

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : physique des matériaux

Par

Daoudi Amel

Sur le thème

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé ternaire FeTiSb

Soutenu le 15/05/2018 devant le jury composé de :

M ^r Meskine Mohamed	M.C.A	U . Saida	Président
M ^{me} Mokhtari Habiba	M.A.A	U . Saida	Rapporteur
M ^{elle} Saadaoui Fatiha	Docteur	U . Saida	Examineur
M ^{elle} Temmar Fatma	M.A.A	U . Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes très chers parent, pour leurs sacrifices et

Leurs efforts consentis,

A mon mari Said

A toute la famille Daoudi

A toute la famille Mellal

A mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragée.

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donnée la force, la volonté, et le privilège d'étudier et de suivre Le chemin de la science, ensuite Je remercie madame Mokhtari, de m'avoir encadrée et pour ses conseils, je la remercie également pour la liberté et la confiance qu'elle m'a toujours accordée.

Merci également à tous les professeurs du département de physique, pour qui j'ai un grand respect ainsi que tous les membres du jury.

En fin je remercie chaleureusement ma famille et en particulier mes parents, pour l'encouragement constant et leur aide morale sans retenue tout au long de mes études.

Table des figures:

Figure 1-1 : Structure d'un composé Half –Heusler.....	5
Figure II-1 : Schéma décrivant les processus itératif pour la résolution des Équations de Kohn-Shan.....	16
Figure III-2 : Partition de l'espace selon la méthode APW.....	22
Figure III-3 : Organisation des programmes dans Wien2K	29
Figure IV-1 : la structure cristalline de FeTiSb.....	33
Figure IV-2 : variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé FeTiSb pour les phases FM et PM	35
Figure IV-3 : Structure de bandes de FeTiSb à spin dn.....	37
Figure IV-4 : Structure de bande de FeTiSb à spin up.....	38
Figure IV-5 : les densités d'états totale et partielles de FeTiSb.....	39

Liste des tableaux :

Tableau IV -1 : Rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constitutifs de FeTiSb.....	32
Tableau IV -2 : valeurs de a (Å), B (GPa) , B' calculées , expérimentales et <i>d'autre travail</i>	36
Tableau IV -3 : Moments magnétiques partiels et total.....	41

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisée

DOS : Densité d'états

APW : Méthode des ondes planes augmentées

FM : Ferromagnétique

LAPW : Ondes planes augmentées linéarisées

APW+Lo : Méthode des ondes planes augmentées+ local orbital

LAPW+Lo : Ondes planes augmentées linéarisées+ local orbital

FP-LAPW: La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel plein

PM : paramagnétique

CFC : cubique à faces centrées

Table des matières :

Introduction générale01

Bibliographie03

CHAPITRE I : Présentation du matériau

I-1: Introduction04

I-2 : Présentation du matériau semi-heusler.....04

1-2-1: Structure cristalline.....04

1-2-1: Synthèse05

Bibliographie.....06

CHAPITRE II :Théorie de la fonctionnelle de densité

II-1 : Introduction.....07

II-2 :Théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory)07

II-3 : Equation de Schrödinger07

II-4 : Approximation de Born-Oppenheimer.....08

II-5 : Approximation Hartree09

II-6 : Approximation Hartree-Fock.....10

II-7 : La théorie de la fonctionnelle de la densité11

II-7-1 : La théorie de la fonctionnelle de la densité.....11

II-7-2 : Théorèmes de Hohenberg et Kohn12

II-7-2-1: Premier théorème de Hohenberg et kohn.....12

II-7-2-2 : Deuxième théorème de Hohenberg.....13

II-7-3: Equations de Kohn-Sham.....	13
II-8 : Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	17
II-8-1 : Approximation de la densité locale (LDA)	17
II -8-2: L'approximation du gradient généralisé (GGA)	18
II -8-3: L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol (08)).....	18
Bibliographie.....	19

CHAPITRE III : La méthode des ondes planes linéairement augmentées

III-1: Introduction.....	20
III-2 : La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	20
III-3: La méthode des ondes planes augmentées APW	21
III-4 : Principe de la méthode LAPW.....	22
III-5 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	24
III-5-1 : La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	24
III-4-2: La méthode APW+lo.....	25
III-5 : La méthode FP-LAPW.....	26
III-6 :Le code WIEN2k.....	27
Bibliographie.....	30

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV -1 : Introduction.....	32
IV -2 :Détails des calculs	32
IV - 3 : Structure cristalline	33

IV -4 : Propriétés structurales	34
IV -5 : Propriétés électroniques.....	37
IV -5-1 : Structures de bandes d'énergie.....	37
IV-5-2 : Densité d'états de FeTiSb	38
IV-6 : Propriétés magnétiques.....	40
Bibliographie.....	42
Conclusion générale.....	44

Introduction générale :

Les aimants semi-métalliques ont attiré beaucoup d'attentions ces vingt dernières années par leur application en spintronique et magnétoélectroniques[1] . Le degré de liberté de spin ajouté aux dispositifs électroniques basés sur les semi conducteurs a pour avantages la non volatilité , l'augmentation de la vitesse de traitement des données , diminution de la consommation d'énergie électrique et augmentation des densités d'intégration [2]. Du point de vue microscopique, les composés semi-Heusler présentent un ferromagnétisme semi-métallique HMF (Half-metallic Ferromagnétisme). Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMF ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [3].

Les propriétés physiques des solides tels que la structure électronique peuvent être déterminées par la fonctionnelle de la densité DFT [4] qui prend la densité électronique comme variable fondamentale et les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [5], pour un système d'équation de Schrödinger monoélectronique par des approximations dites LDA [6] ou GGA [7]. Avec plusieurs méthodes de calculs, parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des

Introduction générale

matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter les systèmes à un grand nombre d'atomes, ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé semi-Heusler de $X\text{TiSb}$ ($X=\text{Fe}$) en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol (08) ,proposed in 2008 by Perdew et al,[8] avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code wien2k.

Le plan de ce travail comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente le matériau semi-Heusler sa structure et sa synthèse
- Le deuxième chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont nous rappelons le principe et les théorèmes qui en découlent.
- Le troisième chapitre présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées « FP-LAPW ».
- Dans le chapitre quatre, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol (08) ,proposed in 2008 byPerdewetal

Bibliographies :

- [1] I.Zutic, J.Fabian, S.Das Sarma, Rev.Mod.phys.76,323(2004)
- [2] S.A.Wolf,D.D.Aschalom, R.A.Buhrman, J.M.Daugton, S.von Molnar, M.L. Roukes
- [3] K. Benabadji, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [4] D. N. Nikogosyan. “Nonlinear Optical Crystals :A Complete Survey”. Springer Science + Business Media.Inc
- [5] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [6] Francois Bottin, et Gilles Zerah, Parallelisation d'un code de calcul de Structure électronique. 26 janvier 2007.
- [7]J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996) .
- [8] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov,G.E. Scuseria, L.A. I-1

I-1: Introduction :

En 1903, Friedrich Heusler, a découvert le premier alliage métallique, Cu_2MnAl [1,2] . Cette classe de matériaux contient plus de 1500 composés. Vue leurs propriétés prometteuses, ils attirent beaucoup d'attention en spintroniques et en plusieurs autres applications telles que les plaques solaires et les dispositifs thermoélectriques. La famille des Heuslers se divise en deux catégories : les Full Heusler composés et les Half -Heusler . Les Full Heusler sont métalliques de formule X_2YZ , où X et Y sont généralement les métaux de transition et Z sont des métaux avec un faible point de fusion par rapport à X et Y. Ils cristallisent dans la structure cubique (dans le groupe spatial 225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [3], concernant les matériaux semi-Heusler voir le paragraphe suivant.

