCA	C.universitaire Nour Bachir d'El Bayadh	Encadreur
Dr. Badaoui Abdelhamid	MCA	C.Universitaire Salhi Ahmed de Naâma	Co-Encadreur
Pr. Elkeurti Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur
Pr. Amara Kadda	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur

Année universitaire 2023/2024

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents * Le véritable lien pour atteindre le succès*.*
- *Mon deuxième papa * Neggala Bachir * رحمه الله*
- *Mes chers frères (Nadir / Amine / Yassine) , ma chère sœur (Imane) et mon fiancé (Mohammed).*
- *Mon encadreur * Bouzouira Nour Eddine *.*
- *Mon co-encadreur * Badaoui Abdelhamid *.*
- *Tous mes amis et mes collègues sans exception.*

**** Neggala Nor El Houda.****

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance au **Dr. Bouzouira Nour Eddine** Maître de Conférence Classe A du Centre Universitaire Nour Bachir d'el Bayadh, qui m'a encadré et de me guider pendant l'élaboration de ce travail, je le remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au **Dr Badaoui Abelhamid** mon Co-Encadreur du Centre Universitaire de Naâma pour le bon suivi de mon travail et de plus ses conseils et pour ses encouragements et de m'avoir l'honneur de superviser et de m'aider.*

*J'aimerai bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance au professeur **El Keurti Mohammed** et **Mr Drioua Mohammed** pour leurs précieux conseils, leur soutien et les remercier pour leur côté humanitaire.*

*De même volonté, J'adresse mes remerciements au **Dr Zemouli Mostafa** , Maître de Conférences A de l'Université de Saida, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury du mémoire.*

*Je tiens à remercier vivement **Pr. Amara Kadda** professeur à l'Université de Saida, qui font partie du jury d'avoir consacré son temps précieux à revoir mon travail.*

Je voudrais remercier aussi sans exception toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail.

En fin, je remercie sincèrement mes parents, mes amis et mes collègues de m'encourager et de me soutenir et tous les gens qui me souhaitent le succès de près ou de loin.

Neggala Nor El Houda

Liste des abréviations

L'abréviation les plus couramment utilisées :

DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density functional theory)
GGA	Approximation du gradient généralisé
FP-LAPW	La méthode linéaire des ondes planes augmentées
a_0	Paramètre de maille
DOS	Densité d'états (Density of States)
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)
B'	La dérivée du module de compressibilité
E_0	Energie de l'état fondamentale

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau I.1	La valeur de σ_i : l'effet d'écran sur l'électron i	09
Tableau III. 1	Paramètre de maille a , module de compressibilité B , sa dérivée B' à pression constante et énergie de l'état fondamentale E₀ des composés dans les deux structures	54
Tableau III.2	Les valeurs du moment magnétique total pour le composé Rh ₂ GaMn dans la phase F-m3m en utilisant la méthode GGA	64

Liste des figures

Figures	Titres	pages
Figure I.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs	05
Figure I.2	Approximation de Slater	08
Figure I.3	Structure des alliages Heusler. (a) Structure Semi Heusler C1b, (b) Structure full Heusler L2	11
Figure I.4	Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages Full-Heusler	12
Figure I.5	Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler	12
Figure I.6	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.	14
Figure I.7	Structure cristalline de l'alliage Half-Heusler XYZ (a) et de l'alliage fullHeuslerX ₂ YZ (b)	15
Figure I.8	alliages Heusler à base de Mn ₂ (régulière et inverse)	16
Figure I.9	Structure de l'alliage Heusler quaternaire	17
Figure I.10	paramagnétiques des atomes libres	17
Figure I.11	Ferromagnétisme	19
Figure I.12	Antiferromagnétisme	19
Figure II.1	Représentation schématique de la densité électronique.	30
Figure II.2	Premier théorème de Kohn et Hohenberg.	32
Figure II.3	Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn.	32
Figure II.4	Diagramme de la théorie de la fonction de densité.	36

Figure II.5	l'organigramme des programmes de Wien2K	47
Figure III.1	La Structures Cubiques Fm3m (a) et F-43m (b) des composés étudiés	54
Figure III. 2	Énergie totale en fonction du volume de Rh ₂ GaMn pour les deux structures	55
Figure III. 3	Énergie totale en fonction du volume de Rh ₂ GaSc pour les deux structures	55
Figure III.4	Structures de bandes de Rh ₂ GaMn pour les Spins Minoritaires dans la structure Fm3m en utilisant la méthode GGA	57
Figure III.5	Structures de bandes de Rh ₂ GaMn pour les Spins Majoritaires dans la structure Fm3m en utilisant la méthode GGA	58
Figure III.6	Structures de bandes de Rh ₂ GaSc dans la structure Fm3m en utilisant la méthode GGA.	58
Figure III.7	Densités d'états totales de Rh ₂ GaMn pour les deux Spins dans la structure Fm3m en utilisant la méthode GGA.	60
Figure III.8	Densités d'états totales de Rh ₂ GaSc dans la structure Fm3m en utilisant la méthode GGA	60
Figure III.9	Densités d'états totales de Rh ₂ GaMn en utilisant la méthode GGA	61
Figure III.10	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaMn en utilisant la méthode GGA.	61
Figure III.11	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaMn en utilisant la méthode GGA.	62
Figure III.12	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaMn en utilisant la méthode GGA.	62
Figure III.13	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaSc en utilisant la méthode GGA.	63
Figure III.14	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaSc en utilisant la méthode GGA.	63
Figure III.15	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaSc en utilisant la méthode GGA.	64
Figure III.16	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaSc en utilisant la méthode GGA.	64

Figure III.17	Densités d'états Partielles de Rh ₂ GaSc en utilisant la méthode GGA.	65
Figure III.18	Contours des densités de charges de valences calculées avec la GGA pour Rh ₂ GaMn (<i>a</i>) et Rh ₂ GaSc (<i>b</i>)	65

Résumé

Les alliages Heusler sont des composés ternaires avec des propriétés magnétiques et de transport d'électrons intéressantes, qui les rendent utiles pour diverses applications dans l'industrie électronique. Le but de cette étude était d'analyser les propriétés physico-chimiques des alliages Heusler, en particulier Rh_2GaMn et Rh_2GaSc . Sur la base de plusieurs structures cristallines et ordres magnétiques, les alliages métalliques Heusler sont classés comme des alliages Heusler complets. Cette classe de matériaux a fait l'objet d'une grande attention, notamment dans le domaine de la spintronique, où des températures de Curie élevées sont requises. Dans ce mémoire, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc . Calculé par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, le potentiel d'échange et de corrélation est introduit par l'utilisation des deux approches LSDA et GGA.

Ceci nous a permis de déterminer le paramètre de maille (a_0) optimisé, le module de compressibilité (B) et son dérivé (B'), les densités d'états, la structure de bande, les moments magnétiques totaux et partiels.

Nous avons trouvé que nos résultats sont en accord avec les données expérimentales et celle obtenues par d'autres méthodes.

Mots clés : Rh_2GaMn et Rh_2GaSc , DFT, GGA, FP-LAPW, alliage d'Heusler, Polarisation en spin, spintronique

Abstract

Heusler alloys are ternary compounds with interesting magnetic and electron transport properties, which make them useful for various applications in the electronics industry. The purpose of this study was to analyze the physico-chemical properties of Heusler alloys, in particular Rh_2GaMn and Rh_2GaSc . Based on several crystal structures and magnetic orders, Heusler metal alloys are classified as full Heusler alloys. This class of materials has received much attention, especially in the field of spintronics, where high Curie temperatures are required. In this work, we study the structural, electronic and magnetic properties of Rh_2GaMn and Rh_2GaSc compounds. Calculated by Density Functional Theory (DFT) using the Augmented and Linearized Plane Wave (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k code, the exchange and correlation potential is introduced by the use of both LSDA and GGA approaches.

This allowed us to determine the optimized lattice parameter (a_0), the comparability modulus (B) and its derivative (B'), the densities of states, the band structure, the total and partial magnetic moments.

We found that our results are in agreement with the experimental data and those obtained by other methods.

Keywords: Rh_2GaMn and Rh_2GaSc , DFT, GGA, FP-LAPW, Heusler alloy, spin polarization, spintronics

ملخص

سبائك اوزلر هي مركبات ثلاثية تعرض خصائص نقل مغناطيسية وإلكترونية مثيرة للاهتمام ، مما يجعلها مفيدة للتطبيقات المختلفة في صناعة الإلكترونيات ، والغرض من هذه الدراسة هو تحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لسبائك اوزلر، ولا سيما Rh_2GaMn و Rh_2GaSc .

يتم تصنيف سبائك اوزلر المعدنية على أنها اوزلر الكاملة ، وفقاً للعديد من الهياكل البلورية والأوامر المغناطيسية.

تلقت هذه الفئة من المواد اهتمامًا ملحوظًا ، لا سيما في مجال الإلكترونيات السطحية حيث تتطلب درجة حرارة كوري عالية نسبيًا في هذا المجال من التطبيق.

درسنا في هذه الأطروحة الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية لمركب Rh_2GaMn و Rh_2GaSc . تم إجراء الحسابات بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة والخطية (FP-LAPW) المطبقة في رمز Wien2k ، يتم تقديم إمكانية التبادل والارتباط من خلال استخدام كل من نهجي LSDA و GGA.

سمح لنا ذلك بتحديد المعلمة الشبكية (a_0) المحسنة، ومعامل الانضغاط (B) ومشتقاته (B') ، وكثافة الحالات ، وهيكل النطاق ، واللحظات المغناطيسية الكلية والجزئية.

وجدنا أن نتائجنا تتفق مع البيانات التجريبية و تلك التي تم الحصول عليها بطرق أخرى.

الكلمات الرئيسية: Rh_2GaMn و Rh_2GaSc و DFT و GGA و FP-LMTO وسبائك اوزلر و Spin

spintronics.polarization

Sommaire :

<i>Introduction générale</i>	01
------------------------------------	----

Chapitre I Généralités sur les alliages d'Heusler


I.1. Introduction	05
I.2. Les alliages d'Heusler	07
I.2.1. Définition	07
I.2.2. Propriétés Magnétique	07
I.2.2.1. Les règles de Slater	07
I.2.3. Propriétés structurelles	10
I.2.3.1. La structure cristalline des alliages de Heusler ...	10
I.2.4. Température de Curie	11
I.2.5. Paramètre de maille	12
I.2.6. La Spintronique	13
I.2.6.1. Définition de la spintronique	13
I.2.7. Liste d'alliage de Heusler	14
I.3. Les différents types Alliages d'Heusler	14
I.3.1. Alliages Half-Heusler	14
I.3.2. Alliages Full-Heusler	15
I.3.3. Alliages Heusler inverses	15
I.3.4. Alliages Heusler quaternaires	16
I.4. différentes formes magnétiques	17
I.4.1. Diamagnétiques	17
I.4.2. Paramagnétiques	17
I.4.3. Les ferromagnétiques	18
I.4.4. Les antiferromagnétiques	19
I.5. Les applications et les avantages	20
Références	21

Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II. 1- Introduction	24
II. 2-Équation de Schrödinger pour le cristal	24
II. 2-1- L'approximation de Born-Oppenheimer	26
II. 2-2-Approximation de Hartree (électrons libres)	26
II. 2-3-Approximation de de Hartree-Fock	27
II. 3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
II. 3-1-Théorie de Thomas-Fermi	30
II. 3-2-Théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
II. 3-3-les équations de Kohn et Sham	33
II. 3-4-Solutions d'équation de Kohn et Sham	35
II. 4-Approximations de la densité Locale et du Gradient Généralisé	37
II. 4-1- Approximation de la densité locale (LDA)	37
II. 4-2- Approximation de la densité locale de Spin (LSDA)	37
II. 4-3- Approximation du gradient généralisé (GGA)	38
II. 4-4- Approximation du gradient généralisé d'Engel et Vosko) (Approximation GGA - EV)	39
II. 4-5- Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)	39
II. 5-Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées	40
II. 5-1-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	41
II. 5-1-1-La méthode APW	41
II. 5-1-2-Principe de la méthode FP-LAPW	43
II. 6-Le code WIEN2k	45
Références	48

Chapitre III Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	50
III.2.Détails des calculs	50
III.3. Propriétés structurales.....	51
III.4. Propriétés Electroniques	54
III.4.1. Structure de bandes	54
III.4.2. Densités d'états (DOS)	57
III.5. Propriétés Magnétiques	64
Références	65
Conclusion générale.....	67

A decorative graphic of a scroll with a green outline and grey circular accents at the corners and along the left edge. The text is centered within the scroll.

Introduction
générale

La physique des matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, constituant un domaine très actif de la recherche scientifique et du développement technologique. Elle fournit une compréhension éclairée des principales propriétés de la représentation des matériaux et s'enflamme dans divers secteurs industriels. Ce dernier ne fera que les avancées dans les applications technologiques se multiplier, permettant l'émergence de nombreuses applications technologiques : (électronique, stockage d'information, capteurs, communications, semi-conducteurs, alliages de matériaux composites spéciaux, très légers et très résistants, etc...)

La recherche pour trouver de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est aujourd'hui un enjeu majeur pour l'industrie, quel que soit le domaine d'application considéré (microélectronique, énergie, matériaux, etc.)

Les simulations permettent désormais d'explorer diverses propriétés du domaine quantique, telles que les propriétés structurales, électroniques ou encore dynamiques de la matière, bien éloignées de toute connaissance expérimentale préalable du système étudié.

La simulation numérique a gagné une place dans les sciences physiques ces dernières années. Aujourd'hui, on parle d'« expérience numérique ». Cette désignation définit un domaine du physique lié aux méthodes expérimentales et théoriques.

Ces méthodes numériques peuvent également observer et représenter le comportement des matériaux le plus finement possible à l'échelle souhaitée. D'autre part, la comparaison entre différents résultats obtenus par des expériences,

D'autre part, la comparaison entre différents résultats obtenus par des expériences, vérifier les performances de ces approches théoriques là où les simulations ne sont pas seules les chiffres sont atteints.

Les simulations numériques ont touché plusieurs domaines aujourd'hui, de l'aérodynamique aux essais nucléaires, elles ont des objectifs bien connus du public dans le domaine de la science des matériaux.

Les alliages Heusler sont des alliages intermétalliques aux propriétés physiques et chimiques uniques, qui ont des applications importantes dans les matériaux magnétiques.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages Heusler, qui sont cruciales pour comprendre leur structure et leurs propriétés à l'aide de simulations basées sur l'utilisation de méthodes de premiers principes. Basé sur la méthode d'onde plane améliorée, FP-LAPW a été implémenté dans le code de calcul Wien2k. Il fonctionne sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et constitue la base de nos calculs pour étudier ces propriétés.

Notre travail est divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous montrerons quelques généralités sur les alliages heusler : la définition, les différents types de ces alliages, la propriété structurale et différentes formes magnétiques
- Dans le deuxième chapitre, nous mentionnons quelques approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un solide cristallin telles que les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock et Thomas et une explication de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui a prouvé son efficacité par approximation pour résoudre l'équation équivalente de l'équation de Schrödinger (équation de Kun et Sham) car nous reviendrons sur la notion d'énergie potentielle et l'importance des ondes plates. Dans ce chapitre, nous expliquerons le concept de pseudo-probabilité et son rôle principal dans la simplification du problème de structure électronique.
- Quant au chapitre 3, il discutera les résultats obtenus par le programme Wien2k sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces matériaux

A decorative graphic of a scroll with a green border and grey tabs at the corners, framing the chapter title.

Chapitre I :
Généralités sur les
alliages Heusler

I.1.Introduction

Les alliages Heusler est devenu un domaine d'intérêt pour les applications de spintronique. Le terme alliages Heusler fait référence à un groupe décomposé chimiques comprenant environ 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts pour la première fois par Fritz Heusler en 1903 lors de l'étude de l'alliage Rh₂GaMn. [1,2]

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique.

- ❖ La première famille est la famille des full-Heusler avec une stœchiométrie de type (02 :01 :01). Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X₂YZ, où X et Y sont des métaux de transition (Mn, Fe, Co) et Z un élément léger (Al, Si, Ga).
- ❖ La deuxième famille est la famille des half-Heusler avec une stœchiométrie de type (01 :01 :01). Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ.

