

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

MENTEFA Sayyid Ahmed

Sur le thème

**Propriétés électroniques et magnétiques des composés
intermétalliques YbX_2 ($X = Co$ et Fe) : étude ab initio**

Soutenu le 25/06/2018 devant le jury composé de :

Mr .ZEMOULI Mosetafa	Président M.C.A	U.Saida
Mr. Ali BENTOUAF	Rapporteur M.C.A	U.Saida
Mr. El Keurti Mohammed	Examineur Professeur	U.Saida
Mr. AMEUR Dahani	Examineur M.C.A	U.Saida
M ^{elle} .SADOK CHERIF HALIMA	Co-encadreur Doctorante	U.Sidi Bel-Abbes

Année Universitaire 2017 - 2018

Remerciement

Je remercie en premier lieu mon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

*Le travail, sous la direction de Monsieur **.ALI .BENTOUAF** qui a proposé ce thème et qui a accepté de m'encadrer .je suis. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions. Merci monsieur.*

*Mes profonds remerciements et ma gratitude sont adressés à mon co-encadreur **Mme .SADOK CHRIF HALIMA** .pour m'avoir proposé ce travail .Aussi qu'il soit remercié pour ses conseils.*

*Je veux adresser tous mes remerciements à **Mr.ZEMOULI Mostafa**, Maître de conférence A à l'université Dr. Tahar Moulay de Saida, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime également ma gratitude à **EL KEURTI Mohammed** Professeur, et **Mr. AMEUR Dahani** qui ont acceptés d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*Mes vifs remerciements vont être adressés à **B.Abd El-Kader**, qui m'a supporté tout au long de ce travail.*

Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué et participé à ma formation, du primaire à là où je suis.

Dédicace

Grâce à mon Dieu « el Kadir »

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde
« Dieu les protèges »*

Ma chère grand-mère et Mon cher grand-père

Ma chère sœur

Mes frères Zakaria, Abd El-Madjid et Sadiq

*Mes amis Ahmed El-Amine, Youssouf, Abd El-Kader et Hadj, en qui
j'ai trouvé le soutien indéfectible durant toutes mes études.*

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde.

SOMMAIRE

Remerciements.....	1
Dédicace.....	2
Sommaire.....	3
Liste des figures.....	5
Liste des tableaux	6
Introduction Générale.....	8
Référence d'Introduction Générale.....	10

Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I. 1 Introduction.....	11
I.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	11
I.3. Equation de Schrödinger	12
I.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	14
I.3.2. Approximation des électrons libres (Hartree)	15
I.3. 3. Approximation de Hartree-Fock	16
I.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	17
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
I.5. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	18
I.6. Les équations de Kohn et Sham.....	19
I.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	21
I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	22
I.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	22
I.8. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
Références du chapitre I.....	26

Chapitre II : La méthode de calcul FP-LAPW

II.1 Introduction.....	28
II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (LAPW).....	28
II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	28
II.4. Principe de la méthode FP-LAPW	31
II.5. Développement en orbitales locales	32
II.6. La méthode LAPW+LO	32
II.7. La méthode APW+lo	33
II.8. Le concept de la méthode FP-LAPW	34
Références du chapitre II.....	36

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 1. Propriétés structurales	37
III.1.1 Détails de calcul	38
III.1.2 Caractéristiques des composés étudiés	38
III. 2. Propriétés électroniques	42
III. 2.1. Structure de bande	43
III. 2.2. Les densités d'états (DOS)	45
III. 3. Propriétés magnétiques	49
Références du chapitre III.....	50
Conclusion Générale.....	51
Résumé.....	52
Abstract.....	52
ملخص.....	52

Liste des figures

- Figure I.1 :** *Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.*
- Figure I.2 :** *Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*
- Figure II.1 :** *Potentiel « Muffin-Tin » (MT)*
- Figure II.2 :** *a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet.*
- Figure III.1 :** *Structures cristallines des composés DyCo₂ et DyFe₂.*
- Figure III.2 :** *Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et ferromagnétique pour DyCo₂ et DyFe₂*
- Figure III.3 :** *La structure de bandes des matériaux.*
- Figure III.4 :** *Les structures de bandes Up et Down des composés DyCo₂ et DyFe₂.*
- Figure.III.5 :** *Densité d'état des spins majoritaires et minoritaires (a) DyCo₂ (b) DyFe₂*

Liste des tableaux :

Tableau III.1 : *Les caractéristiques du DyFe₂ et DyCo₂.*

Tableau III.2 : *Paramètre du réseau d'équilibre a_0 , Energie minimale E_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' des composés DyCo₂ et DyFe₂.*

Tableau III.3.: *Moments magnétiques totaux et partiels en μ_B des composés DyCo₂ et DyFe₂.*

Introduction Générale

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux, rien n'en témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses connaissances.

Historiquement, les métaux et alliages ont été utilisés pour leur facilité à être façonnés pour le moulage, martelage et leur dureté tel que : outils, armes, parfois pour leur brillance tel que : bijoux, miroirs. Leur utilisation s'est lentement développée jusqu'à la révolution industrielle, qui a vu leur production et leur utilisation croître de manière exponentielle : structures (poutrelles), mécanismes, électricité...

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux avec une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leurs propriétés, souvent étonnantes tels que les alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs ...etc. constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne qu'ont connus les sociétés ont été étroitement associées à l'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des nouveaux matériaux avec une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leurs structure, stabilité de phase, et diverses propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques et mécaniques, etc.

La plus grande partie des métaux techniquement importants sont en fait constitués d'un mélange de types d'atomes qui peuvent se regrouper dans différentes structures cristallines coexistantes. Un tel mélange d'atomes est nommé un alliage, et les différentes structures cristallines ainsi que les arrangements non cristallins (le mélange liquide ou gazeux) sont nommés des phases.

En se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie.

La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux.

Avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui a remplacé l'équation de Schrödinger par une autre, équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Ce qui a permis aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes des premiers principes (*Ab initio*), de se développer et d'arriver à un stade très élaboré qui a rendu possible le calcul de l'énergie totale, la structure de bande et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Ces méthodes de calcul *Ab-initio* sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voir même dangereuse, destructive ou polluante

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

De nos jours, de nombreux matériaux sont utilisés pour ces applications : céramiques, polymères, matériaux composites, mais les métaux gardent un rôle important. [1]. Dans le cadre de cette thèse nous avons étudiés les intermétalliques de type DyX_2 tel que $X = Co$ et Fe ces intermétalliques couramment appelés phase de Laves, cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (C15) identique à l'archétype $MgCu_2$.

Il peut se former des structures Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions Les composés A_3B , AB , AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. L'appellation phases de Laves des composés intermétalliques AB_2 est issue du nom de Monsieur Laves Fritz qui fut le premier à les décrire. Les composés intermétalliques de type AB_2 avec la structure de phase de Laves ont attiré une très grande attention pour leur capacités de stockage d'hydrogène importante. Les phases de Laves sont classées en trois structures cristallines : structure hexagonale de type C14 ($MgZn_2$) du groupe d'espace $P63/mmc$, structure cubique de type C15 ($MgCu_2$) du groupe d'espace $Fd3m$ ($MgNi_2$), et structure C36 de type hexagonale du groupe d'espace $P63/mmc$. Les phases de Laves forment une très grande famille et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles. [2].

La phase de Laves présente de très bonnes propriétés mécaniques [3]. Par exemple, des recherches en cours visent sur l'utilisation des précipités fins des phases de Laves dans les

Introduction générale

turbines des métaux afin d'améliorer leur essai fatigue [4]. Certains intermétalliques binaires AT_2 possèdent des propriétés magnétiques et supraconductrices uniques [5,6]. Par conséquent, l'utilisation industrielle de ces composés est largement répandue aujourd'hui. Pourtant, le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [7,8]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables. En outre, une capacité d'insertion très élevée leur est attribuée.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des matériaux $DyCo_2$ et $DyFe_2$. Un intérêt particulier est porté à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique et technologique.

