

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

**UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



## **MEMOIRE**

**Pour l'obtention du diplôme de Master en physique**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : Physique des matériaux**

Sur le thème :

Etude des propriétés structurales, élastiques,  
électroniques et magnétiques du composé full heusler  
 $Ti_2NiGa$

Présenté par : Yagoubi Djillali

Sous la direction de Monsieur Boudali Abdelkader

Devant le jury :

Allel Mokadam	Président	MCA (C.U bayadh)
Boudali Abdelkader	Rapporteur	MCA (U Saida)
Doumi Bendouma	Examineur	MCA (U Saida)
Zemouli Mostefa	Examineur	MCB (U Saida)

**Année universitaire : 2016-2017**

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé à l'université de Saïda. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à monsieur **Boudali Abdelkader** maître de conférence à l'université de Saïda. Qu'il soit assuré de mon profond respect et de ma gratitude pour m'avoir aidé à rédiger mon mémoire.

Je remercie tous ceux et toutes celles

qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail

et spécialement (Ahmed Yagoubi).

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion, pour l'ambiance amicale, pour les encouragements et le respect qu'ils m'ont témoigné....

En fin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

## **Dédicaces**

Je dédie ce modeste travail à :

Toute ma famille (mes chers parents, mes frères , soeurs )

Tous les professeurs de l'université de Saïda .

Tous mes enseignants de graduation et de post-graduation.

Et tous mes collègues de promotion (ahmed Y, Mimoun G, Abdelhak Chehd, Yassine S et Derkaoui L).

Et tous ceux qui m'ont encouragé.

Mes amis (Billal, Ameer, boubakar, Mohamed B, Zouaoui, Masoud,

Ahmed, Nourdine M).

## Liste des figures

**Figure I.1** : schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-sham

**Figure II.1** : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :

(a) Potentiel complet et (b) potentiel muffin-tin.

**Figure II.2**: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

**Figure III-1** : Positions de Ti (0, 0, 0), Ti<sub>2</sub> (1/4, 1/4, 1/4), Ni (1/2, 1/2, 1/2) et Si ou Ga (3/4, 3/4, 3/4) de la structure L21 du type CuHg<sub>2</sub>Ti.

**Figure III-2**: Positions de Ti (1/4, 1/4, 1/4), Ni (0, 0, 0) et Ga (1/2, 1/2, 1/2) de la structure L21 du type Cu<sub>2</sub>MnAl.

**Figure III.3**: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire pour le composé full Heusler Ti<sub>2</sub>NiGa Hg<sub>2</sub>CuTi structure-type pour l'état FM et PM.

**Figure III.4**: a-b Représentent la variation de l'énergie en fonction du volume

**Figure III.5** : a-b Densité d'états totale et partielle de l'alliage Ti<sub>2</sub>NiGa

**Figure III.6** : Représente densités d'états totale et partiel spin-up et spin-down de composé Ti<sub>2</sub>NiGa

## Liste des tableaux

**Tableau III.1:** Rayon muffin-étain RMT d'élément constituant  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$

**Tableau III.2:** Energie optimisé de composé  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  dans la structure de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  et la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$

**Tableau III.3:** Propriétés structurelles et élastiques de  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  Heusler complet. a constante de réseau;  $B_0$ : module en vrac;  $B'_0$  : Module de dérivation de pression dérivée;  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ : constantes élastiques; A: facteur d'anisotropie élastique

**Tableau III.4:** Moments magnétiques totaux et partiels de  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  Composés Heusler à l'équilibre

**Tableau III.5:** Moments magnétiques totaux et partiels de  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  Composé Heusler

## Table des matières

Introduction Général	1
<b>Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	4
<b>I.1/ Introduction</b>	5
<b>I.2/ Equation de Schrödinger</b>	6
<b>I.3/Théorème de Hohenberg et Kohn</b>	7
<b>I.3.1/Premier théorème</b>	7
<b>I.3.2/Seconde théorème</b>	7
<b>I.3/Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	9
<b>I.4.1/Résolution numérique des équations d Khon et Sham</b>	9
<b>I.4.2/Approximation de la densité locale (LDA)</b>	11
<b>I.4.3/Approximation du gradient généralisé (GGA)</b>	12
<b>Chapitre II: La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)</b>	14
<b>II.1/Introduction</b>	15
<b>II.2/ La méthode des ondes planes augmentées (APW)</b>	15
<b>II.3/ La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)</b>	16
<b>II.4/ Principe de la méthode LAPW</b>	18
<b>II.5/ Développement en orbitales locales</b>	19
<b>II.6/ Le concept de la méthode FP-LAPW</b>	20
<b>II.7/ Le code Wien2k</b>	20
<b>Chapitre III: Résultats et discussion</b>	22
<b>III.1/Introduction</b>	23
<b>III.2/Méthodes de cacules</b>	23
<b>III.3/Résultats et discussion</b>	25
<b>III.3.1/ Propriétés structurales</b>	25
<b>III.3.2/ Propriétés élastiques</b>	27
<b>III.3.2/ Propriétés électroniques et magnétiques</b>	29
<b>III.4/ Conclusion</b>	34
Conclusion générale	38





**Introduction générale**



# Introduction générale

---

## Introduction générale

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteurs qui sont rappelés à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance.

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salubre aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées.

Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II–VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électronique.

Les composants modernes de l'électronique font intervenir la croissance de plusieurs matériaux ensembles selon des schémas et combinaisons plus en plus ou moins complexes selon le but à atteindre. Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière.

Nous présentons un calcul quantique-mécanique des premiers principes des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé full-Heusler  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ . Le calcul utilise l'onde planifiée augmentée du potentiel complet plus la méthode orbitale locale pour décrire les alliages Heusler à base de  $\text{Ti}_2$ .

les composés full Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$ .

## Introduction générale

---

Parmi ces méthodes citons la méthode que nous avons utilisée à savoir la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW, elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées respectivement dans le code de calcul WIEN2k qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques qu'optiques de nos système.