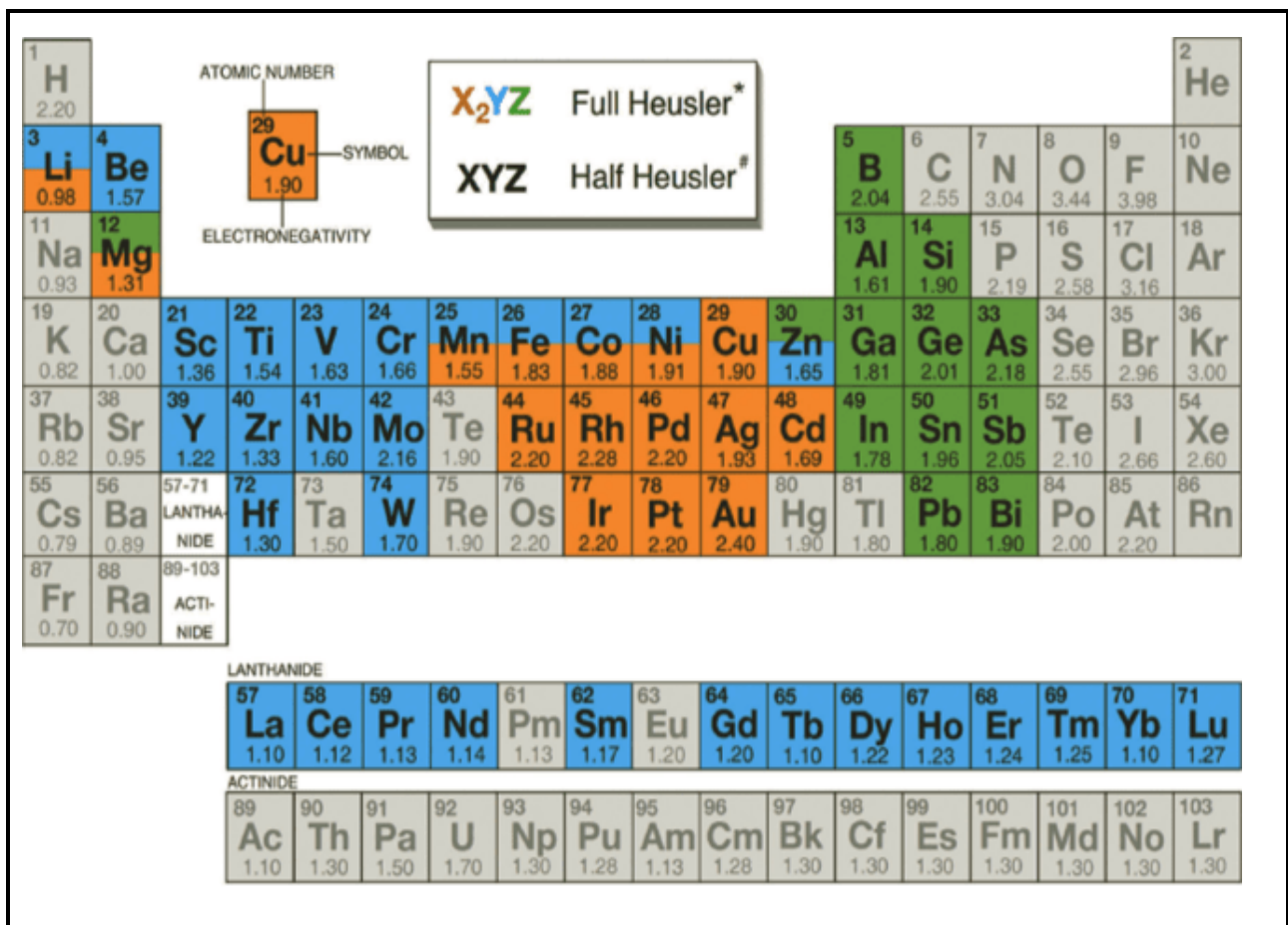


Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

Sachant cela, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant juste le nombre d'électrons de valence [4]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont des supraconducteurs. semi-conducteur a une autre

grande sous-catégorie avec plus de 250 combinaisons, qui sont Il est considéré comme un nouveau matériau pour la technologie énergétique. Leur largeur Les bandes peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV simplement en changeant leur composition chimique. Par conséquent, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour des applications cellulaires. Applications solaires et thermoélectriques simultanées. Les composés semi-métalliques ferromagnétiques de Heusler sont des semi-conducteurs sens dérogation, alors qu'ils sont métalliques dans le sens de rotation opposé. Ces composés présentent une polarisation de spin à 100 % Pour les électrons de conduction, cela rend ces Des matériaux plus adaptés aux applications de spintronique. Entre autres avantages, leur température de Curie élevée les rend idéales pour une utilisation dans les jonctions tunnel magnétiques. [5,6]

1.2. Les alliages Heusler

1.2.1. Définition

Les alliages Heusler sont des ternaires composés de deux métaux de transition et un élément non magnétique, Il existe deux classes : X_2YZ est la formule également connu sous le nom " Full-Heusler " ou d'un formule XYZ stœchiométrie connu sous le nom du "Half Heusler". Généralement les métaux de transition sont X et Y, et Z est l'élément non magnétique, dans les deux cas.

1.2.2. Propriétés Magnétique :

Les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler sont uniques et peuvent être exploitées pour diverses applications. Les propriétés magnétiques comprennent la coercivité, la susceptibilité et le coefficient de saturation. La coercivité est la force nécessaire pour inverser le sens de l'aimantation des cristaux. La susceptibilité est la mesure de la réponse des cristaux à un champ magnétique externe. Le coefficient de saturation est la mesure de la quantité maximale d'aimantation que les cristaux peuvent supporter.

Les propriétés magnétiques des composés peuvent être modifiées en ajustant la structure cristalline. Les propriétés magnétiques peuvent être ajustées en ajoutant des ions supplémentaires ou en modifiant la composition chimique des cristaux. Les propriétés magnétiques peuvent également être modifiées en ajustant la température et la pression.

1.2.2.1. Les règle de Slater :

En physique quantique et en chimie computationnelle, la règle de Slater est un ensemble de règles (empiriques) utilisées pour déterminer la charge nucléaire effective. Un atome avec beaucoup d'électrons

La méthode de Slater permet de «transformer» des atomes multi-électrons en hydrures. Pour simuler la construction d'électrons avec des électrons, nous calculons la charge nucléaire effective subi par chaque électron $Z^* = Z - \sigma$, où Z est la charge nucléaire réelle et σ représente l'effet d'écran produit par les électrons plus proches ou aussi proches du noyau. Par conséquent, on aura toujours $Z^* < Z$. L'effet d'écran σ_i sur l'électron i est la somme des effets d'écran $\sigma_j \rightarrow i$ exercés sur l'électron i par tout autre électron j , en tenant compte de la situation de l'électron i .

[7]

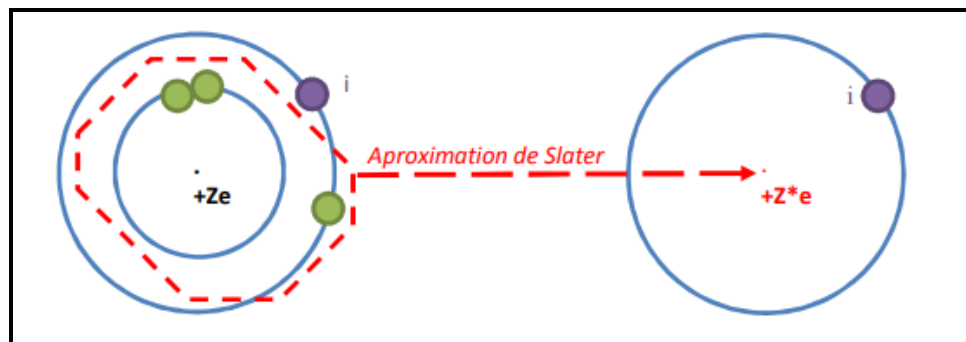


Figure I.2 : Approximation de Slater

L'énergie de l'électron de l'hydrogénoïde dans le modèle de Slater (figure de droite) est donnée par l'expression suivante : $E_n (eV) = -13.6 \frac{(Z^*)^2}{n^2}$

Il faut suivre la démarche suivante pour calculer Z^* :

- Ecrire la configuration électronique de l'élément et l'ordonner selon : (1s) (2s,2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) .
- Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle s_i à la constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend :
 - ✓ du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron
 - ✓ de la couche électronique n de l'électron.
- La valeur de σ_i est résumée dans le tableau suivant [8]

Tableau I.1. La valeur de σ_i : l'effet d'écran sur l'électron

		niveau de l'électron (i) qui joue un rôle écran							
σ_{ij}		1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p
niveau de l'électron considéré (j)	1s	0,30	0	0	0	0	0	0	0
	2s 2p	0,85	0,35	0	0	0	0	0	0
	3s 3p	1	0,85	0,35	0	0	0	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0	0	0	0
	4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0	0
	4d	1	1	1	1	1	0,35	0	0
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35	0
	5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Exemple :

La charge effective d'un électron externe de l'azote L'azote ${}^7\text{N}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$.

On peut l'écrire sous la forme : $(1s)^2 (2s, 2p)^5$. Un électron de la couche externe (2s, 2p) a donc comme électrons d'écran :

- 4 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 0,35$
- 2 électrons s de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$

On en déduit : $\sigma = (2 \times 0,85) + (4 \times 0,35) = 3,10$

Donc la charge effective : $Z^* = Z - \sigma = 7 - 3,1 = 3,9$

I.2.3. Propriétés structurales :

Les propriétés physiques des alliages Heusler dépendent fortement de l'arrangement atomique dans le cristal. Une légère perturbation de la structure peut modifier considérablement la structure électronique. En plaçant chaque élément à sa place, vous obtenez une structure cubique or donnée. Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages Heusler. Certaines des structures dés ordonnées possibles de FH et/ ou QH sont appelées structures A2, DO3 et B2 [9] Un désordre complet des structures FH et/ ou QH (où X, X', Y et Z sont distribués

de manière aléatoire) conduit à une symétrie réduite et à des structures A2 avec des réseaux (bcc). D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit à des perturbations DO3 conduisant à des structures de type Bi F3. Le type B2 est une autre structure couramment observée dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. C'est-à-dire que le désordre situe entre les sites Y et Z, résultant en une structure de type CsCl. Il a été observé qu'une structure cristalline très ordonnée est essentielle pour avoir une structure électronique semi-métallique, car les structures cristallines correspondent à différents types structuraux. [9, 10, 11].

1.2.3.1. La structure cristalline des alliages de Heusler :

Les alliages Heusler cristallisent dans la structure cubique du réseau de Bravais qui est un cube à faces centrées (Fm-3m), et selon le groupe d'espace (groupe d'espace numéro 225).

Les alliages Heusler de type X₂YZ cristallisent avec des atomes de type Z occupant les coins et les milieux des faces, les atomes de type Y occupent les milieux des arêtes et les atomes de type X occupent des positions tétraédriques (qui sont 8 positions)

"L'atome X occupe la position 8c (1/4,1/4,1/4) et les atomes Y et Z occupent les positions 4a (0,0,0) et 4b (1/2,1/2,1/2), respectivement ». Dans le cas du type XYZ (alliage semi-Heusler), la structure cristalline est La moitié de ces sites, un total de quatre C1b, sont représentés dans deux structures sur la figure I.3. (a) C1 b et (b) L21 [12].

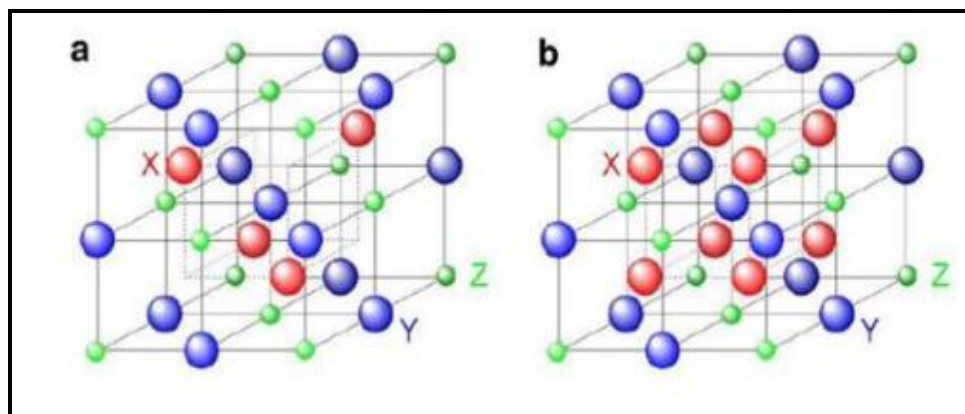


Figure I.3 : Structures des alliages Heusler. (a) structure Semi Heusler C1b, (b) structure full Heusler L2

La structure cristalline est l'un des facteurs les plus importants qui déterminent les propriétés magnétiques des composés Rh₂GaMn et Rh₂GaSc. Le cristal est constitué de deux couches, une

couche de Rhodium et une couche de gallium ou de manganèse. La couche externe est composée d'ions Rhodium et la couche interne est composée d'ions gallium ou de manganèse. La structure cristalline est responsable des propriétés magnétiques des composés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc . Les cristaux de Rh_2GaMn et Rh_2GaSc sont très stables et ont une structure cristalline très régulière. Cette structure ordonnée permet aux ions de se réorganiser facilement et de former des liaisons magnétiques stables. Les structures cristallines des composés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc sont très importantes pour leurs propriétés magnétiques et leur application dans diverses technologies.

1.2.4. Température de Curie :

C'est le point clé dans le développement des matériaux semi-métalliques Magnétique : C'est la température de Curie T_C . Par rapport au semi-conducteur Dilution magnétique (DMS), plus communément trouvée dans les alliages Heusler avec La température de Curie est supérieure à la température ambiante. Néanmoins, il faut encore prendre Tenez compte de ce facteur lors du développement de nouvelles œuvres ; en effet, T_C Cela dépend beaucoup de la composition.

La Figure I.4 donne les valeurs de température Curie de choix pour les matériaux Full-Heusler

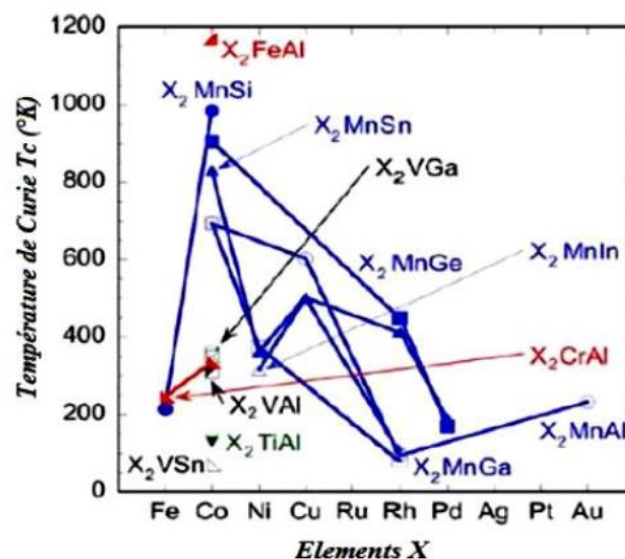


Figure I.4. Température de Curie T_C pour un ensemble d'alliages Full-Heusler

1.2.5. Paramètre de maille

Un point très important est le paramètre de réseau de l'alliage Heusler développé sans modifier ses propriétés cristallines. La Figure I.5 donne les valeurs des paramètres Maillage pour la sélection de matériaux avec structure Full-Heusler

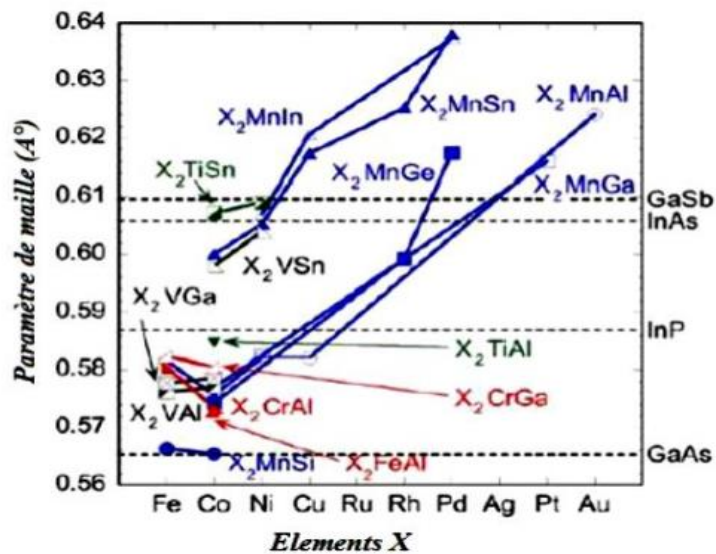


Figure 1.5 : Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler

1.2.6. La spintronique

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs être poseur une propriété fondamentale des électrons, à savoir la charge électrique. La spintronique (ou spintronique), également appelée magnétronique, est une nouvelle technologie qui exploite les propriétés quantiques des spins des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu de s'appuyer uniquement sur les charges des porteurs comme l'électronique conventionnelle à semi-conducteurs, dépend de l'état de spin "haut" ou "bas" du milieu et du spin de conduction dans certains matériaux magnétiques. Il ouvre la porte de nouvelles applications sans modifier complètement une technologie silicium bien maîtrisée.

1.2.6.1. Définition de la spintronique

La spintronique est une technologie qui utilise le spin des électrons et L'autre avantage est, pour être précis, un phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de Spintronics portant sur la magnétorésistance à effet tunnel (TMR pour, Tunneling Magnétorésistance) ont été découverts par Jullière en 1975 [13]. Johnson et S Ilse ont observé en 1985 des matériaux ferromagnétiques aux métaux non magnétiques [14], en particulier la magnétorésistance géante (GMR pour Giant). Il a été découvert par Fert et al [15] et Grünber et al en 1988. 1989 [16]. Dans le matériel Pour les ferromagnétiques tels que le frou le cobalt, la bande D des électrons augmente, tandis que Les électrons down sont asymétriques, ce qui signifie que les électrons avec spin up et spin down ont des densités d'états différentes. Ensuite, nous discutons des rotations majoritaire set minoritaires .Cela signifie que les électrons traversant le matériau ferromagnétique auront des probabilités de diffusion d'état de spin

différentes, ce qui entraînera une résistivité de spin réduite. Ainsi, avec un courant électrique traversant le matériau ferromagnétique, nous pouvons voir que le nombre d'électrons est modifié au fur et mesure que le spin monte et descend : le courant est appelé polarisation de spin. Cet effet est à la base des phénomènes de magnétorésistance géante (GMR) et de magnétorésistance tunnel (TMR).