Nous avons utilisés la méthode de calcul à savoir la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LAPW), elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et l'approximation de l'énergie d'échange de corrélation qui nous avons utilisés c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'utilisation de cette méthode nous permet de déterminer les propriétés structurales (paramètres de maille, module de compressibilité et sa dérivé), électroniques (structure de bandes, densité d'état), et magnétiques de matériaux ($DyCo_2$ et $DyFe_2$) et de vérifier l'efficacité et la précision des méthodes employées.

Le présent mémoire est organisé comme suit :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- ❖ Dans le second chapitre, nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP-LAPW.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous présenterons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques et de matériaux étudiés.
- ❖ Nous finirons par une conclusion générale.

Références

- [1] https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les_m%C3%A9taux.
- [2] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/971/1/Etude-du-premier-principe-de-la-phase-de-Laves-de-l-alliage-CaLi2-xMgx.pdf>.
- [3] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podlucky, P. Rogl et M. Marsman, Phys. Rev. B 72 (2005) 054440.
- [4] S. Milenkovic et M. Palm, Intermetallics 16 (2008) 1212.
- [5] Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, T. Takeuchi, A. Nishimura et K. Inoue, Fusion Eng Des 81 (2006) 975.
- [6] N. L. Saini, S. Agrestini, E. Amato, M. Filippi, D. Di Castro, A. Bianconi, P. Manfrinetti, A. Palenzona et A. Marcelli, Phys. Rev. B 70 (2004) 094509.
- [7] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, J. Alloy. Comp. 469 (2009) 406.
- [8] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, Int. J. Hydrogen Energ. **34** (2009) 1472.

Chapitre I :
Théorie de la fonctionnelle de densité
(DFT)

I. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L. Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. 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. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie 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 est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécule de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui nécessite un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Le développement de pseudo-potentiels et de bases au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

I.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par divers approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le

traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger.

I.3. Equation de Schrödinger

Les méthodes ab-initio visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N noyaux et n électrons est décrit par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) sous la forme [1]:

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i \quad (I.1)$$

ψ : sont les fonctions propres de H

E: sont les valeurs propres de H

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (I.2)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (I.3)$$

\hat{H} étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de N noyaux et de n électrons.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction, suivant la charge des particules (ions, électrons). L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons noyaux)

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (I.4)$$

Où:

$$\hat{T}_n = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \frac{e^2}{|R_I - R_J|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^N \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

. On peut écrit ses termes :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}, \text{ Énergie cinétiques des N noyaux de masse } M_n.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}, \text{ Énergie cinétique des n électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \text{ Interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Ainsi, l'Hamiltonien global devient :

$$\begin{aligned} \hat{H}_T = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (I.5)$$

Pour un système possédant N atomes et n électrons, le problème à traiter est un problème à (N+n) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement un nombre de l'ordre de $\sim 10^{25}$ d'électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'elle puisse être résolue sans envisager des simplifications supplémentaires. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).

2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).

3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. 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 [2].

I.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et 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 et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.4) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (I.6)$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.7)$$

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

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en des contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu par les ressources

informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires doivent être indispensables pour résoudre de façon définitive l'équation de Schrödinger pour des matériaux réels.

I.3.2. Approximation des électrons libres (Hartree) :

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{I.8})$$

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

* La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I.9})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. L'équation de Schrödinger devient :

$$[-\nabla_i^2 + V_i^H(r) + V_i^{\text{ext}}(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.10})$$

Dans la suite du texte, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg ($\hbar = 2m = e^2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV

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

Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(r) = \int \frac{\rho_i(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.11})$$

Le second terme potentiel de l'équation (I.10), $V_i^{\text{ext}}(\mathbf{r})$, appelé potentiel moyen auto cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$V_i^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.12})$$

Avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.13})$$

Il existe N équations de la forme (I.10) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $V_i^{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

I.3. 3. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI [5], car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) = - \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [6] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée «déterminant de Slater» [7].

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin. La fonction ψ donnée par l'équation (I.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [8]

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3(\vec{r}') \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.16})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [9].

Il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

* Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [10-11], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

* Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [12] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

* Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [13] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [14-15] applicables à une plus grande variété de matériaux.

* Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème. Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles peuvent être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $\rho_0(\mathbf{r})$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $\rho_0(\mathbf{r})$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [17] ainsi que Mermin [18], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron. La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [19], qui

l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [20] et Fermi [21] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant cette défaut fut corrigé par Dirac [22] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière

I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas et Fermi qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [23].

I.5. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.17})$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.18})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{I.19})$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à $3N$ variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions.

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.20})$$

Où :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{I.21})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [24] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

I.6. Les équations de Kohn et Sham

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Le point faible de cette

démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Dirac a opté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aura nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge.

Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{v_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I.22)$$

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{1}{2} \cdot \vec{\nabla}_i^2 + V_{KS}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad , i = 1, \dots, N \quad (I.23)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc} \quad (I.24)$$

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

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.25)$$

et

$$V_H = \int \rho(r) \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (I.26)$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 27})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I. 23) appelés équations de **Kohn et Sham**. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

I.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : **L'effet d'échange**, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de **la correction de 'self-interaction'**, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn- Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (I.28)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.29)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.30)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [25], Ceperly et Alder [26], Perdew et Zunger [27], Kohn et Sham [28], Hedin et Lundqvist [29] et Perdew et Wang [30].

I.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (I.31)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [31], et Perdew et al. (1996) [32]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [33] et Perdew [34].

I.8. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum c_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.32})$$

Où les $\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les c_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients c_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale in ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{I.33})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge out ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I. 27).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges in ρ_{in} et out ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I. 34})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [35], figure (1.1).