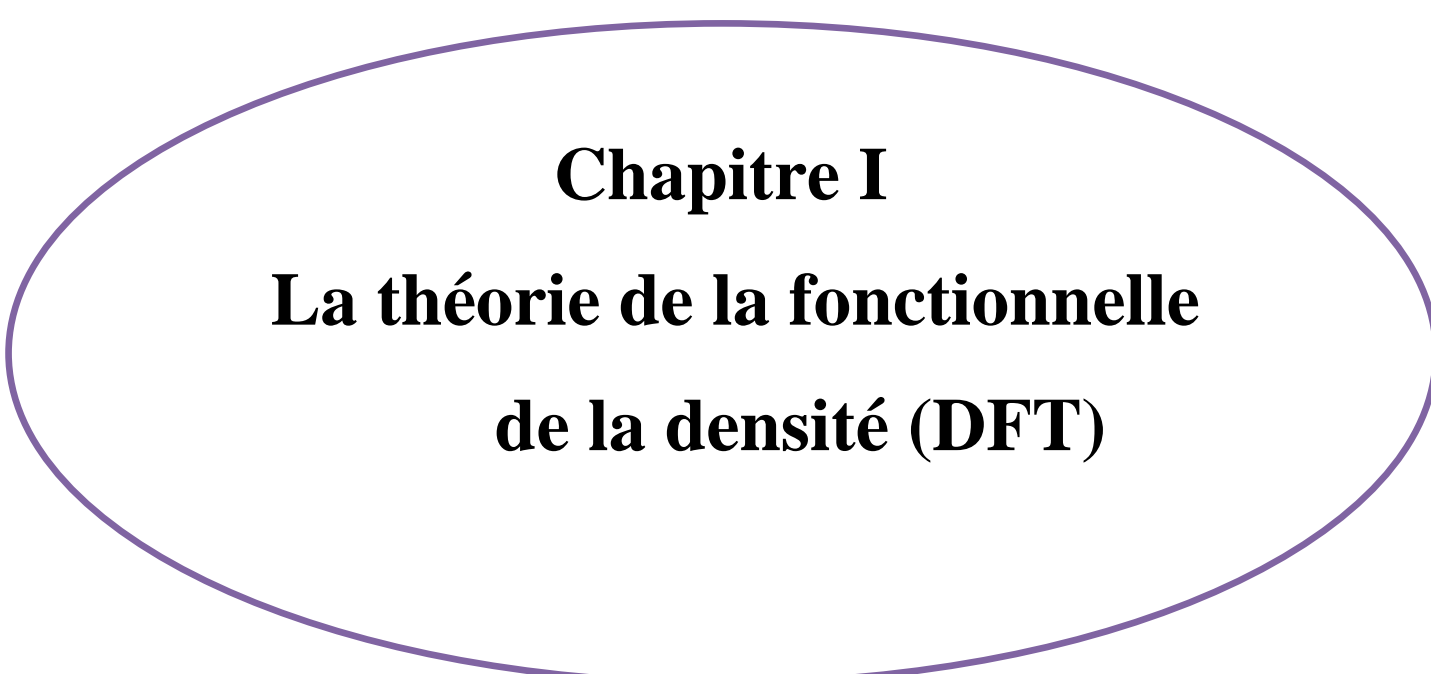
Le présent travail est organisé comme suit: Dans le premier chapitre nous présentons la DFT, l'équations de Schrödinger et les deux théorème de Hohenberg et Kohn et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA.

Le chapitre II est un compte rendu sommaire de quelques méthodes standards de calcul de structures électronique. Un accent particulier est mis sur les méthodes du pseudo-potentiel et celle dite FP-LAPW.

Le troisième chapitre contient nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques.

Les grandeurs calculées sont les suivantes : paramètre de maille, énergie totale.  
ab initio de la structure électronique.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.



**Chapitre I**  
**La théorie de la fonctionnelle**  
**de la densité (DFT)**

## I.1/ Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1,2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3].

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme, par exemple, l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger Independent du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors TDDFT pour Time-Dépendent Density Functional Theorie) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [3].

### I.2/ Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en (1925) [4], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où H est l'hamiltonien moléculaire et  $\Psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [5]. L'approximation de Born Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante (que l'on notera  $E_2$ ). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutive du noyau (protons et neutrons) et les électrons.

L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_2 \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{I.2})$$

De manière alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T, le potentiel externe ressentie par les électrons par  $V_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par U. L'équation s'écrit des lors sous une forme plus condensée :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (\text{I.3})$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivent par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de

---

## Chapitre I : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

---

Slater ; c'est le de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérons la densité électronique comme quantité de base pour la description du système

### I.3/Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Tomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [6].

#### I.3.1/Premier théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentielle externe  $V_{ext}(r)$ , le potentiel  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $n_0(r)$  du système dans son état fondamental.

#### I.3.2/Seconde théorème

Il existe une fonctionnelle universelle,  $E[n]$ , exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique,  $n(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité électronique  $n(r)$  qui lui est associée correspond à la densité électronique exacte  $n_0(r)$  de l'état fondamental.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électron en interaction étant inconnue, Walter Kohn et Lu Sham on proposé, en 1965, un processus qui consiste à remplacer le système d'électron indépendantes fonctionnelle énergie total de Hohenberg et Kohn :

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(r)n(r)dr \quad (\text{I.4})$$

Par l'expression suivante :

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n] \quad (\text{I.5})$$

Ou  $T_s[n]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et  $V_s[n]$  est le potentiel dans lequel des électrons ce déplacent. La densité électronique  $n_s(r)$  est strictement égale à la

## Chapitre I : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

---

densité électronique apparaissant dans la fonctionnelle définit par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe  $V_s[n]$  est défini comme :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (\text{I.6})$$

Où  $V$  est le potentiel externe ressenti par les électrons,  $U$  est le potentiel d'interaction électron-électron et  $(T - T_s)$  est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham.

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono électronique et écrire les équations de Kohn et Sham mono électronique qui, contrairement à l'équation de Schrödinger défini plus haut, peuvent être résolues analytiquement :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(r) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.7})$$

La résolution des équations Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine :

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.8})$$

Le potentiel effectif mono électronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée

$$V_s = V + \int \frac{n_s(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + V_{XC}[n_s(\vec{r})] \quad (\text{I.9})$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux. Le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation qui contient, outre l'échange et la corrélation électroniques, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation (I.9); le potentiel d'échange-corrélation dépend de la densité électronique. Qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'onde des électrons indépendants, qui elle-même dépendent du potentiel calculé à partir de la densité électronique, etc. cette approche conduit donc à un traitement dit self-consistent field (ou

méthode du champs auto-cohérent) en partent d'une valeur arbitraire de départ ; on calcule en boucle la densité électronique, le potentiel et les fonctions d'onde jusqu'à une situation stable ou ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