1.2.7. Liste d'alliage de Heusler

La famille des alliages de Heusler contient plus de mille composés identifiés. On peut citer [17] :

- Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , Cu_2MnSn ;
- Ni_2MnAl , Ni_2MnIn , Ni_2MnSn , Ni_2MnSb , Ni_2MnGa ;
- Co_2MnAl , Co_2MnSi , Co_2MnGa , Co_2MnGe ;
- Pd_2MnAl , Pd_2MnIn , Pd_2MnSn , Pd_2MnSb ;
- Co_2FeSi , Fe_3Si ;
- Fe_2VAl ;
- Mn_2VGa , Co_2FeGe .

1.3. Les différents types Alliages d'Heusler

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler et la figure représente ces différents types d'alliages :

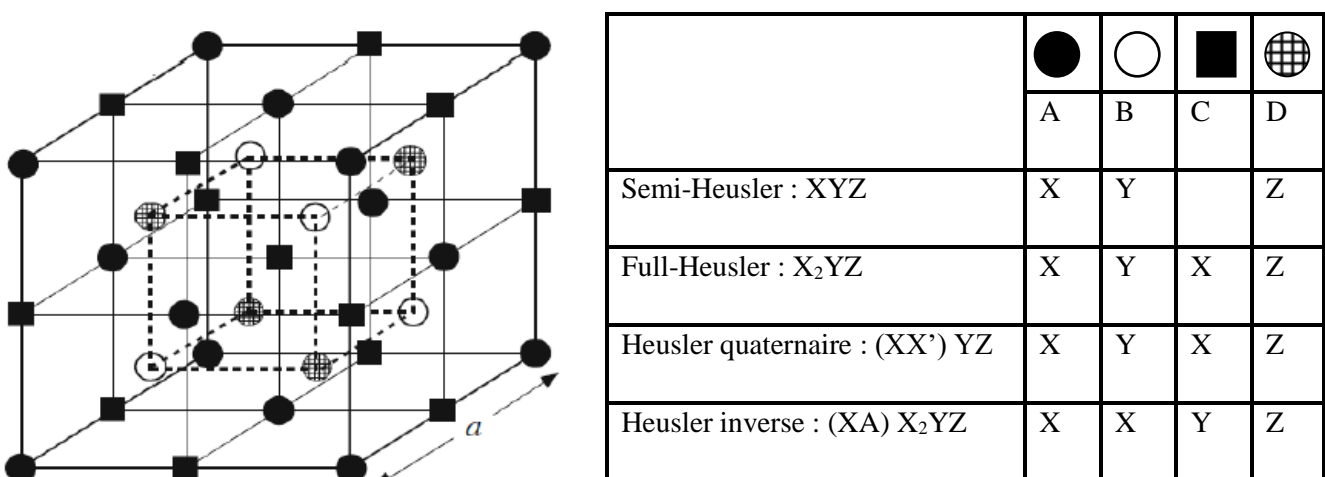


Figure 1.6 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.

1.3.1. Alliages Half-Heusler

La composition chimique de la forme XYZ est liée à l'alliage Half-Heusler, qui peut être considéré comme un composé formé de deux parties distinctes, l'une appelée partie covalente

et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont des propriétés cationiques différentes, Z en revanche est compris comme un équivalent anionique [18]. De manière aléatoire ou alphabétique, les éléments peuvent être triés selon leur électronégativité, ce qui donne trois permutations possibles. Au début de la formule, nous trouvons l'élément le plus électropositif, du groupe principal, les métaux de transition ou les éléments de terres rares, tandis qu'à la fin de la formule, nous trouvons l'élément le plus électronégatif, qui est également du groupe principal, mais uniquement de la moitié du tableau périodique des éléments.

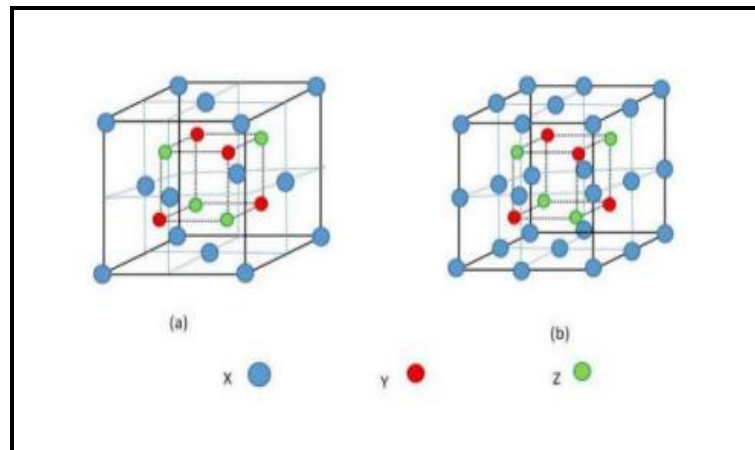


Figure 1.7 : Structure cristalline de l'alliage Half-Heusler XYZ (a) et de l'alliage fullHeusler X₂YZ (b)

1.3.2 .Alliages Full-Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X₂YZ dont X et X sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple Co₂MnSi, Fe₂VAl [19, 20] et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L2 prototype de cette structure régulière est Cu₂MnAl [21, 22]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace Fm3m (n ° 225).

1.3.3. Alliages Heusler inverses :

Les composés inverses de Heusler complet ont la formule X₂YZ, où la valence de l'atome de métal de transition X est inférieure à celle de Y. En conséquence, les composés inverses de Heusler cristallisent dans la structure dite X A ou X α , l'ordre atomique est X-XY-Z et le proto

type est Hg_2TiCu [23]. Certains Heusler inverses ont été étudiés à l'aide de calculs de structure électronique de premier principe [24, 25]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement plus favorable que la structure L21 des composés full-Heusler habituels avec l'arrangement atomique X-Y-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur des films. [26, 27], tandis que des expériences sur Mn_2NiS ont indiqué que la disposition réelle des atomes sur différents sites pouvait être affectée par la méthode de préparation [28]. Inverse Heusler est devenu plus intéressant depuis qu'il a été utilisé en combinaison avec une croissance cohérente sur des semi-conducteurs et des températures de Curie élevées supérieures à 1000°K , comme dans le cas du Cr_2CoGa . [29]. Certains de ces composés ont été identifiés comme des aimants semi-métalliques. Dans tous les cas, l'apparition de la semi métallicité est liée au comportement de Slater-Pauling du moment magnétique de spin total.

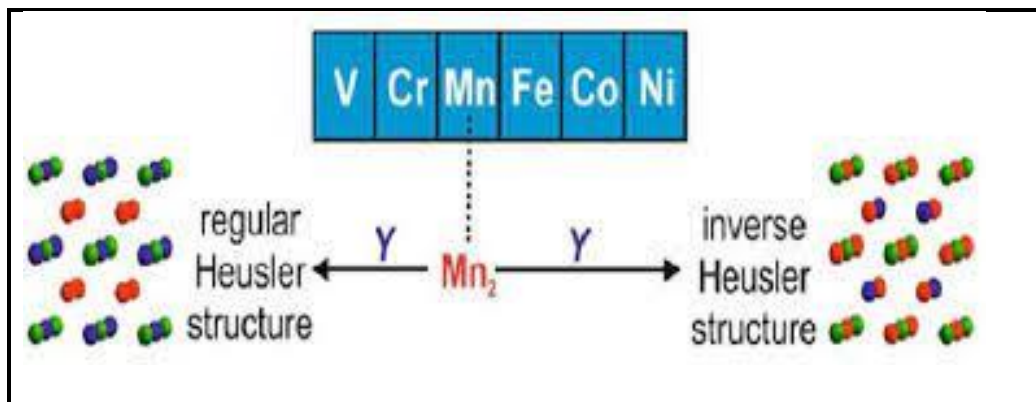


Figure I.8 : alliages Heusler à base de Mn_2 (régulière et inverse)

1.3.4. Alliages Heusler quaternaires :

Une autre famille de composés Heusler de type LiMgPdSn , également appelés composés Heusler de type LiMgPdSb [30], sont appelés composés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(\text{XX}')\text{YZ}$, où X, X' et Y sont des atomes de métal de transition. La valence de X' est inférieure à la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence de X et de X'. La disposition diagonale des atomes dans un cube à faces centrées (FCC) est X-Y-X'-Z, qui est la plus stable énergétiquement. [31]

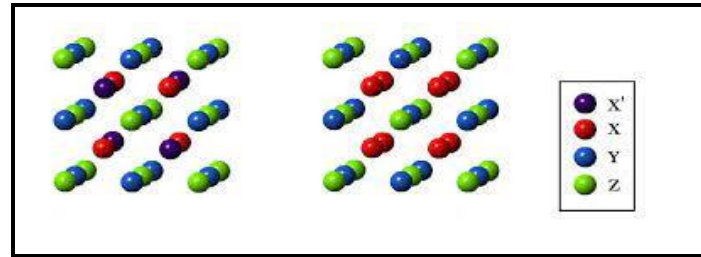


Figure I.9 : Structure de l'alliage Heusler quaternaire

I.4. Différentes formes magnétiques :

I.4.1. Diamagnétiques :

Les métaux diamagnétiques sont très insensibles aux champs magnétiques et négatifs. Les matériaux diamagnétiques sont facilement repoussés par les champs magnétiques et le matériau ne conserve pas ses propriétés magnétiques lors que le champ magnétique externe est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides dans lesquels tous les électrons sont appariés, il n'y a donc pas de moment magnétique permanent par atome. Les propriétés magnétiques proviennent de la réorientation des trajets électron que sous l'influence d'un champ magnétique externe. La plupart des éléments du tableau périodique, y compris Le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques.

I.4.2. Paramagnétiques :

Un matériau paramagnétique est un matériau qui n'a pas de moment magnétique lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué. A température ambiante, le mouvement thermique provoque un agencement chaotique des moments. Ils se compensent et l'aimantation globale s'annule. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le moment magnétique correspond à la direction du champ. Donc le matériel est les substances paramagnétiques sont caractérisées par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques [31]

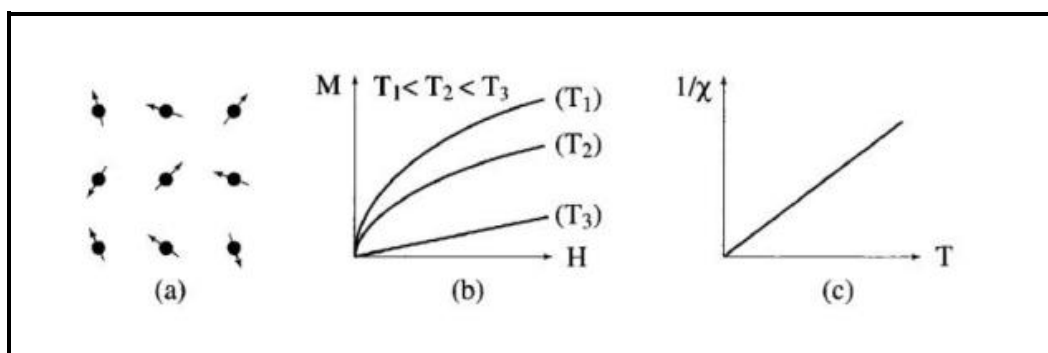


Figure I.10. Paramagnétiques des atomes libres

I.4.3. Les ferromagnétiques

Un ferrimagnétique peut être considéré comme un antiferromagnétique avec deux sous-réseaux à moments inégaux. Dans ce cas, il n'y a plus de compensation précise des aimantations des deux sous-réseaux, et les moments magnétiques sont anti parallèles, mais avec des amplitudes différentes. Cela conduit à une aimantation spontanée du matériau. Ceci est différent à la fois de l'antiferromagnétisme, où le moment magnétique net est nul, et du ferromagnétisme, où l'aimantation spontanée au niveau microscopique provient de l'arrangement parallèle des moments magnétiques. En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques des ions cristallins s'alignent de manière anti parallèle dans la région de Weiss. Trouvez ensuite le moment magnétique dans chaque région. Les régions de Weiss pointent dans toutes les directions, donc aucun moment n'est observé à l'échelle du cristal. En présence d'un champ magnétique externe, le moment magnétique tend à s'aligner avec la direction du champ magnétique. Semblable aux matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques présentent une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie et deviennent paramagnétique au-dessus de cette température. [32, 33]

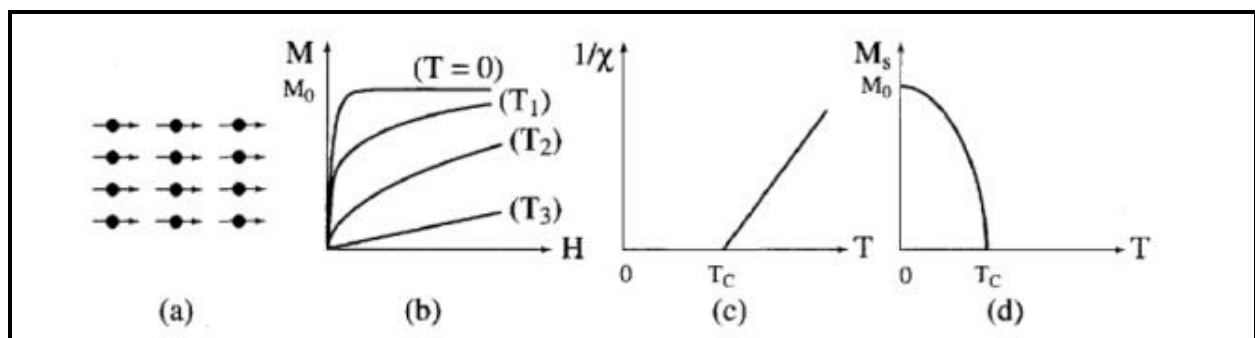


Figure I.11 : Ferromagnétisme

(a) Réseau de spins – (b) variation sous champs de l'aimantation

(c) variation thermique de $1/\chi$ – (d) variation thermique de l'aimantation spontanée

I.4.4. Les antiferromagnétiques :

Dans les antiferromagnétiques, l'état d'énergie le plus bas correspond à l'alignement antiparallèle des moments magnétiques. Celui-ci regroupe les moments en deux sous-réseaux d'aimantation égale et opposée, de sorte que l'aimantation totale est nulle en l'absence de champ magnétique [34]. La variation thermique de la susceptibilité au maximum correspondant à une

certaine température, similaire à la température de Curie des ferromagnétiques, appelée température de Néel, T_N . Au-dessus de cette température, l'antiferromagnétique devient paramagnétique [35].

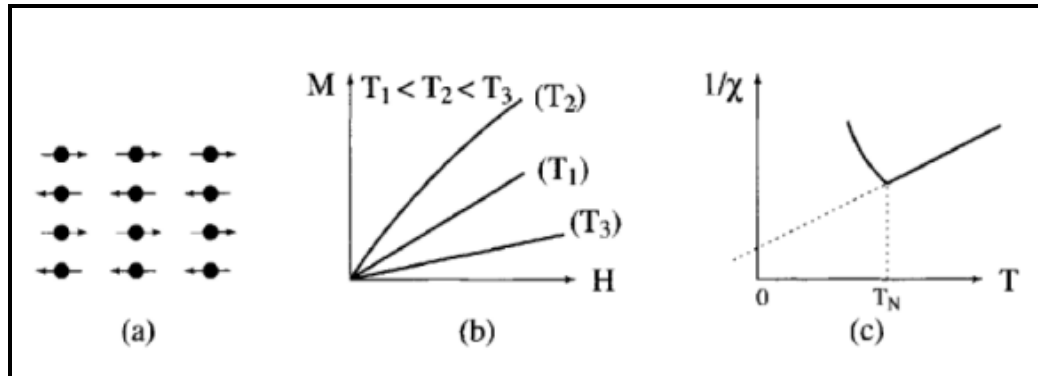


Figure I.12 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins – (b) $M(H)$ - (c) $\chi \sim 1(T)$

Nous avons présente ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

1.5. Les applications et les avantages :

Les applications de Rh_2GaMn et Rh_2GaSc sont variées. Les propriétés magnétiques uniques des composés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc peuvent être exploitées pour améliorer les performances des dispositifs et des systèmes. Les applications comprennent l'électronique, les capteurs, l'énergie, l'aéronautique, les moteurs, les systèmes de navigation et les systèmes de communications. Les composés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc peuvent également être utilisés comme matériaux de base pour les dispositifs magnétiques, les aimants permanents et les matériaux d'isolation.

Les avantages de l'utilisation de Rh_2GaMn et Rh_2GaSc sont nombreux. Les propriétés magnétiques uniques des composés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc peuvent être exploitées pour améliorer les performances des dispositifs et des systèmes. Les propriétés magnétiques peuvent être modifiées en ajustant la structure cristalline. Les propriétés magnétiques peuvent également être modifiées en ajustant la température et la pression. Les composés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc sont très stables et ont une structure cristalline très régulière.

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219
- [4] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, Angew Chem Int Ed 46, (2007)668
- [5] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H. J. Lin Appl Phys Lett 88, (2006) 032503.
- [6] W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, and E. Jedryka, Phys Rev B 81, (2010) 140402.
- [7] <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/fuster/1C001/hydrogenoide-slater.pdf>
- [8] https://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-11cg2/structure_slater.htm
- [9] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," Phys. Rev. Lett. 45: 566, 1980.
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [12] HOUARI Mohammed. Étude des paramètres d'échange magnétiques dans les composés $\mathbf{2}$ et $\mathbf{2}$ ($Z = \text{Ge, Si, Sn}$), mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie R Mohamed Boudiaf. Oran. 2016
- [13] M. Julliere. Physics Letters A, 54:225-226, (1975).
- [14] M. Johnson and R. H. Silsbee... Phys. Rev. Lett., 55:1790-1793, (1985).
- [15] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61:2472-2475, (1988).
- [16] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39:4828-4830, (1989)
- [17] K. Ramesh Kumar, K. Kamala Bharathi, J. Arout Chelvane, S. Venkatesh, G. Markandeyulu et N. Harishkumar, « *First-Principles Calculation and Experimental Investigations on Full-Heusler Alloy Co_2FeGe* », IEEE Transactions on Magnetics, vol. 45, 2009, p. 3997
- [18] H. Zenasni, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [19] P. Gronberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. D. Brodsky and H. Sowers Phys. Rev. Lett. 57 2442

(1986).