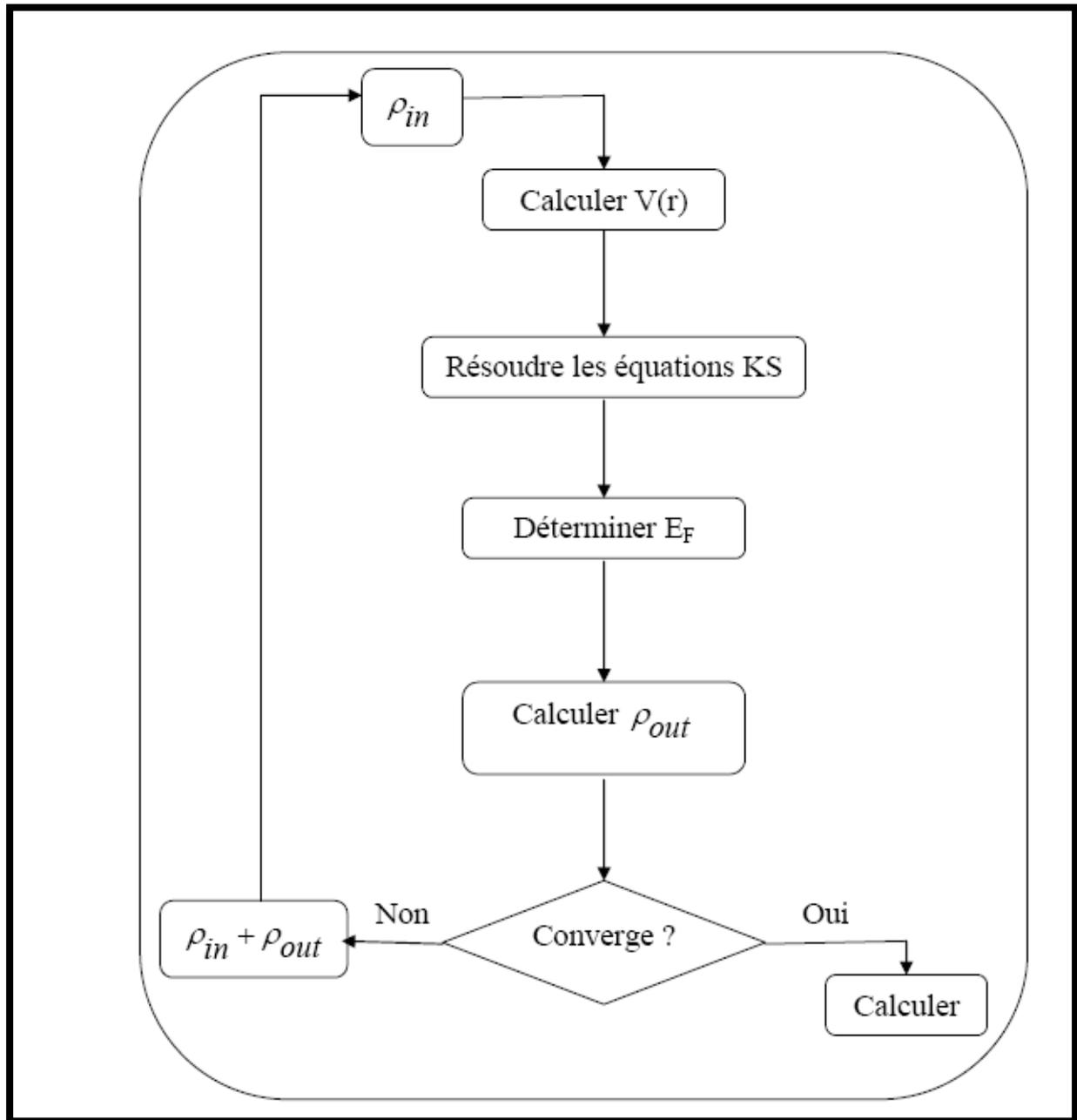


Figure I.1 Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

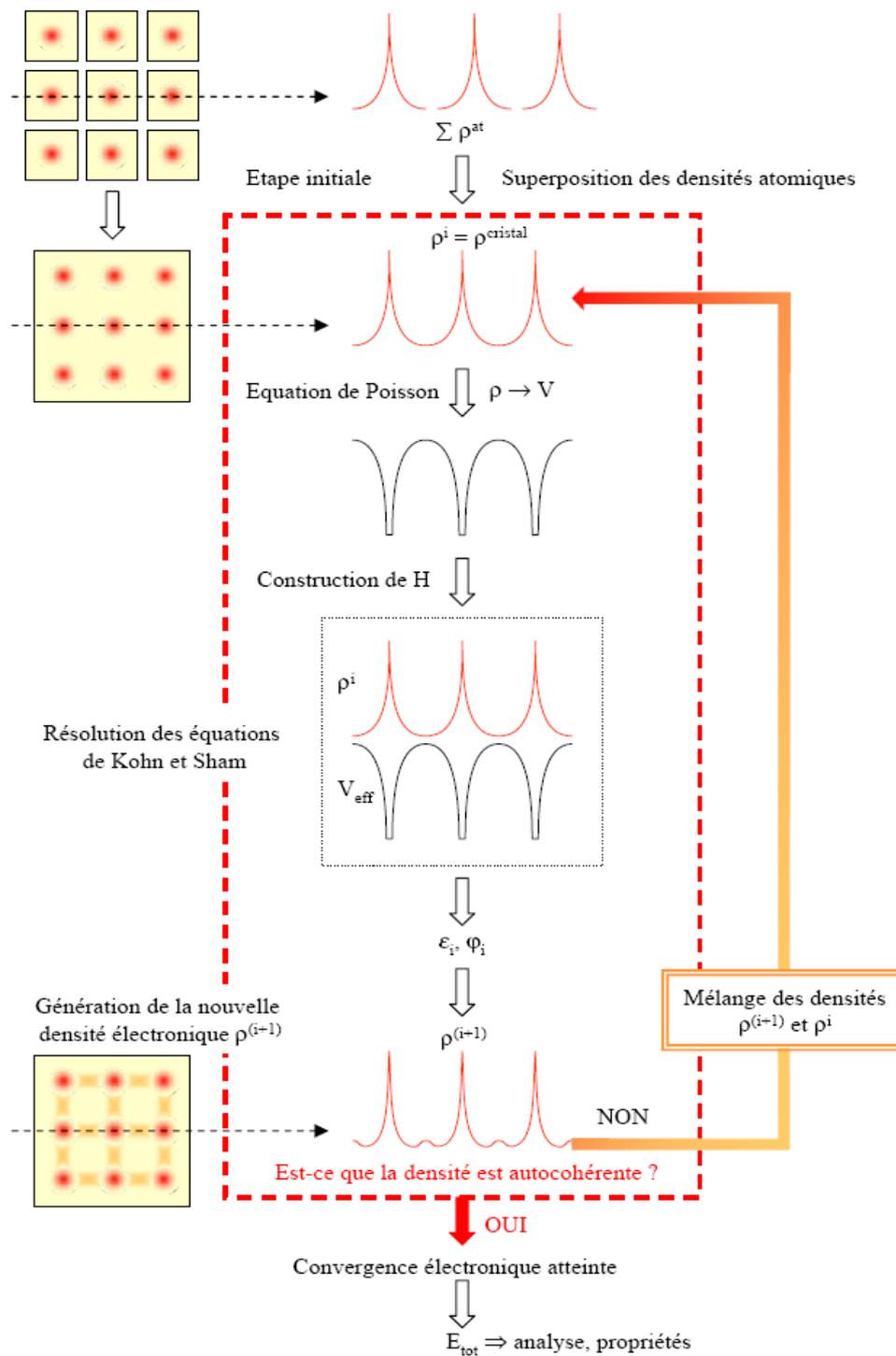


Figure I.2 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig. 1926, 76, 361
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; ibid 62, 795 (1930).
- [5] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [7] J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [8] J.C.Slater, Phys.Rev. 51, 846 (1937).
- [9] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).
- [10]. N. F. Mott, H. Jones, The Theory of Metals and Alloys, (Oxford University press, London 1936).
- [11]. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, V2, Ch. 8 (1965).
- [12]. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [13]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [14]. J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947).
- [15]. W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [16]. F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [17]. P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B136:864, 1964.
- [18]. N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas, "Phys.Rev. 137: 14411443, 1965.
- [19]. W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,"Phys. Rev. A140 1133, 1965.
- [20]. L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23: 542-548,1927.
- [21]. E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome" Rend. Accad. Naz. Lincei 6: 602-607, 1927.
- [22]. P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, 1930.
- [23]. P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).

- [24]. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133, (1965).
- [25] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [26] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [27] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [29] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [30] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [31] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [32]J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [34] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, AcademieVerlag, Berlin, 11(1991).
- [35] S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968).

Chapitre II :
La méthode de calcul
FP-LAPW

I.1 La méthode FP-LAPW

II.1 Introduction:

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

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2], [3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5], [6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [5], [8], [9]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW

II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [7]. Il introduisit 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_α .
- Une région interstitielle restante.