### I.4/Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

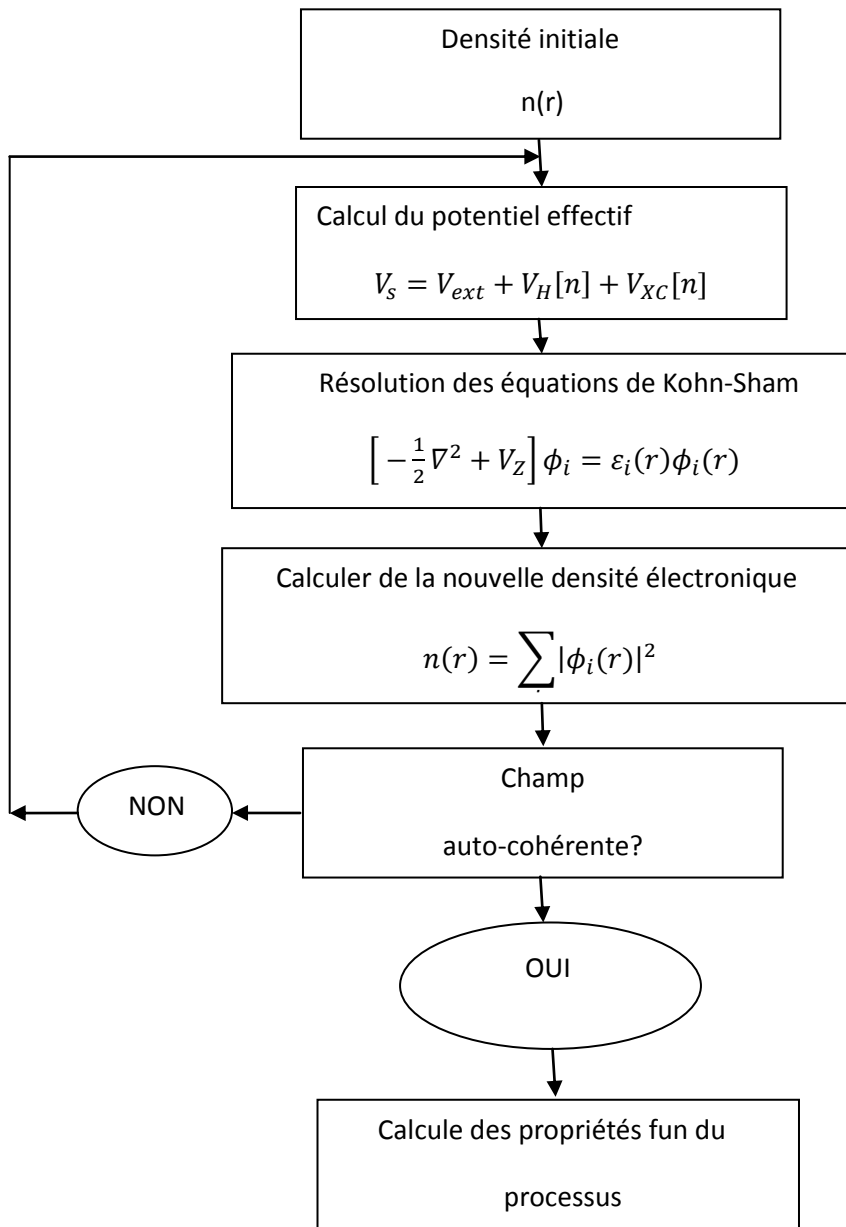
#### I.4.1/Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

Le processus de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn et Sham

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (\text{I.10})$$

Celle-ci doivent être résolues numériquement selon un processus itératif pour cela, un certain nombre d'approximations peuvent on doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi deux types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT [7]. Dans le premier type d'approximation, celle-ci sont purement conceptuelles et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres  $E_i$  obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'approximations mais plutôt de réflexions sur la signification physique des valeurs propres. Le second type d'approximations est d'ordre technique et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de base et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs.





**Figure I.1:** schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-sham

Comme d'écrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie total est exactement la densité électronique du système de  $N$  électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (Contenant également la correction de l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximé ce potentiel d'échange-corrélation. Deux type d'approximations existant : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fonde sur une approche non locale.

### I.4.2/Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le model de gaz uniforme d'électrons est constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est d'écrit comme suit :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n]dr \quad (\text{I.11})$$

ou  $\varepsilon_{xc}[n]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction  $\varepsilon_{xc}[n]$  peut être décomposée en une contribution d'échange,  $\varepsilon_x[n]$ , et une autre de corrélation,  $\varepsilon_c[n]$  :

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \quad (\text{I.12})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac :

$$-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{I.13})$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle ; on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin densité approximation). Cette approche fut Initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [8] et permet de résoudre certains problèmes liées à l'approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes ou les effets relativiste deviennent importants. En prenant en comte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3}\frac{-3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_\alpha(\vec{r})^{4/3}n_\beta(\vec{r})^{4/3}d^3r \quad (\text{I.14})$$

Ou  $\alpha$  et  $\beta$  expriment les spins up et down.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponible via les calculs Monte Carlo quantique de D.M. Ceperley [9] et de D.M. Ceperlry et B.J. alder [10] et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses para métrisations pour l'énergie de corrélation dons celle de Perdew-Zenger [11] et Volko-wilkes-Nusair [12]

### I.4.3/Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un d'électrons homogène et le manier plus général, on peut considérer que tout les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatial. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthode non locales on étés non développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité électronique en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manier générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (\text{I.15})$$

Globalement, les fonctionnelles GGA son construites selon deux procédures différentes. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notées B (Becke) [13], PW (Perdew-Wang) ou bien encor mPW (modifier Perdew-Wang) [14], la seconde procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique ( et est en ce sens plus rationnelle). D'échange B88 (Beck) [13], P (Perdew) ou PBE (Perdew-Burck-Ernzerhof) [14], sont costruite de cette manière.

### Référence bibliographiques

- [1] L.H Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. **23**, 542 (1927).
- [2] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).
- [3] W. Kohn and L.j. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [4] E. Schrödinger, phys. Rev. **28**, 1049 (1926).
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik **389**, 457 (1927).
- [6] P. Hohenberg and W. kohn, phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [7] K. Cappelle, Braz. J. phys. **36** (4A), 1318 (2006).
- [8] J.C. Slater, phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [9] D.M. Ceperley, Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978).
- [10] D.M. Ceperley, and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [11] J.P. Perdew, and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [13] A.D. Becke, phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [14] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).

***Chapitre II***  
***La méthode des ondes***  
***planes***  
***linéairement augmentées***  
***(FP-LAPW)***

### II.1/Introduction :

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [2]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans la Figure.II.1. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $r_s$  [ $U(\vec{r})=U(|\vec{r}|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(\vec{r})=U_0$ ]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0=0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW). La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [1, 3]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

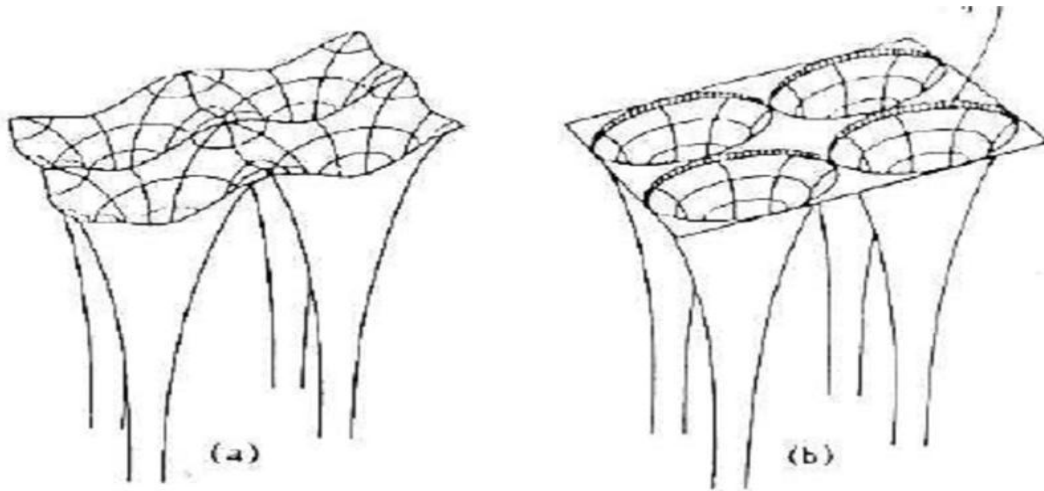
### II.2/ La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [1]. Il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .

Une région interstitielle restante.