[20] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche Phys. Rev. Lett. 64 2304 (1990).

[21] F. Tran and P Blaha , Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.

[22] F. Tran and P and K. Schwars , J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208

[23] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro69

[24] K. Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Mater. 321, L34 (2009)

[25] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)

[26] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A.

Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)

[27] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510(2012)

[28] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009)

[29] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)

[30] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901(2009)

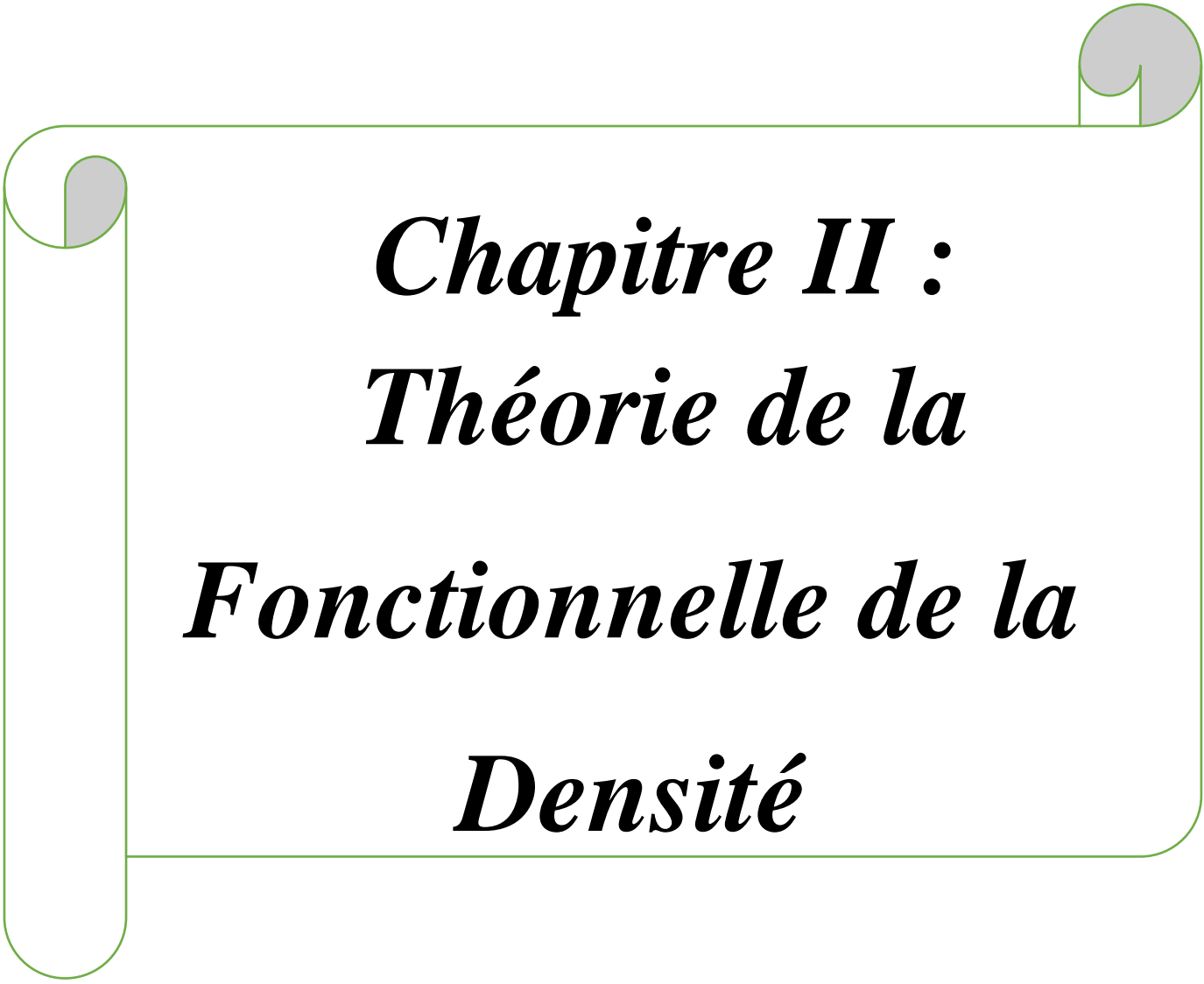
[31] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)

[32] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. J. Magn. Mater. 124 (1993) 305.

[33] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. J. Magn. Mater. 70 (1987) 313.

[34] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z. Wang. Solid State Comm. 89 (1994) 799.

[35] Z. W. Li and A. H. Morrish. Phys. Rev. B 55 (1997) 3670.



Chapitre II :
Théorie de la
Fonctionnelle de la
Densité

II. 1- Introduction :

Dans les années vingt de la dernière merde, le scientifique Schrödinger a exprimé le mouvement des électrons et des noyaux avec la phrase mathématique, cette expression est connue sous le nom de fonction d'onde et c'est la base de la physique quantique, mais cette équation a une solution précise sauf dans l'état de l'atome d'hydrogène, comme pour les atomes multi-électrons, les scientifiques ont été incapables de trouver des solutions à cette équation, ce qui a conduit à ils ont conduit à la découverte de la théorie dite de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; ce qui est considéré comme l'une des méthodes les plus importantes utilisées en physique et en chimie en raison de son utilisation dans les calculs quantiques et cela est dû au fait qu'il peut être appliqué dans de nombreux domaines divers avec un coût élevé et une vitesse élevée, mais il fait toujours face à des difficultés de Afin d'utiliser les méthodes traditionnelles de résolution de l'équation de Schrödinger, c'est ce qui lui a fait connaître un développement remarquable dans les modifications des concepts de base de ces Récemment.

II. 2-Équation de Schrödinger pour le cristal:

L'équation de Schrödinger est la base des études quantitatives de tout système cristallin quantique. Le système constitué de particules (ions + électrons) qui interagissent les unes avec les autres est décrit par l'équation de Schrödinger suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (II.1)$$

Où

H Hamiltonien.

ψ La fonction d'onde du cristal.

E L'énergie de l'état de base du cristal [1] .

L'hamiltonien total de cette phrase peut être considéré comme constitué de l'énergie cinétique de toutes les particules plus l'énergie d'interaction entre elles, et le cas échéant l'énergie d'interaction avec le milieu extérieur, pour écrire ce Hamiltonien en l'absence du champ extérieur sous la forme suivante:

$$H_{Total} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (II.2)$$

Avec:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2$$

$$T_N = \sum_{i,i \neq j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right)$$

$$V_{N-N} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right)$$

$$V_{N-e} = \sum_{i,\alpha} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

T_e Énergie cinétique des électrons.

T_N Énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} Énergie d'interaction Électron -Électron.

V_{e-N} Énergie d'interaction électron-noyau.

V_{N-N} Énergie d'interaction noyau -noyau.

m, M Masses des électrons et des noyaux, respectivement.

Z_α Charge des noyaux.

$|R_\alpha - R_\beta|$ La distance entre les deux noyaux α et β .

$|r_i - R_\alpha|$ La distance entre le noyau α et l'électron i .

$|r_i - r_j|$ La distance entre les deux électrons i et j .

$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ Opérateur Laplacien.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \tag{II.3}$$

L'équation de Schrödinger pour la structure cristalline contient un grand nombre d'inconnues (un nombre infini d'atomes et d'électrons), ce qui la rend impossible à résoudre car elle contient $3(Z + 1)N$ variables, où N représente le nombre d'atomes, un exemple prend 1cm^3 d'un cristal qui contient $5 \cdot 10^{22}$ noyaux et $Z = 14$ le nombre Les variables deviennent environ $2 \cdot 10^{24}$, il est donc impossible de trouver une solution analytique ou numérique générale à cette équation, donc plusieurs approximations ont été faites pour simplifier cette équation.

II.2-1- L'approximation de Born-Oppenheimer :

Cette simplification peut être faite " L'approximation de Born-Oppenheimer " en séparant le mouvement des électrons du mouvement des noyaux en raison de la grande et large différence entre la masse des électrons et la masse des noyaux, alors que la vitesse des électrons est supérieure à la vitesse des noyaux [2].

Dans l'équation de Schrödinger, l'énergie cinétique des noyaux est négligée, de sorte qu'elle est considérée comme statique devant les électrons $T_N = 0$, et l'énergie d'interaction entre les noyaux est constante $V_{N-N} = \text{Cte}$. L'hamiltonien total du système se compose de (hamiltonien électrons et hamiltonien nucléaire sous la forme :

$$H = H_e + V_{N-N} \quad (II.4)$$

Avec:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (II.5)$$

H_e Électrons hamiltonien

Alors que l'équation de Schrödinger pour les électrons est la suivante :

$$H_e \psi_e(r, R) = (T_e + V_{e-e} + V_{e-N}) \psi_e(r, R) \quad (II.6)$$

Cependant, la nouvelle forme de l'équation obtenue ne peut pas non plus être résolue par des méthodes mathématiques pour obtenir la meilleure représentation.

II.2-2-Approximation de Hartree (électrons libres) :

Cette approximation [3], est basée sur le fait que les électrons sont présents seuls (indépendants) au début, ce qui revient à négliger la limite d'interaction (électron-électron) pour écrire l'hamiltonien total de la phrase sous la forme suivante:

$$H = \sum_i H_i \quad (II.7)$$

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \quad (II.8)$$

Avec:

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{K e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \dots\dots \text{Latence effective de Hartree.}$$

$$U_i(\mathbf{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k^0|} \dots\dots \text{L'énergie potentielle d'un électron idans un}$$

champ de noyau \mathbf{k} .

L'énergie du système s'écrit comme la somme des énergies de tous les électrons:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (II.9)$$

La fonction d'onde totale du système s'écrit comme le produit des fonctions d'état de tous les électrons sous la forme:

$$\psi_r(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_1(\mathbf{r}_i) \quad (II.10)$$

Par conséquent, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit sous la forme :

$$H_{eff} \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (II.11)$$

Les solutions résultantes représentent les valeurs moyennes de l'énergie pour un choix qualitatif de ψ_i selon le principe de covariance qui stipule que le ψ_i préféré correspond à la valeur minimale de E .

$$\psi_{r_1, r_2, \dots, r_N} = -\psi_{r_1, r_2, \dots, r_N} \quad (II.12)$$

II. 2-3-Approximation de de Hartree-Fock:

Pour pallier les lacunes de l'approximation Hartree, le scientifique Fock e a développé cette approximation et c'était en 1930[4], et c'était parce que la fonction d'onde Hartree violait le principe d'exclusion de Pauli, car l'électron est un fermion, ce qui signifie que la fonction d'onde n'est pas symétrique pour l'échange de deux électrons quelconques et ceci est négligé Par une approximation de Hartree, où le déterminant Slater de Fock plutôt que la fonction d'onde Hartree corrige ce défaut.

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (II.13)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Règlements fixe.

C'est la manière la plus simple de respecter le principe de Pauli. Ainsi l'énergie obtenue par Hartree-Fock s'écrit :

$$E_{HF} = \langle \psi_e(\mathbf{r}) | H | \psi_e \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (II.14)$$

Avec:

$$H_i = \int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{e-N}(\mathbf{r}) + V_{ext} \right] \psi_i(\mathbf{r})$$

$$J_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}')$$

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j)$$

J_{ij} Le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb.

K_{ij} Le terme K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock.

Donc l'équation de Hartree-Fock s'écrit :

$$T_e + V_{e-N} + V_{Harter} + V_{Fock}[\psi(\mathbf{r})] \psi_i = E_i \psi_i \quad (II.15)$$

Avec:

$$V_{Harter} = \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

$$V_{Fock} = - \left[\sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \frac{\psi_j}{\psi_i} \delta(\sigma_i - \sigma_j)$$

Lors de l'utilisation de l'approximation Hartree-Fock, le calcul devient un peu lourd et il imprécis car néglige une interaction quantitative importante c'est l'énergie des corrélations entre les électrons de spins opposés. Il existe une alternative efficace pour surmonter ces

difficultés, et cette méthode est connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité. [5].

II.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonction de densité (DFT) est actuellement une méthode plus moderne et l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantitatifs de la structure électronique de la matière (atomes, molécules et solides), qui trouve son origine dans la méthode développée par les deux scientifiques Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [6,7]. Il a fallu attendre le milieu des années 1960, lorsque les contributions Hohenberg et Kohn sont apparues, qui se sont manifestées dans leur théorie, qui stipule qu'il est possible de décrire les propriétés de la structure électronique d'un système matériel grâce à l'utilisation de l'électronique densité.

Pour calculer l'énergie totale E d'un système, l'accent est mis sur le choix de la forme du potentiel et de la fonction d'onde, et ceci dans toutes les méthodes de calcul de la structure des bandes d'énergie, et dans ce qui suit nous utilisons par écrit toutes les influences sur le potentiel forme et fonction d'onde pour déterminer l'énergie totale E , et l'élément de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, qui est une fonction de la coordonnée (x, y, z) Nous écrivons l'énergie totale du système comme suit:

$$E = E(\rho) \quad (II.16)$$

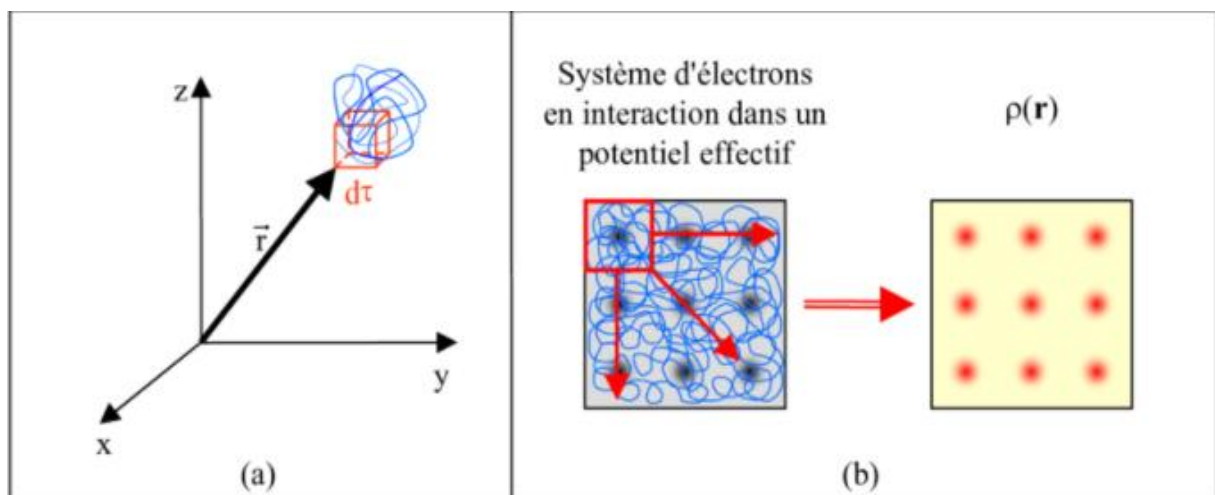


Figure II.1: Représentation schématique de la densité électronique.

II. 3-1-Théorie de Thomas-Fermi:

En 1927, Thomas et Fermi ont formulé l'énergie totale d'un gaz hétérogène d'électrons en fonction de sa densité, Les électrons sont connus pour un gaz homogène [8,9], dans

lequel la région Llewellyn est divisée en très petites divisions, considérant que la densité électronique est constante dans chacune des régions divisées, donc l'énergie totale du système s'écrit :

$$E = \int \epsilon_i[\rho(r)] dr \quad (II.17)$$

Où est la masse volumique du gaz homogène:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (II.18)$$

E_f L'énergie de Fermi.

L'énergie cinétique d'un gaz homogène s'écrit :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (II.19)$$

Des deux équations précédentes (II. 17)et(II. 18) nous obtenons :

$$\begin{cases} T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \\ E_f = \frac{\hbar^2 \rho^{2/3}}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \end{cases}$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi T_{TF} est donnée par :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (II.20)$$

La théorie de Thomas-Fermi considère une approximation locale de la densité électronique qui ne tient pas compte de la liaison des électrons, donc l'énergie totale du système d'électrons dans cette approximation devient la suivante :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (II.21)$$

Certaines modifications ont également été apportées à cette théorie, notamment :

- **Modification proposée par Dirac:**

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr$$

- **Modification proposé par Wigner:**

$$E_c[\rho] = - \frac{0,056\rho^{4/3}}{0,079 + \rho^{1/3}}$$

Rappelons que l'approximation de Thomas-Fermi est une approximation locale de la densité électronique.

III.3-2-Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (C'est-à-dire qu'il est basé sur leur théorie) [10].

▪ **Premier Théorème de Hohenberg et Kohn:**

L'énergie totale d'un système dans son état de base avec des potentiels externes $V_{ext}(\mathbf{r})$ (le potentiel du noyau) comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, et écrire sous la forme:

$$E = E(\rho)$$

L'énergie totale du système s'écrit :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | U + T | \psi \rangle \tag{II.22}$$

Où U et T représentent respectivement le potentiel de réaction et l'énergie cinétique des électrons.

En utilisant l'approximation de Hartree-Fock, on trouve:

$$E_{H.F}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) \tag{II.23}$$

$G(\rho)$ Représente l'énergie cinétique des électrons plus la différence entre l'énergie d'interaction réelle et l'énergie d'interaction Hartree.