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_α et 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.1)

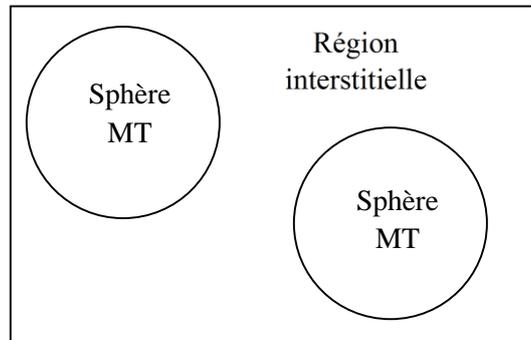


Figure II.1 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

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

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω 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 :

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II. 2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît au limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{dr^2U_1}{dr^2} + U_1 \frac{dr^2U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 3})$$

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. 3) 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 la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 4})$$

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 variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (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.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II. 4). 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 ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [10] et par Andersen [7]. 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 $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode LAPW, 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. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 5})$$

Les fonctions d'onde augmentées deviennent, ainsi, les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de 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 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 U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U} et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 7})$$

Où $O((E - E_l)^2)$: 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 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.

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 [7]. 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 pour lesquels 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 [9,10] et les métaux de transition [11,12]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à 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. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [8] a donné ces orbitales, notées « LO », sous forme 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 fonctions :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II. 8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.7. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [13] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases} \quad (\text{II. 9})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II. 10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [14].

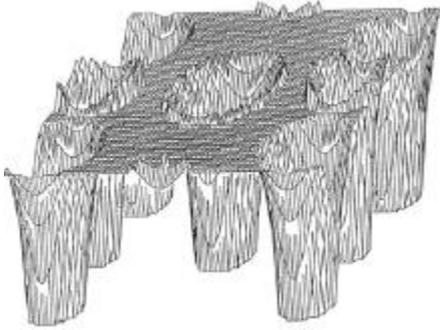
II.8. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [15] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure : II.3) ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à 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 :

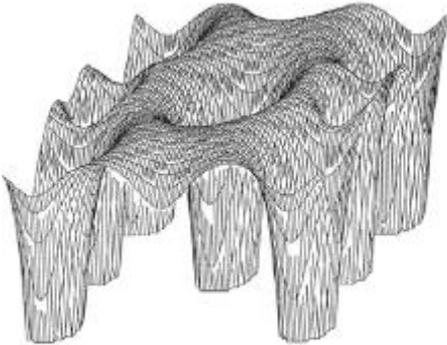
$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II. 11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II. 12})$$



(a)



(b)

Figure II.2 (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet

Références

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [9] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [10] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [13] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [14] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 2001).
- [15] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [16] Miguel Álvarez Blanco, Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones, Thèse de doctorat (Universidad de Oviedo) 1997.
- [17] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158, (2004) 57–72

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 1. Propriétés structurales :

III. 1.1 Détails de calcul :

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployé pour une meilleure compréhension du comportement de matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ces diverses propriétés structurales, électroniques. Pour cela, on a trouvé des techniques d'investigations s'appeler : la simulation joué un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimisée les dépenses des expériences coûteuses, dangereuse où même inaccessible au laboratoire et modéliser les phénomènes difficile ou impossible a réalisés expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LAPW

[1, 2, 3] implémentée dans le code *Wien2K* [4].

Notre étude a porté sur la recherche de bonnes propriétés structurales, magnétiques et électroniques de matériaux DyX_2 ($X=Co$ et Fe). Cependant ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales du solide. Toutes les propriétés physiques sont en effet corrélées de manière directe aux propriétés électroniques.

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs par une approche *ab-initio* dite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [5] implémentée dans le code *Wien2K*.

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé *GGA* paramétrisée par *Perdew, Burke, Ernzerhof* (1996) [6]

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

Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà démontré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la *GGA*. Par conséquent, il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale

pour la structure donné. Cependant, cette approche simple devient pratiquement impossible pour les systèmes qui possèdent un degré de liberté égale à plus de trois. En d'autres termes, les structures avec défauts, surfaces et interfaces sont généralement très difficiles à étudier.

Les composés DyFe_2 et DyCo_2 se cristallisent, quand à eux, dans la structure cubique MgCu_2 . Malgré l'existence de nombreux travaux théoriques de premier principe consacrés aux propriétés structurales et électroniques de ses composés dans leur phase cubique, il existe très peu de données expérimentales relatives à ces composés. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle situé entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » et à « potentiel complet », C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. [7].

III. 1.2. Caractéristiques des composés étudiés:

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle très important, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Plusieurs types de calcul ab-initio ont déjà montrés que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la GGA. Il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles.

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre tel que le paramètre du maille a le module de compressibilité B et sa dérivée première B' et l'énergie d'équilibre, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau « a » au voisinage du paramètre expérimental a_0 , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation de Murnaghan (1944) [8] donnée par:

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

Chapitre III : Résultats et discussions

Ou B et B' : sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire et E_0 : est l'énergie d'équilibre.

Le module de rigidité B est déterminé par l'équation :

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

Nous avons calculés le matériaux dans la phase cubique de type MgCu_2 (C15) ou les atomes des CO- Fer sont occupés les position suivant $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ et l'autre d'atome Dy est occupé les position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.).

Les caractéristiques de nos composés intermétalliques sont illustrées dans la **Tableau 1**:

Tableau III.1. Les caractéristiques du DyFe_2 et DyCo_2 .

		Classification par propriétés
On a	DyX_2 (X = Co et Fe)	<ul style="list-style-type: none"> • Ferromagnétique métal : FM • Groupe spatial : 227 • Phase Prototype : MgCu_2 • Classe (s) composée (s): intermétallique

commencé par l'étude de la stabilité magnétique de nos matériaux, on a trouvé alors que ses matériaux sont des composés magnétiques, ceci est déjà confirmé dans des recherches antérieurs comme ceux de B. Zegaou et al [9] et A. Bentouaf et al [10]. Ces auteurs ont montré que les matériaux du type RX_2 (R = Terre rare, X= Métal de transition) sont des matériaux magnétiques.

Les structures de nos composés intermétalliques sont illustrées dans la figure **III-1**.