I-2 : Présentation du matériau semi-Heusler :

I-2-1 Structure cristalline :

Afin de comprendre les propriétés de matériaux , la connaissance de la structure cristalline et des positions des atomes est essentielle.

Les alliages Half-heusler sont des composés intermétalliques avec comme formule générale XYZ où X et Y sont des métaux de transition (ils peuvent être aussi de éléments terre rare) et Z c'est l'élément de base. La structure est analogue à celle du MgAgAs (de groupe spatial 216, $\text{F}\bar{4}\text{3m}$) .

Ils cristallisent dans un système cubique à face centrée avec comme Wyckoff positions : les atomes Z se localisent à la position $(0,0,0)$, les atomes Y à $(1/4, 1/4, 1/4)$ et les atomes X à $(3/4, 3/4, 3/4)$ (voir la Figure I-2) :

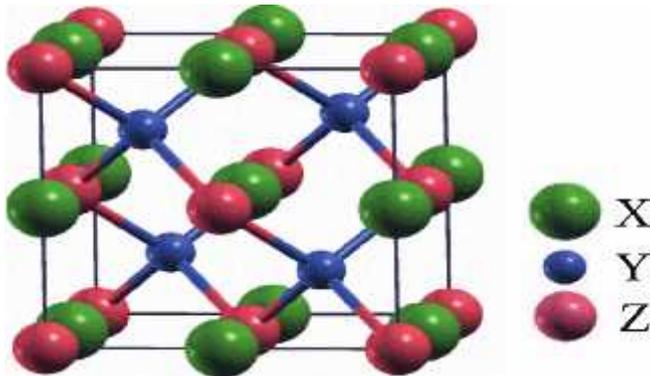


Figure 1-1 : Structure d'un composé Half -Heusler

1-2-1: Synthèse :

Les composés Half-Heusler contiennent des éléments de haute température de fusion tel que le Ti (1668°C) et des éléments de basse température de fusion tel que le Sb (631°C) . Les méthodes des alliages à haute température sont les plus utilisées dans la synthèse des poudres par des techniques de mixage , la plus utilisée est celle qui mélange les matériaux bruts par fusion dans une atmosphère d'Ar [4].

Bibliographie :

[1]Heusler F, Verhandlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 :219, 1903.

[2]Heusler F, W Starck, and E. Haupt. Verhandlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 :220{223, 1903.

[3]Graf, T., Felser, C., Parkin, S. S. P., Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in solid state chemistry, 2011, 39(1), 1-50

[4]Xie, W, Weidenkaff, A, Tang, X, Zhang, Q, Poon, J, Tritt, T.M., Recent Advances in Nanostructured Thermoelectric Half-Heusler Compounds, Nanomaterials 2012, 2(4), 379-412

II-1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger .

II-2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [1] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

II-3 Equation de Schrödinger :

La résolution quantique des systèmes cristallins constitués d'électrons et de noyaux est basée sur l'équation de Schrödinger à N corps :

$$H\Psi = E\Psi \quad [II - 1]$$

Où : E est l'énergie totale du système , Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre),
 H : son hamiltonien.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique, c'est à dire résoudre l'équation de Schrödinger.

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système.

L'hamiltonien du système défini par :

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-e} + V_{n-n} \quad [II - 2]$$

Où (T_e, T_n) sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'interaction électrons noyaux et V_{e-e} l'énergie potentielle d'interaction électron-électron. Les valeurs propres de l'équation (I.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer.

II-4 : Approximation de Born Oppenheimer :

Selon Born –Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau rigide périodique. 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 et l'équation (1-2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad [II - 3]$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique du problème vibrationnel de l'équation de Schrödinger.

II-5 : Approximation de Hartree :

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme de termes monoélectroniques. L'approche développée par Hartree [3] consiste à modéliser l'interaction de coulomb par un potentiel effectif $V_{HARTREE}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par :

$$V_{HARTREE} = \sum_j \int dr \psi \quad [II - 4]$$

Et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{\text{élt}}} \psi_i(r) \quad [II - 5]$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{hartree}}(r) + V_{\text{ext}} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad [II -$$

6]

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbital i , la résolution de l'équation [4] doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de Kohn-Sham. Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

II-6 :L’approche de Hartree-Fock :

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [5], on suppose que la fonction d’onde peut s’écrire sous la forme d’un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d’onde mono électronique ψ_i pour tenir compte du principe d’exclusion de Pauli

$$\Psi_{\Psi_{\text{él}}}(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\psi_1}(r_1) & \dots & \Psi_{\psi_n}(r_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{\psi_1}(r_n) & \dots & \Psi_{\psi_n}(r_n) \end{vmatrix} \quad [II - 7]$$

La fonction d’onde étant normalisée, on peut montrer que l’énergie s’écrit :

$$E_{HF}(r) = \langle \Psi_{\Psi_{\text{él}}}(r) | H | \Psi_{\Psi_{\text{él}}}(r) \rangle = \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad [II - 8]$$

Avec

$$H_i = \int dr \psi_i(r) * \left[-\frac{1}{2} \Delta + V(\text{él} - n)(r) + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) \quad [II - 9]$$

Le terme J_{ij} est l’intégrale de Coulomb, déjà présent dans l’approche de Hartree, tandis que k_{ij} est l’intégrale la de d’échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d’anti-symétriser la fonction d’onde. Pour déterminer les fonctions $\psi_i(r)$, on utilise le principe de minimisation de Rayleigh* Ritz pour l’énergie EHF (r), avec comme contrainte la normalisation des fonctions d’onde.

$$\delta(E_{HF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \Psi_{\Psi_i} | \Psi_{\Psi_j} \rangle - \delta_{i,j})) = 0 \quad [II - 10]$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange, ce qui conduit aux équations mono électroniques de Fock :

$$\begin{aligned}
 [T_{\text{él}} + V_{\text{él-n}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{Fock}}(\Psi)]\Psi_i(r) \\
 = \varepsilon_i \Psi_i(r)
 \end{aligned}
 \tag{II - 11}$$

Avec

$$\begin{cases}
 V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int dr \Psi_i(r) \Psi_i(r^*) \frac{1}{r - r^*} \\
 V_{\text{Fock}} = \left[\sum_j \int dr \Psi_i(r) \Psi_i(r') \frac{1}{r - r'} \right] \frac{\Psi_j(r)}{\Psi_{\psi_i}(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j)
 \end{cases}
 \tag{II - 12}$$

Où l'on identifie le paramètre de Lagrange à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme de Fock)

II-7 : La théorie de la fonctionnelle de la densité :

II-7-1 : La théorie de la fonctionnelle de la densité : (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps . La DFT constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière c'est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Horenberg-kohn et allant au-delà de HFA (approximation de Hartree Fock), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes polyélectroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision des calculs des énergies des systèmes polyélectroniques. La théorie DFT a été à l'origine, développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrodinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory)

II-7-2 : Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et kohn [6]. L'approche de Hohenberg et kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules en interaction mutuelle dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$.

