

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة سعيدة د مولاي الطاهر

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA



كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم الفيزياء

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Thème

---

## Investigation des propriétés structurales et électroniques du composé Full Heusler $Pt_2TiAl$

---

Présenté par :

• Mlle : LARBAG Saliha

Soutenu le **01 Juin 2023**

Devant le jury composé de

Président	Mr AMARA Kadda	Pr Université de Saida – Dr.Moulay Tahar
Examineur	Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr Université de Saida – Dr.Moulay Tahar
Rapporteur	Mr.MEBREK Moued	M.C.A Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh
Co-Rapporteur	Mr.DOUMI Bendouma	Pr Université de Saida – Dr.Moulay Tahar

Année Universitaire 2022-2023

## DEDICACES

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir ; je dédie ce travail à la mémoire de mon père que ALLAH le reçois dans son vaste paradis et lui accorde sa miséricorde.

A la source de mes efforts, qui n'a pas cessé de m'encourager ; mon frère Omar et sa petite famille.

A mes chers amis à mes collègues.

A toute ma famille ; à tous ceux qui me sont chers.

A tous ceux qui utilisent la science pour le bonheur et la prospérité de l'humanité.

Je dédie ce modeste travail

***LARBAG SALIHA***

# REMERCIEMENT

Je remercie avant tout ALLAH l'Elevé le plus Puissant qui m'a offert la volonté et la santé et m'a aidé à réaliser et accomplir ce travail.

Je suis très sincèrement reconnaissante à DJAAFRI Tayeb Professeur et Doyen à l'université de Dr MOULAY Tahar Saida, je tenais à vous remercier pour le soutien que vous m'avez apporté. Sans vous, je suis convaincue que je n'aurais jamais pu obtenir mon diplôme de Master.

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur le Dr MEBREK Moued de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et de m'avoir fortement aidé et consacré beaucoup de ses précieux temps durant l'élaboration de ce travail. Que mon Co-encadreur le professeur DOUMI Bendouma qui m'a aidé et encouragé.

Je tiens aussi à remercier le professeur Amara Kada ; qui me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens également à remercier le professeur Elkeurti Mohammed pour accepter examiner mon travail et pour son honorable participation à notre jury de mémoire.

J'exprime ma sincère gratitude à Dr SAADAOUI Fatiha, MCA à l'université de Saida, pour avoir bénéficié de ses connaissances scientifiques approfondies, malgré ses nombreuses occupations, avec son enthousiasme et sa gentillesse habituels.

Mes remerciements à mes collègues surtout Mme Laabani Fatima et mes amies pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

## Abréviations :

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)  
**LDA** : Approximation de la densité locale (Local density approximation)  
**LSDA** : l'approximation de la densité locale du spin  
**GGA** : Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)  
**E<sub>f</sub>** Niveau de Fermi (Fermi level)  
**DOS** : Densité d'états (Density of States)  
**HMF** : ferromagnétiques semi-métalliques  
**GMR** : l'effet de magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance Effect)  
**DRAM** : mémoire vive dynamique (Dynamic Random Access Memory).  
**FP-LAPW** : L'onde plane Augmentée linéarisée à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves).  
**APW** : des ondes planes augmentées  
**HMF** : demi-métallique ferromagnétique (Half-Metallic Ferromagnetic).  
**MRAM** : mémoire vive magnétique (Magnetic Random Access Memory).  
**RMT** : Rayon Muffin-Tin.  
**ETot** : Energie Totale.  
**cfc** : cubique à faces centrées.  
**MT** : Muffin-Tin.  
**B** : Module de compressibilité (Bulk modulus).  
**B'** : First derivative of Bulk modulus.  
**N<sub>v</sub>** : le nombre d'électrons de valence  
**m** : Le moment magnétique par atome  
**LCAO** : combinaison linéaire d'orbitales atomiques  
**OPW** : des ondes planes orthogonalités  
**KKR** : la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker  
**LMTO** : orbitales « muffin tin » linéarisées  
**MO** : des orbitales moléculaires

## Liste des figures

FIGURE 1: (A) LA STRUCTURE ROCK SALT, (B) LA STRUCTURE ZINC BLENDE ET LEURS RELATIONS AVEC LA	9
FIGURE 2: (A) STRUCTURE DE TYPE CSCL, (B) UNE STRUCTURE HEUSLER DECALEE DE (1/4, 1/4, 1/4) PAR RAPPORT A LA CELLULE STANDARD POUR RENDRE LA SUPERSTRUCTURE DE CSCL VISIBLE.	11
FIGURE 3: LES DEUX STRUCTURES (REGULIERE ET INVERSE) POUR LES ALLIAGES HEUSLER A BASE DE MN2 DEPENDANT DE LA POSITION DE L'ELEMENT Y.	12
FIGURE 4: STRUCTURE HEUSLER INVERSE CUHG2TI (A), STRUCTURE QUATERNAIRE LIMGPDSN (B)	12
FIGURE 5 LA COURBE DE SLATER-PAULING POUR LES ALLIAGES 3D EN FONCTION DU NOMBRE D'ELECTRONS DE VALENCE [32]	14
FIGURE 6 STRUCTURE DE BANDE POUR UN MATERIAU (A) FERROMAGNETIQUE CONVENTIONNEL ET (B) SEMI-METALLIQUE	15
FIGURE 7 ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DE LA DENSITE DES ETATS (A) D'UN METAL, (B) UN METAL (SPIN POLARISE), (C) UN FERROMAGNETIQUE, (D) UN FERROMAGNETIQUE SEMI-METALLIQUE, ET (E) UN	16
FIGURE 8 SCHEMA D'UNE MRAM	17
FIGURE 9 CAPTEURS SPINTRONIQUES	<b>!FIN DE FORMULE INATTENDUE</b>
FIGURE 10: LE CYCLE SELF-CONSISTENT DANS LE CALCUL DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE [38]	37
FIGURE 11POTENTIEL MUFFIN-TIN	42
FIGURE 12 III-2 : CALCUL DU POTENTIEL D'ECHANGE ET DE CORRELATION. [19]	57
FIGURE 13 III-3 : ORGANIGRAMME DU CODE WIEN2K [21]	59
FIGURE 14(IV.1). LA MAILLE CONVENTIONNELLE DU COMPOSE PT2TIAL : A) CU2MNAL AND B) HG2CUTI	65
FIGURE 15: (IV-2) LA VARIATION DE L'ENERGIE TOTALE EN FONCTION DU VOLUME DU COMPOSE PT2TIAL : 2A) HG2CUTI, 2B) CU2MNAL, ET 2C) (HG2CUTI, ET CU2MNAL).	67
FIGURE 16 IV.3A. STRUCTURE DE BANDE CALCULEE DES COMPOSES : PT2TIAL	69
FIGURE 17 IV.4A. DENSITE D'ETAT TOTALE ET PARTIELLE DES COMPOSES PT2TIAL	71

## Liste des tableaux

TABLEAU 2.1 DIFFERENTS TYPE D'OCCUPATIONS DES SITES NON EQUIVALENTS DANS LA STRUCTURE DE TYPE C1B.....	8
TABLEAU 2.2). PARAMETRES DU RESEAU D'EQUILIBRE (A), MODULE DE COMPRESSIBILITE B ET LA PREMIERE DERIVEE (B '), E (ENERGIE D'EQUILIBRE), ENERGIE DE COHESION ECOH, POUR PT2TIAL. ....	68

# Résumé

En utilisant les calculs fonctionnels de densité de premier principe, les propriétés structurelles, et électroniques du composé  $Pt_2TiAl$  dans les types  $Hg_2CuTi$  et  $Cu_2MnAl$ . La structure a été étudiée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité Local (LDA) où les résultats montrent que la structure de type  $Cu_2MnAl$  est énergétiquement plus stable que la structure de type  $Hg_2CuTi$  pour le composé  $Pt_2TiAl$  au volume d'équilibre. Le composé complet de Heusler  $Pt_2TiAl$  est métallique dans la Structure de type  $Cu_2MnAl$ .

**Mots clés :** Fp-LAPW, DFT, LDA,  $Pt_2TiAl$ .

## **Abstract**

Using first principle density functional calculations, structural, and electronic properties of Pt<sub>2</sub>TiAl compound in Hg<sub>2</sub>CuTi and Cu<sub>2</sub>MnAl types. The structure was studied by the method of full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW). The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) proposed by Perdew and Wang, where the results show that the Cu<sub>2</sub>MnAl type structure is energetically more stable than the Hg<sub>2</sub>CuTi type structure for the Pt<sub>2</sub>TiAl compound, at equilibrium volume. Heusler complete compound Pt<sub>2</sub>TiAl is metallic in the Cu<sub>2</sub>MnAl type structure.

**Key words:** Fp-LAPW, DFT, LDA, Pt<sub>2</sub>TiAl.

## المخلص

باستخدام الحسابات الوظيفية الأولية للكثافة، الخصائص الهيكلية والإلكترونية لمركب،  $Pt_2TiAl$  في أنواع  $Hg_2CuTi$  و  $Cu_2MnAl$ ، ويستند العمل الحالي إلى شفرة Wien2k باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم تقييم طاقة التبادل والارتباط كجزء من تقريب LDA. حيث تظهر النتائج أن بنية نوع  $Cu_2MnAl$  أكثر استقراراً من هيكل نوع  $Hg_2CuTi$  لمركب  $Pt_2TiAl$  عند حجم التوازن. مركب Heusler الكامل  $Pt_2TiAl$  معدنية في هيكل نوع  $Cu_2MnAl$ .

كلمات البحث:  $Fp$ -LAPW, DFT, LDA,  $Pt_2TiAl$

## Table des matières

1.	Introduction générale.....	1
1	Chapitre : I.....	7
1.1	I. Présentation des alliages Heusler .....	7
1.2	I.1- Introduction .....	7
	I.2.2 Structure cristalline I.2.2.1 Alliages demi-Heusler.....	8
	I.2.2.2 Alliages Heusler.....	<b>10</b>
1.3.	Les Composés Heusler et le magnétisme .....	13
	• La règle de Slater Pauling .....	13
1.4.	Semi-métallicité des alliages Heusler .....	14
1.5.	Le ferromagnétisme semi-métallique .....	16
1.6.	Les applications de la spintronique : .....	17
1.7.	Conclusion : .....	18
2	Chapitre : II .....	23
2.1	II-1. Hamiltonien exact du cristal .....	23
	2.1.1 II-1.1. Approximation de Born Oppenheimer.....	23
	2.1.2 II-1.2. Approximation des électrons libres (Hartree).....	24
2.2	II-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	25
	2.2.1 II-2.1. Introduction.....	25
2.3	II-2. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité .....	27
	2.3.1 II-3. La formulation de la DFT .....	28
2.4	II-4. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	30
	2.4.1 II-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder .....	32
	2.4.2 II-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist : .....	32
2.5	II-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	33
2.6	II-6. Les caractéristiques de la DFT .....	34
	2.6.1 II-6.1. Généralité.....	34
	2.6.2 II-6.2. Domaine d'application : .....	34
	2.6.3 II-6-3. Exactitude : .....	34
2.7	II-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule.....	35
2.8	II-8. La self consistance dans les calculs de la DFT .....	36
3	III. Introduction.....	41
3.1	III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) : .....	41
3.2	III.2. La méthode APW : .....	41

3.3	III.3. Principe de la méthode FP-LAPW :.....	44
3.3.1	III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :.....	46
3.4	III.4. Construction des fonctions radiales :.....	46
3.4.1	III.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :.....	47
3.4.2	III.4.2. Les fonctions radiales relativistes :.....	48
3.4.3	III.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ :.....	53
3.5	III.5. La solution de l'équation de Poisson.....	54
3.6	III.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :.....	56
3.7	III.7. La structure du programme :.....	57
3.7.1	III.7.1. La méthode de la solution :.....	58
	LAPW2 .....	59
1	SYMETRIE.....	59
3.8	III.8. Le code WIEN2k.....	60
4	IV. Résultats et discussions :.....	64
4.1	IV.1. Détails de calcul :.....	64
4.2	IV.2. Propriétés structurales.....	64
4.2.1	a) Equation d'état.....	64
4.2.2	b) énergie de cohésion .....	68
4.3	IV.3. Les propriétés électroniques.....	68
4.3.1	IV.3.1. La structure de bande électronique.....	68
4.3.2	IV.3.2. La densité d'états .....	70
5	Conclusion Générale.....	75
6	Références bibliographiques.....	76

# *Introduction générale*

## 1.Introduction générale

Depuis les débuts de la microélectronique, la fonction de traitement des données est dissociée de la fonction de stockage de l'information. Cette distinction s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. En effet, la fonction de calcul et de traitement des données est assurée par des composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs. Dans ces composants, l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction. La seconde fonction, le stockage des informations, est en revanche réalisée sur des médias magnétiques, où l'information est codée dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d des atomes magnétiques qui les constituent. Si dans les unités de calcul, les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées, de la même façon, dans les matériaux magnétiques utilisés pour le stockage des données, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit [1]. Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un rapprochement de ces deux technologies et de leur physique respective au sein d'une nouvelle discipline : l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vanes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR [2], effet sur lequel sont basées les vanes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin. Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les matériaux semi-conducteurs magnétiques font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semi-conducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques [3]

Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques [4]. Tels que les matériaux qui sont des métaux pour le spin haut et un semi-conducteurs (ou isolants) pour le spin bas, sont appelés ferromagnétiques semi-métalliques (HMF) [5, 6] Déjà en 1983, les composés Heusler ont été considérés comme des bon candidats pour montrer cette propriété. Les calculs théoriques prédisaient une énergie de gap pour les électrons minoritaires pour le composé demi-heusler  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  [5, 7], qui a été discuté controversé plus tard [8-10]. En même temps, Kübler et al. [11] reconnu que la densité d'états de spin minoritaires est disparu au voisinage de niveau de fermi ( $E_F$ ) pour le  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et le  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , les auteurs ont conclu que cela devrait conduire à des propriétés de transport particulières dans ces composés Heusler, parce que seulement les états de spin majoritaires qui contribuent au voisinage de niveau de Fermi ( $E_F$ ). Généralement, les composés

Heusler appartiennent à un groupe de composés ternaires intermétallique avec une composition stœchiométrique  $X_2YZ$  avec une structure de type  $L_{21}$ . Un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques [12]. X et Y sont des métaux de transition et Z est un généralement un élément non magnétique de groupe V. Y peut être également remplacé par un élément des terres rares. La structure  $L_{21}$  se compose d'une maille primitive cfc avec à base de quatre atomes. On remarque que le matériau  $Cu_2MnAl$  est ferromagnétique même que ses éléments constituants ne sont pas magnétiques [13]. Une classe prometteuse parmi ces matériaux Heusler appelés les alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type  $Mn_2YZ$ , où  $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$ , et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [14-17]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [18]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires. L'objectif de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, et électroniques des composés Heusler  $Pt_2TiAl$ . A notre connaissance, il n'existe pas des travaux dans littérature qui ont touché nos les différentes propriétés physiques de nos matériaux sous pression. Les méthodes ab-initio nous permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. Cette théorie a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [19]. Le principe de cette théorie est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité, on peut donc obtenir la densité de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque ; ainsi, à partir de connaissances fondamentales et grâce à la finesse, la puissance et les performances d'outils récemment développés, exemple : code Wien2k [20], associés à

l'évolution foudroyant de la connaissance fondamentale de la matière, la DFT permet de prédire des comportements et de confronter les résultats obtenus à la réalité expérimentale. Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit : Dans le premier chapitre, nous présentons les concepts généraux des alliages "Full Heusler. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été traitée dans le second chapitre. Le troisième chapitre a été porté sur la présentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le dernier chapitre a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à partir du premier principe de la DFT basés sur la méthode FP-LAPW introduite dans le code WIEN2k. Nos discussion et interprétations ont été portés essentiellement sur les propriétés structurales, électroniques du composé "Full Heusler  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$ . Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## Références

- [1] J. P. Teter, M. Wun-Fogle, A. E. Clark and K. Mahoney. *J. of App. Phys* 67, 5004 (1990).
- [2] G. A. Prinz, *Science*, 282 (1998)1660
- [3] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko. *App. Phys. Letters* 80, 1746 (2002).
- [4] S.J. Youn, Min BI (1995) *Phys Rev B* 51:10436
- [5] D. Ristoiu, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA (2000) *Appl Phys Lett* 76:2349
- [6] D. Ristoiu, J.P.Nozieres, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) *Europhys Lett* 49:624
- [7] W. Zhu, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) *Phys Rev B* 64:R060403
- [8] J. Kübler, Williams AR, Sommers CB (1983) *Phys Rev B* 28:1745
- [9] P.J. Webster, Ziebeck KRA (1973) *J Phys Chem Solids* 34:1647
- [10] F. Heusler (1903) *Verh Dtsch Phys Ges* 5:219
- [11] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers ,*Phys. Rev. B* 28, 1745
- [12] T. Block, Wurmehl S, Felser C, Windeln J (2006) *Appl Phys Lett* 88:202504
- [13] K. Inomata, Okamura S, Goto R, Yezuka N (2003) *Jpn J Appl Phys* 42:L419
- [14] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.
- [15] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J.Magn.Magn. Mater.* 320 (2008) 421.

- [16] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6171.
- [17] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jian and H.
- [18] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54 (2001) 39.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital’s, Program for Calculating Crystal Properties”, Vienna University of Technology, Vienna 2001.

*Chapitre I : Concepts  
généraux sur les alliages  
Heusler*

## **1 Chapitre : I**

### **Concepts généraux sur les alliages Heusler**

#### **1.1 I. Présentation des alliages Heusler**

##### **1.2 I.1- Introduction**

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903 [1-3]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en

proportion  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition [4]; Il possède une induction à saturation d'environ 8000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6100 gauss), mais moins que celle du fer (21500 gauss). En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type  $L_{21}$  [5]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Ångströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium. L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 C°. Refroidi en-dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En-dessous de 750 C° se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée [4, 6]. Un refroidissement en-dessous de 610 C° provoque la transition vers la structure  $L_{21}$  avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous réseaux [4, 7]. Dans les alliages non stoechiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliage ne forme pas de micro-précipités est plus réduite [4, 8, 9]. Oxley mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en-dessous de laquelle il devient ferromagnétique, de 357 C° [10]. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de 3,7 magnétons de Bohr, porté presque uniquement par les atomes de manganèse [4, 11]. Ces atomes étant distants de 4,2 Ångströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins probablement indirect et transmise par les électrons de conduction, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium [10, 12]. Une autre classe utile d'alliages de Heusler sont les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Ils sont généralement composés de nickel, de manganèse et de gallium et peuvent voir leur longueur varier de plusieurs pourcents sous l'effet d'un champ magnétique [13].

## I.2.2 Structure cristalline

### I.2.2.1 Alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m,  $C_{1b}$ ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques

du réseau (Figure I.1). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [14]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.1.

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

Tableau 1.1 Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type  $C_{1b}$ .

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS

(positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette

description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [15]. Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-

Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [16].

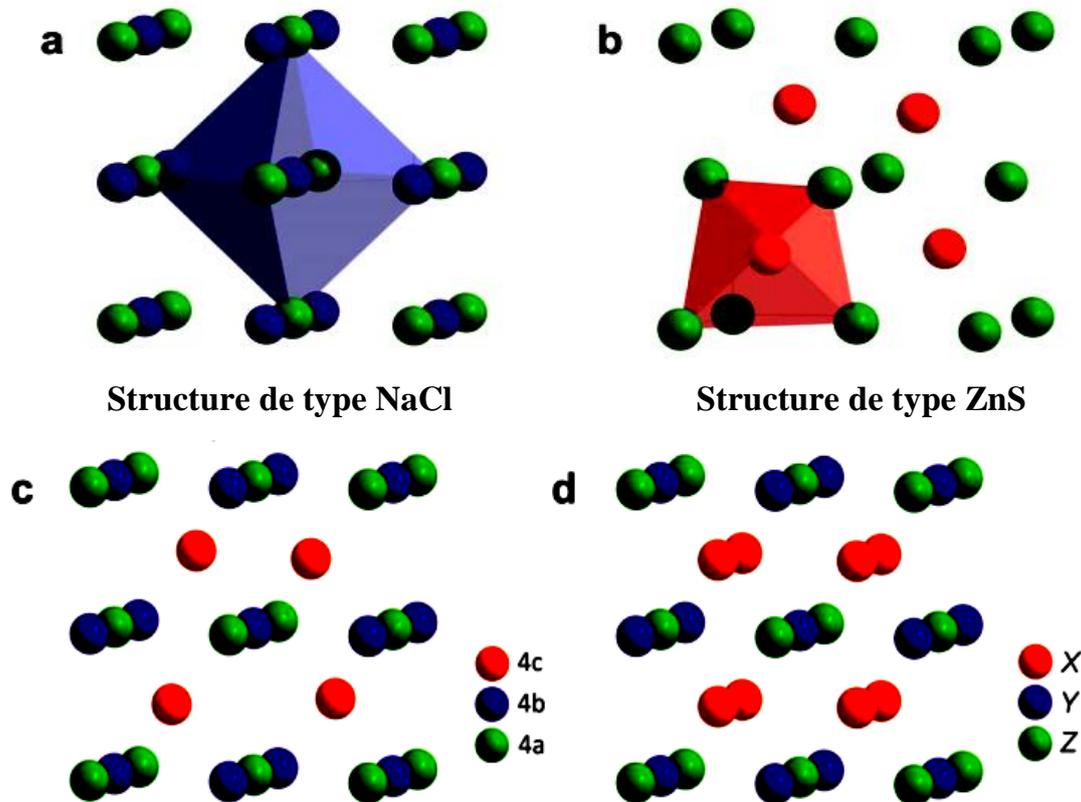


Figure 1: (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

**Structure tétraédrique rempli  
(Semi Heusler)**

**Structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (Heusler)**

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception!  $\text{MgCuSb}$  est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [15,17], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal. Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions. L'anion (Sb) est entouré par

quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition. Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi [16]. La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs [16], qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

### **I.2.2.2 Alliages Heusler**

Des alliages Heusler ou full-Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$  qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L_{21}$ ) comme prototype [18-21]. Les atomes X occupent la position 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), respectivement. Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure 2. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) par rapport à la cellule Fm-3m.

La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la Figure I.2. Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La

combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [22].

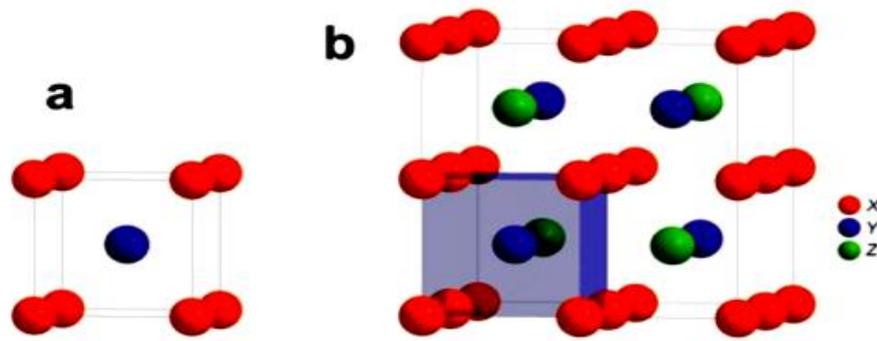


Figure 2: (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.  
**CsCl - type Structure** **Heusler Structure**

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [23]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0,0, 0) et 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), respectivement.

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule  $(XY) X'Z$ . Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de  $Mn_2$  avec  $Z(Y) > Z(Mn)$  comme illustré dans la figure I.3. Un exemple qui a été bien étudié est le  $Mn_2CoSn$  ou  $(MnCo)MnSn$  [24,25].

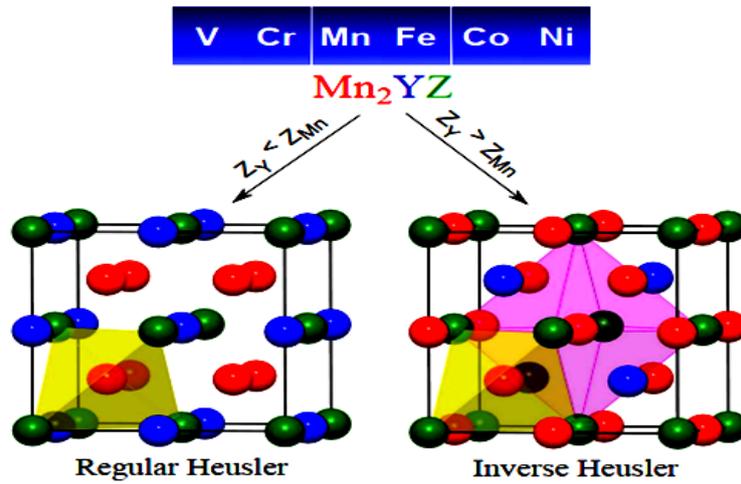
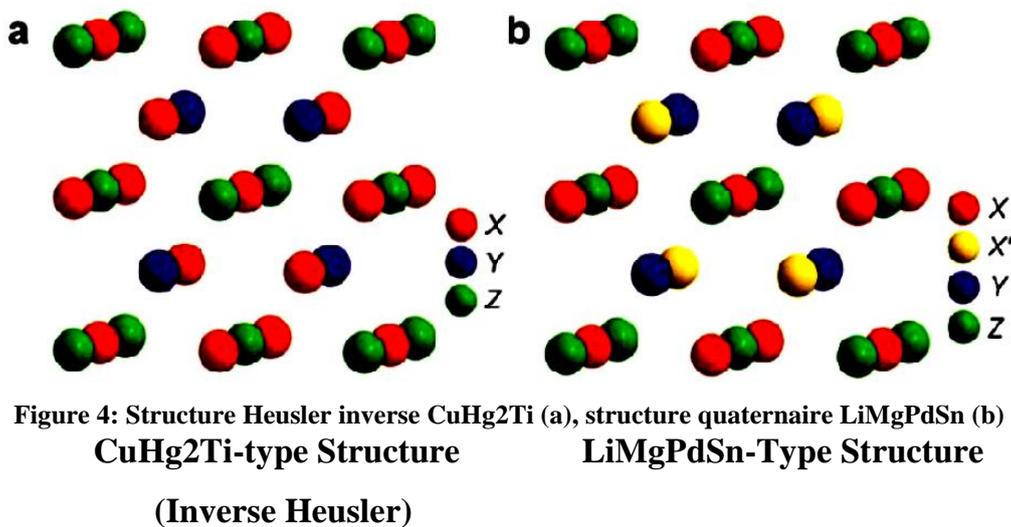


Figure 3: Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de  $Mn_2$  dépendant de la position de l'élément Y.