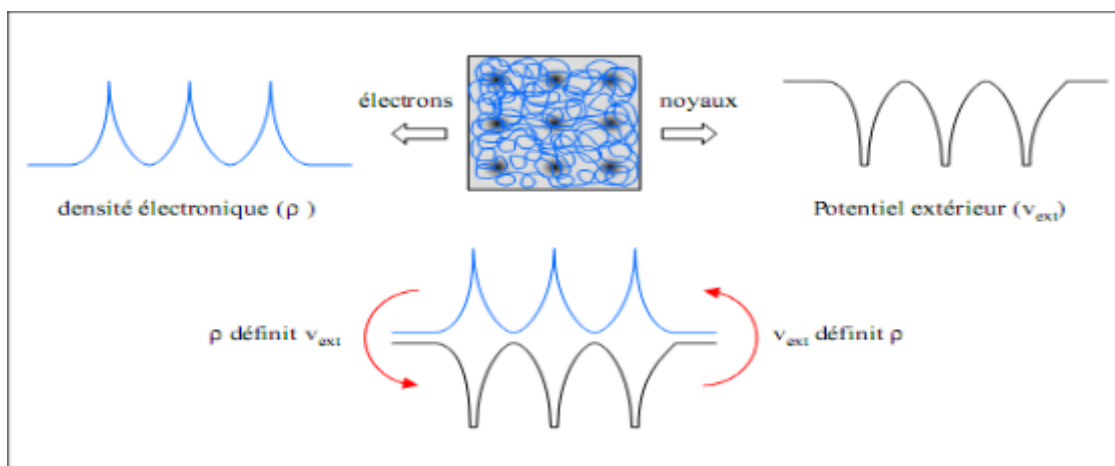


Figure II.2: Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

▪ **Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn:**

La deuxième théorie stipule que la densité réelle de l'état de base est ce qui donne l'énergie totale minimale E , et toutes les autres propriétés associées à ce système sont fonctionnelle de la densité électronique et s'écrivent comme suit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{II.24}$$

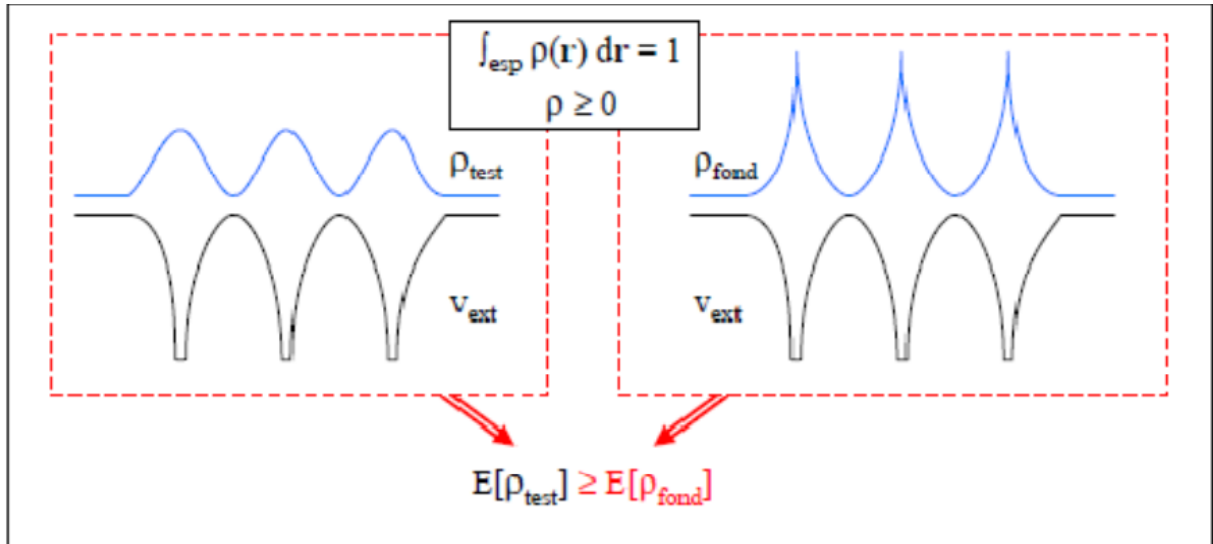


Figure II.3: Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn.

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \tag{II.25}$$

$V_{ext}[\rho(r)]$ Représente l'interaction noyaux -électrons.

$F_{HK}[\rho(r)]$ Représente la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique $T[\rho(r)]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron $V_{ee}[\rho(r)]$.

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \tag{II.26}$$

Nous pouvons déterminer l'énergie quantique et la densité de charge de l'état de base dans un état quantique externe donné lorsque nous pouvons déterminer la fonction de Hohenberg et Kohn, et c'est ce que la théorie a échoué [11].

II.3-3-les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [12] ont publié leur équation, qui a fait de la théorie de la fonction de densité un outil pratique pour obtenir l'énergie d'état de base d'un système électronique. Nous basons sa formule sur l'idée suivante : " Conversion de l'ensemble des

électrons en interaction dans le potentiel réel en un système sans interaction Dans celui-ci, les électrons se déplacent dans le potentiel de (Kohn – Sham), qui est créé à partir de tous les noyaux et autres électrons soumis à des potentiels externes effectifs $V_{eff}(\mathbf{r})$ et ayant la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, que nous pouvons trouver en résolvant un ensemble d'équations de Schrödinger pour un particule, en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli".

La fonctionnelle de l'énergie Hohenberg et Kohn peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (II.27)$$

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ Représente l'énergie cinétique de particules imaginaires (électron gazeux) sans interaction.

$V_H[\rho(\mathbf{r})]$ Représente le potentiel de Hartree, donné par la relation:

$$V_{Hartree} = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'$$

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ Représente le potentiel extérieur.

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$ Représente L'énergie cinétique des particules sans interaction, donné par la relation:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = - \sum f_i \int \phi_i \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_i(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r})$$

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = - \sum f_i \int \phi_i \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_i(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r})$$

f_i Représente la distribution de Fermi et le potentiel de Hartree.

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ Représenter les potentiels d'échange et de corrélation, et on les obtient à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation E par rapport à la densité et écrire :

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

Le potentiel d'échange est donné par la relation:

$$V_{xc} = V_x + V_c \quad (II.28)$$

V_c Représente le potentiel de corrélation.

$$V_c = T - T_0$$

V_x Représentent le potentiel d'échange.

$$V_x = V - V_H$$

D'où l'équation de Kohn et Sham sous la forme:

$$H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \left(T_0 + \underbrace{V_H + V_{xc} + V_{ext}}_{V_{eff}} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (II.29)$$

V_{eff} Représentent les potentiels effectifs auxquels sont soumises les particules imaginaires, donné par la relation:

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$$

Ainsi la solution de l'équation de Schrödinger est une solution mono moléculaire selon l'approche de Kohn et s'écrit sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (II.30)$$

$\psi_i(\mathbf{r})$ Représente les états d'une seule particule et la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées.

$\rho(\mathbf{r})$ C'est la somme des orbitales données, donnée sous la forme :

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

Elle est souvent exprimée E_{xc} en termes de densité d'énergie, ϵ_{xc} qui dépend de la densité d'électrons et nous écrivons:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (II.31)$$

Enfin, nous obtenons l'équation de Kohn - Sham, similaire à l'équation de Schrödinger dans laquelle nous substituons le potentiel externe au potentiel effectif.

$$\left(T + V_{eff}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (II.32)$$

II.3-4-Solutions d'équation de Kohn et Sham :

Le calcul de la structure des bandes d'énergie de diverses manières repose initialement sur la théorie de la fonction de densité (DFT), selon son utilisation de la densité, les orbites

quantique et Kohn-Sham [13], Par conséquent, la fonction d'onde de base est donnée comme suit :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (II.33)$$

$C_{i\alpha}$ Représentent les coefficients de diffusion de la fonction d'onde, (les coefficients de l'expansion).

Afin de calculer les coefficients $C_{i\alpha}$ pratiquement, les équations doivent être résolues par la méthode des cycles itératifs de la **Figure II.4**, pour que l'énergie du système prenne la valeur minimale, donc l'équation de Kohn-Sham est la suivante :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (II.34)$$

H Représente la matrice Hamiltonien.

S Représente La matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge ρ_{out} , avec les directions propres de cette équation, est générée en utilisant la sommation sur toutes les orbitales occupées de l'équation (30. II) qui représente la densité de charge totale. Afin d'obtenir la congruence des calculs, on utilise le mélange des deux densités ρ_{in} et ρ_{out} en utilisant la relation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.35)$$

i Représente la $i^{ème}$ itération.

α Un paramètre de mixage où $0 < \alpha \leq 1$ se produit pour $\rho_{out} = \rho_{in}$.

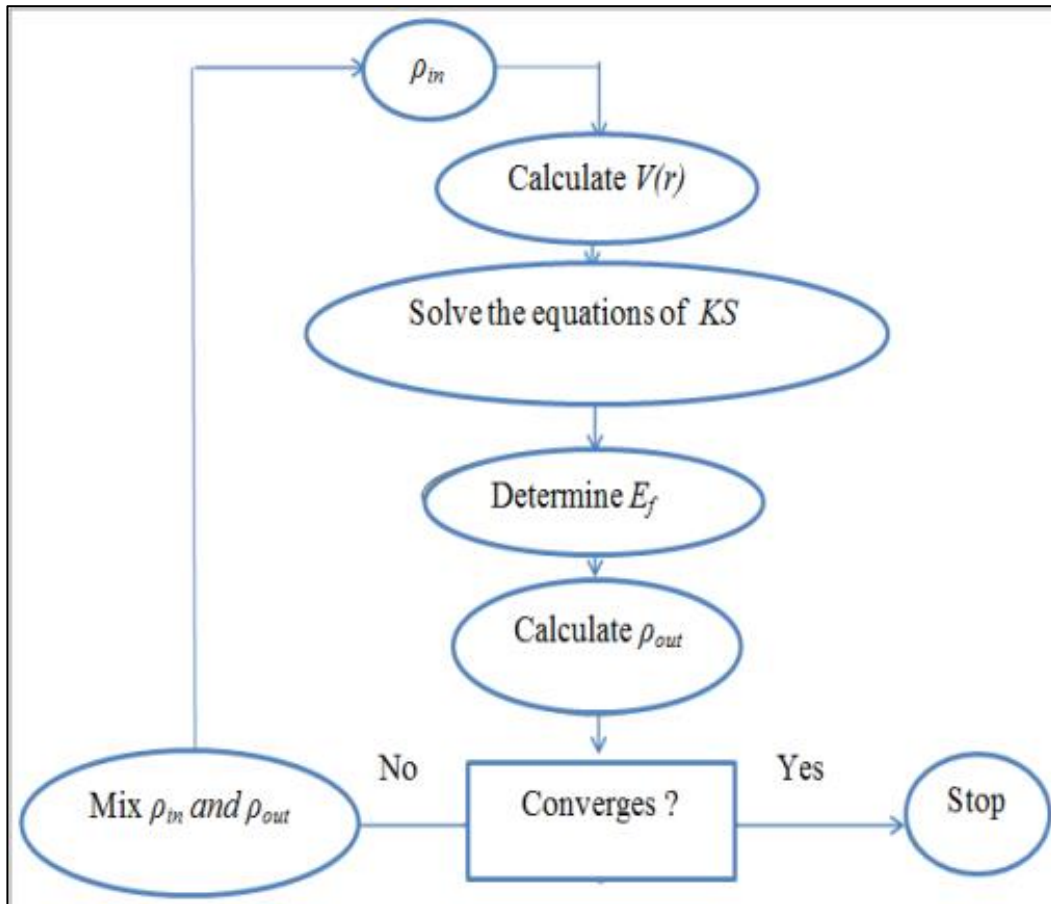


Figure II.4: Diagramme de la théorie de la fonction de densité.

II.4 Approximations de la densité Locale et du Gradient Généralisé :

II.4-1- Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est l'approximation de la densité locale (LDA) qui repose sur l'idée de remplacer la densité électronique d'un système réel par la densité d'un gaz d'électrons homogène [14]. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} \rho(\mathbf{r}) d^3r \tag{II.36}$$

$\epsilon_{xc}\rho(\mathbf{r})$ Il représente l'énergie d'échange et de corrélation des particules de gaz d'électrons régulières (homogènes) et est déterminé par les paramètres initiaux et divisé en énergie d'échange et énergie de corrélation où:

$$\epsilon_{xc}\rho(\mathbf{r}) = \epsilon_x\rho(\mathbf{r}) + \epsilon_c\rho(\mathbf{r}) \tag{II.37}$$

Avec:

$$\varepsilon_x = -\frac{0,4585}{r_s}$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0,44}{r_s + 7,8}$$

L'énergie d'échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [15], (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par Slater).

$$E_x^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$$

r_s Représente le rayon du cercle contenant un électron (le rayon Wigner - Seitz [16])
où :

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}$$

Lors du calcul de l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} , plusieurs travaux l'expriment, comme l'hypothèse de (Wilk et Vosko [17]), (Perdew et Wang [18]), (Perdew et Zunger [19]), Pour l'énergie de corrélation qui est difficile à évaluer et qui est généralement déterminée par des simulations de Monte-Carlo quantum.

II.4-2- Approximation de la densité locale de Spin (LSDA):

L'utilisation du principe de spin électronique ou du principe dit de Pauli donne un degré de liberté supplémentaire, utilisez donc, les scientifiques de Cohn et Sham se rapprochent de LSDA pour les systèmes magnétiques en étendant LDA à LSDA pour Détermination de l'énergie de la liaison d'échange. Où l'énergie d'échange-corrélation est fonction des densités de spin montante et descendante de deux électrons, ils ont la même énergie, ce qui détermine la densité des électrons associés dans les états de spin ascendant et descendant [20].

L'expression énergie d'échange-corrélation est dans ce cas de la forme:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) d^3r \quad (II.38)$$

Pour calculer la densité électronique, la somme de toutes les orbitales occupées est :

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r)$$

Généralement, Approximation de la densité locale (LDA) et Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) donnent de bons résultats pour décrire les propriétés.

Le structuralisme, en identifiant les changements dans le champ énergétique et en donnant de bonnes valeurs pour les constantes d'élasticité, bien qu'il donne des valeurs, l'énergie de cohérence est exagérée, alors que les résultats sont imprécis dans le cas de systèmes hétérogènes.

II.4-3- Approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation généralisée du gradient (GGA) [18,21] est une amélioration de l'approximation de la densité de position dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation, qui peut être rendue dépendante non seulement de la densité électronique, mais aussi de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$, donc la fonction E_{xc} selon le non- nature uniforme du gaz d'électrons dans ce cas [22], sa contribution peut être additionnée à partir de l'énergie totale Pour le système cumulativement de chaque partie d'un gaz irrégulier comme s'il était local et s'écrit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow)[\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (II.39)$$

$\nabla\rho(\mathbf{r})$ Représente le gradient de densité électronique.

$E_{xc}\rho(\mathbf{r})$ Il représente l'énergie d'échange et de corrélation dans un système d'interaction non uniforme.

f Représente la fonction de densité locale.

II.4-4- Approximation du gradient généralisé d'Engel et Vosko)

(Approximation GGA - EV):

On sait également que les approximations de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) réduisent les bands d'énergie, car les approximations (GGA) et (LDA) ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de la corrélation.

Par conséquent, (Engel et Vosko) [23] ont recherché ce déficit afin de trouver la meilleure formule pour la latence (échange - corrélation), qui fournit un meilleur band et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de la précision. Sur la description exacte de l'énergie d'échange E_{xc} , comme le volume d'équilibre et le module de compressibilité.

II.4-5- Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U):

Généralement, cette approximation a été trouvée pour des systèmes à forte interaction coulombienne entre les orbitales f et d , en utilisant la méthode DFT+U qui combine la méthode (GGA ou LSDA) DFT et la méthode Hamiltonien Hubbard, c'est-à-dire en traitant des systèmes contenant des métaux de transition ou des terres rares [24].

Il existe une version simple de DFT+U proposée par Dudarev et al basée sur un Hamiltonien de la forme: [25 ,26].

$$H_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \left(\frac{U-J}{2}\right) \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (II.40)$$

$\hat{n}_{m,\sigma}$ Représente l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier.

U Représente le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$$

J Représente l'énergie d'échange écrantée.