II-7-2-1: Premier théorème de Hohenberg et kohn :

Dans tout système de particules en interaction, placées dans un potentiel extérieur V_{ext} , ce potentiel est fixé à une constante près de la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Le premier théorème de P. Hohenberg et W.Kohen démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés d'un système. Plus précisément, le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$ comme à son tour, $V_{ext}(\vec{r})$ fixe l'opérateur \hat{H} , l'état fondamental du système à N particules est entièrement défini par $\rho(\vec{r})$. Vu que $\rho(\vec{r})$ détermine N et $V_{ext}(\vec{r})$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, l'énergie potentielle $v[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ on peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho(\vec{r})]=E_{N-e}[\rho(\vec{r})]+T[\rho(\vec{r})]+E_{e-e}[\rho(\vec{r})]=\int \rho(\vec{r})V_{Ne}(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})]. \quad [\text{II} -13]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})]+v[\rho(\vec{r})]+E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad [\text{II} -14]$$

Si la fonctionnelle $F_{H-K}[\rho(\vec{r})]$ était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrodinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN. Malheureusement, la

formulation exacte $T[\rho(\vec{r})]$ aussi bien que celle de $E_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique $J[\rho(\vec{r})]$ de cette dernière :

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = v[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad [\text{II -15}]$$

II-7-2-2 : Deuxième théorème de Hohenberg :

Il est possible de définir une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ qui permet de déduire l'énergie d'un système à partir de sa densité $\rho(\vec{r})$. De plus, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de $E[\rho]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité d'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Le deuxième théorème stipule que $F_{HK}[\vec{r}]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})] = E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad [\text{II -16}]$$

En d'autres termes, pour une densité $\rho(\vec{r})$ qui satisfait les conditions $\rho(\vec{r}) \leq 0$ et $\rho(\vec{r}) = N$ et qui est associé un potentiel $v_{ext}(\vec{r})$, l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quand à lui, pas garanti par cette technique.

II-7-3: Equations de Kohn-Sham:

Kohn et Sham [7] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, de la

densité électroniques et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. D'après les théorèmes précédents, nous avons :

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} (F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r}) \quad [\text{II -17}]$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad [\text{II -18}]$$

Où dans $F[\rho(\vec{r})]$, seul $J[\rho(\vec{r})]$ est connu

A fin de perfectionner le modèle de Thomas-Fermi qui propose déjà une formulation de la fonctionnelle de la densité W.Kohn et L.J. Sham proposent en 1965 l'approche suivante :- Calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non- interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel : $T_S = \frac{-1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle$ [II -19]

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_j^N |\psi_i \psi_j(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad [\text{II -20}]$$

Où ψ_i sont les fonctions d'onde du système non-interagissant. Comme T_S n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de $F[\rho(\vec{r})]$.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + v[\rho(\vec{r})] + E_{xcl}[\rho(\vec{r})] \quad [\text{II -21}]$$

Où E_{xcl} appelée énergie d'échange-corrélation est définie par :

$$E_{xcl}[\rho(\vec{r})] \equiv (T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - v[\rho(\vec{r})]) \quad [\text{II -22}]$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui n'est pas connu. Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non-interagissant, c'est-à-dire définir un potentiel V_S qui conduise à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation vue précédemment:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + v[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad [\text{II -23}]$$

Soit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} =$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi\Psi_i | \nabla^2 | \psi\Psi_i \rangle \\
& > + \sum_i^N \sum_j^N |\psi\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi\Psi_i(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \\
& - \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} |(\psi\Psi_i(\vec{r}_1))|^2 d\vec{r}_1 \\
& - \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} |\psi\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \tag{II -24}
\end{aligned}$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction $\{\psi\Psi_i\}$ minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte $\langle \psi\Psi_i | \psi\Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ les équations résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_j^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} \right] \right) \psi\Psi_i = \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}_1) \right) \psi\Psi_i = \varepsilon_i \psi \tag{II -25}$$

$$V_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} \tag{II -26}$$

Pour résoudre ces équations une méthode itérative est nécessaire : on prend une densité électronique au départ, de là on calcule $V_S(\vec{r})$ avec l'équation [II-26] qui nous permet de résoudre l'équation différentielle [II-23] pour $\psi\Psi_i$, finalement cette solution conduit à une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_S(\vec{r})$, etc. l'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de la fonctionnelle de la densité V_{XC} est inconnue. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation

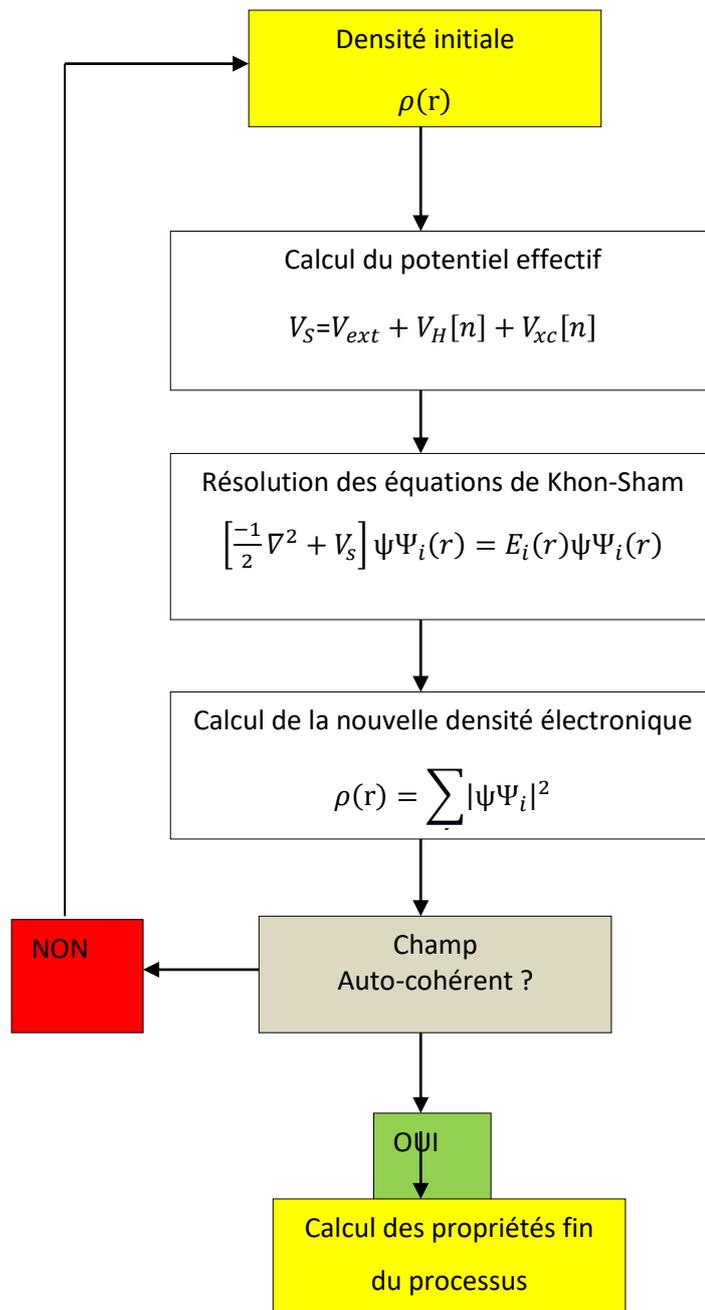


Figure. II.1 : Processus itératif pour la Résolution des équations de Kohn-Shan

II-8 : Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{XC} peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC} = \int p(r) \varepsilon_{XC}([p], r) d^3r \quad [\text{II -27}]$$

$\varepsilon_{XC}([p], r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point r , elle dépend de $p(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques, quelques définitions, des plus utilisables seront exposées.