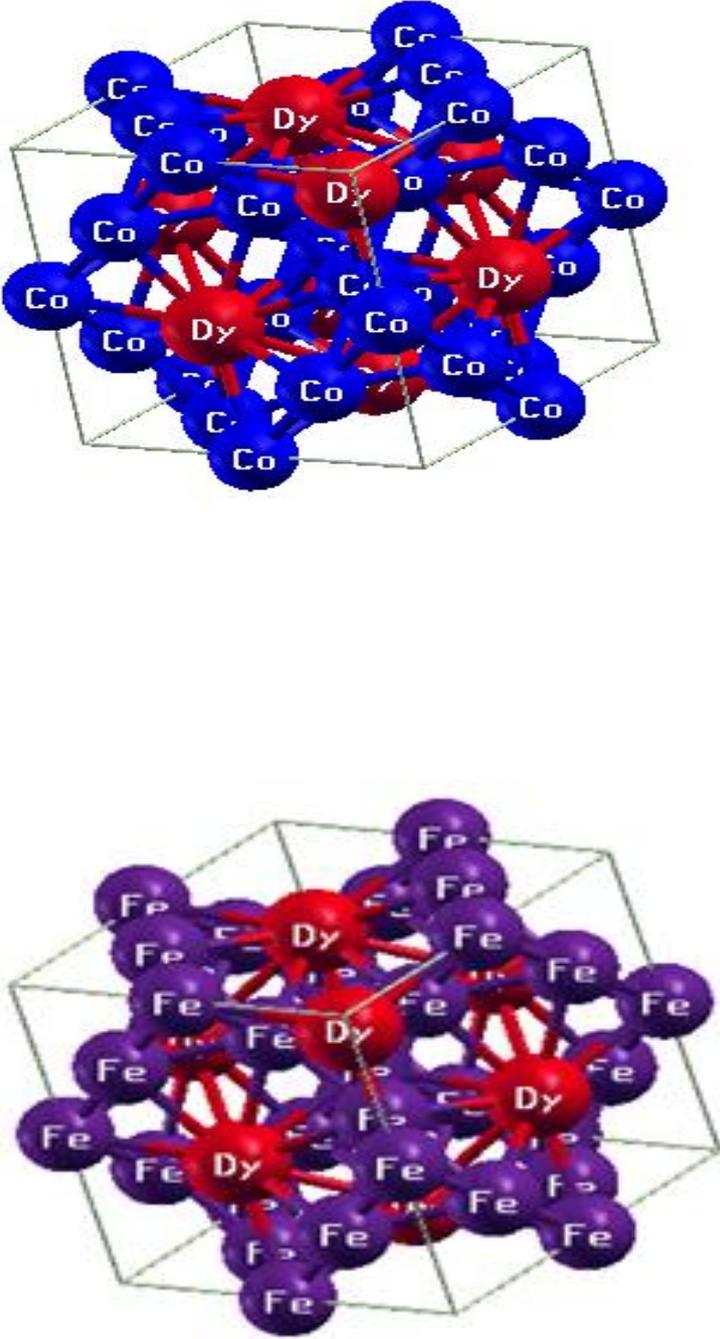


Figure III.1 : Structures cristallines des composés DyCo₂ et DyFe₂.

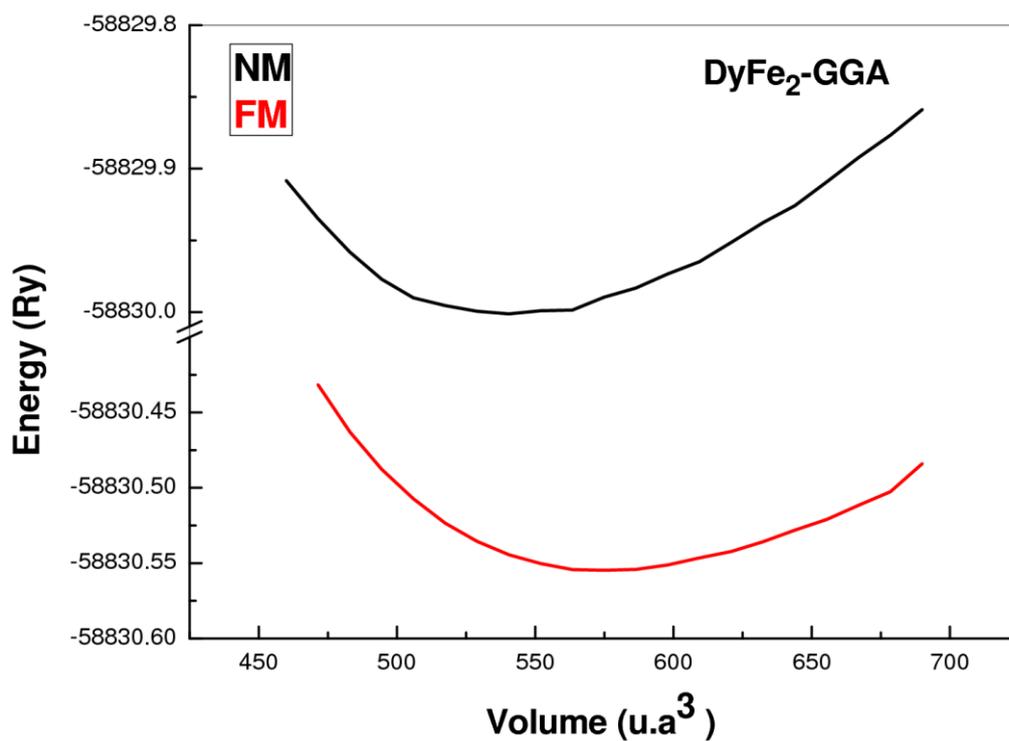
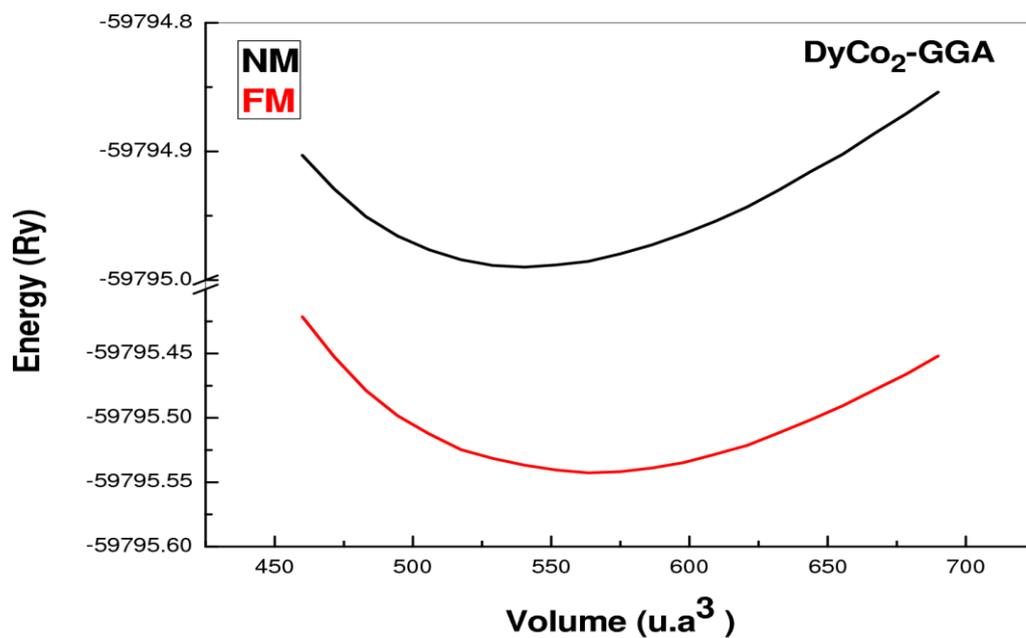


Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et ferromagnétique pour DyCo_2 et DyFe_2

	a_0 (Å ³)	E_0 (eV)	B (GPa)	B'
DyCo₂	6.9342	-59795.542837	130.4210	4.3200
DyFe₂	6.9912	-58830.555046	123.9061	4.9717

. **Tableau III.2:** Paramètre du réseau d'équilibre a_0 , Energie minimale E_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' des composés DyCo₂ et DyFe₂.

Les points remarquables de ces résultats sont :

- Les résultats obtenus avec l'approximation GGA par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan pour les deux composés DyCo₂ et DyFe₂ sont :

-Les constantes de réseau à l'équilibre sont respectivement égales à 6.9342 Å et 6.9912 Å pour DyCo₂ et DyFe₂

-Nous avons aussi déterminé les valeurs d'énergie minimale E_0 du DyCo₂ et DyFe₂ qui sont respectivement estimées à (-59795) (eV) et (-58831) (eV).

-A partir de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La module de compressibilité B du (DyCo₂ et DyFe₂) qui sont respectivement estimées à 130.4210 GPa et 123.90 GPa respectivement pour les deux composés DyCo₂ et DyFe₂.

-Par conséquent les dérivées du module de compressibilité B' sont respectivement égales à 4.32 GPa et 4.97 GPa respectivement pour DyCo₂ et DyFe₂

. On note que :

Nos résultats peuvent servir de référence pour les futures investigations. Parce qu'il n'existe pas de données expérimentales disponibles pour les intermétalliques étudiés pour les deux composés (DyCo₂ et DyFe₂).