U et J Caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'énergie prend la relation suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \left(\frac{U-J}{2}\right) \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (II.41)$$

II.5-Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales:

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité' (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [27 ,28], utilisables, par exemple, pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [28 ,29], mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère (s - p) des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [30], et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [31 ,32], applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [33], Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales " Muffin-Tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.5-1-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

La méthode LAPW (linearized augmenté plane Wave), développée par Andersen [33], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [34], (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [35]). Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère "muffin-tin" MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$\begin{cases} V(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} V_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ V(\mathbf{r}) = \sum_k V_k e^{ikx} & \text{a l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (II.42)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW " full-potentiel LAPW ". Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.5-1-1-La méthode APW:

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [30]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme "Muffin-Tin" (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle

Alors la fonction d'onde $R(r)$ est de la forme :

$$\begin{cases} \Phi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (II.43)$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{l,m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{l,m}$. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l r U_l(r) = 0 \quad (II.44)$$

$V(r)$: Est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin) et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [33] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II.45)$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques. Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients

$A_{l,m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}|R_{MT}) Y_{l,m}^*(\vec{\mathbf{K}} + \mathbf{G}) \quad (II.46)$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions d'indice G deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies E_1 seulement. En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode APW est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$ le paramètre E_1 qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling [36] et Andersen [33].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_1 , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.5-1-2-Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)Y_{l,m}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)Y_{l,m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (45. II) et la fonction $U_l(r)Y_{l,m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\begin{cases} \Phi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\mathbf{r}) + B_{l,m} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{l,m}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (II.48)$$

Où les coefficients $B_{l,m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (II.49)$$

Telle que $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure, la méthode LAPW a assuré la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère MT, mais concernant les calculs, ces derniers perdent leur précision par rapport à la méthode APW. La méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré ces erreurs, les fonctions d'ondes augmentées linéairement LAPW forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large et cela pour une seule valeur de l'énergie E_l . Si ceci est impossible, on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l prend la valeur nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère MT dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [37] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{11} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [38] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base utilisée sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II. 6 Le code WIEN2k:

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [39]. Ce code a permis de traiter avec succès les minéraux [40], les surfaces des métaux de transition [41], les oxydes non ferromagnétiques [42], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [43]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [44], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [44]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la Figure III-4. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

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

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. **Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)** : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

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

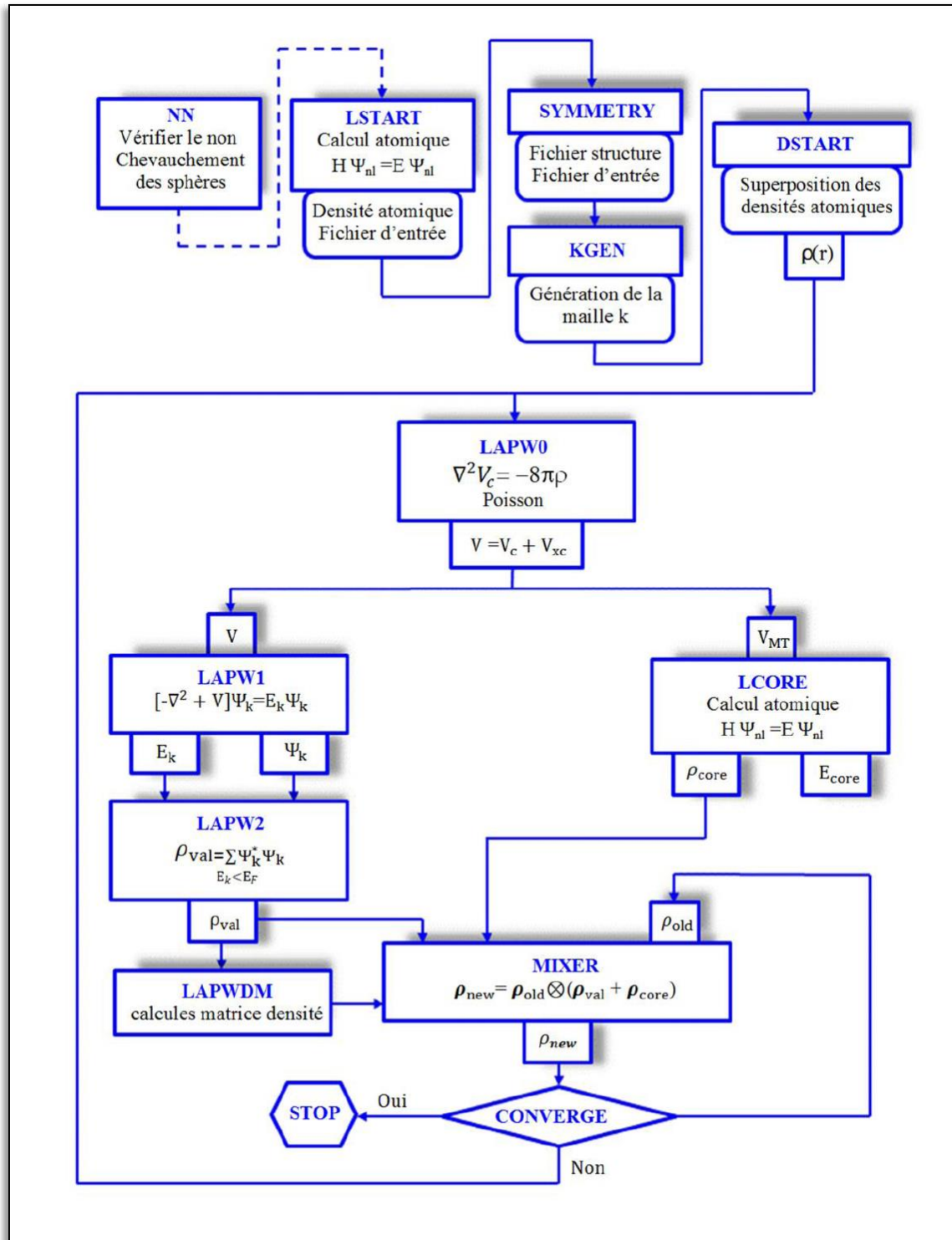


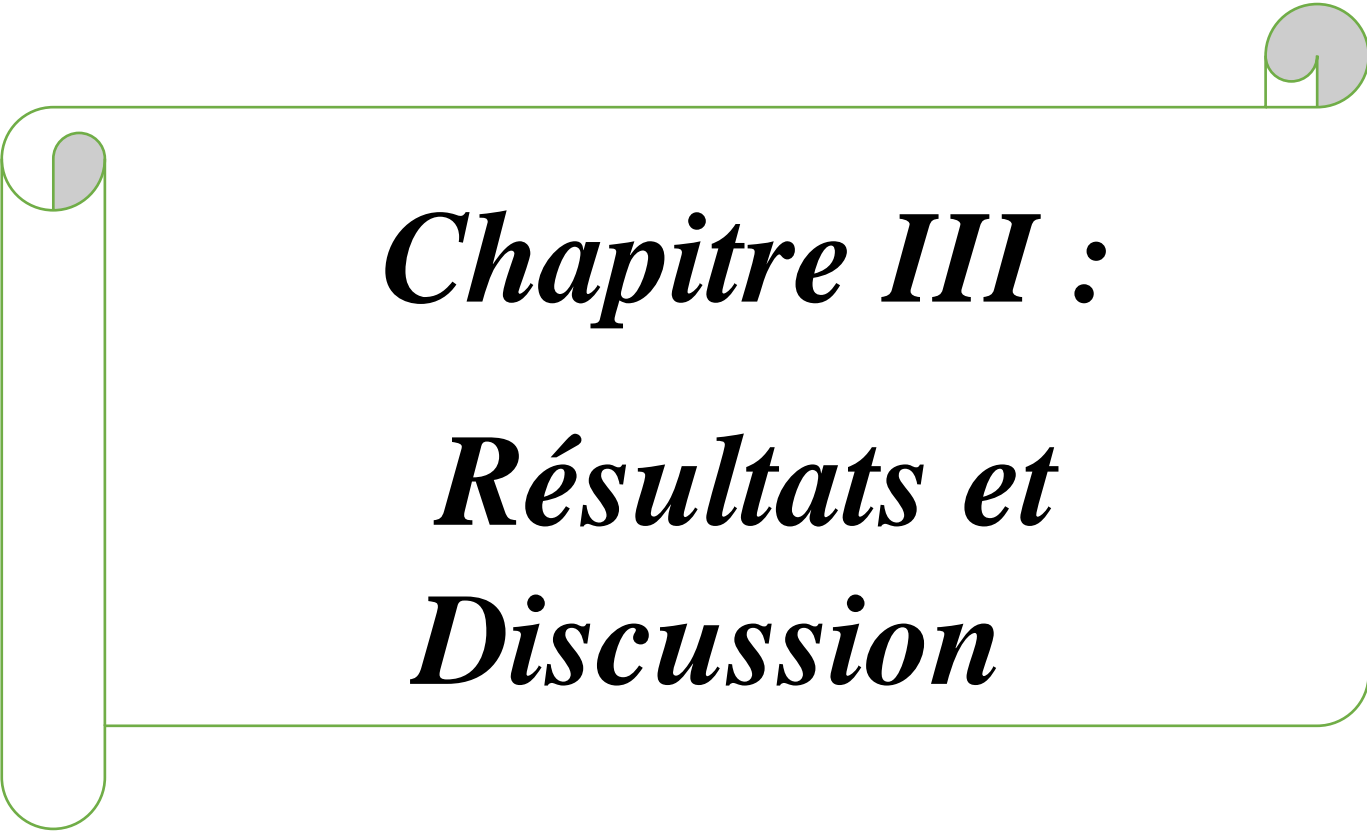
Figure II.5 L'organigramme du code Wien2k.

Références

- [1] G. C. Fletcher, Monash Université, Clayton. Australia. 1971 260.
- [2] Perdew, John P., and Yue Wang. "Accurate and simple analytic. Representation of the electron-gas correlation energy." *Physical review B* 45.23 (1992): 13244.
- [3] D. R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods.* *Proc. Combridge philos. Soc.* 24 (1) (1928) pages 89-110.
- [4] Vladimir Fock. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems". In: *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930), pp. 126–148
- [5] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [6] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos.* Vol 23 1927 542-548.
- [7] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik.* Vol 48 1928 73-79.
- [8] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields.* *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (5) (1927) pages 542-548.
- [9] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.* *Z. Phys.* 48 (1-2) (1928) pages 73-79.
- [10] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas". In : *Physical Review* 136.3B (1964), B864.
- [11] ZENASNI, H., *ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER.*
- [12] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* *Physical review*, 1965. 140 (4A): p. A1133.
- [13] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction.* Version 1.05. August 6 (2004).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45 1980 566.
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [16] E. Wigner, *On the interaction of electrons in Metals,* *Phys. Rev.* 46, 1002-2011(1934).

- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin- dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. phys.* 58, 1200-1211 (1980).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249 (1992).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23, 5048-5079 (1981).
- [20] P.A. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Cambridge philos.Soc.*26,376(1930).
- [21] David C Langreth and MJ Mehl. “Beyond the local-density approximation in calculations of groundstate electronic properties”. In: *Physical Review B* 28.4 (1983), p. 1809
- [22] P. C. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 1964 136-864
- [23] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [24] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 035115
- [25] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4900.
- [26] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 1998 1505.
- [27] Felix Bloch. “Quantum mechanics of electrons in crystal lattices”. In: *Z. Phys* 52 (1928), pp. 555–600.
- [28] John Clarke Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Crystals.* New York, 1965.
- [29] Conyers Herring. “A new method for calculating wave functions in crystals”. In: *Physical Review* 57.12 (1940), p. 1169.
- [30] John C Slater. “Wave functions in a periodic potential”. In: *Physical Review* 51.10 (1937), p. 846.
- [31] J Korryng. “On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal”. In: *Physica* 13.6-7 (1947), pp. 392–400.

- [32] FS Ham and B Segall. “Energy bands in periodic lattices Green’s function method”. In: *Physical Review* 124.6 (1961), p. 1786.
- [33] O Krogh Andersen. “Linear methods in band theory”. In: *Physical Review B* 12.8 (1975), p. 3060.
- [34] JC Slater. “Energy band calculations by the augmented plane wave method”. In: *Advances in quantum chemistry*. Vol. 1. Elsevier, 1964, pp. 35–58.
- [35] D Singh and H Krakauer. “H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-planewave calculations”. In: *Physical Review B* 43.2 (1991), p. 1441.
- [36] DD Koelling and GO Arman. “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper”. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 5.11 (1975), p. 2041.
- [37] T Takeda and J Kubler. “Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations”. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 9.4 (1979), p. 661.
- [38] David Singh. “Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states”. In: *Physical Review B* 43.8 (1991), p. 6388.
- [39] Karlheinz Schwarz, Claudia Ambrosch-Draxl, and Peter Blaha. “Charge distribution and electric field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}”. In: *Physical Review B* 42.4 (1990), p. 2051.
- [40] Bjoern Winkler, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite”. In: *American Mineralogist* 81.5-6 (1996), pp. 545–549.
- [41] Bernd Kohler et al. “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”. In: *Physical review letters* 74.8 (1995), p. 1387.
- [42] X-G Wang et al. “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry”. In: *Physical Review Letters* 81.5 (1998), p. 1038.
- [43] Philipp Dufek, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. “Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe”. In: *Physical review letters* 75.19 (1995), p. 3545.
- [44] Peter Blaha et al. “WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids”. In : *The Journal of chemical physics* 152.7 (2020), p. 074101

A decorative graphic of a scroll with a green outline and grey circular accents at the corners, framing the chapter title.

Chapitre III :
Résultats et
Discussion

III.1. Introduction

Ce modeste travail est dédié à l'étude des principales propriétés physiques d'une classe d'alliages dits alliages Full Heusler, appartenant à la famille X_2YZ et en particulier les composés : Rh_2GaMn et Rh_2GaSc en utilisant la méthode Linearly Augmented Plane Wave with Total Potential (FP-LAPW), dite aussi méthode « tout électrons », implémentée dans le code Wien2k. Les résultats obtenus à partir d'études des propriétés structurales de ces alliages indiquent que les paramètres de maille et les modules de compression des composés étudiés Rh_2GaMn et Rh_2GaSc sont généralement comparables aux valeurs trouvées dans d'autres travaux.

III.2. Détails des calculs

La méthode des ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total (FP-LAPW) [1] est employée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code *Wien2k* [2]. Dans cette méthode, la maille conventionnelle est divisée en deux parties : les sphères atomiques centrées dans les sites d'atomes et une région interstitielle. A l'intérieur des sphères atomiques, l'ensemble de base employé pour décrire les états électroniques utilise les fonctions atomiques, alors que dans la région interstitielle, les ondes planes sont utilisées. Le potentiel d'échange et corrélation est calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (W-GGA) décrit par Z. Wu et R. E. Cohen.

La résolution des équations de Kohn-Sham dans le code *Wien2k* est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Les configurations électroniques des états de valence des éléments considérés dans cette étude sont : le Rhodium Rh avec : $4d^8 5s^1$, le Gallium Ga avec : $4s^2 3d^{10} 4p^1$, le Manganèse Mn avec : $3d^5 4s^2$ et le Scandium Sc avec : $3d^1 4s^2$

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisés pour les différents atomes sont : 2.42, 2.36, 2.3 et 2.3 pour les atomes Rh, Mn, Sc et Ga respectivement.

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Dans ce travail nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack, en développant le calcul avec 2000 points k utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin. Pour assurer une bonne convergence, nous avons pris un nombre de fonctions étendues jusqu'à $R_{MT} \cdot K_{MAX} = 8$ (ou R_{MT} représente le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} le cut-off des ondes planes) qui détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice.

III.3. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales nous permet de déterminer les paramètres de structure du matériau étudié, à savoir ses paramètres de maille, son module de compressibilité B et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase la plus stable du matériau à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. [3]

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Monaghan :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

où E_0 , B_0 , B'_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité, sa dérivée et le volume à l'état d'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation [4] :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Les alliages Full-Heusler ont la formule X_2YZ , cependant, ils se présentent sous deux phases cubiques différentes :

- La phase Cu_2MnAl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N° 225) dans laquelle les positions des atomes sont :

$$X = \text{Rh} (0, 0, 0) \text{ et } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), Y = \text{Ga} (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \text{ et } Z = \text{Mn(Sc)} (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

- Et la phase Hg_2CuTi (groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N° 216) dans laquelle les positions des atomes sont :

$$X = \text{Rh} (0, 0, 0) \text{ et } (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), Y = \text{Ga} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \text{ et } Z = \text{Mn(Sc)} (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

Les propriétés structurales de ces composés ont été étudiées dans les deux structures cristallines ou les deux phases ($Fm\bar{3}m$ et $F\bar{4}3m$) schématisées dans la Figure III.1

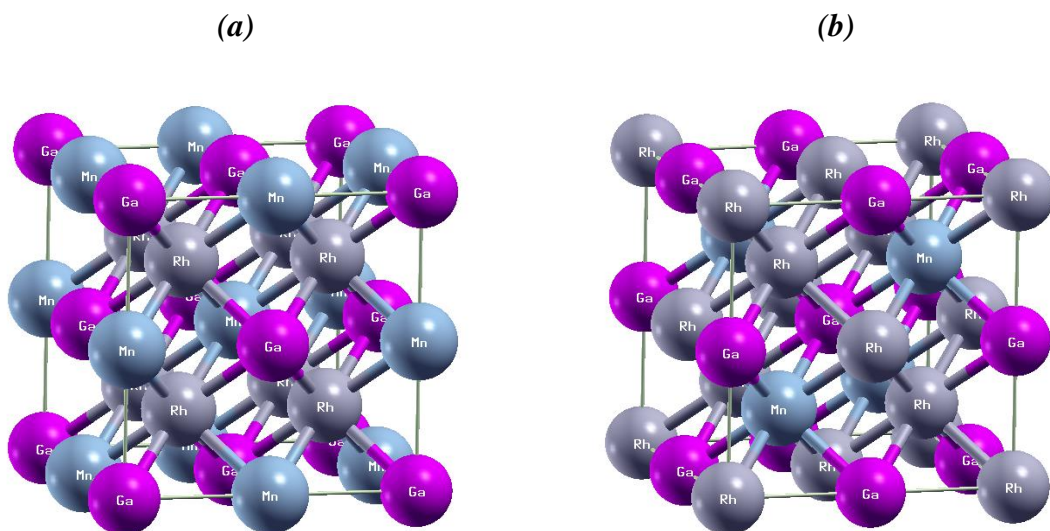


Figure III.1. La Structures Cubiques $Fm\bar{3}m$ (a) et $F\bar{4}3m$ (b) des composés étudiés

Le résultat des variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux étudiés en utilisant la GGA, sont regroupés dans les Figure III.2 et 3.