II-8-1 : Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans leur article original, Kohn et Sham ont considéré les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), où l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}^{LDA}[p]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{XC}([p], r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité p .

$$E_{XC}^{LDA} = \int p(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[p(r)] d^3r \equiv \int p(r) \{ \varepsilon_X^{hom}[p(r)] + \varepsilon_C^{hom}[p(r)] \} d^3r \quad [\text{II -28}]$$

Le terme d'échange $\varepsilon_X([p], r)$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [8] et ensuite paramétré en différentes formes [9].

A l'exception de la nature locale du terme d'échange et de corrélation, l'approximation LDA suppose que la distribution de la densité ne donne pas

une variation rapide. Vu sa simplicité, cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter différents systèmes, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

II -8-2: L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [9] [10] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $p(r)$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $p(r)$ et de son gradient $\nabla p(r)$

$$E_{xc}^{GGA}[p(r)] = \int \varepsilon_{xc}(p(r)\nabla p(r))p(r)dr \quad [\text{II -29}]$$

Les différents GGA qui existent, différentes l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(p(r)\nabla p(r))$ [10], et il en existe de très nombreuses formes, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke(B88) [11], Perdew et wang (PW91) [12]

II -8-3: L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol (08) :

Les approximations de gradient généralisées modernes populaires sont biaisées lors de la description des énergies de l'atome libre . La restauration du gradient des premiers principes pour l'échange sur une large gamme de gradients de densité élimine ce biais. Perdew et al. ont introduit une approximation de gradient généralisé de Perdew -Burke-Ernzerof qui améliore les propriétés d'équilibre des solides densément compactés et de leurs surfaces. [13] [14][15].

Bibliographies:

- [1] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III”, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, The calculation of Atomic Structure , John Wiley and Sons, New York, 86 (1957).
- [4] R. Dalven, in : H. Ehrenreich , F. Seitz, D. Turnbull (Eds), Solid State
- [5] Physics, vol. 28, Academic , New York, 179 (1973).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J. M. Wills , Int. J. Quantum Chem. 6, 349 (1998)
- [9] Z. Charifi, H. Baaziz, F. ElHaj Hassan, N. Bouarissa, J. Phys. : Condens. Matter. 17 ; 4 083 (2005).
- [10] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [11] P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).
- [12] F. Herman, J.P. VanDyke , and I.P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22, 807 (1969).
- [13]. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [14] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 102, 039902 (2009)
- [15] J.P. Perdew, K. Hof, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996); **78**, 1396(E) (1997).

III-1- Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

III-2 : La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément.

L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électron et les approches dites pseudo potentiels.

De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Dans la première catégorie, le potentiel

peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin-Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, il existe la méthode des ondes planes Linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à ces instants malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode.

III-3 : La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater propose la méthode APW (des ondes planes augmentées) dans son article [1]. Comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aux équations de Kohn-Sham.

L'élaboration de la méthode APW est basé sur l'observation de Slater que :

1- à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.

2- entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions :

2.1- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_{MT} .

2-2- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères [figure III.1].

Dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

1- des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (Muffin-Tin).

2- des ondes planes pour la région interstitielle.

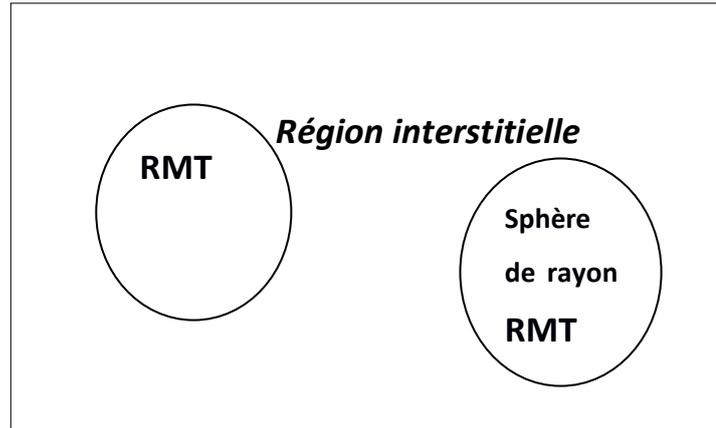


Figure III.1 : Partition de l'espace selon la méthode APW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (APW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont des fonctions radiales et dans la région interstitielle le potentiel est constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes .

$$\begin{array}{l}
 \Psi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) y_{lm}(r) \quad r > R_{MT} \\
 \Psi(r) = 1/\Omega^{(1/2)} \sum_G C_G e^{i(g+G).r} \quad r < R_{MT}
 \end{array} \quad \text{[III -1]}$$

Où $\Psi(r)$ est la fonction d'onde, Ω le volume de la cellule unitaire, A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques de Y_{lm} . g et G sont des vecteurs d'ondes du réseau réciproque

$U_l(r, E_l)$ est la solution radiale de l'équation de Schrodinger :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad \text{[III -2]}$$

III-4 : Principe de la méthode LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave) est une amélioration de la méthode APW, les fonctions de base à l'intérieur de la région interstitielle sont toujours des ondes

planes mais à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales U_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U_l' .

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie E_l est fixée et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad [\text{III -3}]$$

Où G et K sont des vecteurs d'ondes de l'espace réciproque

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\epsilon, r) = 0 \quad [\text{III -4}]$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad [\text{III -5}]$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l , ils sont de la même nature que A_{lm} . 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 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.

III-5 : Amélioration de la méthode FP-LAPW

III-5-1 : La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO) :

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique, mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semi cœur » qui sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [2] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [3], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad \text{[III -6]}$$

C_{lm}^{LO} : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO}

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

III-5-2: La méthode APW+Lo :

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux Méthodes APW et LAPW+LO.

Récemment, une méthode proposée par Sjöstedt et al. [4], appelée la méthode APW+Lo, et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même Taille que celui de la méthode APW. Cette méthode combine les avantages de la Méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. La base APW+Lo contient des deux Types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec Un ensemble d'énergie E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_{l,l}) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad [\text{III -7}]$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales «Lo» qui permettent d'assurer une flexibilité variation elle au niveau des fonctions de base radiales.

Le deuxième type de fonctions (Lo) est différent de celles de la méthode LAPW+LO, définie par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}(r, E_{1,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad [\text{III -8}]$$

Les coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} sont déterminés par normalisations, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit $R_{\min} * K_{\max}$.

III-6 : La méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [5] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques des réseaux a l'intérieur de Chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-potentiel ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k v_k e^{ikr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} v_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad [\text{III -9}]$$

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad [\text{III -10}]$$

III-7 :wien2k

Dans cette section on va présenter l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code Wien2k. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de fonction auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et une énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (1core).

La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, du semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et 1core sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Figure II.2 résume le fonctionnement et la structure de Wien2k. Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence.

Les méthodes de calcul de la structure électronique séparent ces deux types d'états. Un paramètre essentiel est $R_{mt}^{\min} \cdot K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} .

Les vecteur \vec{k} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisi dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{\alpha}^{min} \cdot K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi qu'à des tracés de différents spectres (les densités d'états DOS, la structure de bandes.....)

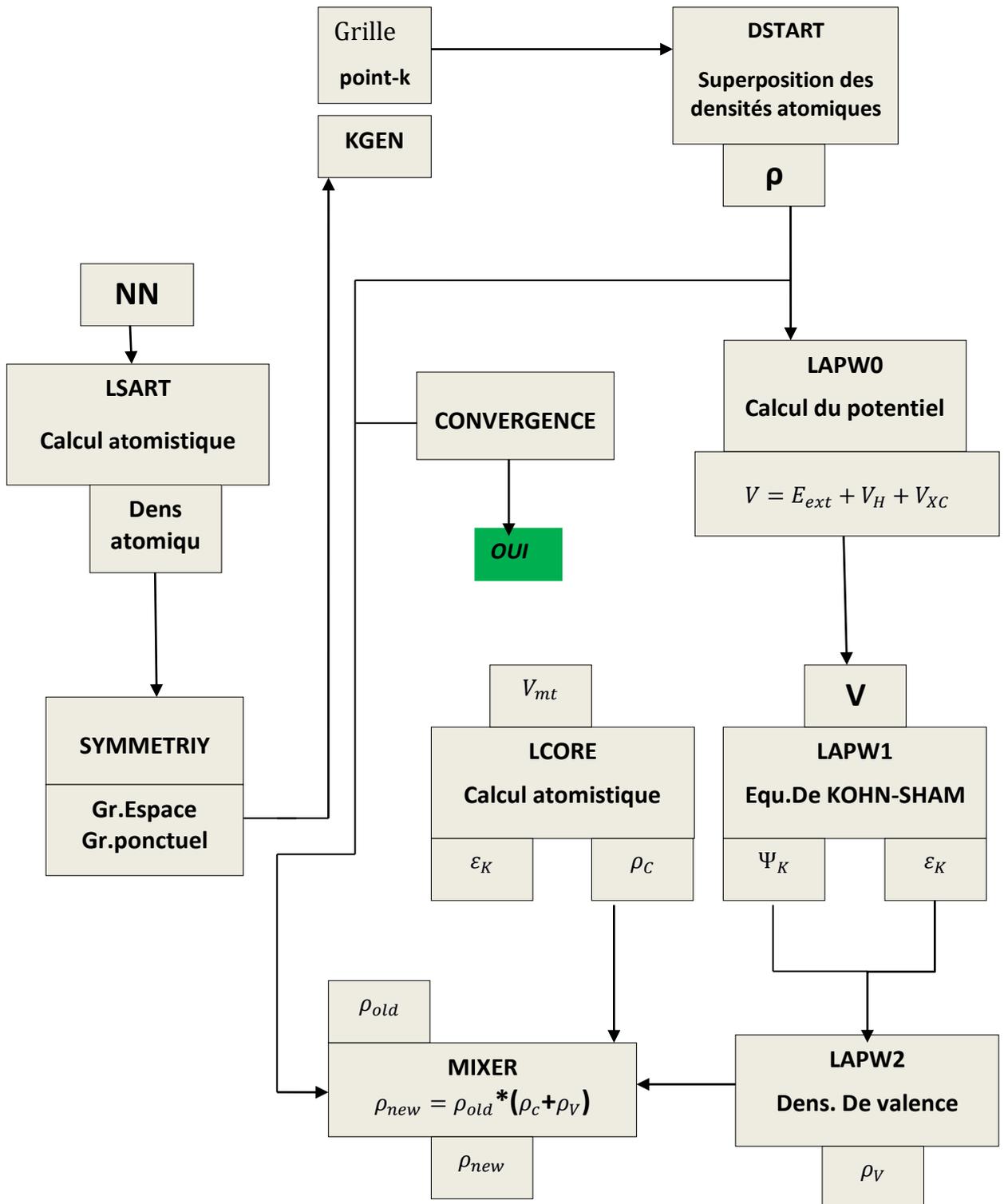


Figure II.2- Organisation des programmes dans Wien2K

Bibliographies :

[1] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).

[2] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975).

[3] D.J. Singh Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).

[4] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).

[5] D.R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).

IV Résultat et discussion :

IV-1-Introduction :

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé FeTiSb avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et implémentée dans le code wien2k [2] avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol(08), pour le potentiel de corrélation et d'échange dont les calculs sont proches de l'expérimental que les autres approximations de calcul connues (LDA, GGA(96),,,,,,,).

IV -2 - Détails de calculs:

Pour ce potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel qui sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin et en série de Fourier dans la région interstitielle (Figure III-1).

Nous avons fixé $R_{mt} * k_{max}$ (énergie de coupure, où R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT, k_{max} est le cutoff du vecteur d'onde des ondes planes) à **9** et le nombre de Kpoints dans la zone de Briouillin à **1000** [3]. Concernant les rayons muffin-tin de chaque atome du composé sont fixés tel que le tableau suivant :

L'élément	Fe	Ti	Sb
$R_{mt}(\text{Å})$	2,32	2,26	2,32

Tableau IV-1 : Rayons muffin-tin R_{mt} des éléments constitutifs de FeTiSb

IV-3 Structure cristalline :

Dans les calculs ab-initio, la structure cristalline est nécessaire pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques. La structure cristalline du composé FeTiSb est une structure cubique à face centre (cfc), de groupe spatial n°216F-43m et les positions des atomes sont les suivantes :

Fe $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ Ti $(0, 0, 0)$ Sb $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [4].

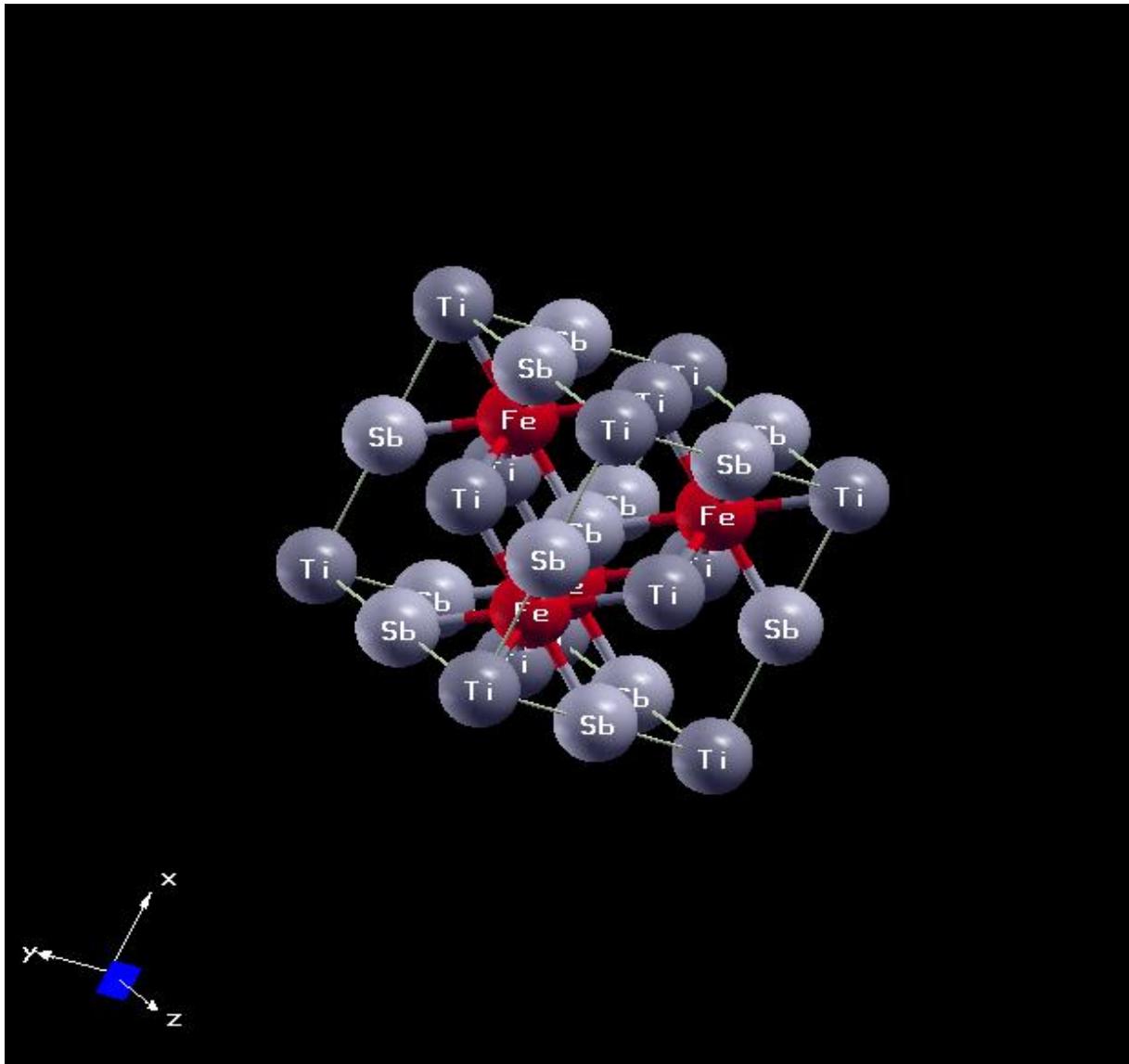


Figure IV.1 : la structure cristalline de FeTiSb[4]

IV-4 Propriétés structurales :

L'énergie totale a été calculée en fonction du volume dans le but de déterminer, à l'équilibre, les propriétés structurales tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité B et sa dérivé. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [5].

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9}{16}\right) \left(\frac{B}{14703.6}\right) V_0 \left[\left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad [\text{IV-1}]$$

B_0 Est le module de compressibilité.

B'_0 Est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : volume de la maille.

E : énergie totale E_0, V_0 , (l'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de la fonction $E(V)$ au minimum V_0 :

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad [\text{IV-2}]$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad [\text{IV-3}]$$

La figure (IV -2) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé FeTiSb pour les phases magnétique (Spin polarisé) et non magnétique (Spin non polarisé). D'après cette figure, nous constatons que la le composé est plus stable dans la phase ferromagnétique vu que l'énergie correspondant est la plus basse.

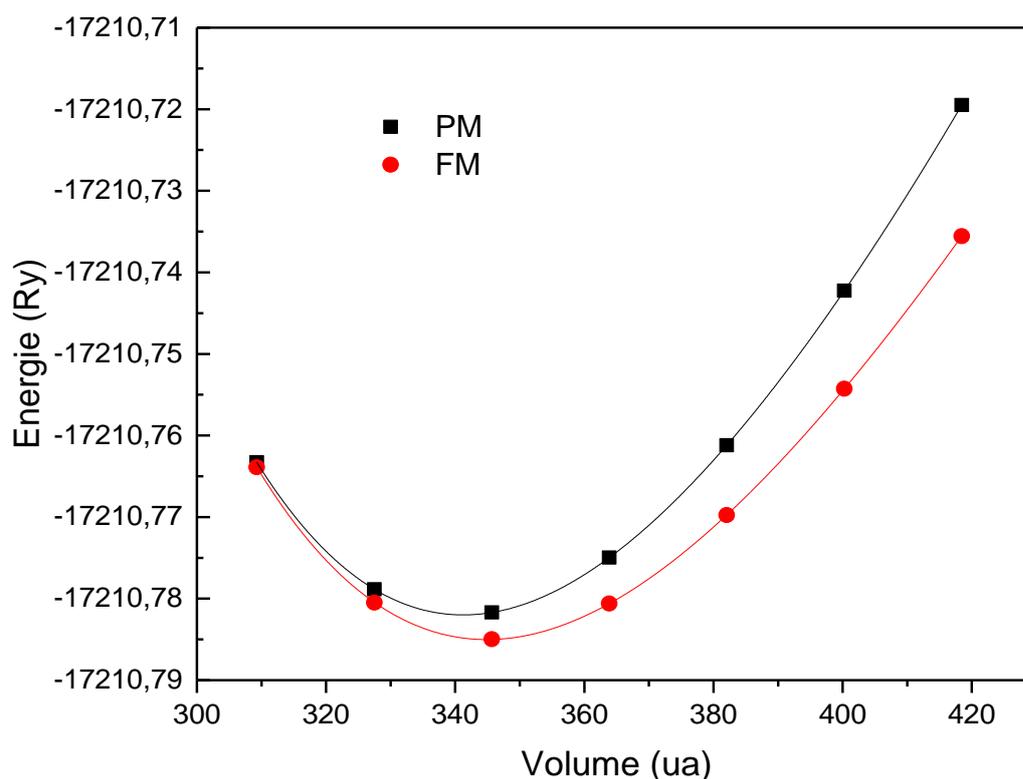


Figure IV.2 : variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé FeTiSb avec l'approximation GGA-PBEsol(08) pour les états FM et PM

Nos valeurs calculées avec GGA-PBEsol(08) de la constante du réseau à l'équilibre a_0 , du module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont reportées dans le tableau (IV-2) avec des valeurs expérimentales [4] et théoriques GGAW-c[3][5].

On constate que notre calcul du paramètre de réseau avec l'approximation GGA-PBEsol(08) est proche de l'expérimental [4] et des autres calculs théoriques ainsi que le calcul du module de compressibilité B à (0.029%) et de sa dérivée B' à (0.022%) sont proches de l'autre calcul théorique GGA.

Matériau	GGA 08	Expérimental	Autre travail(GGA06)
$a(\text{Å})$	5,8902	5,997[4]	5.897[3]
$B(\text{GPa})$	136,5146		132.53 [3]
B'	5,0591		4.950 [3]

Tableau (IV -2) : valeurs du a (Å), $B(\text{GPa})$, B' calculées, expérimentales et d'autre travail

IV-5- Propriétés électroniques :

IV-5-1- La structure de bande d'énergie :

Pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques des solides on doit représenter la structure de bandes ainsi que la densité d'états (DOS). Alors nous pouvons calculer, dans la structure de bande, la largeur de la bande interdite (gap : valeur de l'énergie séparant la bande de conduction de la bande de valence). Dans le cas du composé FeTiSb, on peut remarquer qu'il ya un gap indirecte (Γ -X) non nul à peu près égal à 1eV pour la structure de bande pour les spin up comme le montre la figure (IV-3), de là on peut conclure que Ce composé est un semi-conducteur.

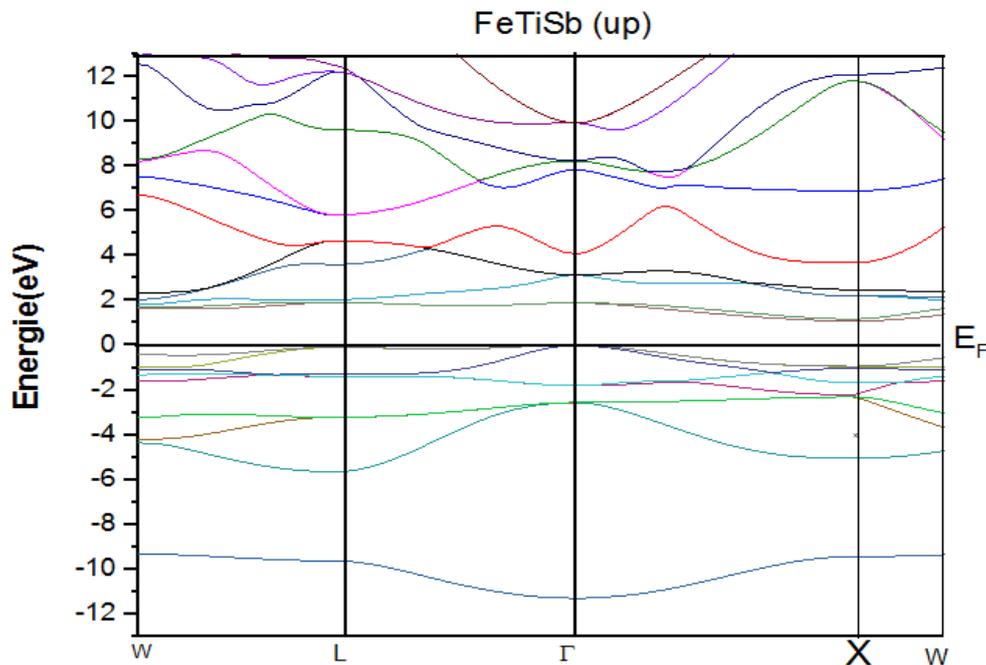


Figure IV-3 : Structure de bande de FeTiSb à spin up

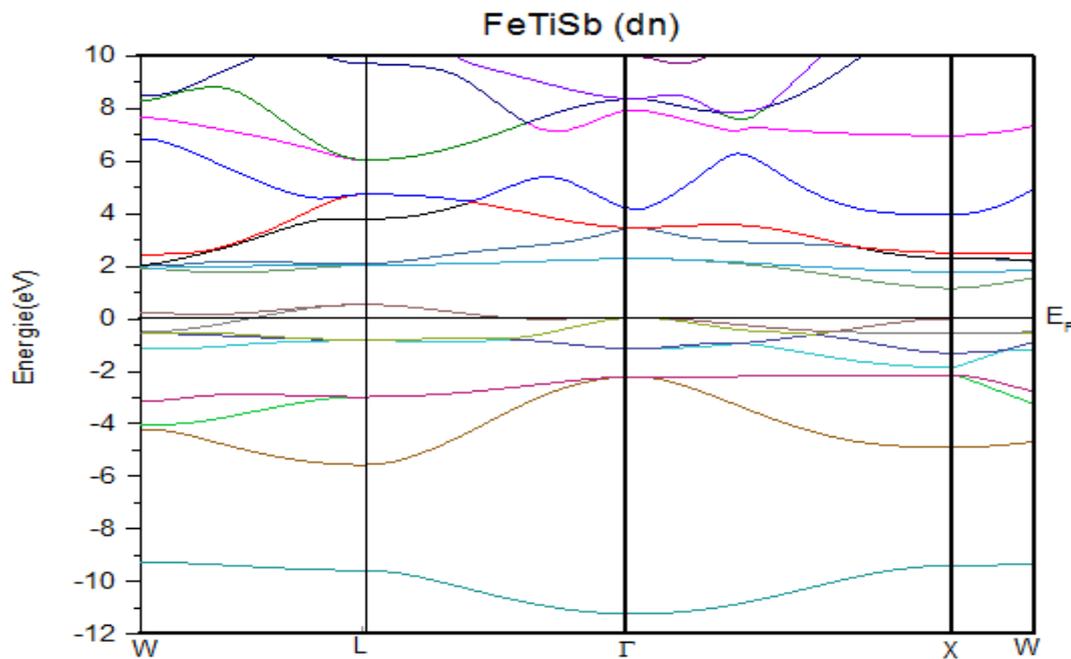


Figure (IV-4) : Structure de bande de FeTiSb à spin dn

alors que la figure (IV-4) montre qu'il y a un chevauchement des états entre la bande de conduction et la bande de valence aux voisinages des directions L et W, alors on peut en déduire que le composé FeTiSb a un caractère métallique pour la directions des spin dn, donc on peut conclure que FeTiSb est un semi-métal d'où l'appellation anglaise(Half-heusler).

IV-5-2 La densité d'état de FeTiSb :

Les densités d'états (DOS) totale et partielles du composé FeTiSb sont calculées en utilisant l'approximation GGA-PBEsol(08). Ce composé a un caractère magnétique qui est dû à l'asymétrie des états de spins "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow) au voisinage du niveau de Fermi comme le montre la figure (IV-5),

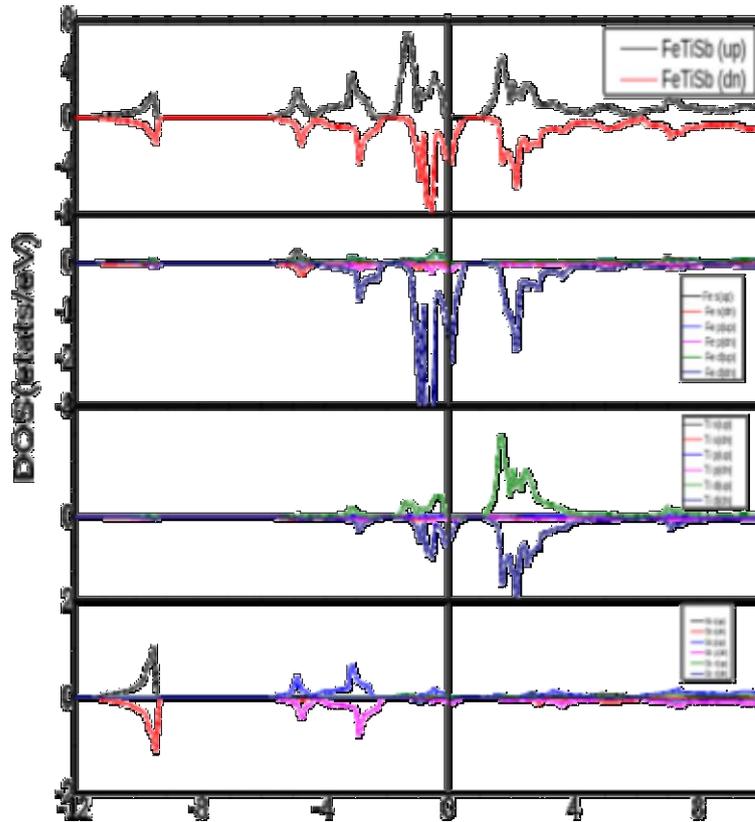


Figure IV-5 : Les densités d'états totale et partielles de FeTiSb(up et dn)

On note la présence d'un décalage des états de spins "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow) dans l'intervalle $[-2.5, 0.5]$ eV. La figure IV-5 représente les densités totale et partielles de la structure FeTiSb a spin up et spin dn , nous pouvons distinguer trois régions : semi cœur, valence et conduction :

-La première région semi cœur est situé entre -11.25 eV et- 9.37 eV.

Elle se devise en deux sous bandes, la première sous bande (haut) de spin up est située dans le même intervalle, cette sous bande est composée entièrement des états Sb(s), la deuxième sous bande (bas) de spin dn est composé entièrement des états Sb (s).

-La deuxième région c'est la bande de valence elle se divise en deux sous bandes, la bande (haut) est située entre -5.62eV et -2.54eV est composée entièrement d'état $\text{Sb}(p)(\text{up})$.

La bande (bas) est située entre -5.62 eV et 0 eV est composée entièrement par un mélange des états $\text{Sb}(p)(\text{dn})$, $\text{Fe}(d)(\text{dn})$.

-La troisième région c'est la bande de conduction située entre 0eV et 12.45 eV . La bande (haut) est située entre 0 eV et $12,67\text{ eV}$, elle est composée entièrement par un mélange des états $\text{Ti}(d)\text{ up}$, $\text{Sb}(p)\text{ up}$ et $\text{Sb}(d)\text{ up}$.

La bande (bas) est située dans la même intervalle elle est composée entièrement par un mélange des états $\text{Fe}(d)\text{dn}$, $\text{Ti}(d)\text{dn}$, $\text{Ti}(p)\text{dn}$ et $\text{Sb}(p)\text{dn}$.

Enfin, la description de la densité on déduit que :

- Dans la direction des spin-dn notre composé a un comportement métallique.
- Dans celle des spin-up le composé FeTiSb a une structure de semi-conducteur de gap $\approx 1\text{eV}$.

IV-5-3- les propriétés magnétiques :

A partir du code Wien2k et avec l'approximation GGA,PBEsol(08), nous avons pu calculer les moments magnétiques total du composé FeTiSb et partiels des atomes le constituant, dans la sphères de muffin-tin des atomes Fe, Ti, Sb et dans les sites interstitiels ces résultats sont représentés dans le tableau suivant.

Le moment magnétique total calculé de FeTiSb est égal à $0,983\mu_B$ presque égal à 1 donc le matériau est magnétique. On remarque que ce ferromagnétisme est dû principalement à la contribution du moment magnétique de l'atome du Fer

Moment magnétique interstitielle	0,02915μ_B
Moment magnétique d l'atome de Fe	0.9120 μ_B
Moment magnétique d l'atome de Ti	-0,15830μ_B
Moment magnétique d l'atome de Sb	0,02207μ_B
Moment magnétique total	0,98324μ_B

Tableau IV-3 : Moments magnétiques partiels et total du composé FeTiSb

On remarque que dans la bande des spin up, la bande maximale de valence est située au dessous du niveau de fermi et la bande de conduction est au-dessus du niveau de fermi cet espace introduit un gap indirect presque égal à 1. Cet écart de l'énergie dans la bande interdite de spin dn est presque nul et on constate la présence du niveau de Fermi dans la bande de valence ce qui produit un comportement métallique. Donc de ces constatations, on peut conclure que le composé FeTiSb est semi-métallique.

On remarque aussi que pour le composé étudié les valeur des moments magnétiques partiels des atomes Fe,Ti,Sb diminuent avec l'accroissement des rayons atomiques dans la maille. Cette diminution est compensée par l'augmentation des moments magnétiques interstitiels pour garder le moment magnétique total fixe dans la maille élémentaire. Par conséquent, les atomes dans le composé FeTiSb sont en arrangement ferromagnétique.

Bibliographie :

- [1] : p.Hohenberg and W.Kohn ,phys.rev.136(1964)B864 ;W.khon and L.J.Sham,phys.Rev.140(1965)A1133
- [2] :P.Blaho ,K .Schwarz , G.K.H.Madsen ,D.Kvasnicka ,and J .Luitz, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Karlheinz Schwarz, techn .Universität Wien, Austria,2001,ISBN3-950131-1-2.
- [3] : Miloudi.k, Ibrir,Saadi and Berra Etude AB-initio des propriétés structurales, magnétiques des alliages semi-heuslerde XTisb(x=CO,NI ,FE), algeria,
- [4] : L. Offernes*,P. Ravindran,C.W. Seim, A. Kjekshus ;Prediction of composition for stable half-Heusler phases from electronic-band-structure analyses ; University of Oslo ; Journal of Alloys and Compounds 458 (2008) 47–60
- [5] :H.J.Monkhorst.J.D.Pack.Phys.Rev.B13(1976)5188.

Conclusion générale

Vu l'importance des matériaux half-Heusler dans le domaine électronique et magnétique en particulier en spintronique et magnétoélectronique, plusieurs études récentes y sont consacrées

Dans le cas de ce mémoire, nous avons investigué par des études ab-initio, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé half-Heusler FeTiSb et cela par la méthode des ondes planes augmentées à potentiel plein (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K, avec l'approximation du gradient généralisé GGA08 du potentiel d'échange et de corrélation. Les valeurs obtenues par optimisation du paramètre de maille, du module de compressibilité de sa dérivée au voisinage de l'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les propriétés électroniques montrent que le composé FeTiSb est un semi-conducteur dans la structure de bandes des spin up et métallique dans la structure des spin down donc delà, on a pu conclure que le composé est un semi métal (half-Heusler). Aussi, les calculs obtenus pour le moment total du composé montrent que ce matériau est ferromagnétique.

• في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية حول الخصائص البنيوية، الالكترونية والمغناطيسية

دلة التي تدعي نصف سباتك هوسلر :

من FeTiSb خلال طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية الكاملة الكاملة (FP-lapw) نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع تقريب التدرج العام (GGA 08). (.wien2k الخصائص الهيكلية التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة. الخصائص الإلكترونية نستنتج أن مادة (FeTiSb) لها سلوك شبه معدني.

Résumé: *Les propriétés structurales électroniques et magnétiques du matériau semi-heusler FeTiSb ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein (FP-lapw) basée sur la théorie fonctionnelle densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisée (GGA 08) implémentée dans le code wien2k. Les propriétés structurales obtenues, telles que le pas du réseau, sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. À partir des propriétés électroniques, le matériau (FeTiSb) a un comportement semi-métallique.*

Abstract: *The electronic and magnetic structural properties of the FeTiSb semi-heusler material were calculated by the full potential linearized augmented plane wave (FP-lapw) method based on density functional theory (DFT) with generalized gradient approximation (GGA 08) implemented in the code wien2k. The structural properties obtained, such as the pitch of the grating, are in agreement with the experimental and theoretical results available. From the electronic properties, the material (FeTiSb) has a semi-metallic behavior*