III. 2. Propriétés électroniques :

L'étude électronique nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges...etc. Pour l'étude des propriétés électroniques de nos matériaux (DyCo₂ et DyFe₂) nous avons utilisés la méthode (FP-LAPW) avec l'approximation GGA pour calculer les structures de bande et les densités d'état électronique (DOS) des matériaux.

III. 2.1. Structure de bande :

Dans un solide, où les atomes sont arrangés selon un réseau périodique, chaque atome donne naissance à une multitude de niveaux très rapprochés qui pourront être occupés par une paire d'électrons de spin opposés. Vu le grand nombre d'états possibles, ces niveaux d'énergie permis se voient comme de bandes continues tout en étant séparées par d'autres interdites correspondant à des niveaux d'énergies qu'un électron ne peut avoir, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal, et conducteur [11].

La figure ci-dessous explicite les trois cas des matériaux comme suit :

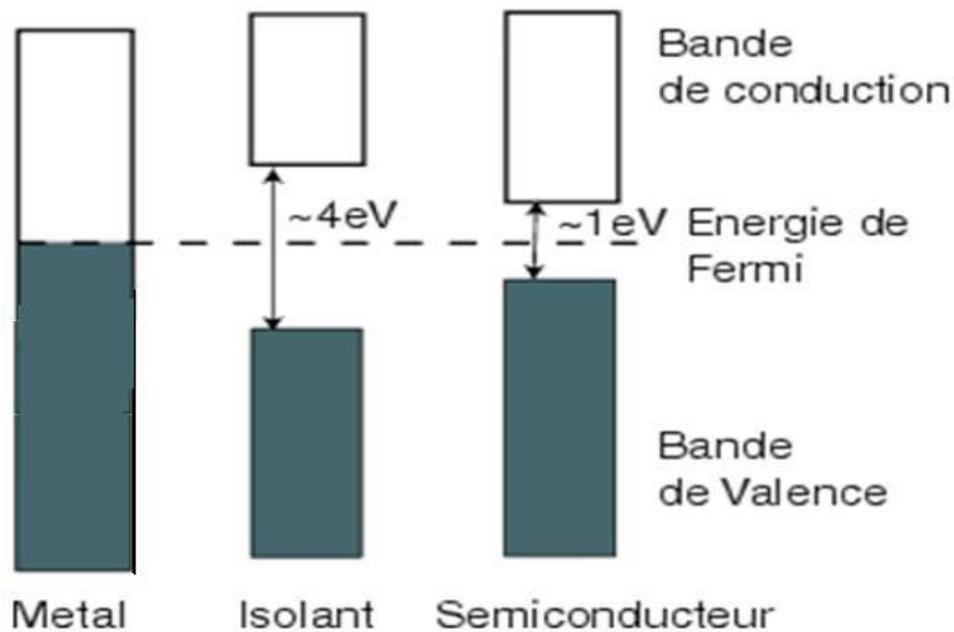


Figure III.3 : La structure de bandes des matériaux.

Nous avons calculés les structures de bande des composés DyCo₂ et DyFe₂ dans son état d'équilibre avec son paramètre de maille calculé à différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant la GGA. Les structures de bande d'énergie Up et Down calculées pour nos matériaux sont représentées dans la figure III.4.

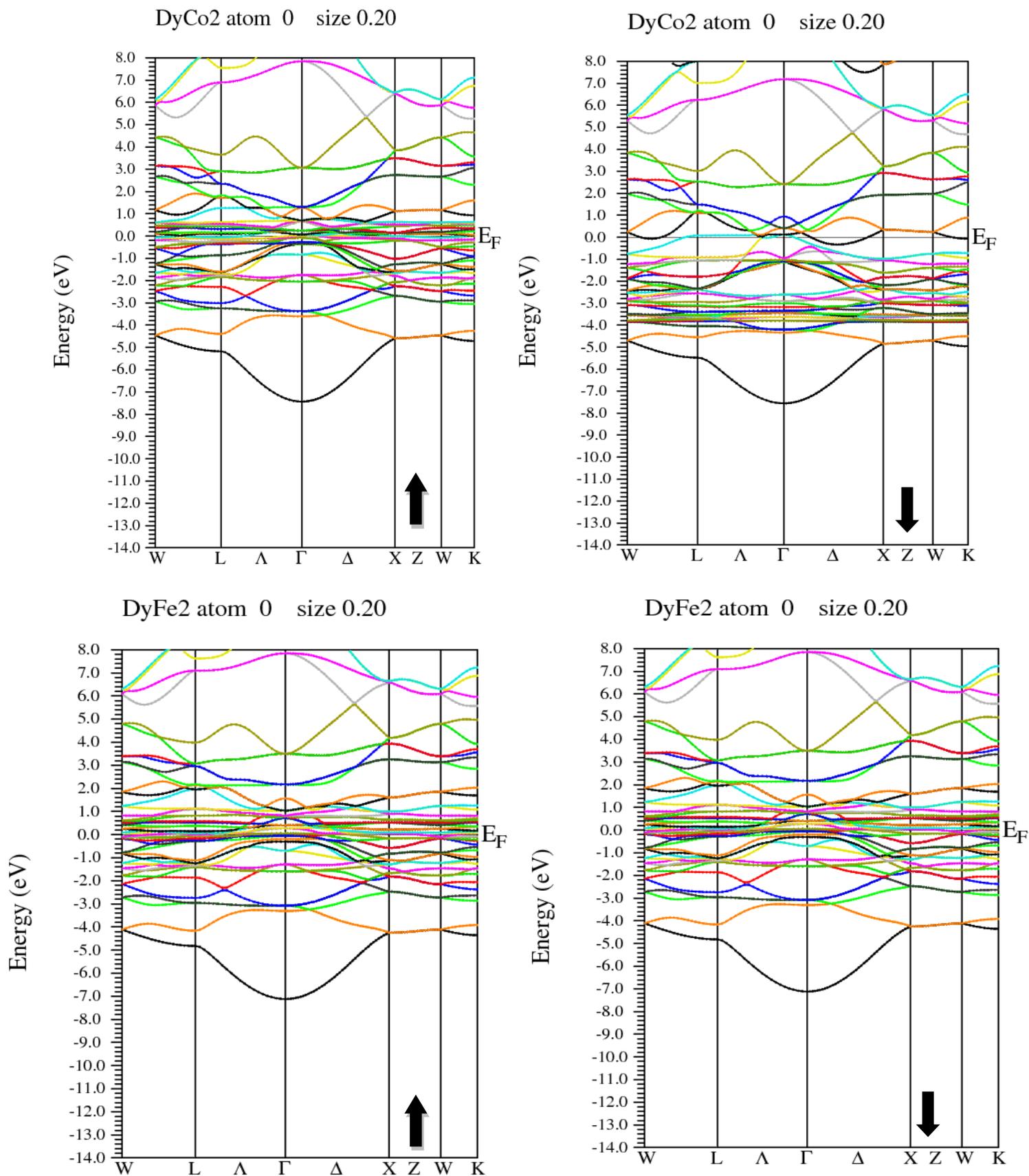


Figure III.4 : Les structures de bandes Up et Down des composés DyCo₂ et DyFe₂.