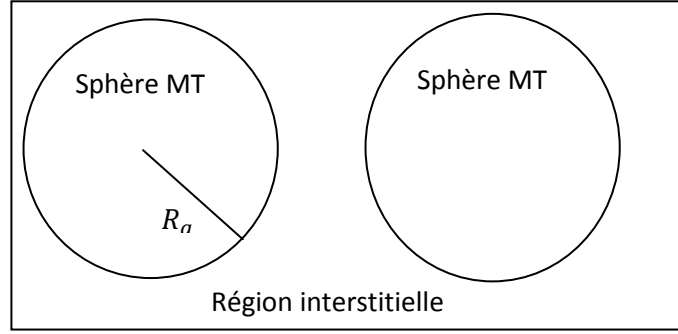
**Figure II.1** : potentiel cristallin d'un réseau carrée à deux dimensions :  
 (a) Potentiel complet et (b) potentiel muffin-tin.

**II.3/ La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)**

Au voisinage du 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  $R_a$ . 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. II.2).

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad \text{(II.2)}$$

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



**Figure II.2:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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 (II.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  $E_l$  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  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(R_a)} \sum C_G J_l(|k + g|R_a) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients



## Chapitre II: La méthode des ondes planes linéairement augmentées

---

vibrationnels 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 (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  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. au dénominateur de l'équation (II.5). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [2]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.4/ Principe de la méthode LAPW

Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères  $MT$  sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Et comme dans la méthode APW ; Les fonctions  $U$  sont définies de même manière, et la fonction  $\dot{U}_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.6})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées

---

## Chapitre II: La méthode des ondes planes linéairement augmentées

---

que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $\dot{U}_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie  $E$

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

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

La méthode 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, elles les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , 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  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  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 LAPW.

Takeda et Kubler [5] 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  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , 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 [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II.5/ Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [2]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux auxquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [7,8] et les métaux de transition [9,10]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire

entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.6/ Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [11] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_{lm} V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_a \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

### II.7/ Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [12]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [13,14], les systèmes supraconducteurs à haute température [15], les minéraux [16], les surfaces des métaux de transition [17], les oxydes non ferromagnétiques [18].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure II.4.

### Référence bibliographiques

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [5] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [6] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [7] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [8] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [9] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [10] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [11] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [12] 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 (2008).
- [13] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, (1974) 767.
- [14] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, (1974) 1516.
- [15] S. P .Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, (1974) 2850.
- [16] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, (1962) 2093.
- [17] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, (1972) 1063.
- [18] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, (1974) 3316.



**Chapitre III**  
**Résultat et discussions**

### III.1/Introduction

Le magnétisme est un phénomène qui résulte des charges en mouvement. Le moment magnétique des atomes est déterminé par trois quantités: la rotation des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et le spin du noyau lui-même. En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante de  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ . Était une phase de type L21 parfaitement ordonnée [1], qui implique une structure cubique primitive formée par des atomes de Cu avec une constante de réseau de 5,95 Å. Le centre du cube est occupé alternativement par le manganèse et l'aluminium. Les alliages Heusler se composent de composés ferromagnétiques ternaires. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903 tout en étudiant l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$ . La particularité de cette découverte était que trois matériaux non magnétiques conduisaient à une magnétisation non nulle lorsqu'ils étaient combinés ensemble. En 1963, l'atome de Mn a contribué à la part du lion du moment magnétique de spin de ces alliages [2], ce qui est intéressant car le Mn pur suppose un ordre antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des alliages de Heusler dépendent donc fortement de la structure cristalline car l'arrangement relatif des atomes est ce qui conduit au ferromagnétisme.

### II-Méthode de calculs

Nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques par le premier principe de la mécanique quantique, de full Husler  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ . Les propriétés ont été calculées avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) [3] implémentée dans le code wien2k [4], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5,6], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA 2008) [7] ]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff  $l_{max} = 12$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec une coupure  $R_{mt} * K_{max} = 7$  ( ou  $R_{mt}$  est le rayon de la sphère Muffin-tin,  $K_{max}$  est le vecteur d'onde réciproque pour les ondes plane),(voir tableau III.1). Avec ce calcul prédictif de ces composés, on' à montré qu'ils sont ferromagnétiques, dont le moment total  $M_t = 3.00 \mu_B$ .

## Chapitre III : Résultat et discussions

---

Pour les calculs des propriétés structurales nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille ( $[10 \times 10 \times 10]$  et  $[14 \times 14 \times 14]$ ) avec 56 points singuliers dans la zone de Brillouin et 120 points spécial. , correspondant à 1000 et 3000  $k$  points dans la première zone de Brillouin, respectivement, Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de  $10^{-4}$  Ry. Nous avons utilisé des sphères muffin-tin de matériaux  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ , les rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments de ces matériaux étudié sont reportés dans le tableau (III.1). Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques. Les états semi-compteurs Ti 3s, 3p Ti, Ni 3s, 3p Ga, Ni 3s, 3p Ga, sont explicitement inclus dans le calcul. L'énergie de coupure, qui définit la séparation entre le noyau et les états de valence, est réglée à -6,0 Ry. pour les calculs électroniques et magnétiques de Heusler cubique  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ , suivant différente direction de haute symétrie en utilisant une grille  $[14 \times 14 \times 14]$  avec 120 points spécial, correspondant à 3000 points  $k$  dans la première zone de Brillouin. Les rayons muffin-tin  $R_{MT}$  choisis sont ceux donnés dans le tableau (III.1). En ce qui concerne les propriétés électroniques. Toutefois, sa sous-estimation de la largeur du gap reste importante [8], de 30 à 50% généralement. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu [9] qui n'affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques. Elle est due au fait que le potentiel d'échange et de corrélation exact – qui, du reste, est inconnu – a une discontinuité quand le système passe de  $N$  à  $N \pm 1$  particules [10, 11] car la DFT n'a pas l'équivalent du théorème de Koopmans de la méthode Hartree-Fock pour calculer  $E(N) - E(N \pm 1)$  où  $E$  est l'énergie totale du système [12]. Les fonctionnelles hybrides (B3LYP, B3PW, ...), basées en partie sur un potentiel d'échange exact de type Hartree-Fock, présentent également cette discontinuité. Toutefois, comparés aux gaps calculés à l'aide de la LDA ou de la GGA, les gaps calculés avec les fonctionnelles hybrides sont généralement plus proches des gaps expérimentaux. La sous-estimation du gap se traduit en fait par un déplacement en bloc des états de conduction vers les états occupés. Certains auteurs y remédient en utilisant un opérateur ciseaux ; ceci revient à déplacer, vers les énergies supérieures, les états de conduction calculés d'une quantité égale à la différence entre le gap expérimental et le gap calculé. Pour notre part, nous avons préféré présenter nos résultats tels qu'ils ont été obtenus. Compte tenu du recouvrement important entre les états de semi-cœur et les états de valence, les états de semi-cœur ont été inclus explicitement dans les calculs.