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure I.4.



### I.3. Les Composés Heusler et le magnétisme

#### • La règle de Slater Pauling

Les alliages Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient selon le nombre d'électrons de valence ( $N_v$ ) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé *Slater-Pauling* .

Le moment magnétique d'un métal peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence d'après *Slater* et *Pauling* [26-28]. La figure I.5 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement *Slater-Pauling*). Les alliages situés sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se trouvant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé. Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation [29]:

$$m \approx N_v - 6 \quad (\text{I.1})$$

où  $N_v$  est le nombre d'électrons de valence Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas  $m = N_v - 6$  [30,31]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les alliages Full-Heusler  $X_2YZ$  on a quatre atomes par maille et la règle *Slater-Pauling* est donnée par :

$$m_{X_2YZ} = N_v - 24. \quad (\text{I.2})$$

Le moment magnétique des alliages Heusler est également contrôlé par l'atome  $Z$ . Par exemple le Si, qui a 4 électrons de valence, possède un moment magnétique plus élevé par rapport aux composés Heusler équivalents contenant Al comme élément  $Z$ . Cet effet provient de l'accroissance du nombre d'électrons  $d$ 'associés à l'atome  $Z$ . Comme indiqué précédemment, les changements structuraux des alliages Heusler peuvent avoir un effet important sur leurs propriétés magnétiques. Tous les échanges atomiques peuvent changer l'hybridation locale des orbitales. Les moments

magnétiques provenant des électrons de valence localisés au niveau des orbitales  $d$  peuvent être affectés par cet échange interatomique.

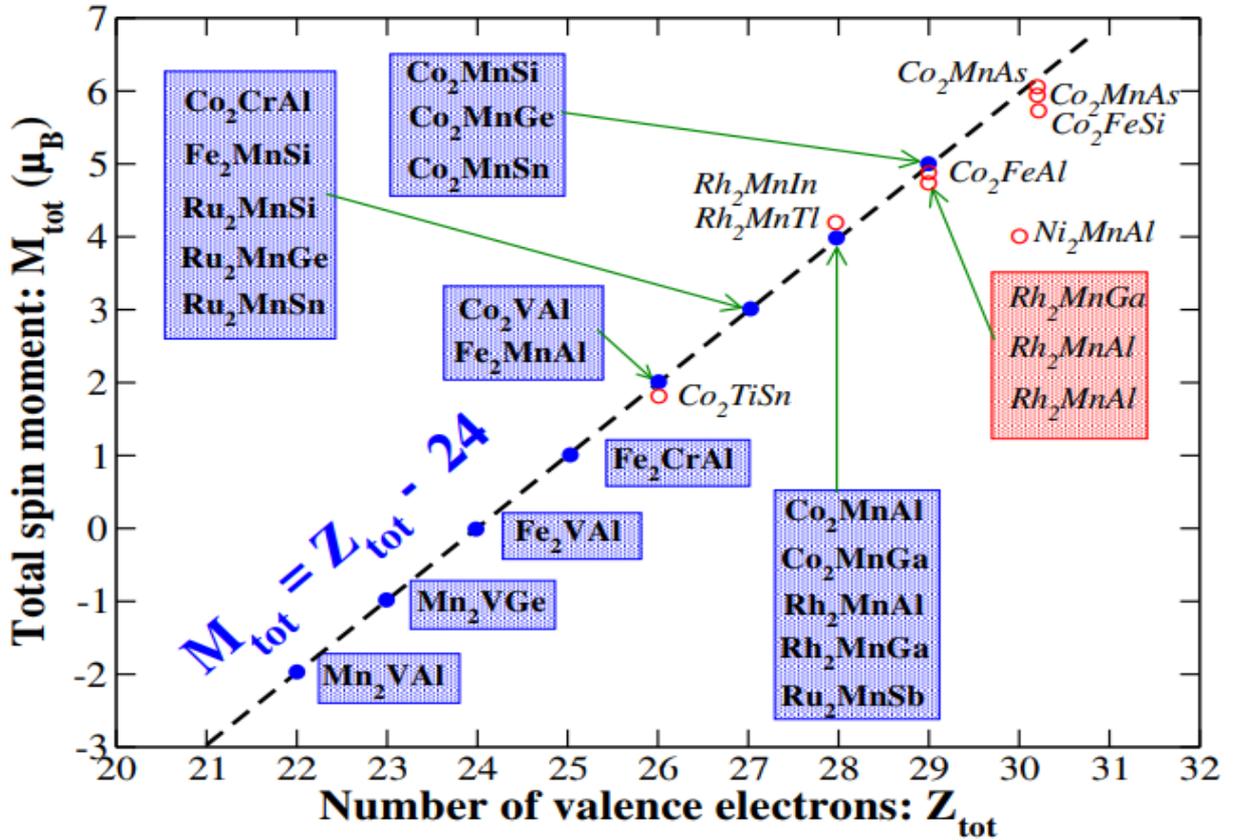


Figure 5 La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [32]

#### I.4. Semi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de semi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [33] en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages semi-Heusler  $NiMnSb$  [33].

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'état électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N\downarrow(E_F)$ ). La polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, peut se définir par l'expression [34] :

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)}$$

Pour ( $P=1$ ), les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin par conséquent, un taux de polarisation en spin de 100% (voir Figure I.6).

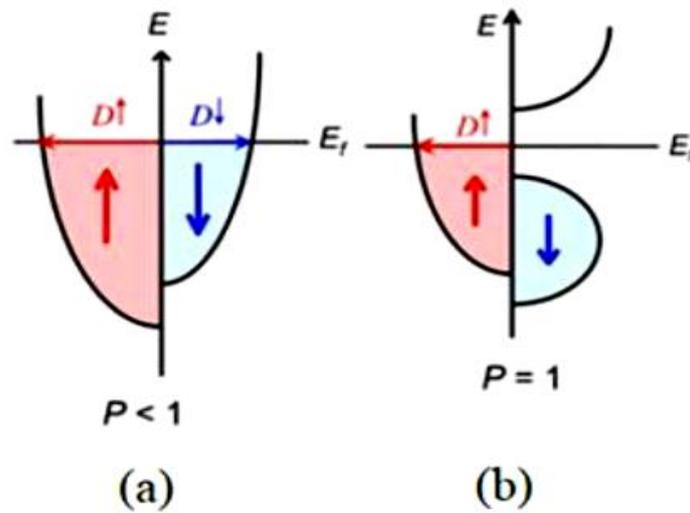


Figure 6 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique

Cependant, un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler,  $\text{CrO}_2$  [35] ou le graphène [36] sont considérés comme étant des semi-métaux, depuis l'étude de Groot [33] et grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, tout en envisageant de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante). La structure électronique joue alors un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de semi-métallicité des alliages Heusler. Après les premières études des alliages Heusler, dans les années 70, les premières indications de semi-métallicité sont menées sur les couches de  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler [36] et de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par Ishida [37]. Le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [29] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement semi-métallique.

## I.5. Le ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin ; une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [33,36]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [38].

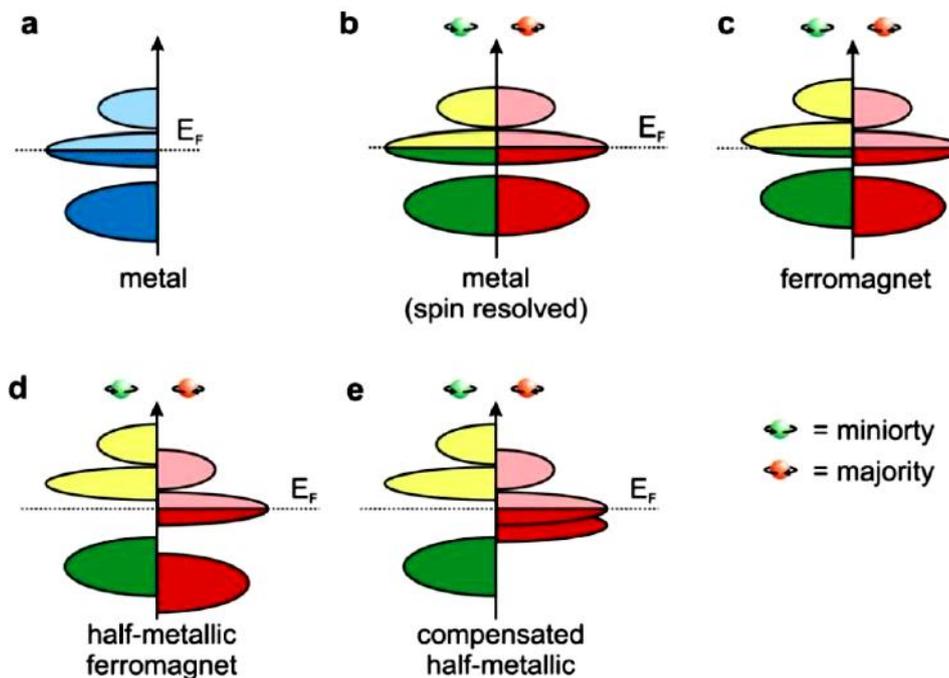


Figure 7 Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferromagnétique semi-métallique compensé

La figure I.7 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin .

## I.6. Les applications de la spintronique :

découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1988 par P. Grünberg [39] et A. Fert [40] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vanne de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement. Cependant, d'autres applications d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'informations. En général sont utilisés comme : Têtes de lecture de disque dur , Capteurs magnétiques Mémoires magnétiques MRAM, Oscillateurs RF, Logique reprogrammable (Figure. I.8, Figure. I.9)

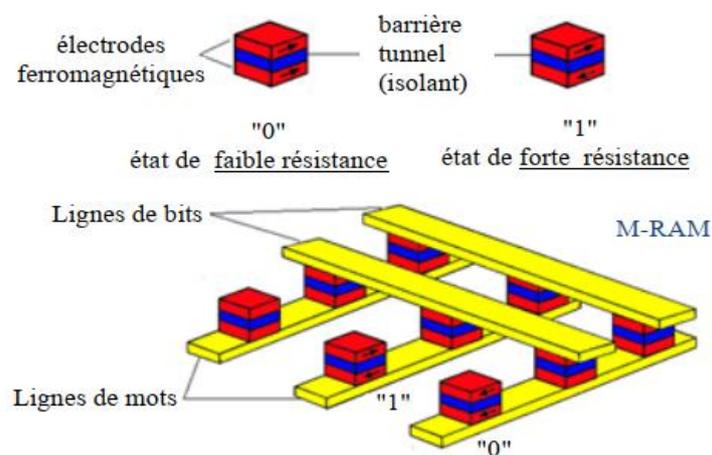


Figure 8 Schéma d'une MRAM



Figure 9 Capteurs spintroniques

## I.7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel ce mémoire est t'inscrite, notamment, nous avons défini les alliages Heuslers avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs: comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, etc. L'étude des alliages Heuslers est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions théoriques et les analyses expérimentales qui existent dans la littérature, elle est amorcée après plus de cent ans la découverte de ces alliages.

## Référence

:

- [1] F. Heusler , « Über magnetische Manganlegierungen », dans Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, 1903, p. 219
- [2] A.A. Knowlton and O.C. Clifford, « The Heusler alloys », dans Trans. Faraday Soc., vol. 8, 1912, p. 195–206
- [3] M. Richard and Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-VCH, 201 p.
- [4] M. Bouchard, thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- [5] A.J. Bradley and J.W. Rogers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys » vol. A144, no 852, 1934, p. 340–359
- [6] Y.H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, Fiz. Metal. Metalloved., vol. 27, 1969, p. 135
- [7] T. Ohoyama, P.J. Webster and K.C. Williams, J. Phys. D, vol. 1, no 7, 1968, p. 951
- [8] D.R.F. West and D.L. Lloyd Thomas, Journal of Industrial Metals, vol. 85, 1956, p. 97
- [9] G.B. Johnston and E.O. Hall, J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, no 2, 1968, p. 193-201
- [10] D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams, J. Appl. Phys., vol. 34, no 4, 1963, p. 1362
- [11] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, J. Phys. Soc. Japan, vol. 19, no 8, 1964, p. 1494– 1495
- [12] D.J.W. Geldart and P. Ganguly, Physical Review, vol. B1, no 7, 1970, p. 3101
- [13] K. Ramesh Kumar, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 45, 2009, p. 3997
- [14] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. [19] C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [15] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [16] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.
- [17] J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628 (2002) 1152.
- [18] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [19] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.

- [20] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [21] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [22] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
- [23] M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [24] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990)469.
- [25] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [26] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, —Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [27] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel, *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr.1936.
- [28] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938
- [29] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, —Geometric, electronic, and magnetic structure of Co<sub>2</sub>FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov. 2005.
- [30] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [31] vorgelegt von Vajiheh Alijani Zamani geboren in Tehran/Iran Mainz, 2011.  
<http://doi.org/10.25358/openscience-1327>
- [32] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, —Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [33] R. A. de Groot and F. M. Mueller, —New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,*Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [34] R.J. Soulen, et al., *Science* 282, 85 (1998).
- [35] K. Schwarz, “CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol.16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [36] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745
- [37] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, —Theoretical search for half-metallic

films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si, Ge}$ ), *J. Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.

[38] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J. Appl Phys* 91 (2002) 8340.

[39] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.

[40] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.

# *Chapitre II : Cadre général de DFT*

## 2 Chapitre : II

### II-Equation de schrodinger à un électron

#### 2.1 II-1. Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-2})$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II-1) avec  $H_{total}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

#### 2.1.1 II-1.1. Approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [21], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$  et  $V_m$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

### 2.1.2 II-1.2. Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-4})$$

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

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est sûrement estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « Hartree-Fock » [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II-5})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$  être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomiques  $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$  avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{II-6})$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  de cette équation est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II-6),  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$

$$U_i(r) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3.r' \quad (\text{II-7})$$

Avec, pour densité électronique au point  $r'$

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II-8})$$

Il existe  $N$  équations de la forme (II-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7-8], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8-9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11-12] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

### 2.2.1 II-2.1. Introduction

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique dû à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [1], qui ont donné la formulation d'une nouvelle

théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [2,3]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn et Sham* ; 1965). *Slater* [4] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode  $X\alpha$ . Cette méthode est utilisée dans l'approximation de *Hartree-Fock* [5,6]. La méthode  $X\alpha$  est généralement prise comme une forme simplifiée de la *DFT*. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la *DFT* est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la *DFT*, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [14,15] Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [16]. En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [17,18] ont montrés que cette approche donne des

bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de transition et des molécules

### 2.3 II-2. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité

L'avantage du développement de la *DFT* [2,3] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématiques de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire. La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité, ...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation...etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifier dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par Slater (1937) [21], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) (Slater, 1937) [22] et la méthode de *Korringa-Kohn-Rostoker* (*KKR*) (Korringa, 1947 ; Kohn et Rostoker, 1954) [23,24]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape itérative de la procédure self-consistence non linéaire (*les éléments de matrice dépendent de l'énergie*). L'étape majeure dans le développement des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [25,26] [Koelling et Arbman, 1975 ; Andersen, 1975) et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [26] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron.

Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

### 2.3.1 II-3. La formulation de la DFT

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] et de LDA [14,15] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. L'hamiltonien d'un système de  $N$  électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II-9})$$

Premièrement,

Hohenberg et Kohn [1]. ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique  $\rho(r)$ , donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II-10})$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint 2\rho(r)\rho(r') dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II-11})$$

$G[\rho]$  est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et

$G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [1] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho]$ . Par conséquent, si la fonctionnelle universelle  $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ . Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_S = T + V = \sum_i^N (-\nabla^2) + \sum_I^N V_S(r_I) \quad (\text{II-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_S(r)]\phi(k, r) = E_j \phi_j(k, r) \quad (\text{II-13})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho[r] = \sum_{jk}^{occ} |\phi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II-14})$$

Kohn et Sham [2] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnel pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par suite,  $G[\rho]$  est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Où  $T_s$  est l'énergie cinétique d'une particule libre et  $E_{xc}[\rho]$  une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Psi | T | \Psi \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \phi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \phi_j(k, r) dr \quad (\text{II-16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I-11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II-15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie.  $E_{xc}[\rho]$

## 2.4 II-4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II-17})$$

Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposé uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [27], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [28]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [29], Callaway et March [30], Dreizler et Provincia [31], Parr et Yang [32]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left( \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right) \rho(r) dr \quad (\text{II-18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [2].

$$[-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r))] \Psi_j(k-r) = E_j(k) \Psi_j(k,r) \quad (\text{II-19})$$

Où  $V_{xc}(\rho(r))$  est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-21})$$

et où  $\mu_{xc}$  est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité  $\rho(r)$ . Les estimations les plus utilisées de  $\varepsilon_{xc}$  et  $\mu_{xc}$  ont été données par Hedin et Lundqvist [33]

. L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local  $V_{ex}(\rho(r))$  dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [4], Gaspar [34] et Kohn & Sham [2] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation  $X_\alpha$

$$V_{ex}(\rho(r)) = \frac{3}{2} \alpha \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II-22})$$

Où  $\alpha$  est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de  $\alpha$  donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [33] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où  $3\alpha/2$  est remplacé par une fonction  $\beta$  de la densité  $\rho(r)$  sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II-23})$$

$$\text{Avec } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + BX \log\left(1 + \frac{1}{X}\right)$$

$$\text{Où } X = \frac{r_s}{A}, A = 21, c = 0.045, B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [35] puis par Moruzzi [36].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut  $\rho \uparrow(r)$  et du spin bas  $\rho \downarrow(r)$ . Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [14,15] :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r)] \quad (\text{II-24})$$

Il existe plusieurs formes pour le terme  $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$  dans la littérature, on cite par exemple, la forme donnée par *Hedin-lindqvist* (1972) [33] ; *Moruzzi, Janak, et William* (1978) [42] , où celle de *Ceperly et Alder* [43].

### 2.4.1 II-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange  $\varepsilon_X(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation  $\varepsilon_C(\rho)$  est paramétrisée par *Perdew et Zunger* :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Ce qui donne : } V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

Pour l'énergie  $\varepsilon_C(\rho)$ , la condition qui doit être vérifiée est :  $(\frac{4\pi}{3} \rho) r_s = 1$ , où  $r_s$  est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a deux cas :

1- Pour  $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II-27})$$

2- Pour  $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423[1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2] \quad (\text{II-28})$$

### 2.4.2 II-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist :

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi \alpha r_s} e^2 \quad (\text{II-29})$$

Avec  $r_s$  est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-30})$$

Donc, le potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II-31})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[ (1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-32})$$

Où  $c=0.045$  et  $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{II-33})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais dans certains cas on puisse remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc, pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient

## 2.5 II-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [37,38]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (II-21) est utilisée, mais avec  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient  $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$ ,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) \quad (\text{II-34})$$

La GGA améliore les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules, des agrégats et des solides composés. Plusieurs propriétés des métaux de transition 3d sont perfectionnées. L'énergie magnétique des métaux de transition 3d peut être sûr estimée.

La GGA conduit à une augmentation successive pour le paramètre du réseau de quelques matériaux qui contient les éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relativement à la LDA.

## **2.6 II-6. Les caractéristiques de la DFT**

### **2.6.1 II-6.1. Généralité**

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K.S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique. En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien être décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

### **2.6.2 II-6.2. Domaine d'application :**

Par analogie à la méthode de *Hartree-Fock*, les calculs basés sur la *DFT* fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

### **2.6.3 II-6.3. Exactitude :**

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédits avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparables à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster*

*theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédites avec une exactitude de l'ordre de  $10\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ ). Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématique de la précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeure en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision. Les calculs de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible. Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

## 2.7 II-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule

Les méthodes de calcul des structures des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn* et *Sham*. Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [38,39], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [39], la méthode linéaire de (*LKKR*) [40,41], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II-35})$$

Où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn* et *Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle. La solution consiste à déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue  $T_s(\rho)$ , on utilise les valeurs propres de la particule unique :

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{XC}(\rho) - \int d^3r \rho(r) (V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)) \quad (\text{II-36})$$

où la somme est calculée sur les orbitales occupées, L'optimisation des coefficients  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément. Dans le schéma figure (II-1), il est nécessaire de déterminer à plusieurs reprises les  $C_{i\alpha}$  qui résoudre les équations d'une seule particule .

Pour une densité de charge fixe. En utilisant quelques techniques numériques standard, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-37})$$

## 2.8 II-8. La self consistence dans les calculs de la DFT

La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-14) [37], et la densité de charge de la  $(i+1)$  ième itérations à la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{II-38})$$

Où  $\alpha$  est le paramètre de mixage. Si  $\alpha$  est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [38] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II-1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho^{ent}(r)$ , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel  $V(r)$  qui est utilisé dans la résolution des équation de *Kohn et Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [37,38]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (\text{II-39})$$

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs para métrisations

(Perdew et Wang (1992) [38] ; Singh et Ashkenazi (1992) [41] ; Korling et Haglund (1992) [34] ; Perdew, Brouke, et Ernzerhof (1996) [44])

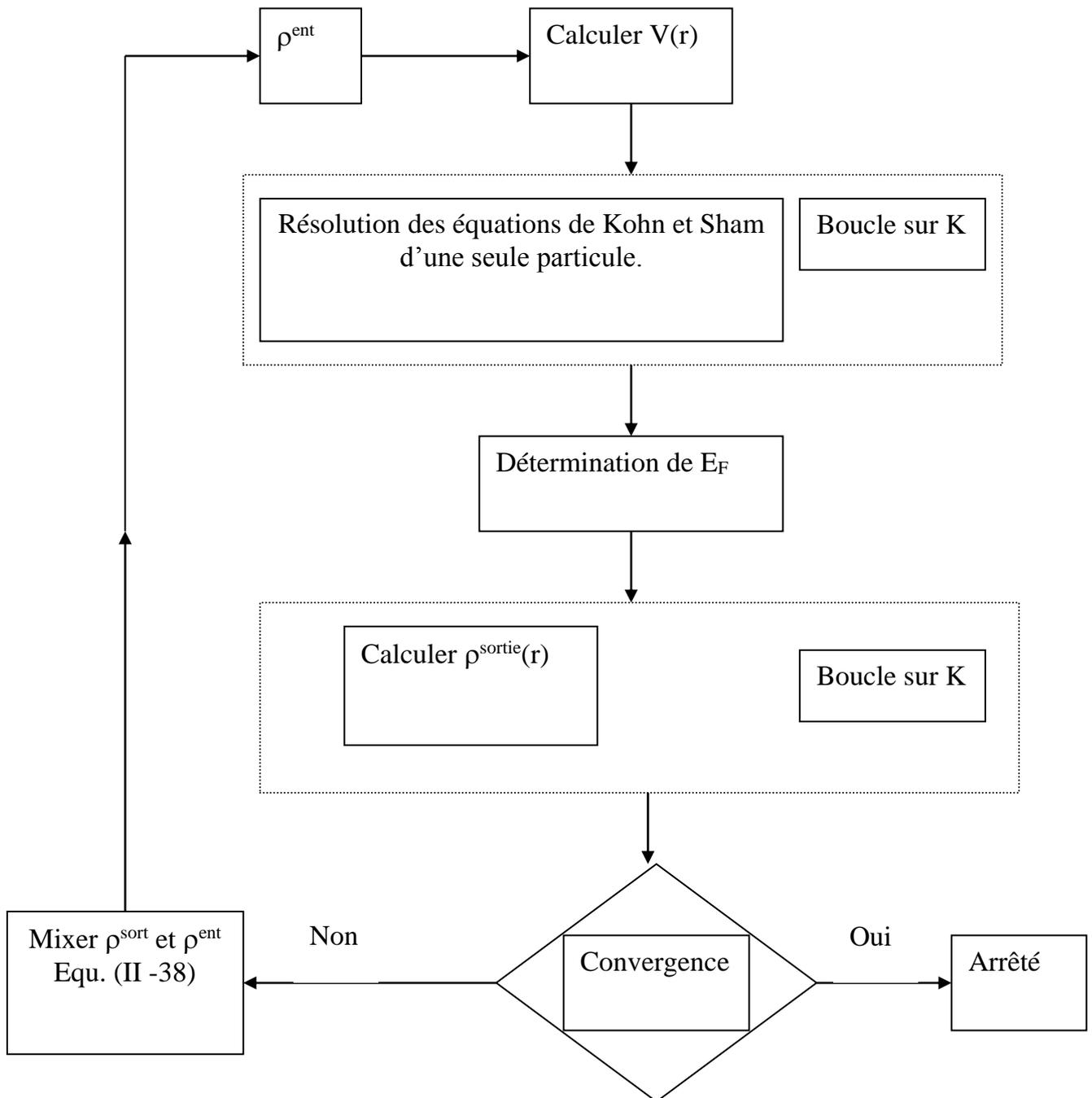


Figure 10: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [38]

## Références

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991); R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B 30, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8(1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [11] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B45, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994); S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett., 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B **48**; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *a* procedure for calculating elctron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [23] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica, **13**, 392, 1947

- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, Phys. Rev. **94**,1111,1954.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. **F5**. 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev.**B12**, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. **B15**, 5049 (1977)
- [28] Moruzziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics, **38**, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. **3**, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in elctronic structure of solids 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) Phys. Rev. **B28**. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). Phys. Rev. **A38**, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) Phys. Rev. **B46**,11570
- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996)

*Chapitre III : La  
méthode des ondes  
planes linéairement  
augmentées*

### 3 III. Introduction

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes  $e^{i(k+G).r}$ .

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure.

#### 3.1 III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2,3].

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 :

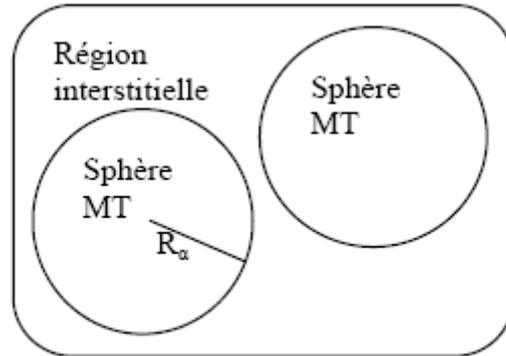
$$V ( r ) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m} ( r ) Y_{\ell m} ( r ) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

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

#### 3.2 III.2. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. 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. 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 (Figure. III-1).



**Figure III-1 : Potentiel « Muffin-Tin » [3]**

**Figure 11 Potentiel Muffin-Tin**

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

La fonction  $U_\ell(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-3})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_\ell$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du coeur.

Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)r.U_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2r.U_2}{dr^2} \quad (\text{III-4})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III-4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_\ell$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{III-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{\ell m}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_\ell$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_\ell$ . En conséquence, l'énergie  $E_\ell$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ ; Ceci 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.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### 3.3 III.3. 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  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW, équation (III-2) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III-6})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

Où les coefficients  $B_{\ell m}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_\ell$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{\ell m}$ . 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  $E_\ell$  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  $U_\ell$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  et de l'énergie  $E_\ell$ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{III-8})$$

Où  $O((E - E_\ell)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_\ell)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_\ell)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_\ell$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_\ell$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [6] 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  $E_{i_i}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-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 [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### 3.3.1 III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_\ell$ ) :

Les fonctions  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $\ell$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_\ell$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_\ell$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitaux locaux. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_\ell$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_\ell$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $\ell$ .

### 3.4 III.4. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone Interstitielle, elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $\ell_{\max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = \ell_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

### 3.4.1 III.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_\ell$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_\ell$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-9})$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $\ell = 0$ .

La condition aux limites  $rU_\ell(r) = 0$  ayant été appliquée, et La dérivée par rapport à l'énergie  $E_\ell$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III-10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{III-11})$$

$U_\ell$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (III-9) de la forme  $h_\ell \dot{U}_\ell - E \dot{U}_\ell = U_\ell$

En utilisant la condition de normalisation (III-10), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_\ell$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{III-12})$$

La fonction  $\dot{U}_\ell$  est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (\text{III.13})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-14})$$

Avec,

$$U_\ell'(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ .

Avec cette normalisation on peut développer  $U_\ell(r)$  sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (\text{III-15})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell(r)$ , soit  $(\|\dot{U}_\ell\|)$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [4] quand :  $\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique)
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de  $U_\ell(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedeker [8].

### 3.4.2 II.4.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des  $k$ .

La modification relativiste consiste à remplacer (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al [13]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel

sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad (\text{III-16})$$

Avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{III-17})$$

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{III-18})$$

$\Phi$  Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma.p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{III-19})$$

$$c(\sigma.p)\Phi = (\varepsilon - V + 2m.c^2)\chi \quad (\text{III-20})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-21})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \quad (\text{III-22})$$

Avec

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{III-23})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III-24})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

$$\left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m \cdot c^2} \right) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} [\nabla V, \mathbf{p}] \Phi) = \varepsilon \Phi \quad (\text{III-25})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III.10) devient :

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{s}) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (\text{III-26})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -i f_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-27})$$

Et les fonctions  $f_{\kappa}$  et  $g_{\kappa}$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c} (V - E) g_{\kappa} + \left( \frac{\kappa - 1}{r} \right) f_{\kappa} \quad (\text{III-28})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r} g_{\kappa} + 2M c f_{\kappa} \quad (\text{III-29})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-30})$$

$\kappa$ , est le numéro quantique relativiste donné par  $\ell$  et  $j$ ,  $\chi_{\kappa\infty}$  l'opérateur de spin,  $m$  et  $c$ , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III-27) et (III-28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g_\kappa'' + \frac{2}{r}g_\kappa' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_\kappa\right] - \frac{V'g_\kappa'}{4M^4c^2} + Vg_\kappa - \frac{\kappa+1}{r}\frac{V'g_\kappa'}{4M^4c^2} = Eg_\kappa \quad (\text{III-31})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k=\ell$  ou  $k=-(\ell+1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al. [13]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_\kappa \equiv \frac{1}{2Mc}g_\kappa' \quad (\text{III-32})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (III-33)

$$f = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mc r}(\kappa+1)g_\kappa \quad (\text{III-33})$$

A partir de l'équation (III-30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g_\kappa$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_\ell' = -\frac{2}{r} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V-E)\right]g_\ell \quad (\text{III-34})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $\ell$ . Les équations (III-31) et (III-32) forment un système d'équations couplées ; On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III-26) devient :

$$\psi_{k\infty} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{k\infty} \\ -i\left(-\phi_\ell + \frac{(k+1)}{2Mc r}\right)\sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-35})$$

Et l'équation (III-34) écrite avec les nombres quantiques  $\ell$  et  $m$  :

$$\psi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_\ell' + \frac{1}{r}g_\ell \sigma \cdot L\right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III-36})$$

Où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III-32) et (III-33)

Louks [14] définit les fonctions suivantes :

$$P_\ell = rg_\ell$$

Et (III-37)

$$Q_\ell = rc\phi_\ell$$

Alors :

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r}P_1 \quad (III-38)$$

$$Q'_\ell = -\frac{1}{r}Q_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_\ell \quad (III-39)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (III-40)$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (III-41)$$

$$\dot{Q}'_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[ \frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (III-42)$$

On détermine les composantes  $g_\ell$  et  $f_\ell$  à partir des solutions de  $P_\ell$  et  $Q_\ell$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (III-10) par  $g_\ell^2 + f_\ell^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_\ell$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_\ell$  et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (III-43)$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot \mathbf{L} Y_{\ell' m'} \chi_s \right) \quad (\text{III-44})$$

$$\text{Avec} \quad N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (\text{III-45})$$

$$\text{Et} \quad S_\ell \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (\text{III-46})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III-41) et (III-42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

### 3.4.3 III.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ :

Les coefficients  $A_{\ell m}$  et  $B_{\ell m}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-47})$$

Avec  $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum \left[ A_{\ell m} U_\ell(E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(E_\ell) \right] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III-48})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde, et  $\mathbf{k}_n$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_\ell$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_\ell$  suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^\ell j_\ell(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (\text{III-49})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (\text{III-50})$$

Et, compte tenu de l'équation (III-13), l'équation (III-49) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

Où  $j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_\ell(n)$  .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

### 3.5 III.5. La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel coulombien  $V_C(r)$ . est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\Delta^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-52})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann à Hamann [15] et Weinert [16] est basée sur deux observations.

1/- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

2/- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G)e^{iGr} \quad (\text{III-53})$$

Avec  $G$  : est le vecteur du réseau réciproque.

Et les ondes planes  $e^{iGr}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-54})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-55})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$ , la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$ , son rayon.

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-56})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{Pm}$  a été trouvé directement par intégration de (III-55)

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(\hat{r}) K_{\nu}(r) \quad (\text{III-57})$$

soit

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-58})$$

$$\text{Donc } V_{\nu}^{\text{PW}}(r) = \sum_m C_{\nu, m} V_{lm}^{\text{PW}}(r) \quad (\text{III-59})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{\text{PW}}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right] \quad (\text{III-60})$$

où les  $\rho_{\nu}(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge,  $R$  dénote le rayon de la sphère,  $\rho_{\nu}(r)$  est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour  $\ell=0$ , la charge du noyau est incluse dans  $\rho_0$ . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

### 3.6 III.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III-4). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{\text{XC}} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-62})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $p$  et un potentiel à symétrie sphérique.

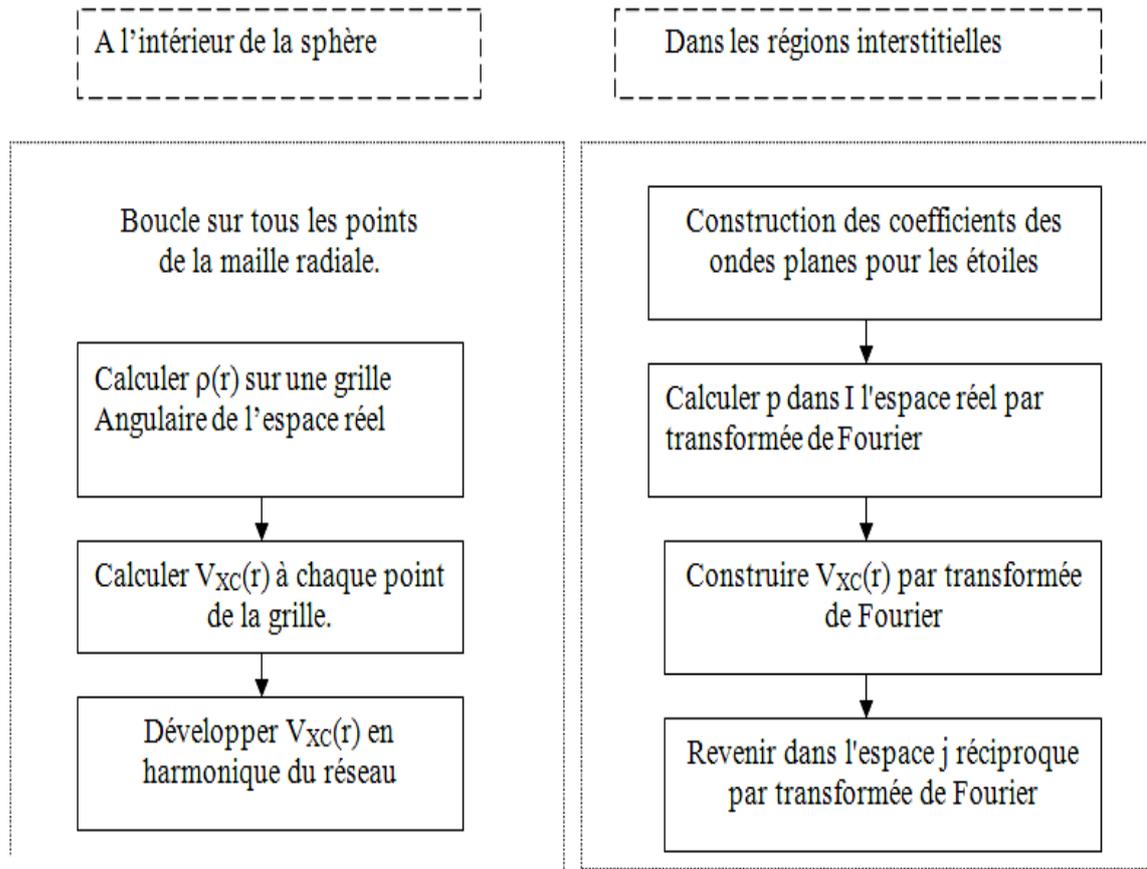


Figure 12 III-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

### 3.7 III.7. La structure du programme :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [21] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs ; P. Blaha, K. Schawrz, et P. Sorantin.

### **3.7.1 III.7.1. La méthode de la solution :**

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).

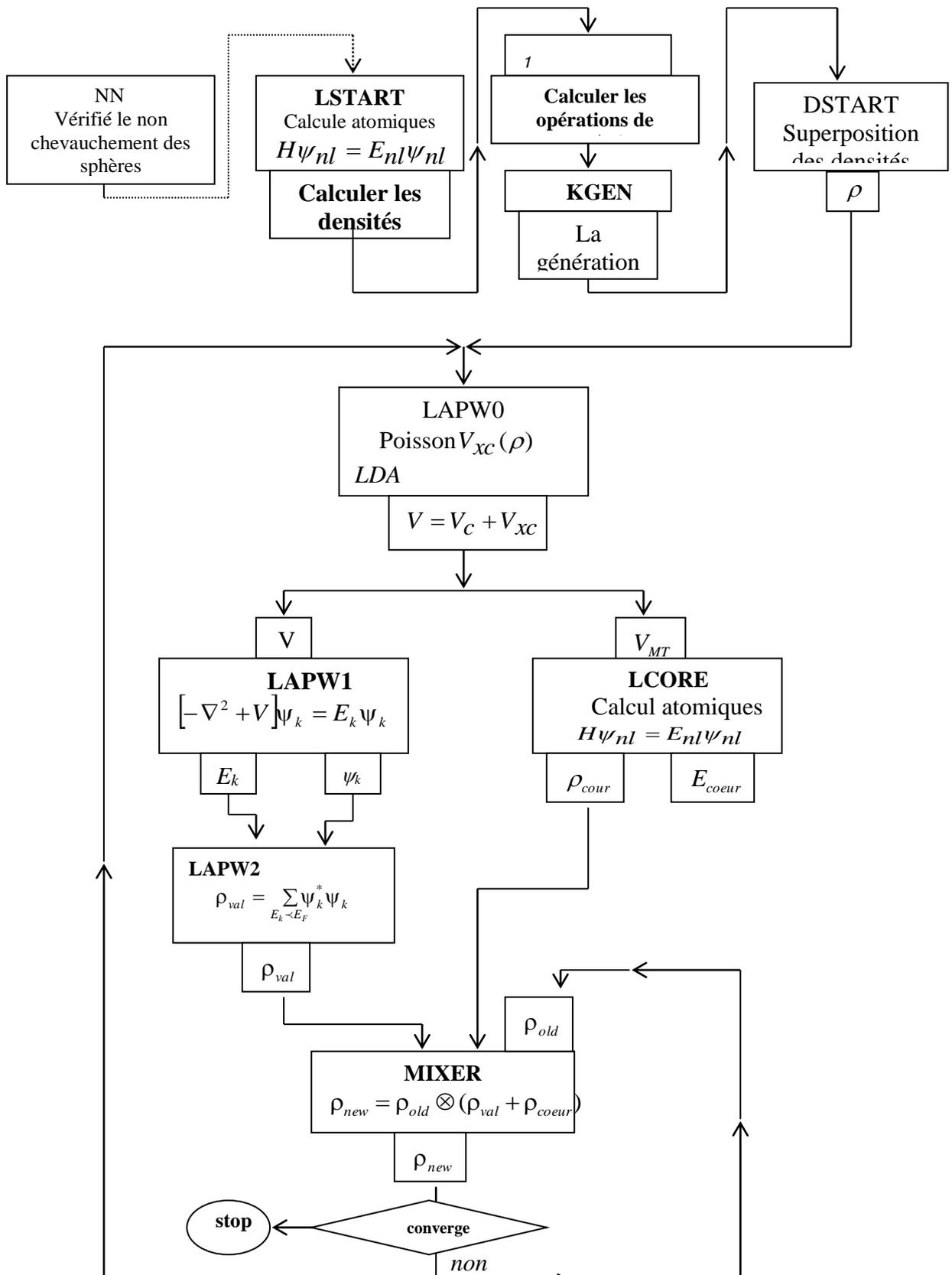


Figure 13 III-3 : Organigramme du code Wien2k [21]

### 3.8 III.8. Le code WIEN2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [22]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [23,24], les systèmes supraconducteurs à haute température [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29]. WIEN2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la figure (III-5). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

## Références

- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev B**12** (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater ,(1937). Phys. Rev **51**, 846.
- [3] J. C. Slater. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [9] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [11] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [13] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [14] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [16] Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [21] P.Blahá , K.schwarzP, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties,Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. 2813, P. I.Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399, 1990].

- [22] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153, 1989.
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545, 1995.
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051, 1990.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *A. Mineralogist* **81**, 545, 1996.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1387, 1995.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038, 1998.
- [29] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl,
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).*Comp. Phys. Commun.* **94**, 31, 1996.

*Chapitre IV :*  
*Résultats*  
*et discussions*

## 4 IV. Résultats et discussions :

### 4.1 IV.1. Détails de calcul :

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1], cette méthode est l'une des méthodes les plus précises pour l'exécution des calculs de la structure électronique [2], elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3], le traitement du potentiel d'échange et de corrélation avec l'approximation de la densité Local (LDA) [4]. Ce dernier calcule la solution self-consistent des équations de Kohn et Sham [5]. Dans ces calculs, nous avons choisis des rayons  $R_{MT}$  de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin, les valeurs utilisées sont 2.2 u.a, 2 u.a, et 2 u.a pour les atomes Pt, Ti, et Al respectivement. Les configurations électroniques des ensembles du système étudié sont : Pt[Xe]  $4f^{14} 5d^9 6s^1$ , Ti [Ar]  $3d^2 4s^2$ , et Al [Ne]  $3s^2 3p^1$ . Dans nos calculs, nous avons traité les états Pt (Xe), Ti (Ar), et Al (Ne) comme étant des états de cœur, et les états Pt ( $4f^{14} 5d^9 6s^1$ ), Ti ( $3d^2 4s^2$ ), et Al ( $3s^2 3p^1$ ) comme étant des états de valence. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes. Le schéma Monkhorst-Pack dans la zone Brillouin est réalisé avec 1500 points k spéciaux [6]. La convergence est achevée en utilisant 1500 points spéciaux pour le composé  $Pt_2TiAl$ . Le  $R_{MT} * K_{Max}$  est pris égal à 7 (où  $R_{MT}$  représente le plus petit rayon Muffin-Tin et  $L_{Max}$  le cutoff des ondes planes), ce produit varie entre 5 et 9 dans la base APW et entre 6 et 12 dans la base LAPW [7], Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères atomiques avec un cutoff  $L_{Max} = 10$ . Nous avons divisé ce chapitre en deux parties : Les propriétés structurales, et électroniques.

### 4.2 IV.2. Propriétés structurales

#### 4.2.1 a) Equation d'état

Les composés Heusler complets sont des intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2 :1 :1 ( $X_2YZ$ ) dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est l'élément principal du groupe. Ce composé cristallise en deux structures prototypes ; le type dit « régulier » ( $Cu_2MnAl$ , prototype  $L_{21}$ ) avec groupe d'espace, ( $Fm3m$ ,

N°.225), et la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  (parfois appelée type Heusler « inverse », qui peut être dérivée du type Heusler « régulier » en échangeant la moitié des atomes en position 8c avec le 4b- élément occupant la position, avec un groupe d'espace ( $F43m$ , N°216 type  $X_a$ ) [8]. Pour la structure prototype  $L_{21}$ , l'élément le plus électro-négatif X occupe la position de la position de Wyckoff 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), Y est à 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), et Z est à 4a ( $0, 0, 0$ ) [8- 10]. Le type  $X_a$  a quatre positions équivalentes dans la cellule unitaire, où les  $X_1$  occupent 4d ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), Y dans 4c ( $3/4, 3/4, 3/4$ ),  $X_2$  dans 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et Z dans 4a ( $0, 0, 0$ ) [9 - 11]. La structure de l'état fondamental des deux types de structure est présentée dans la figure (IV.1a,1b).

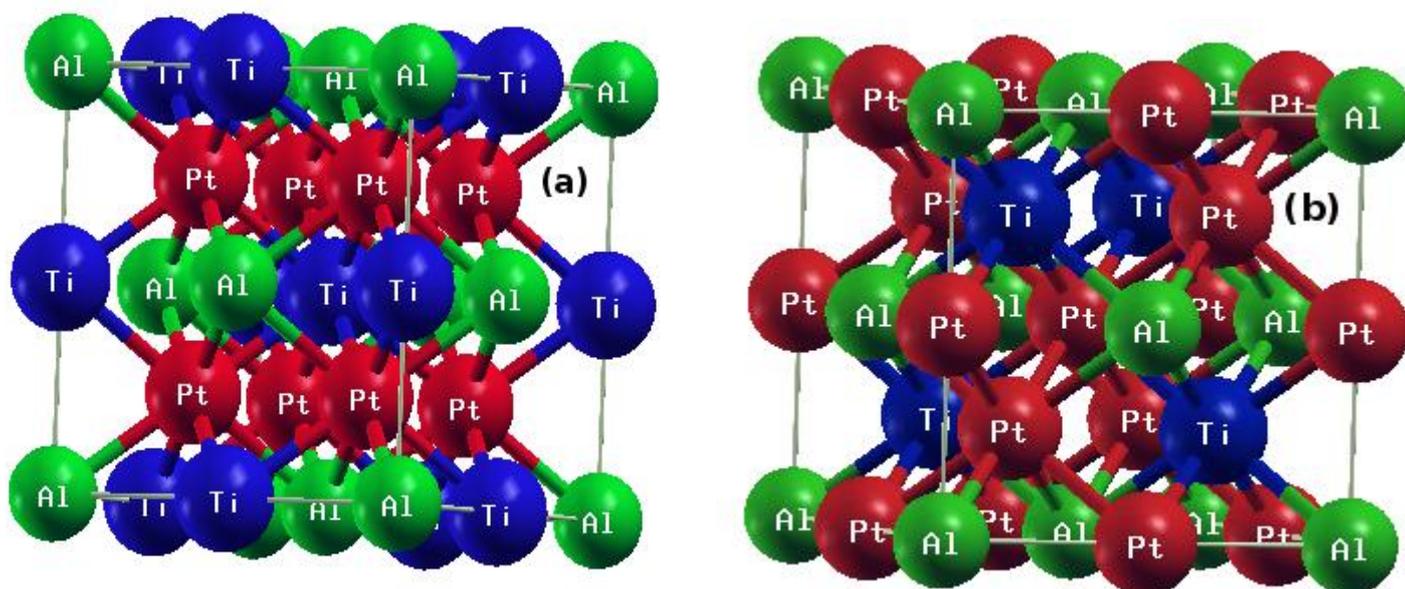


Figure 14(IV.1). La maille conventionnelle du composé  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$  : a)  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  and b)  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$

Comme Le paramètre de réseau expérimental n'étant pas disponible, nous avons utilisé le paramètre de la prédiction de Micheal Gillisen avec un moment magnétique égal à zéro [12]. Afin de calculer le sol propriétés d'état et pour déterminer la structure la plus stable pour le composé  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$ , nous avons utilisé la procédure de minimisation d'énergie. Dans cette procédure, les énergies totales sont calculées pour les phases de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  pour les différents volumes autour du volume

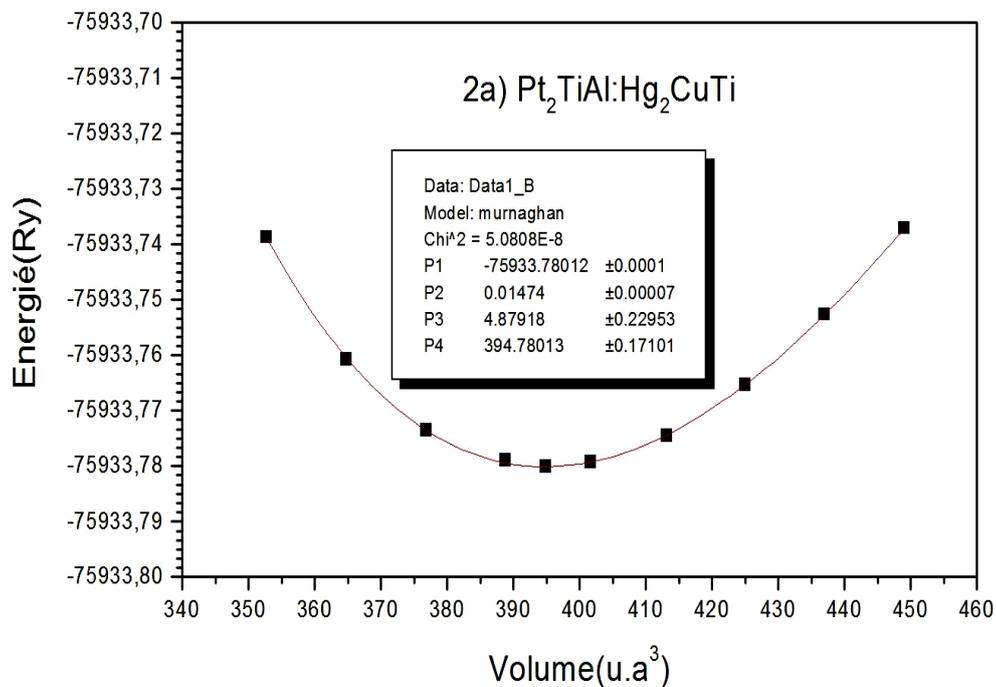
cellulaire d'équilibre  $V_0$ , où les tracés des énergies totales calculées en fonction du volume réduit pour ce composé sont donnés sur la Fig. 2(a-c). Il ressort de ces courbes E-V que la phase de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est plus stable que la phase  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  pour le composé  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$  aux conditions ambiantes. Les énergies totales calculées sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [13].

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

$$\text{Où } B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

$$\text{Et } V = V_0 \left( 1 + \frac{B'}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV-3})$$

Pour déterminer les propriétés de l'état fondamental telles que la constante de réseau d'équilibre  $a_0$ , le module de volume  $B$  et la dérivée de pression du module de volume  $B'$ . De plus, les paramètres d'équilibre calculés ( $a_0$ ,  $B$  et  $B'$ ) dans les deux structures sont donnés dans le tableau 1, Dans l'ensemble, nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les résultats de Micheal Gillisen [12].



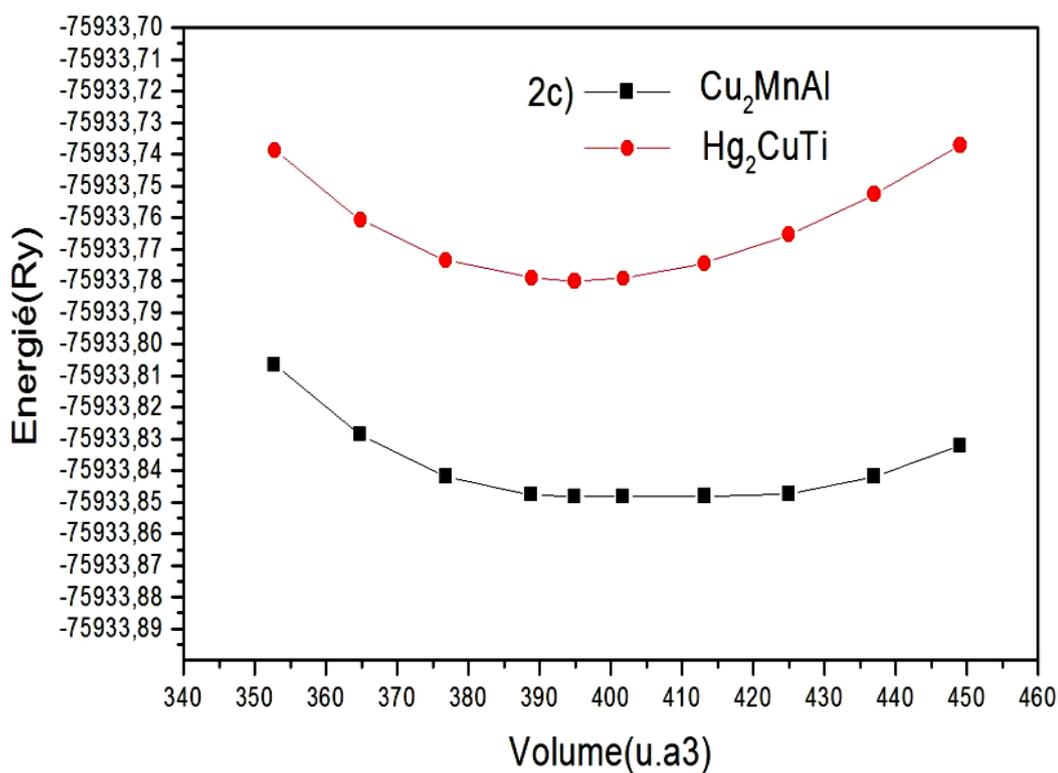
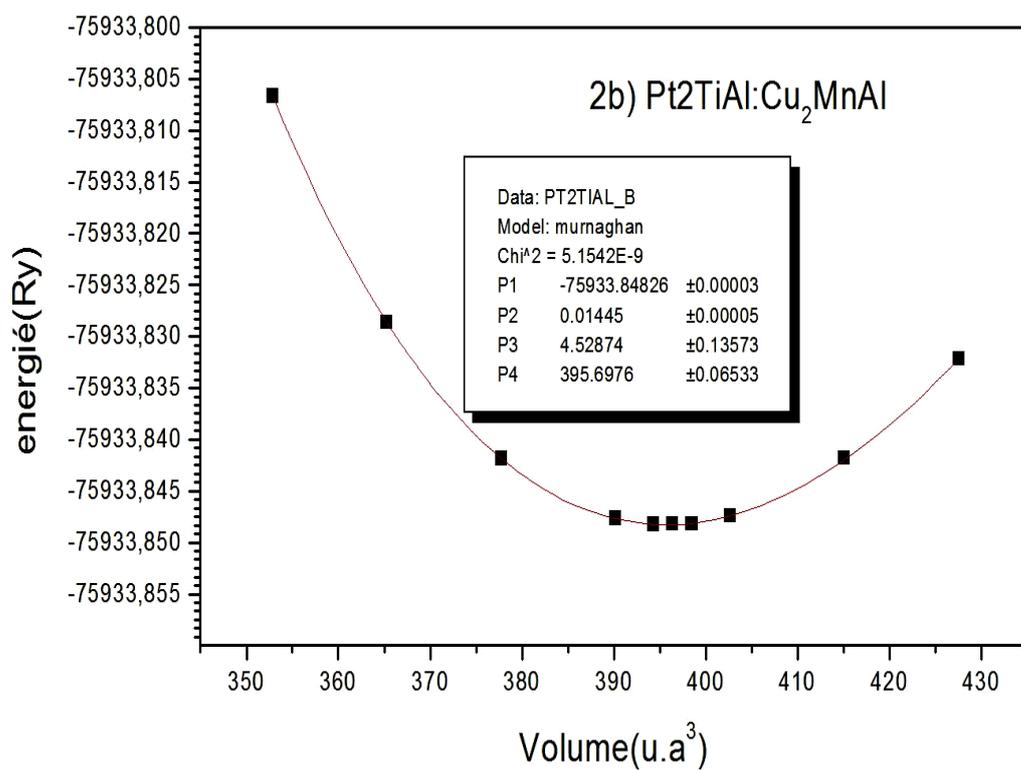


Figure 15: (IV-2) La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Pt<sub>2</sub>TiAl : 2a) Hg<sub>2</sub>CuTi, 2b) Cu<sub>2</sub>MnAl, et 2c) (Hg<sub>2</sub>CuTi, et Cu<sub>2</sub>MnAl).

Composé	Structure	$a$ (Å)	B (GPa)	B'	$E_{\text{coh}}$	$E_{\text{d'équi}}$ (Ry)
Pt <sub>2</sub> TiAl	Cu <sub>2</sub> MnAl	6.18 6.26 [12]	213.86	4.53	-11.26	-75933.84826
	Hg <sub>2</sub> CuTi	6.17	218.15	4.88	-11.23	-75933.78012

**Tableau 4.1). Paramètres du réseau d'équilibre ( $a$ ), module de compressibilité  $B$  et la première dérivée ( $B'$ ),  $E$  (énergie d'équilibre), énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$ , pour Pt<sub>2</sub>TiAl.**

#### 4.2.2 b) énergie de cohésion

L'énergie de cohésion est l'énergie minimum dont il faut disposer pour dissocier les atomes qui la composent et les éloigner suffisamment les uns des autres pour qu'ils ne soient plus en interaction. Nous avons calculé les énergies des atomes individuels en augmentant la cellule unitaire d'une structure cubique à faces centrées allant jusqu'à 30 Bohr (environ 16 Å) [14]. L'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  de Pt<sub>2</sub>TiAl, est connue comme l'énergie totale des atomes constitutifs moins l'énergie totale du composé est donnée par l'équation (IV-4) [15].

$$E_{\text{coh}}(\text{Pt}_2\text{TiAl}) = E_{\text{Total}}(\text{Pt}_2\text{TiAl}) - [x E_{\text{coh}}(\text{Pt}) + y E_{\text{coh}}(\text{Ti}) + z E_{\text{coh}}(\text{Al})] \quad (\text{IV-4})$$

Où  $E_{\text{Total}}(\text{Pt}_2\text{TiAl})$  est l'énergie totale de la cellule unité utilisée dans le présent calcul,  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont les nombres d'atomes Pt, Ti, Al dans la cellule unité respectivement,  $E_{\text{coh}}(\text{Pt})$ ,  $E_{\text{coh}}(\text{Ti})$  et  $E_{\text{coh}}(\text{Al})$ , sont les énergies atomiques isolées des constituants purs. Les énergies de cohésion sont également indiquées dans le tableau (IV-1), On trouve que la structure Cu<sub>2</sub>MnAl est plus stable. Ce résultat confirme la partie de l'optimisation.

### 4.3 IV.3. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'il nous informe à propos de la conductivité électronique et thermique, ils permettent également d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau ; ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

#### 4.3.1 IV.3.1. La structure de bande électronique

La figure (IV.3a) montre la structure de bande des systèmes étudiés calculées à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de symétrie dans la zone de

Brillouin. Notant le chevauchement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi et l'absence d'une bande interdite ce qui indique clairement le caractère métallique. Les bandes de valence sont décalées vers les bandes de conduction pour ce composé. Ces résultats sont comparables avec d'autres résultats de la même famille [16].

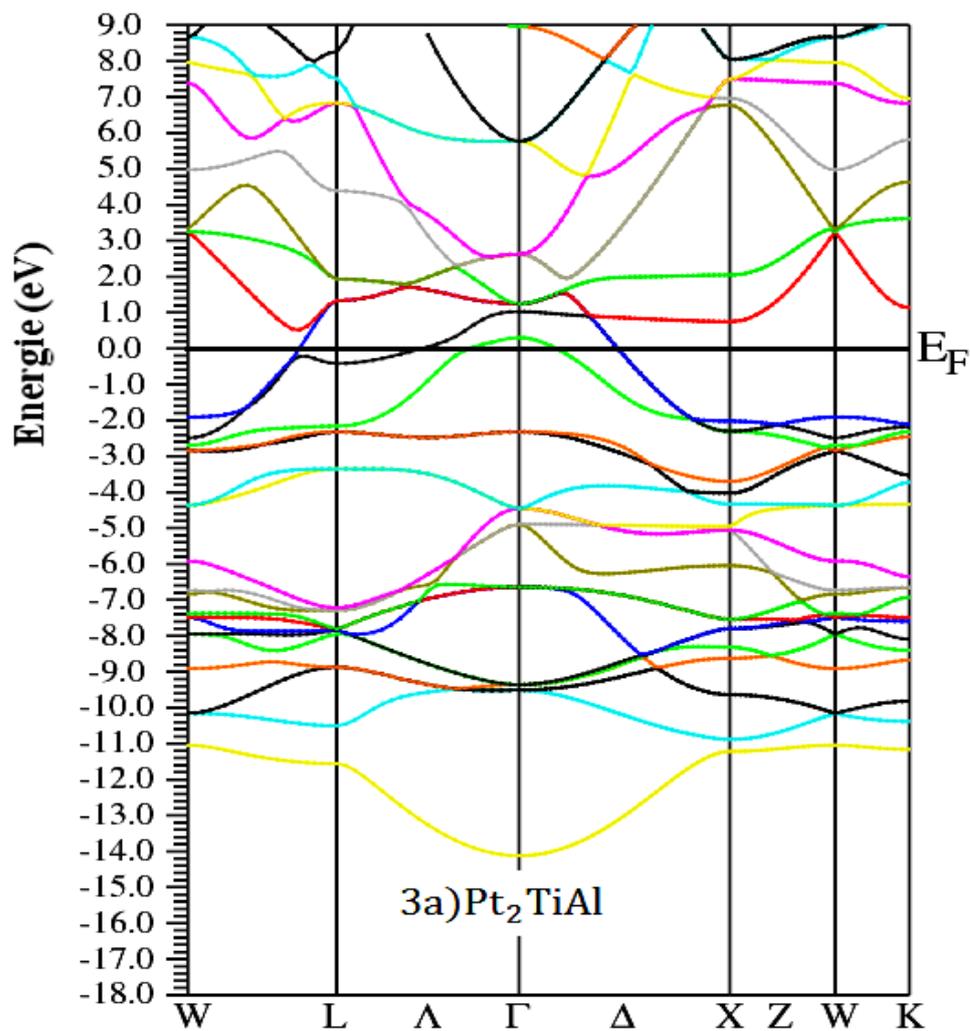


Figure 16 IV.3a. Structure de bande calculée des composés :  $Pt_2TiAl$

### 4.3.2 IV.3.2. La densité d'états

Les densités d'états (DOST) totales et partielles (DOSP) projetées, entre -20 et 09 sont illustrées respectivement dans les figures (IV.4a), et le niveau de Fermi est pris

Comme origine des énergies. L'analyse des figures de la densité d'état totale et partielle du  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$ , indique une densité non nulle au niveau de Fermi et l'absence de la bande interdite  $E_g$  qui permet de déduire que ce matériau a une nature métallique (puisque le DOS a une grande valeur finie au niveau de Fermi). Au niveau de Fermi, le DOS est de 34.6 états par unité de cellule par eV, respectivement pour  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$ . Nous trouvons que les TDOS autour du niveau de Fermi proviennent principalement d'électrons (Ti - d) et (Pt -d), les états P des éléments Al occupent la partie la plus basse des états de valence et ont une petite contribution autour du niveau de Fermi. Malgré il y'a deux atomes de Pt est un seul atome de Ti mais la contribution de l'atome de Ti est plus efficace que l'atome de Pt. Ces résultats sont Similaires avec d'autres résultats de la même famille [16].

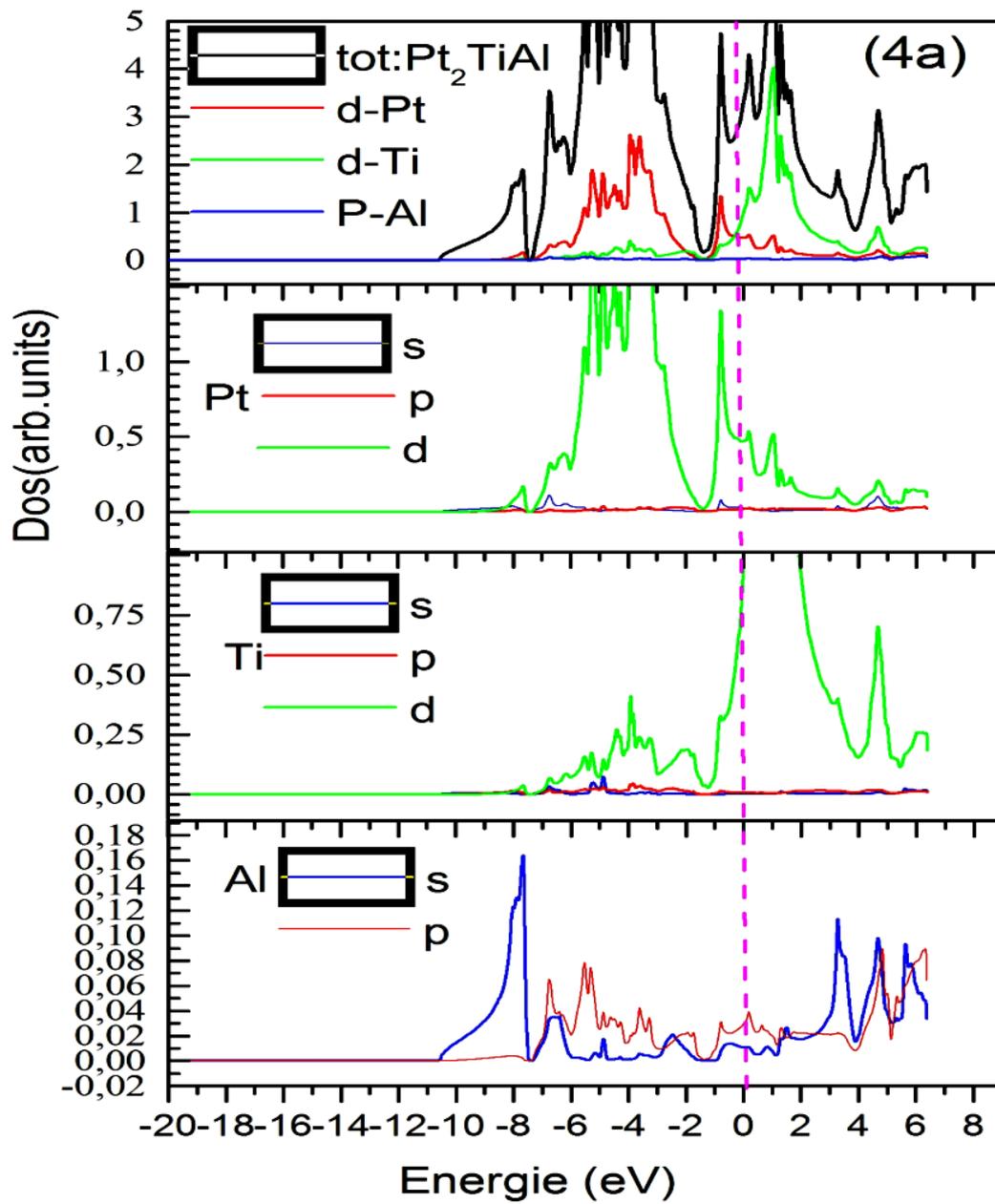


Figure 17 IV.4a. Densité d'état totale et partielle des composés  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$

## References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, wien 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140, 1965.  
Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992;45:13244.
- [5] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, 737, 1986.
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976.
- [7] An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz. (2008)
- J.M. Khalaf Al-Zyadi, G.Y. Gao, K.L. Yao, J. Alloys Comp. 565, 17 (2013).
- M. Chehrouri, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, M. Berber, A. Boudali, J. Alloys Comp. 722, 564 (2017).
- J.L. Morán-López, R. Rodríguez-Alba, F. AguileraGranja, J. Magn. Magn. Mater. 131, 417 (1994).
- L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, C. Felser, Phys. Rev. B 90, 214420 (2014).
- Giessen Michael, Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz, aus Aachen
- F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, No. 9, 1944, pp. 244-247.
- M. Leitner, Crystal Lattice Structures: Index by Space Group.
- A. Asadi Mohammad Abadi, G. Forozani, S. Mahdy Baizaei, A. Gharati, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism volume 32, (2019).

**16** N Arikan, HY Ocak, G Dikici Yıldız, YG Yıldız, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 76, No. 10, May 2020, pp. 916-922

# *Conclusion générale*

## 5 Conclusion Générale

Au cours de cette approche, nous faisons des investigations sur les différentes propriétés physiques des matériaux étudiés à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k, en utilisant l'approximation de la densité Local (LDA). Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et, électroniques, d'alliage dit "Full Heusler" de type  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales de matériau choisi. Le paramètre de réseau calculé avec la LDA, est en bon accord avec les travaux théoriques. Les résultats obtenus montrent que la structure  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est plus stable que la structure  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ . Ce résultat a été confirmé par le calcul de l'énergie de cohésion. Nous avons étudié les propriétés électroniques en déterminant la structure de bande, nous avons conclu que, la structure de bande de ce matériau, a un caractère métallique. L'analyse de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. La méthode FP-LAPW a montré sa puissance de calcul, pour l'étude des nouveaux matériaux en particulier les composés dites "Full Heusler" de type  $\text{Pt}_2\text{TiAl}$ , car c'est une méthode « tout électron » qui ne fait aucune forme d'approximation pour le potentiel. Les résultats obtenus nous encouragent d'étendre nos travaux sur ce type de matériau et d'étudier les propriétés élastiques, optiques et thermodynamique de ce composé.

## 6 Références bibliographiques

- [1] J. P. Teter, M. Wun-Fogle, A. E. Clark and K. Mahoney. *J. of App. Phys* 67, 5004 (1990).
- [2] G. A. Prinz, *Science*, 282 (1998)1660
- [3] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko. *App. Phys. Letters* 80, 1746 (2002).
- [4] S.J. Youn, Min BI (1995) *Phys Rev B* 51:10436
- [5] D. Ristoiu, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA (2000) *Appl Phys Lett* 76:2349
- [6] D. Ristoiu, J.P.Nozieres, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) *Europhys Lett* 49:624
- [7] W. Zhu, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) *Phys Rev B* 64:R060403
- [8] J. Kübler, Williams AR, Sommers CB (1983) *Phys Rev B* 28:1745
- [9] P.J. Webster, Ziebeck KRA (1973) *J Phys Chem Solids* 34:1647
- [10] F. Heusler (1903) *Verh Dtsch Phys Ges* 5:219
- [11] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745
- [12] T. Block, Wurmehl S, Felser C, Windeln J (2006) *Appl Phys Lett* 88:202504
- [13] K. Inomata, Okamura S, Goto R, Yezuka N (2003) *Jpn J Appl Phys* 42:L419
- [14] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.
- [15] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J.Magn.Magn. Mater.* 320 (2008) 421.
- [16] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6171.
- [17] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jian and H.
- [18] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54 (2001) 39.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital’s, Program for Calculating Crystal Properties”, Vienna University of Technology, Vienna 200164.
- [1] F. Heusler, « Über magnetische Manganlegierungen », dans *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, 1903, p. 219
- [2] A.A. Knowlton and O.C. Clifford, « The Heusler alloys », dans *Trans. Faraday Soc.*, vol. 8, 1912, p. 195–206
- [3] M. Richard and Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-VCH, 201 p.
- [4] M. Bouchard, thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- [5] A.J. Bradley and J.W. Rogers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys » vol. A144, no 852, 1934, p. 340–359
- [6] Y.H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, *Fiz. Metal. Metalloved.*, vol. 27, 1969, p. 135
- [7] T. Ohoyama, P.J. Webster and K.C. Williams, *J. Phys. D*, vol. 1, no 7, 1968, p. 951
- [8] D.R.F. West and D.L. loyd Thomas, *Journal of Industrial Metals*, vol. 85, 1956, p. 97
- [9] G.B. Johnston and E.O. Hall, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 29, no 2, 1968, p. 193-201
- [10] D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams, *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no 4, 1963, p. [11] 1362 11 K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 19, no 8, 1964, p. 1494– 1495
- [12] D.J.W. Geldart and P. Ganguly, *Physical Review*, vol. B1, no 7, 1970, p. 3101
- [13] K. Ramesh Kumar, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 45, 2009, p. 3997
- [14] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. [19] C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [15] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391.
- [16] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson’s handbook of crystallographic data for intermetallic*

phases. American Society of Metals; 1991.

- [17] J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* 628 (2002) 1152.
- [18] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [19] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219.
- [20] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [21] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [22] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
- [23] M. Puseelj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [24] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990)469.
- [25] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [26] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, —Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *|| Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [27] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel, *|| Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr.1936.
- [28] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *|| Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938
- [29] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, —Geometric, electronic, and magnetic structure of Co<sub>2</sub>FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, *|| Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov. 2005.
- [30] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford : Clarendon Press; 2000.
- [31] vorgelegt von Vajiheh Alijani Zamani geboren in Tehran/Iran Mainz, 2011.  
<http://doi.org/10.25358/openscience-1327>
- [32] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, —Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *|| J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [33] R. A. de Groot and F. M. Mueller, —New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *|| Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [34] R.J. Soulen, et al., *Science* 282, 85 (1998).
- [35] K. Schwarz, “CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol.16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [36] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745
- [37] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, —Theoretical search for half-metallic films of Co<sub>2</sub>MnZ (Z= Si, Ge), *|| Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.
- [38] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J. Appl Phys* 91 (2002) 8340.
- [39] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [40] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.
- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, *Density functional Theory* (Springer. Verlap, Berlin. 1991); R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules* (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, *Phys. Rev. B* 30, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8(1965).
- [9] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).

- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [11] J. Korrying, Physica 13, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B45, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B 50, 14838 (1994); S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett., 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B 45, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B 48; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B 10, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, a procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol 8, academic press, New york,63 ,1968,
- [23] Korrying.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica, 13, 392, 1947
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, Phys. Rev. 94,1111,1954.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. F5. 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev.B12, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977)
- [28] Moruziet al physics, vol 8, academic press, New york,63 ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics, 38, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) Phys. Rev. B28. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). Phys. Rev. A38, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) Phys. Rev. B46,11570
- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett 77, 3865 (1996)
- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev B12 (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater ,(1937). Phys. Rev 51, 846.
- [3] J. C. Slater. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

- [6] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [7] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [9] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9, 2971 (1976).
- [11] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* 18, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979).
- [13] A.H. MacDonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [14] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [16] Weinert, M. (1981) *J. Math. Phys.* 22, 2433
- [17] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. 2813, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399, 1990].
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153, 1989.
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545, 1995.
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051, 1990.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *A. Mineralogist* 81, 545, 1996.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387, 1995.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038, 1998.
- [29] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl,
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001). *Comp. Phys. Commun.* 94, 31, 1996.
- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [ P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, wien 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140, 1965.
- Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* 1992;45:13244.
- [5] W. Kohn, *Phys. Rev. A* 34, 737, 1986.
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188, 1976.
- [7] An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz. (2008)
- J.M. Khalaf Al-Zyadi, G.Y. Gao, K.L. Yao, *J. Alloys Comp.* 565, 17 (2013).
- M. Chehrouri, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, M. Berber, A. Boudali, *J. Alloys Comp.* 722, 564 (2017).
- J.L. Morán-López, R. Rodríguez-Alba, F. Aguilera Granja, *J. Magn. Mater.* 131, 417 (1994).
- L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, C. Felser, *Phys. Rev. B* 90, 214420 (2014).

Gi llessen Michael, Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz, aus Aachen  
F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures,"  
Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, No. 9, 1944, pp. 244-  
247.  
M. Leitner, Crystal Lattice Structures: Index by Space Group.  
A. Asadi Mohammad Abadi ,G.Forozani ,S. Mahdy Baizae ,A. Gharaati  
,Journal of Superconductivity and Novel Magnetism le volume 32, ( 2019 ).  
16 N Arikan, HY Ocak, G Dikici Yıldız, YG Yıldız, Journal of the Korean Physical  
Society, Vol. 76, No. 10, May 2020, pp. 916-922