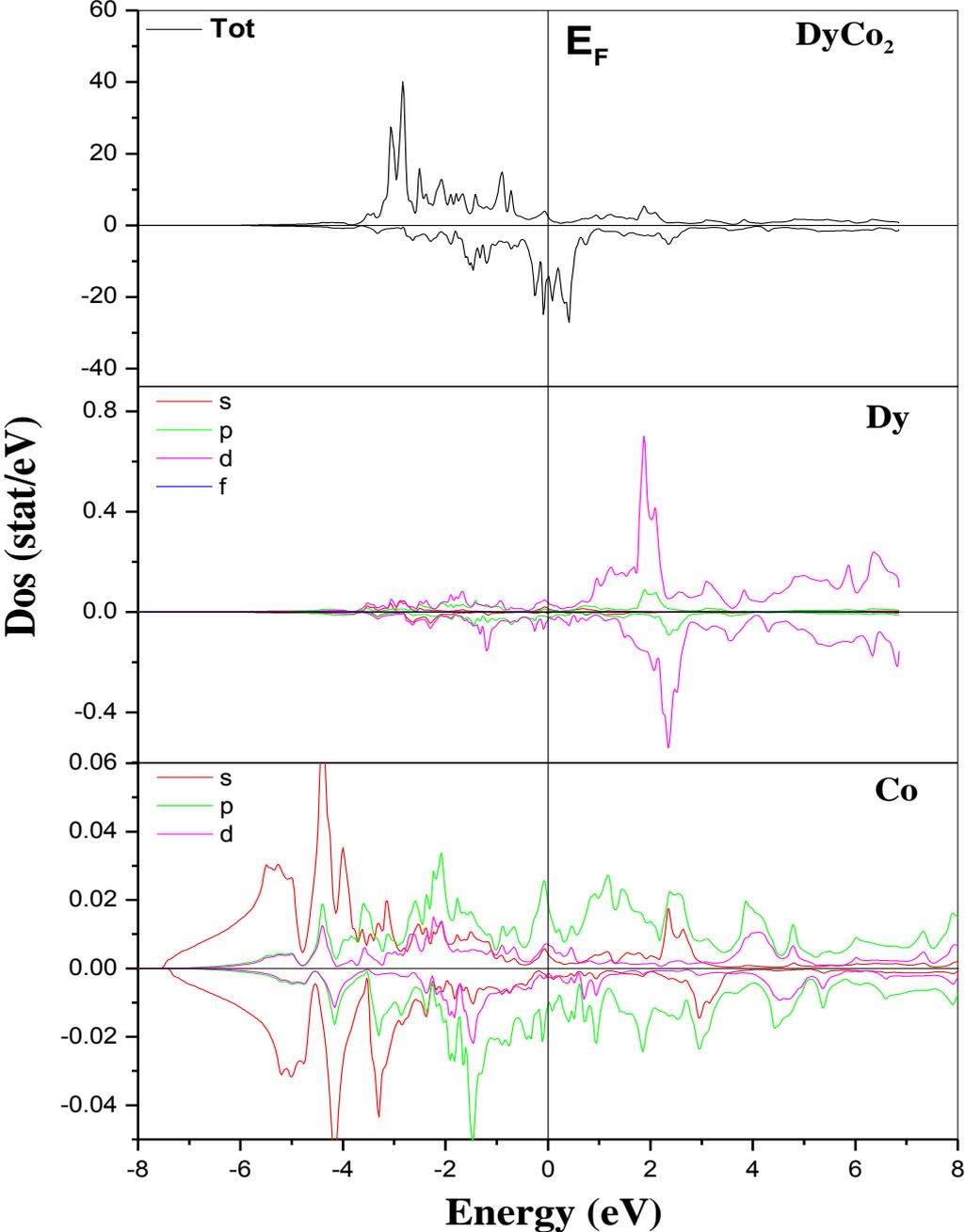
A partir de ces graphes de structure de bande des matériaux DyFe₂ DyCo₂ (majoritaires et minoritaires), Nous voyons bien qu'il y a un chevauchement entre le haut des états de la bande de valence et le bas des états de la bande de conduction, constate l'absence de gap. Le chevauchement de bandes qui apparait au niveau de Fermi, confirme le caractère métallique de ces matériaux.

On constate aussi que les bandes de valence sont décalées vers les bandes de conduction pour les spins minoritaires plus que pour les spins majoritaires, ce décalage indique l'existence du moment magnétique dans le matériau, ceux-ci ont donc l'aspect magnétique.

III. 2.2. Les densités d'états (DOS) :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour comprendre de nature de la structure de bandes électroniques. La plupart propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquence le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

(a)



(b)

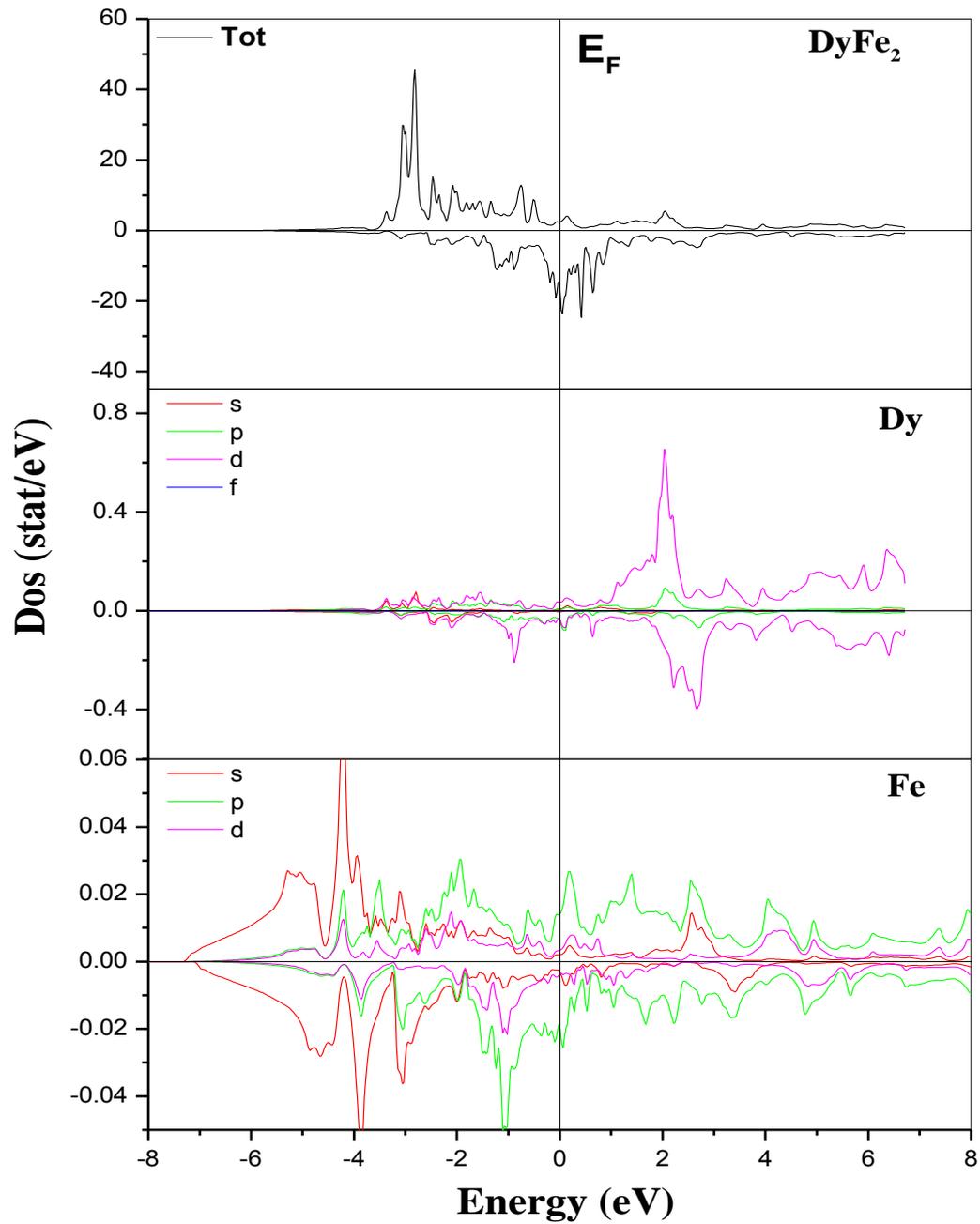


Figure.III.5. Densité d'état des spins majoritaires et minoritaires (a) DyCo₂ (b) DyFe₂