En comparant les valeurs des énergies des systèmes étudiés à l'équilibre, on voit que la structure la plus stable est :

- ✓ La structure $Fm\bar{3}m$ pour Rh_2GaSc
- ✓ La structure $Fm\bar{3}m$ à l'état magnétique pour Rh_2GaMn .

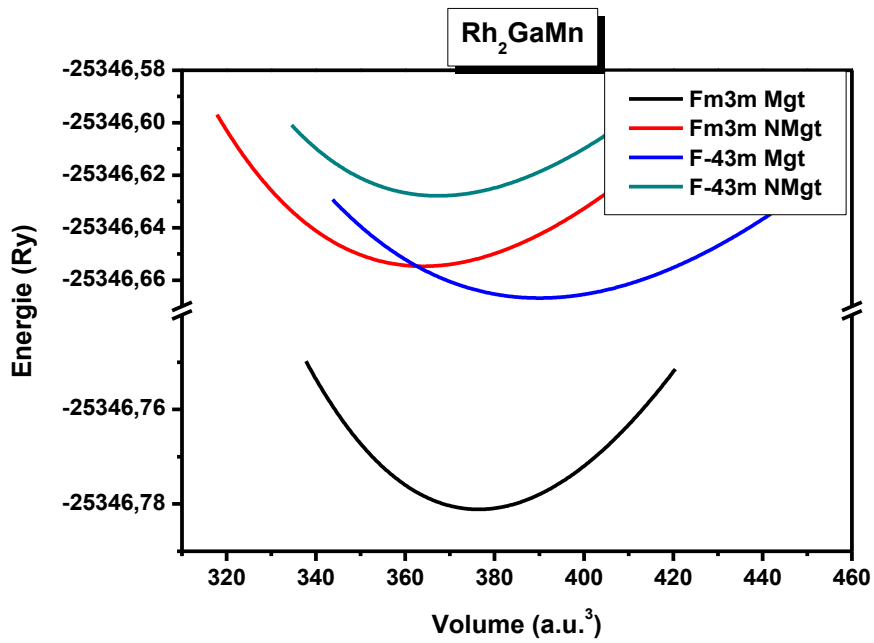


Figure III. 2. Énergie totale en fonction du volume de Rh₂GaMn pour les deux structures

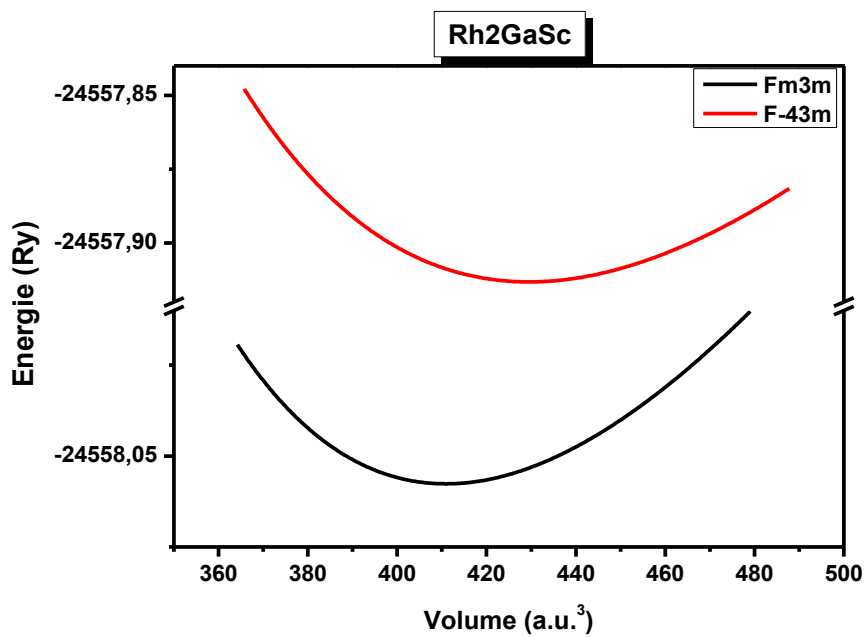


Figure III. 3. Énergie totale en fonction du volume de Rh₂GaSc pour les deux structures

L'ajustement de ces courbes $E(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan nous a permis de déduire les différents paramètres de structures des deux matériaux étudiés, et qui sont regroupés dans le *Tableau III.1*.

Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces alliages, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$\Delta H_f(\text{Rh}_2\text{GaMn}) = E_{\text{Totale}}(\text{Rh}_2\text{GaMn}) - [2E_{\text{Totale}}(\text{Rh}) + E_{\text{Totale}}(\text{Ga}) + E_{\text{Totale}}(\text{Mn})] \quad (\text{III.3})$$

où $E_{\text{Totale}}(\text{Rh}_2\text{GaMn})$ est l'énergie totale du composé, et $E_{\text{Totale}}(\text{Rh})$, $E_{\text{Totale}}(\text{Ga})$ et $E_{\text{Totale}}(\text{Mn})$ sont les énergies totales calculées (par atome à $T = 0 \text{ K}$) des atomes dans leurs états standards.

Les valeurs des enthalpies de formations pour les alliages étudiés sont représentées dans le *Tableau III.1*. Nous pouvons constater que les enthalpies de formation prennent des valeurs négatives, pour tous les composés étudiés, calculées à partir de l'équation (III.3), ce qui signifie l'existence de ces alliages, leur stabilité et qu'il est possible de les synthétiser expérimentalement.

Tableau III. 1. Paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B , sa dérivée B' à pression constante et énergie de l'état fondamentale E_0 des composés dans les deux structures.

	a_0 (Å)		B (GPa)		B'		ΔH_f (eV)
	Présent	Exp.	Présent	Exp	Présent	Exp.	Présent
Rh₂GaMn	6.065	5,793	198.23	202	3.35	4.2	-0.29
Rh₂GaSc	6.245	5,815	165.50	212	4.97	4.6	-0.33

A partir des valeurs listées dans le *Tableau III.1*, on peut conclure les résultats obtenus avec la méthode GGA sont en bon accord avec les autres calculs théoriques et les résultats expérimentaux.

III.4. Propriétés Electroniques

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 forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

III.4.1. Structure de bandes

En utilisant le calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LAPW, on a obtenu les propriétés des états fondamentales de nos matériaux, tout en traitant l'énergie d'échange et corrélation par l'approximation "GGA". Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles de l'électron en fonction du vecteur d'onde.

Les *Figures III.4 et 5* illustrent les structures de bandes des deux matériaux étudiés le long des lignes de haute symétrie en utilisant l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA).

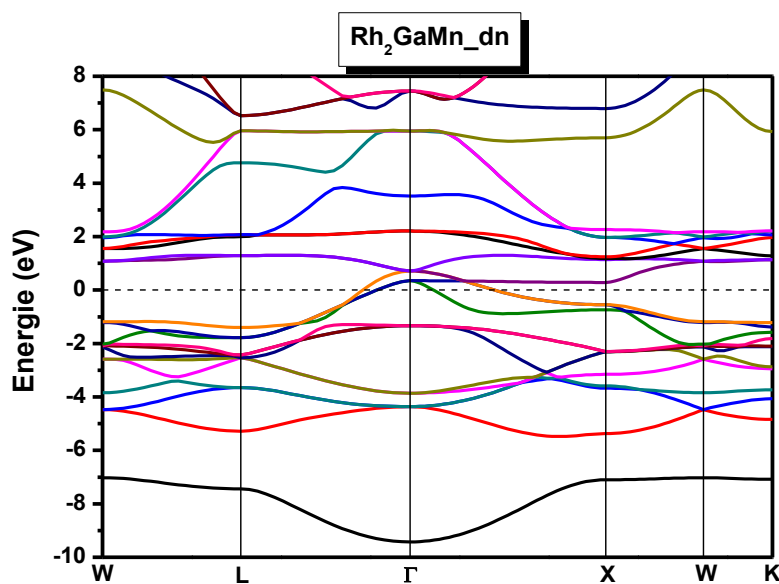


Figure III.4. Structures de bandes de Rh_2GaMn pour les Spins Minoritaires dans la structure $Fm3m$ en utilisant la méthode GGA.

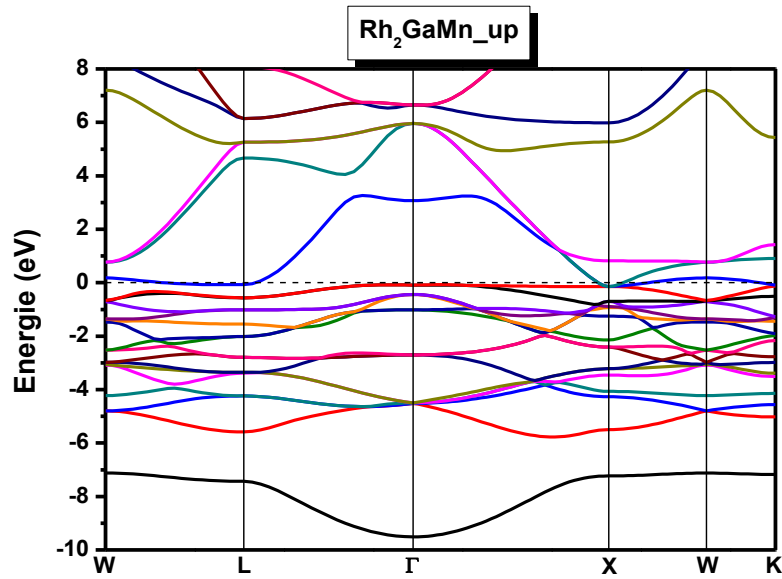


Figure III.5. Structures de bandes de Rh_2GaMn pour les Spins Majoritaires dans la structure $Fm3m$ en utilisant la méthode GGA.

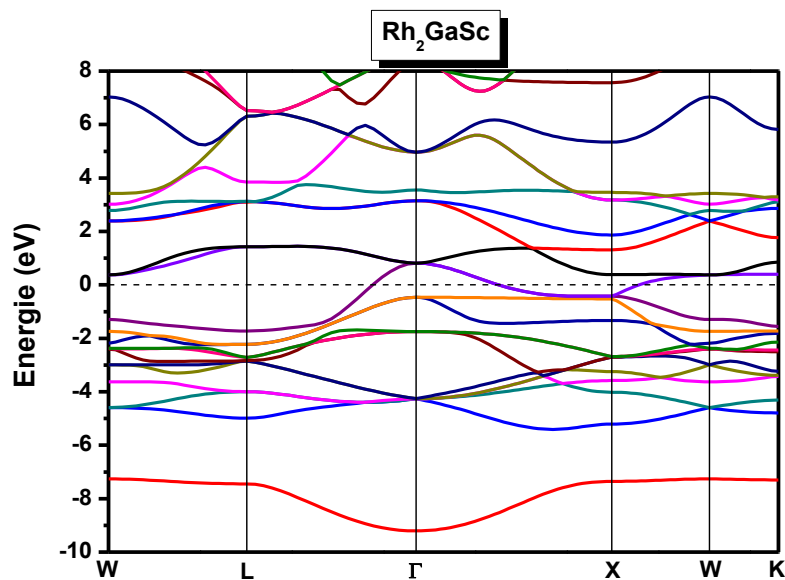


Figure III.6. Structures de bandes de Rh_2GaSc dans la structure $Fm3m$ en utilisant la méthode GGA.

Observations sur les courbes de la structure de bandes :

- ✓ Selon les Figures III.5 et III.6 dans la structure de bande d'énergie du composé Rh_2GaMn dans l'approximation GGA, nous remarquons l'absence du gap énergétique pour le cas spin majoritaires (up) et pour les Spins Minoritaires (down) dans la structure $\text{Fm}3\text{m}$ on peut dire que le composé Rh_2GaMn possède un caractère métal.
- ✓ Selon la Figure III.7 dans la structure de bande d'énergie du composé Rh_2GaSc montrent un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction (on peut remarquer l'absence du gap énergétique), donc ce matériau présente un comportement métallique.

III.4.2. Densités d'états (DOS)

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles. La plupart des propriétés de transport 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 et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des deux composés étudiés, calculées en utilisant la méthode WC-GGA, sont représentées et comparées sur les *Figures III...*

Les Figures III.7 et III.8 présentent les densités d'états totales des deux matériaux avec un calcul spin polarisé, et sur lesquelles on remarque l'état magnétique de Rh_2GaMn et Non magnétique de Rh_2GaSc .

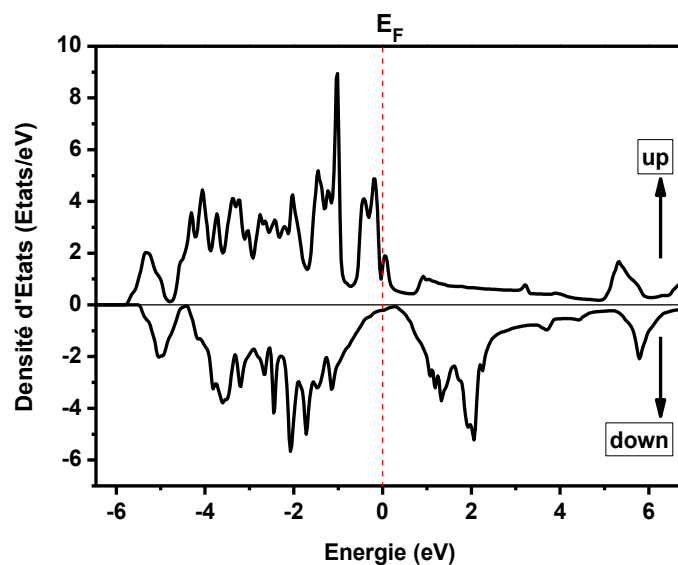


Figure III.7. Densités d'états totales de Rh_2GaMn pour les deux Spins dans la structure $Fm3m$ en utilisant la méthode GGA.

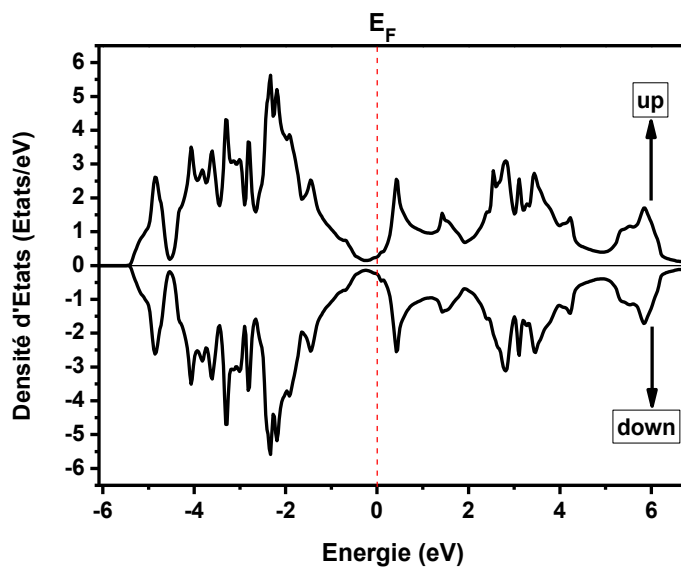


Figure III.8. Densités d'états totales de Rh_2GaSc dans la structure $Fm3m$ en utilisant la méthode GGA.

A partir des Figures III.9 à III.12, on remarque que pour le Rh_2GaMn , seuls les atomes Rh et Mn contribuent considérablement dans les densités d'états (la contribution des atomes Ga est très minime).

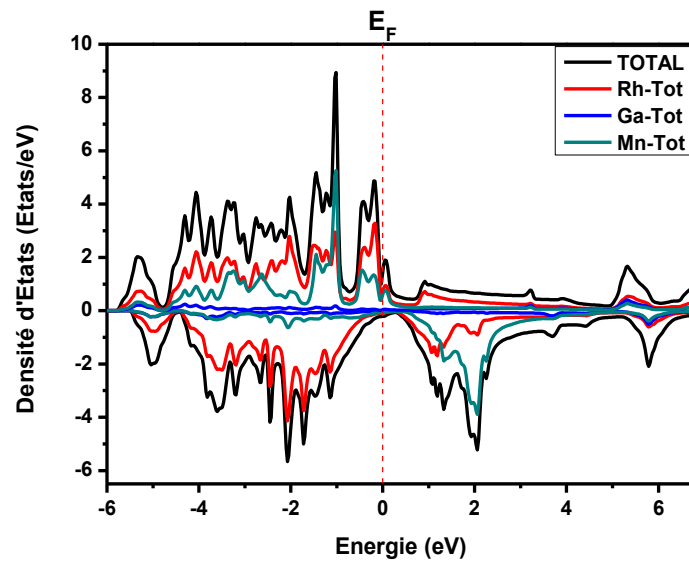


Figure III.9. Densités d'états totales de Rh_2GaMn en utilisant la méthode GGA.

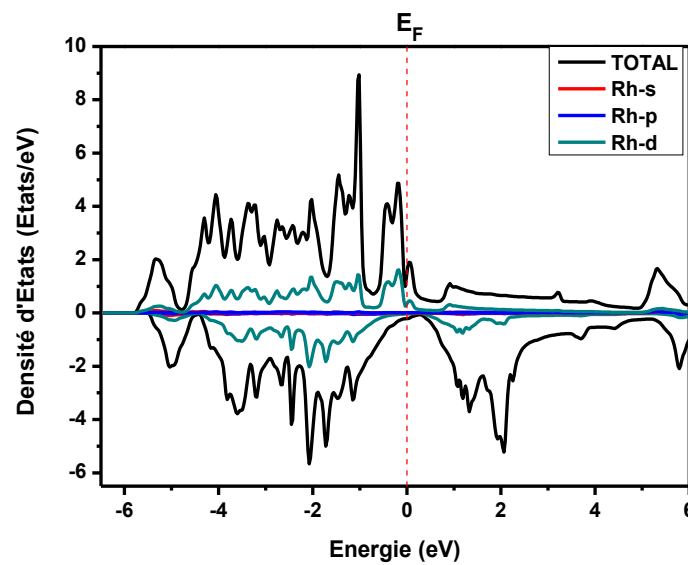


Figure III.10. Densités d'états Partielles de Rh_2GaMn en utilisant la méthode GGA.