## Chapitre III : Résultat et discussions

Material	Ti <sub>2</sub> NiGa
$R_{MT}$ (Å)	Ti 1: 2.41 Ti2 : 2.41 Ni : 2.41 Ga : 2.27

**Tableau III.1:** Rayon muffin-tain RMT d'élément constituant Ti<sub>2</sub>NiGa

Composé	Énergie (Ry) E <sub>0</sub> CuHg <sub>2</sub> Ti structure-type groupe spatiale N° 216 F-43M	Energie (Ry)E <sub>0</sub> Cu <sub>2</sub> MnAl structure-type groupe spatiale N° 225 FM-3M
Ti <sub>2</sub> NiGa	-10345.23025704	-10345.21468857

**Tableau III.2:** Energie optimisé de composé Ti<sub>2</sub>NiGa dans la structure de type CuHg<sub>2</sub>Ti et la structure de type Cu<sub>2</sub>MnAl

### III.3/Résultats et discussion

#### III.3.1/ Propriétés structurales

L'alliage full Heusler X<sub>2</sub>YZ comporte deux structures: La structure CuHg<sub>2</sub>Ti structure- type figure. III -1et la structure Cu<sub>2</sub>MnAl structure -type figure III -2. Nos calculs effectueront sur la structure la plus stable, pour cela nous avons calculé l'énergie minimale de chaque structure, on déduit que la structure N°216 F-43M est la plus stable ( E<sub>0</sub>(216)<E<sub>0</sub>(225)). Pour ce faire, nous sommes amenés à effectuer une autre optimisation géométrique de la structure 216 F-43 M à l'état Ferromagnétique (FM) et Paramagnétique (PM) pour le composé Ti<sub>2</sub>NiGa figure III-3. Le paramètre de maille du réseau à l'équilibre a (Å), le module de compressibilité B<sub>0</sub>(Gpa), et sa dérivé par rapport à la pression B<sub>0</sub>' sont déterminées après ajustement de l'énergie totale E en fonction du volume. Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction volume. Les paramètres cités ci-dessus sont déterminés après ajustement de l'équation d'état de Murnaghan [13].

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

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E(V)

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right]^{-1/B'_0} \quad (III.2)$$



## Chapitre III : Résultat et discussions

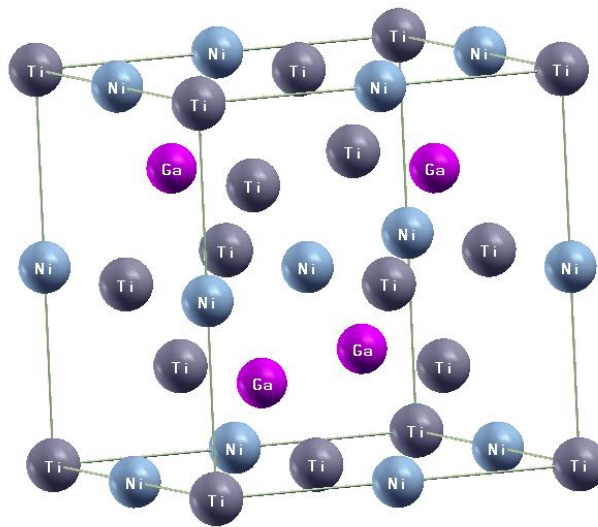
---

Le module de compression  $B$  est déterminé par la courbure de la courbe  $E(V)$

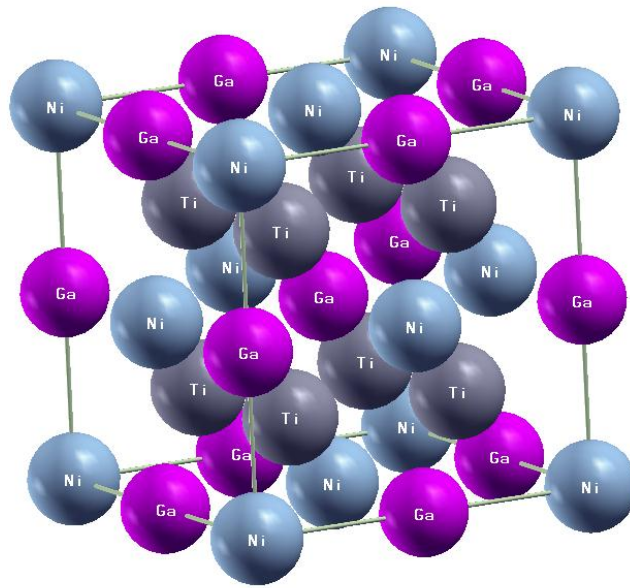
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

La dérivée, par rapport à la pression, du module de compression,  $B'$ , est obtenue à partir de l'équation suivante

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0(B'_0-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$



**Figure III-1** : Positions de Ti (0, 0, 0), Ti<sub>2</sub> (1/4, 1/4, 1/4), Ni (1/2, 1/2, 1/2) et Si ou Ga (3/4, 3/4, 3/4) de la structure L21 du type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ .



**Figure III-2:** Positions de Ti (1/4, 1/4, 1/4), Ni ( 0, 0, 0) et Ga (1/2, 1/2, 1/2) de la structure L21 du type Cu<sub>2</sub>MnAl.

### III.3.2/ Propriétés élastiques

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Pour le calcul des constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé. Donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Où  $\delta$  est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale Ref. [14], comme suite :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.6})$$

Où  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et  $V$  est le volume de la maille unité.

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  comme suit :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.7})$$

### Chapitre III : Résultat et discussions

---

Pour la constante élastique  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contraint monoclinique à volume conservé, donnée l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.8})$$

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.9})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.10})$$

En combinant les équations (III.6) et (III.7), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . La troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (III.10).

La connaissance d'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit :

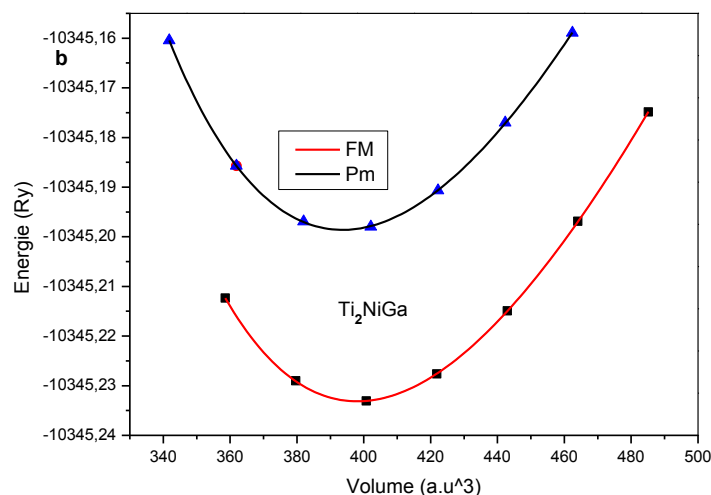
$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} \quad (\text{III.11})$$

pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique,  $A=1$ . L'écart-positif de la valeur de  $A$  par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau considéré.

Les résultats du calcul pour les propriétés structurelles et élastiques sont résumés dans le tableau III.3 et devraient fournir de bonnes prédictions des propriétés structurales et élastiques lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible. Ces résultats concordent avec quelques rares résultats théoriques [15,16]. Nos résultats du calcul des constantes élastiques et du module de compression, vérifier les conditions de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ,  $C_{12} < B < C_1$  [11].

## Chapitre III : Résultat et discussions

Dans le tableau III.3, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre ( $a$ ), du le module de compressibilité ( $B_0$ ), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression ( $B'_0$ ), des constante élastique ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) et des facteurs d'anisotropie élastique ( $A$ ) de  $Ti_2NiGa$ .



**Figure III.3** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire pour le composé full Heusler  $Ti_2NiGa$   $Hg_2CuTi$  structure-type pour l'état FM et PM.

	Nos Calculs (FM)	Autres calcul (FM) (théorique)
<b><math>Ti_2NiGa</math></b>		
$a$ (Å)	6.1562	6.1798 [15]
$B_0$ (GPa)	127.7629	128.8164 [15]
$B'_0$	4.2383	4.3895 [15]
$C_{11}$ (GPa)	172.0903	
$C_{12}$ (GPa)	105.2569	
$C_{44}$ (GPa)	96.7434	

**Tableau III.3:** Propriétés structurales et élastiques de  $Ti_2NiGa$  Heusler complet.  $a$ : constante de réseau ;  $B_0$ : module de compressibilité;  $B'_0$ : dérivée par rapport à la pression du module de compressions ;  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  : constantes d'élasticité ;  $A$  : facteur d'anisotropie élastique.

### III.3.2/ Propriétés électroniques et magnétique

La structure de bande de composé  $Ti_2NiGa$  spin-up et spin-down sont présentées dans les figures III.4-a et III.4-b. La structure de bande spin-up, leur bande de valence, et conduction se chevauchent (à savoir, se croisent) au niveau de Fermi, qui indique que les alliages ont un comportement métallique, cependant, La structures de bandes spin-down possèdent une bande interdite (gap) entre la bande de valence et bandes de conduction proche au niveau de Fermi, ont un comportement semi-conducteur. La largeur du gap peut être calculée à partir de

## Chapitre III : Résultat et discussions

---

l'énergie du point de la bande la plus élevée occupée  $\Gamma$  et la bande occupée jusqu'au point X au dessus de la plus haute bande de valence spin-down. D'après ces résultats cités se dessus le composé  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  est demi-métallique.

Les figures III.5-a et III.5-b représentent les DOS totales et partielles spin-up et spin-down du composé  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  avec l'état stationnaire d'équilibre  $a = 6.179 \text{ \AA}$ . Le moment magnétique total calculé pour  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  est de  $3.00\mu\text{B}$ , ce qui est confirme la règle Slater-Pauling  $M_t = Z_t - 24$  avec le moment magnétique atomique de Ti (1), Ti (2), Ni, Ga (voir le tableau III.4).

L'écart d'énergie pour les électrons de spin-down autour du niveau de Fermi est de  $0,50 \text{ eV}$  avec un gap indirect  $\Gamma \rightarrow X$ . Cette énergie de bande interdite pour spin minoritaire avec une polarisation 100% au niveau de Fermi, ce qui entraîne un comportement demi-métallique à l'état stationnaire. Dans la bande de spin-down, la DOS totale autour du niveau de Fermi est principalement dû aux électrons Ni-Ti (1) -d et Ti (2).

La figure III.5-a représente la densité totale et partielle du spin-up, la densité d'états totale (DOS) est constituée de trois sous bandes A, B et C les états A et B se trouvent dans la bande de valence (BV), tandis que C est situ sur la bande de conduction (BC)

- la sous bande A est une hybridation des états d de Ni et  $\text{Ti}_2$ , faiblement mélangé avec les états d de Ti1
- la sous bande B provenant principalement des états s de Ga.
- la sous bande C qui se trouve sur la bande de conduction est dû d'une hybridation des états d de Ti1 et Ti2

Les densités d'états totale et partielle du spin down présenté sur la figure III.5-b. La densité totale est composée des états de valences et des états de conduction. les états A et B se trouvent dans la Bv, tandis que C est situ sur la BC

- l'état de valences est composés de deux sous bandes A et B.
- la sous bande A est composé principalement par les états Ni-d mélangé faiblement avec les états Ga-p et les états de Ti-d
- la sous bande B est un état de semi cœur est dû des états s de Ga
- la sous bande C est essentiellement des états Ti1-d et Ti2-d .

La figure III.6 représente l'allure des densités d'états totales spin-up et spin down. nous remarquons bien la différence entre la DOS up et la DOS down une a un comportement métallique et l'autre un comportement semi-conducteur

### Chapitre III : Résultat et discussions

Le caractère demi-métallique est limité comme indiquées dans le tableau (III.5). Les moments magnétiques calculés pour les atomes Ti(1) et Ti (2) avec augmentation de la constante croissante du réseau, tandis que le moment magnétique de l'atome de Ni diminue avec la constante croissante du réseau. Ainsi,  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$  est ferromagnétique (demi-métal) pour les paramètres variant de 5,85 à 7,00 Å.

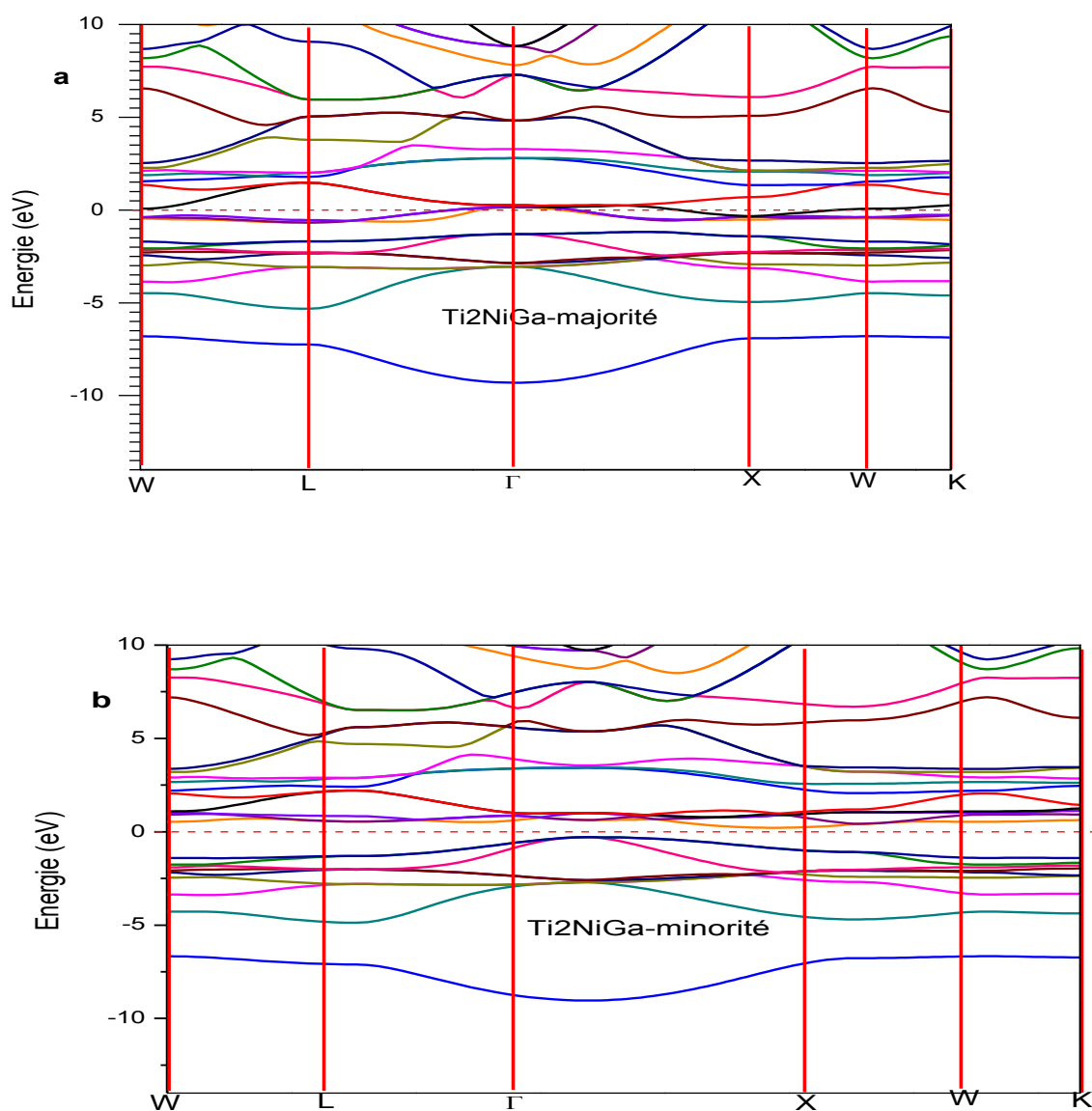
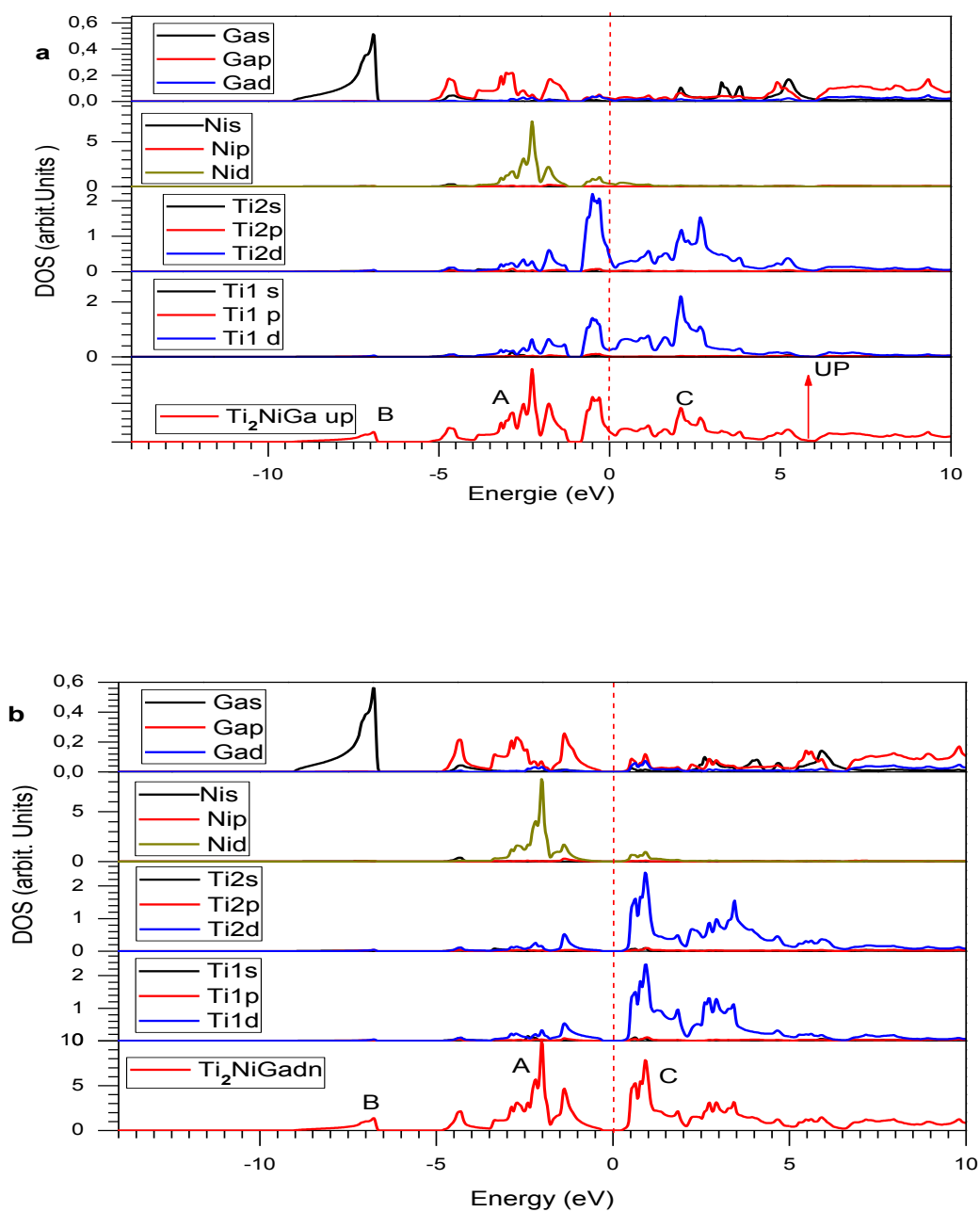
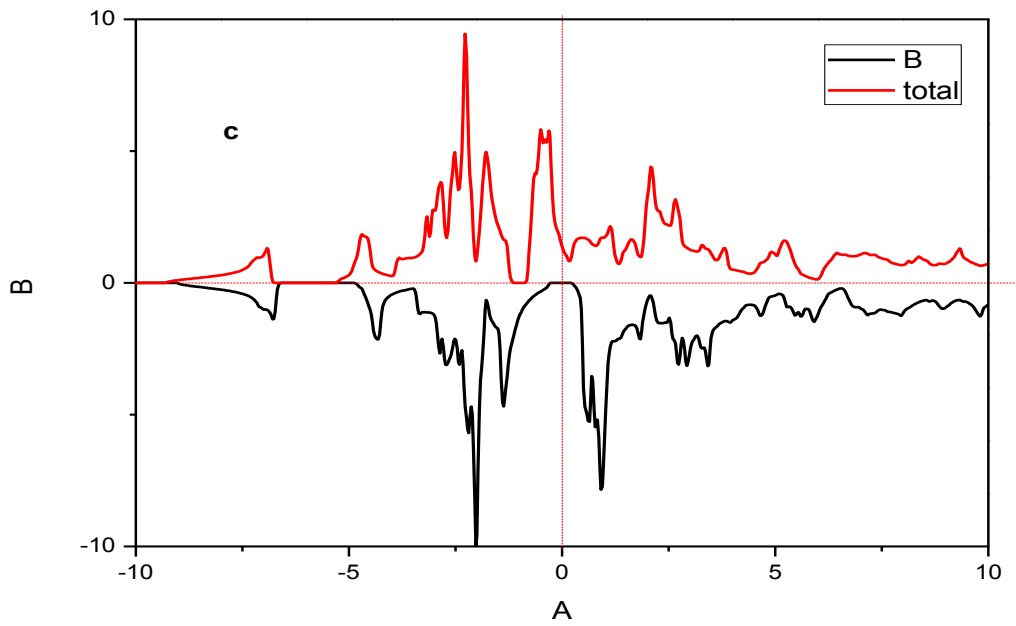


Figure III.4 a-b : la structure représente la variation de l'énergie en fonction du volume



**Figure III.5 a-b :** Densité d'états totale et partielle de l'alliage Ti<sub>2</sub>NiGa



**Figure III.6 :** Représente densités d'états totale et partiel spin-up et spin-down de composé  $Ti_2NiGa$

### $Ti_2NiGa$

Moment magnétique interstitiel	0.58164
Moment magnétique dans la sphère Ti1	0.92324
Moment magnétique dans la sphère Ti2	1.33064
Moment magnétique dans la sphère Ni	0.17119
Moment magnétique dans la sphère Ga	-0.00657
Spin magnétique dans la cellule	3.00015

**Tableau III.4:** Moment magnétique totale et partiel de Composé full Heusler  $Ti_2NiGa$  à l'équilibre.



## Chapitre III : Résultat et discussions

Paramètre lattice $a$ (Å)	Moments magnétiques total et partiels en $\mu B$ de $Ti_2NiGa$					total
	Interstitial	$Ti_1$	$Ti_2$	Ni	Ga	
5.853925311	0.54159	1.34900	0.87719	0.21019	0.02218	3.00015
5.400002572	0.64817	1.27668	0.78593	0.23725	0.05314	3.00117
5.599999727	0.59358	1.30189	0.84854	0.21727	0.03955	3.00084
5.736818441	0.49290	1.37477	0.87224	0.22532	0.03497	3.00020
5.966528884	0.58282	1.32651	0.88240	0.19695	0.01156	3.00023
6.075036628	0.61756	1.30650	0.88807	0.18545	0.00260	3.00018
6.179797799	0.64693	1.28946	0.89387	0.17494	-0.00499	3.00020
6.281124611	0.67231	1.27524	0.89993	0.16414	-0.01143	3.00019
6.379286944	0.69428	1.26322	0.90659	0.15304	-0.01696	3.00018
6.474512346	0.71352	1.25353	0.91390	0.14102	-0.02174	3.00023
6.567017777	0.73005	1.24682	0.92324	0.12629	-0.02620	3.00020
6.799998535	0.58817	1.28539	1.06686	0.12640	-0.03387	3.03295
7.000000982	0.44757	1.38847	1.19915	0.09401	-0.04181	3.08740

**Tableau III.5:** Domaine de demi-métallicité de  $Ti_2NiGa$  ( $5.85 \leq a \leq 7.00$  Å)

### III.4/ Conclusion

L'objectif de ce mémoire était de présenter une étude théorique des propriétés structurales électronique et magnétiques, d'un alliage appelé Heusler, cela en se basant sur la méthode du premier principe de la mécanique quantique.

Une étude par la méthode FP-LAPW sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques a été présentée.

Les résultats ont montré que la structure à l'état ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de l'état paramagnétique (PM). Le moment magnétique total par formule unité pour ces alliages est compris entre  $3\mu B$ , ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling  $M_t = Z_t - 24$ . La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à 100% pour ce matériau. Ceci permet de le proposer comme candidat à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques. Les propriétés structurales telles que la densité d'état montrent clairement le caractère demi-métallique de cet alliage vu l'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin-down ainsi qu'un caractère fortement métallique dans l'autre direction de spin-up. L'expansion du paramètre de maille conserve un rapport de polarisation de spin élevé dans l'intervalle étudié (de 5.85 Å à 7.00 Å) pour l'alliage  $Ti_2NiGa$ , ce qui est favorable pour les applications techniques (systèmes à couche mince, par exemple et spintronique). Ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour l'intégration ces résultats à la recherche des composés demi-métalliques.

### Référence bibliographiques

- [1] M. Lannoo, M. Schlüter, and L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **32**, 3890 (1985).
- [2] J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev.Lett.* **71**, 4182 (1993).
- [3] M.Fischer, B.Bonello, A.polian, and J.M.Leger, in *perovskite: A structure of Great Interest to Geophysics and Materials science*, A. Navotsky and D.J. Weidner (eds), AGU, Washington DC (1987) PP.125-130.
- [4] G.J. Fischer, Z.Wang, and S.I.Karato, *phys. Chem. Minerals* **20**, 97(1993).
- [5] R.O.Bell and G.R upprecht, *phys. Rev.* **129**,90(1963).
- [6] Y. Liu, G. Xu, C. Song, Z. Ren, G. Han, and Y. Zheng, *Materials science and Engineering A* **472**, 269 (2008).
- [7] J.-M. Zhang, Q. Pang, K.-W. Xu, and V. Ji, *Comput. Mater. Sci* **44**, 1360 (2009).
- [8] R.I. Eglitis, S. Piskunov, E. Heifets, E.A. Kotomin, and G. Borstel, *ceramics International* **30**, 1989 (2004); S. Piskunov, E.A. Kotomin, and E. heifets, *Microélectronic Engineerig* **81**, 472 (2005); S. Piskunov, E.A. Kotomin, E. heifets, J. Maier, R.I. Eglitis, and G. Brstel, *surface science* **575**, 75 (2005).
- [9] Y.Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Tkata, and M. Sakata, *phys. Rev. Lett.* **87**, 217601 (2001).
- [10] R.J. Nelmes and W.F. Kuhs, *Solid state Communun.* **54**, 721 (1985).
- [11] L. Yong, N. Li-Hong, X. Gang, S. Chen-Lu, H. Gao-Rong, and Z.Yao, *physica B* **403**, 3863 (2008).
- [12] S.M. Hosseini, T. Movlaroooy, and A. Kompany, *physica B* **391**, 316 (2007).
- [13].K. Amara , B. Soudini , D. Rached ,, A. Boudali ,*Computational Materials Science* **44** (2008) 635–640
- [14] Z. Li, M. Grimsditch, C.M. Foster, and S.-K. Chan, *J. phys. Chem. Solid* **57**, 1433 (1996).
- [15] Nan Zheng, Yingjiu Jin *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (2012) 3099–3104

[16] Ti<sub>2</sub>NiGa 3.00 0.18 18.68 -0.08 1008.59 Xiao-Ping Wei, Yan-Dong Chu<sup>1</sup>, Xiao-Wei Sun<sup>1</sup>, and Jian-Bo Deng<sup>2</sup> Eur. Phys. J. B (2013) 86: 450.



**Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

- Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques du composé full heusler  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ , en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Avec cette méthode nous avons obtenu des résultats, qu'on peut les juger acceptable, malgré l'absence des résultats expérimentaux et théoriques.
- On peut conclure que la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet et utilisant l'approximation du gradient généralisé s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurale, élastique, électronique et magnétique de composé heusler  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ . Elle nous a permis notamment de prédire certaines propriétés de ce matériau dont l'étude expérimentale n'a pas encore été effectuée.
- Dans notre étude des propriétés structurales et élastiques, nous avons calculé le paramètre de maille à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compression à l'équilibre ( $B_0$ ), la dérivée de celui-ci par rapport à la pression, les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) et le facteur d'anisotropie élastique ( $A$ ), nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriétés structurales et élastiques.
- Avec les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nous avons montré que le composé  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ , est stable à la phase  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  structure-type et ce composé est demi-métallique dans un intervalle de constantes de réseau [5.85-7.00]. le composé vérifie bien la règle de Slater-Pauling  $Mt=Zt-24=3.00 \mu_B$ .