On peut définir le caractère des états de bande pour nos matériaux par le calcul des densités d'état totales TDOS et partielles PDOS. Les densités d'états totale obtenues par la méthode

FP-LAPW de nos composés intermétalliques (DyCo_2 et DyFe_2) dans la structure cubique a face centre sont exposées dans la **Figure III.5**. Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale du matériau. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Pour compléter notre discussion sur les contributions des états des éléments : Dysprosium (Dy), Fer (Fe) et du Cobalt (Co), ces états sont projetés dans les deux directions de spin (majoritaire et minoritaire). À partir de ces figures on remarque que l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. Alors, les deux matériaux ont un aspect magnétique. On note aussi qu'il n'y a aucun gap de bande pour les matériaux, ce qui atteste du caractère métallique.

Puisque le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. Nous avons concentré notre attention au voisinage de ce niveau. A partir de la **Figure III.5**, il ressort clairement l'existence des régions distinctes pour les matériaux (DyCo_2 - DyFe_2) :

La première région est localisée à environ $[-8 \text{ eV}, -4 \text{ eV}]$ au-dessous du niveau de Fermi de (DyCo_2 - DyFe_2). Cette région est dominée par les états s du Cobalt et Fer avec une faible contribution des d du Dysprosium pour (DyCo_2 - DyFe_2) respectivement.

La seconde région comprise entre $[-4 \text{ eV}, +2 \text{ eV}]$ est principalement rempli par les états p des atomes Co et Fe toujours avec une faible contribution des états d du Dy.

La région restante $[+4 \text{ eV}, +8 \text{ eV}]$ représente une hybridation des états p des métaux de transitions (Co et Fe) avec les états d du terre rare (Dy). La **Figure III.5** résume les densités totales d'états obtenues par GGA pour le DyCo_2 et le DyFe_2 , respectivement.

III. 3. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux ont un rôle majeur dans des domaines comme les machines électriques (moteurs électriques, génératrices, transformateurs) et le stockage de l'information (bandes et pistes magnétiques, disques durs).

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

La valeur du moment magnétique égale à 13.316 μB et 15.315 μB pour DyCo_2 et le DyFe_2 , respectivement. Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique des moments magnétiques pour ces composés.

DyCo₂	M_{tot}	M_{Dy}	M_{Co}	M_{int}
Nos calculs	13.316	4.71859	1.041	-0.286
DyFe₂	M_{tot}	M_{Dy}	M_{Fe}	M_{int}
Nos calculs	15.315	4.70540	1.526	-0.200

Tableau III.3. Moments magnétiques totaux et partiels en μB des composés DyCo_2 et DyFe_2 .

Référence

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, 67, 139 (1996).
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [4] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an augmented plane wave plus orbital's program for calculating crystal properties, Vienna University of technology, Austria (2001).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A1133, 140 (1965).
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1996).
- [7]. Ali Bentouaf, Ph. D Thesis «contribution à l'étude par la méthode du première Principe Des Propriétés physiques de l'alliage $In_{1-x}Al_xP$ », University of Djillali Liabes, Sidi Bel-Abbes, Algeria.
- [8]. F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [9] B. Zegaou, N. Benkhetou , D. Rached, A.H. Reshak, S. Benalia, Computational Materials Science 87 (2014) 172–177.
- [10] A. Bentouaf, R. Mebsout, H. Rached, S. Amari, A.H. Reshak, B. Aïssa, Journal of Alloys and Compounds , 689, 885–893 (2016).
- [11] Théorie des bandes [archive], sur futura-sciences.com, consulté le 22 juillet 2016

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés intermétalliques DyX_2 ($X= Co$, et Fe). Ainsi que leurs propriétés magnétiques.

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, Nous avons pu effectuer des calculs pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) sur les deux composés $DyCo_2$ et $DyFe_2$. Nous avons aussi remarqué que l'état ferromagnétique est plus stable pour les deux composés.

Ensuite, Nous calculé les propriétés structurales du $DyCo_2$ et $DyFe_2$ dans la phase Cu_2Mg (la phase la plus stable). On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, et le module de compressibilité B en utilisant l'approximation la GGA. Malheureusement, aucune étude (données expérimentales) correspondante sur les intermétalliques étudiés n'a été réalisée.

Nous avons également étudié les propriétés électroniques pour ces matériaux en déterminant les structures de bandes et les densités d'états. Nous avons remarqué clairement que les bandes de valence et de conduction se chevauchent autour du niveau de Fermi. De plus, nous avons constaté l'absence de bande interdite au niveau de Fermi qui indique clairement que ces deux composés sont des conducteurs. Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

Les propriétés électroniques et magnétiques montrent que nos matériaux $DyCo_2$ et $DyFe_2$ à un caractère métallique.

J'ai fait plusieurs tentatives pour trouver des résultats expérimentaux dans diverses sources et références (Internet, journaux scientifiques, etc.) pour comparer mes résultats de mes composés intermétalliques ($DyCo_2$ et $DyFe_2$). J'ai remarqué qu'il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques disponibles pour les intermétalliques étudiés, nos résultats peuvent servir de référence pour les futures investigations

Résumé:

Le but de cette étude est la détermination et de favoriser la compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques des composés binaires **DyCo₂** et **DyFe₂**, en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (**FP-LAPW**) implémentée dans le code de calcul **Wien2k**. En utilisant l'Approximation du gradient généralisé **GGA** pour l'échange et corrélation. Nous avons calculé les propriétés structurales à savoir le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité **B** et sa dérivé première **B'**. Nous avons aussi calculé les propriétés électroniques, ceci nous montre que notre composé à un caractère métallique. Nous avons terminé notre étude en calculant les moments magnétiques de nos composés.

Mots clés : DFT, FP- LAPW, GGA, DyFe₂, DyCo₂. Wien2k

Abstract:

The aim of this study is the determination and to promote the understanding of the structural, electronic and magnetic properties of the DyCo₂ and DyFe₂ binary compounds, using the functional density theory (DFT) through the Linéarized Augmented Plane Waveform method (FP- LAPW) implemented in the Wien2k calculation code. Using GGA gradient approximation for exchange and correlation. We have calculated the structural properties namely the equilibrium parameter, the compressibility modulus **B** and its first derivative **B'**. We have also calculated the electronic properties, this shows us that our compound has a metallic character. We finished our study by calculating the magnetic moments of our compounds.

Keywords: DFT, FP- LAPW, GGA, DyFe₂, DyCo₂. Wien2k

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد وتعزيز فهم الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمركبين الثنائيين DyCo₂ و DyFe₂ ، باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (**DFT**) من خلال الموجة المستوية الخطية المعززة (**FP-LAPW**) مطبق في كود حساب **Wien2k**. استخدام تقريب تدرج **GGA** للتبادل والارتباط. قمنا بحساب للخصائص البنيوية مثل معامل الشعيرية ومعامل الانضغاطية **B** ومشتقته الأولى **B'**. أيضا قمنا بحساب الخصائص الإلكترونية التي بينت أن لمركبينا طابع معدني. أنهينا دراستنا بحساب القيم المغناطيسية لهذين المركبين.

كلمات مفتاحية : DFT ، FP-LAPW ، GGA ، DyCo₂ ، DyFe₂ ، Wien2k .