Pour les atomes Rh et Mn, les états d contribuent fortement dans la bande de valence à partir de - 4 eV jusqu'au niveau de Fermi.

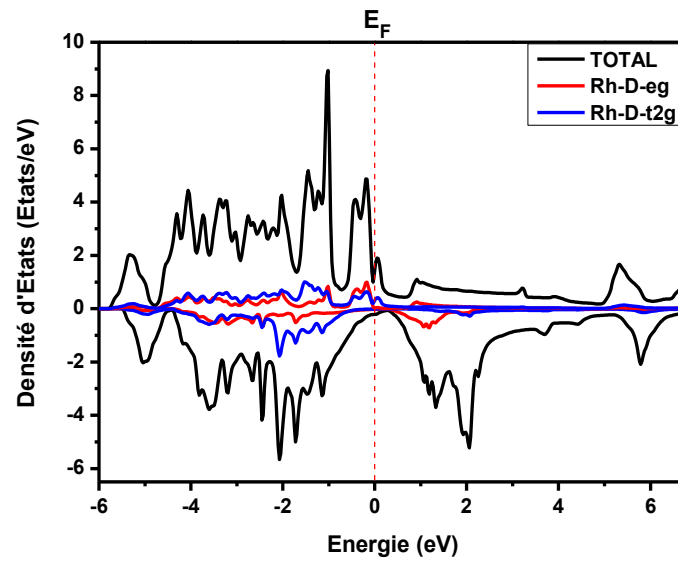


Figure III.11. Densités d'états Partielles de Rh_2GaMn en utilisant la méthode GGA.

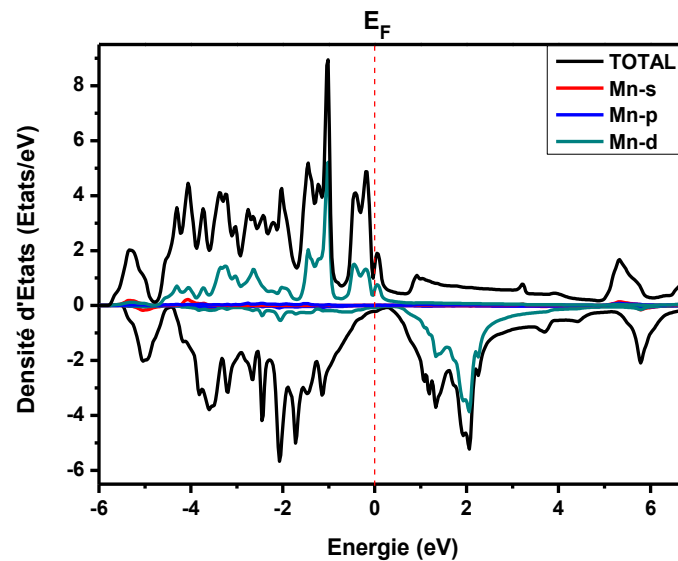


Figure III.12. Densités d'états Partielles de Rh_2GaMn en utilisant la méthode GGA.

De la même façon, à partir des Figures III.13 à III.17, on remarque que pour le Rh_2GaSc , les atomes Rh et Sc contribuent principalement dans les densités d'états (la contribution des atomes Ga est très minime).

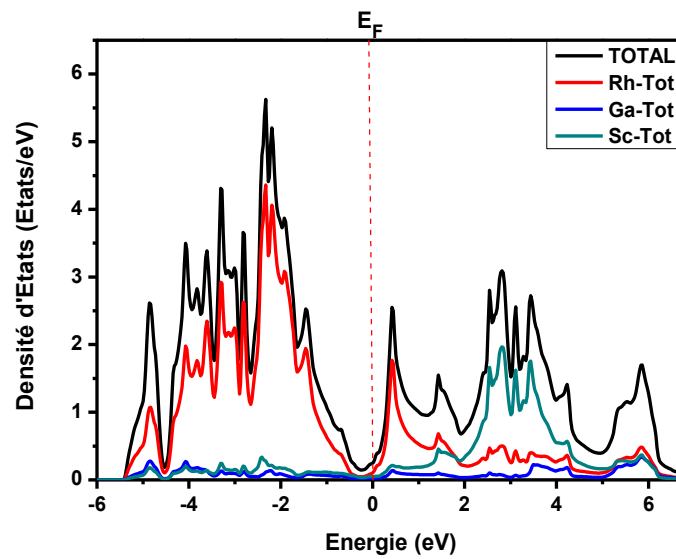


Figure III.13. Densités d'états Partielles de Rh_2GaSc en utilisant la méthode GGA.

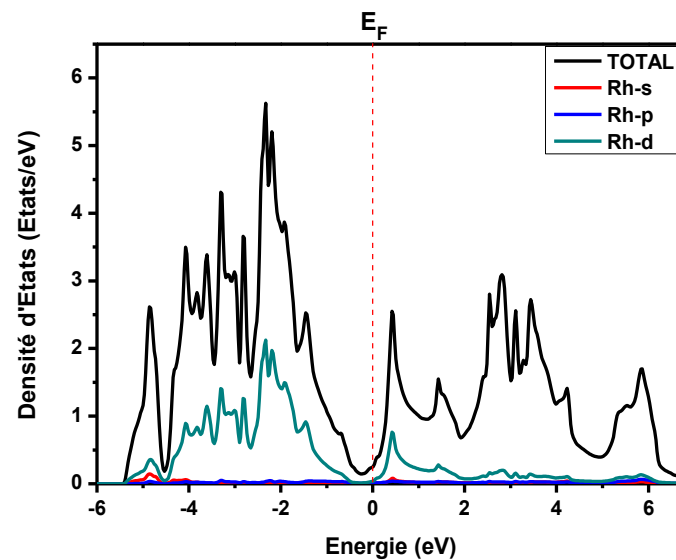


Figure III.14. Densités d'états Partielles de Rh_2GaSc en utilisant la méthode GGA.

La bande de valence présente une contribution importante des états « d » des atomes Rh à partir de -5.5 eV jusqu'au niveau de Fermi, alors que dans la bande de conduction il y a une contribution des états « d » de Rh et Sc.

On remarque également dans cas que la contribution des atomes Ga est très minime.

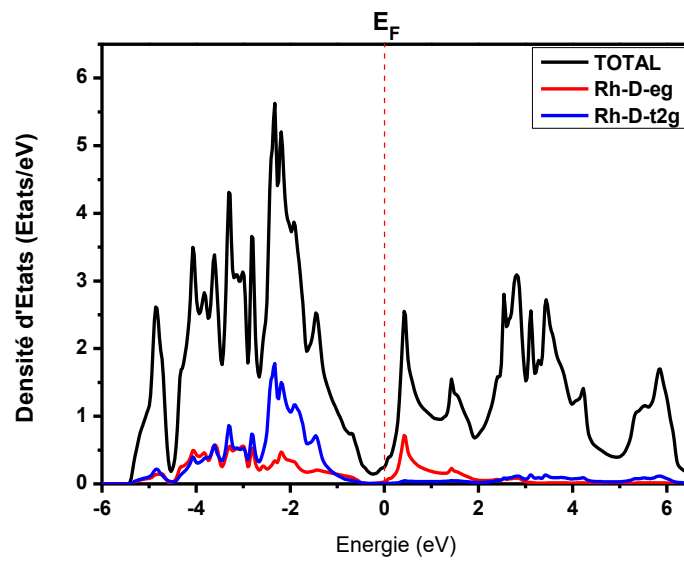


Figure III.15. Densités d'états Partielles de Rh_2GaSc en utilisant la méthode GGA.

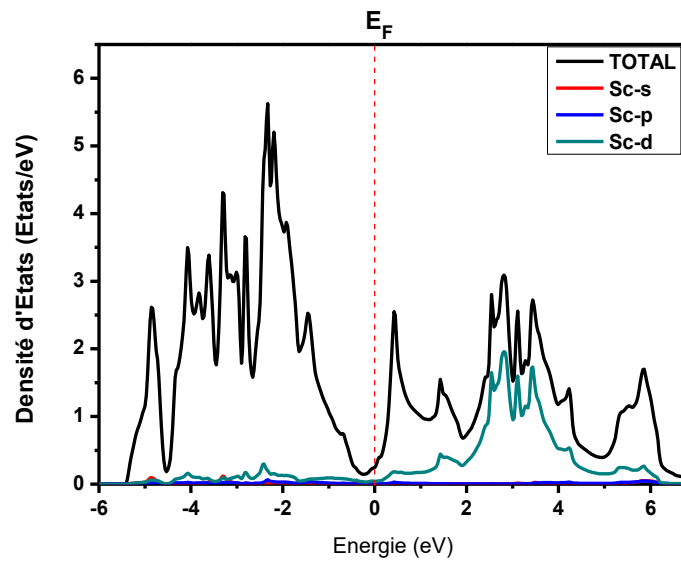


Figure III.16. Densités d'états Partielles de Rh_2GaSc en utilisant la méthode GGA.

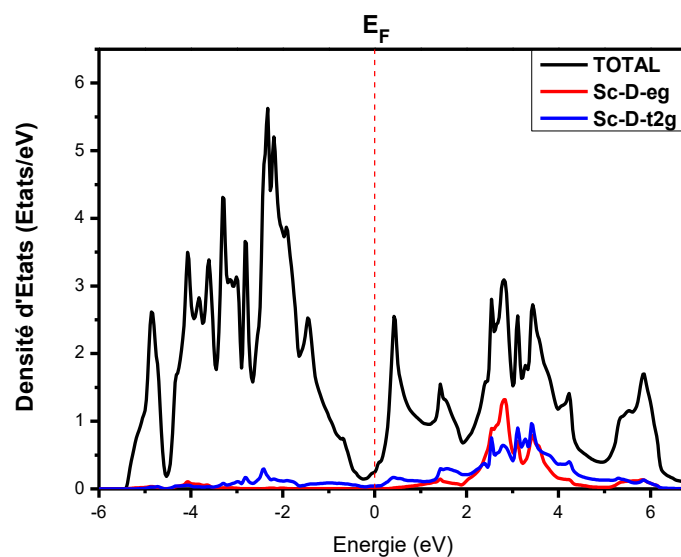
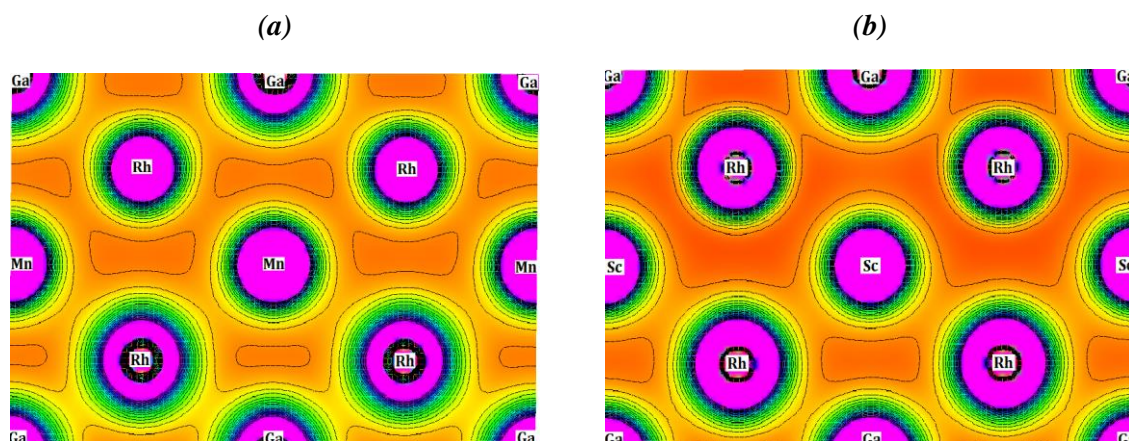


Figure III.17. Densités d'états Partielles de Rh_2GaSc en utilisant la méthode GGA.

III.4.3. Densité de Charges

Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les différents atomes, et pour expliquer le transfert de charges ainsi que les propriétés des liaisons dans les alliages heusler étudiés, nous avons calculé les densités de charges de valence totales dans le plan (111) et le long des liaisons. Les Figures III.18 (a et b) représentent les contours des densités de charge le long des liaisons entre les différents atomes obtenus avec l'approximation GGA.



Figures III.18 Contours des densités de charges de valences calculées avec la GGA pour Rh_2GaMn (a) et Rh_2GaSc (b)

Les distributions de charges électroniques calculées indiquent que les liaisons entre les atomes dans les deux composés sont covalo-ioniques avec un caractère ionique très fort.

III.5. Propriétés Magnétiques :

Le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qui le constituent.

Le moment magnétique est calculé par la différence du nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires par le nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

Comme il a déjà été dit, le composé Rh_2GaMn est ferromagnétique (Figure III.9), les valeurs du moment magnétique total et celui des sites atomiques et interstitiel obtenues par le calcul spin polarisé sont listées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Les valeurs du moment magnétique total pour le composé Rh_2GaMn dans la phase F-m3m en utilisant la méthode GGA.

<i>Site</i>	<i>Rh</i>	<i>Ga</i>	<i>Mn</i>	<i>Interstitiel</i>	<i>Total</i>
<i>Moment Magnétique (μ_B)</i>	0.319	-0.032	3.502	0.003	4.110

Selon le Tableau III.2, on voit que le moment magnétique de Rh_2GaMn dans la phase Fm3m est dû essentiellement à la présence des états « *d* » des atomes de Mn. On remarque également que la polarisation magnétique de Rh est parallèle à celle de Mn alors que Ga présente une polarisation magnétique anti- parallèle à celle de Mn.

On remarque aussi que le composé ne possède pas un moment magnétique entier, ce qui confirme le caractère métallique de ces composés.

La polarisation de spin $P(E)$ de l'alliage heusler Rh_2GaMn à une énergie E (en particulier au niveau de Fermi E_F) est en relation avec les densités d'états électroniques DOS dépendant du spin par l'expression (III.4) :

$$P(E_F) = \frac{n \uparrow (E_F) - n \downarrow (E_F)}{n \uparrow (E_F) + n \downarrow (E_F)} \quad (\text{III.4})$$

Avec $n \uparrow (E_F)$ et $n \downarrow (E_F)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F .

La valeur de la polarisation de composé Rh_2GaMn est de 72.3 %. Cette faible valeur de la polarisation de spin peut être expliquée par l'absence de gap dans la bande des spins minoritaires et majoritaires.

Références

- [1] Singh D. Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers; 1994
- [2] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Hvasnicka D, Luitz J. WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Austria: Karlheinz Schwarz, Technische Universit Wien, ISBN 3-9501031-1-2; 2001
- [3] Murnaghan FD. Proc Natl Acad Sci U S A; **30** (1947) 244
- [4] WU, Z. et al., Phys. Rev. B, 76 (2007) 054115
- [5] M. Gilleßen, Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, Thesis, Aachen, 2009
- [6] Y. Adachi, H. Morita, T. Kanomata, A. Sato, H. Yoshida, T. Kaneko, H. Nishihara. Journal of Alloys and Compounds **383** (2004) 37–39
- [7] H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri and C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 1587–1592
- [8] A. Aguayo, G. Murrieta, Journal of Magnetism and Magnetic M



Conclusion Générale

Ce travail visait à étudier les propriétés physiques d'un nouveau matériau innovant appelé alliages Heusler X₂YZ (Rh₂GaMn, Rh₂GaSc). Pour cela, nous avons utilisé une méthode ab-initio appelée Linearly Augmented Plane Wave (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. FP-LAPW est l'une des méthodes les plus puissantes, elle est très précise car elle utilise la fonction de potentiel total et la fonction d'onde réelle, elle est rapide et prometteuse. Nos études fournissent des descriptions détaillées des propriétés structurales, électroniques et magnétiques telles que : optimisation structurale, structure de bande, densité d'états totale et partielle.

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- (i) Nous avons trouvé à partir de calculs effectués sur notre matériau que les structures les plus stables que nous voyons sont : la structure Fm3m de Rh₂GaSc et la structure Fm3m de l'état magnétique de Rh₂GaMn.
- (ii) Les structures de bandes de nos matériaux prédisent que tous nos matériaux seront métalliques dans les deux directions de spin.
- (iii) L'analyse de la densité d'états explique en détail la contribution des propriétés atomiques des différentes orbitales dans la bande d'énergie.
- (iv) Origine du magnétisme dans notre alliage Heusler. Nous en déduisons que le composé n'a pas de moment magnétique entier, ce qui confirme le caractère métallique de ces composés.

En espérant voir d'autres travaux caractérisant les différentes propriétés de ces alliages Heusler dans la structure tétragonale dans un avenir proche, notre étude et nos calculs de premiers principes font toujours partie d'un énorme effort théorique pour explorer les différentes propriétés et contribueront certainement beaucoup à l'interprétation utile pour les futures données expérimentales. Dans le cadre de notre étude, il pourrait être intéressant d'approfondir les points suivants :

- ✓ Utiliser d'autres méthodes, telles que LMTO, PPPW, pour confirmer certains de nos résultats, comme la stabilité. Prédisez les changements des propriétés structurelles, élastiques, électroniques et magnétiques avec la température.

Conclusion générale

- ✓ Des travaux expérimentaux sont menés sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux