

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE 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

**BERROUANE Abdelkader**

Sur le thème

**Propriétés électroniques et magnétiques des composés  
intermétalliques  $\text{YbX}_2$  ( $\text{X} = \text{Co}$  et  $\text{Fe}$ ): étude ab initio**

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

Mr .ZEMOULI Mostefa	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 <sup>elle</sup> .SADOK CHERIF HALIMA	Co-encadreur	Doctorante	U.Sidi Bel-Abbes

**Année Universitaire 2017 - 2018**

## Remerciement

Au terme de ce travail je tiens à remercier en premier lieu notre **Allah** qui m'a donnée la force et la patience d'achever ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon promoteur **Mr. Ali BENTOUAF**, Maitre de conférences **A** qui a proposé ce thème et qui a accepté de m'encadrer .je suis reconnaissante pour ses orientations et sa disponibilité.

Toute ma reconnaissance va également **Mme SADOK CHERIF HALIMA** qui a bien voulu d'accepter de co- encadrer ce travail.

Je extrêment honorée par la présence de **Mr ZEMOULI Mostefa** , je le remerciant infiniment d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à remercier vivement **Mr El Keurti Mohammed** , d'avoir accepté d'examiner ce travail, sa participation à ce jury me fait un grand plaisir.

J'exprimer mes plus profonds remerciements et respects à **Mr AMEUR Dahani** , pour son aide précieuse et sa participation à ce jury.

Je suis très reconnaissant envers tous les membres de ma famille qui m'ont pas cesser de m'encourager tous le long de mon cursus.

Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont assuré ma formation tout au long de mon cursus universitaire.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

➤ *A ma Mère.*

➤ *A mon Père*

➤ *Mes Frères*

➤ *A toute ma famille*

➤ *A tous mes amis*

## Sommaire

<i>Introduction Générale:</i> .....	01
<i>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)</i> .....	
<i>I.1. Introduction</i> .....	07
<i>I.2 Equation de Schrödinger.</i> .....	08
<i>I.3 Approximations basées sur la fonction d'onde</i> .....	09
<i>I.3.1 Approximation de Born Oppenheimer</i> .....	09
<i>I.3.2 Approximation de Hartree</i> .....	10
<i>I.3.3 Approximation de Hartree Fock</i> .....	12
<i>I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i> .....	14
<i>I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:</i> .....	14
<i>I.4.2. Les équations de Kohn et Sham:</i> .....	16
<i>I.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation.</i> .....	18
<i>I.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	19
<i>I.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....	20
<i>Chapitre II : la méthode FP-LAPW</i> .....	
<i>II.1 Introduction</i> .....	21

<i>II.2. La méthode LAPW</i> .....	23
<i>II.2.1 La méthode APW</i> .....	24
<i>II.2.2 Principe de la méthode LAPW</i> .....	27
<i>II.3. La méthode LAPW+LO</i> .....	29
<i>II.4. La méthode APW+lo</i> .....	30
<i>II.5. Le code WIEN 2K</i> .....	31
<i>II.5.1. Introduction</i> .....	31
<i>II.5.2. Définition des programmes</i> .....	31
<i>Chapitre III :Résultats et discussion</i> .....	
<i>III.1. Introduction</i> .....	36
<i>III.2. Détail de Calcul</i> .....	36
<i>III.2.1. Caractéristiques des composés étudiés</i> .....	37
<i>III.2.2. Propriétés structurales</i> .....	38
<i>III.3. Propriétés électroniques</i> .....	42
<i>III.3.1. Structures de bandes</i> .....	42
<i>III.3.2. Les densités d'états (DOS)</i> .....	44
<i>III. 4. Propriétés magnétiques</i> .....	48
<i>Conclusion générale</i> .....	50

## *Liste des figures :*

<b>Figure II.1</b> : Partition de l'espace selon la méthode APW.....	25
<b>Figure II.2</b> : Organigramme du code WIEN 2k [10].....	33
<b>Figure.III.1</b> Structures cristallines des composés YbCo <sub>2</sub> et YbFe <sub>2</sub> .....	38
<b>Figure.III.2.</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et ferromagnétique pour YbCo <sub>2</sub> et YbFe <sub>2</sub> .....	40
<b>Figure.III.3.</b> Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide [5].....	42
<b>Figure.III.4.</b> Structures de bande des composés YbCo <sub>2</sub> et YbFe <sub>2</sub> (Up et Down)....	43
<b>Figure.III.5.</b> Densité d'état des électrons de spin majoritaire et minoritaire des composés (a)YbCo <sub>2</sub> et YbFe <sub>2</sub> .....	47

## **LISTE DES TABLAUX**

<b>Tableau 1.</b> Les caractéristiques du YbFe <sub>2</sub> et YbCo <sub>2</sub> .....	37
<b>Tableau 2 :</b> Propriétés de YbCo <sub>2</sub> et YbFe <sub>2</sub> le paramètre de a <sub>0</sub> et le module de compressibilité B <sub>0</sub> et sa première dérivée B <sub>0</sub> '.....	41
<b>Tableau 3.</b> Moments magnétiques totaux et partiels en $\mu b$ des composés YbCo <sub>2</sub> et YbFe <sub>2</sub> .....	48

# Introduction générale

**A**ctuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçue. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Il s'agit de décrire les matériaux par des méthodes théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La première différence que l'on a constaté entre les matériaux est dans la nature de leurs liaisons atomiques (covalentes, ioniques, métalliques, ...), les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser celle-là à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches qui peuvent être regroupées en deux grandes familles;

classiques et quantiques. Les premières méthodes «quantiques » développées, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement pour une molécule ou un agrégat. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide et surtout, elles omettent la corrélation électronique qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons.

Ces problèmes ont pu être contournés 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.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisé pour calculer les propriétés physique des 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 un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

De nos jours, de nombreux matériaux sont utilisés pour ces applications : céramiques, polymères, matériaux composites, mais les métaux gardent un rôle important. [1]

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des structures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves, phases complexes de type o, et composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal). Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation : précipitation des carbures (aciers spéciaux), des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres). Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée ; ils sont souvent utilisés sous forme de pièces frittées (carbures pour outil de coupe). [2]

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. Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques conventionnels. 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. [3]

D'autre part ces matériaux sont d'un intérêt particulier dans la recherche en métallurgie moderne en raison de leurs singulières propriétés physiques et chimiques, par conséquent, de nombreuses applications hypothétiques ou primitives ont été développées. Cependant, peu de connaissances pratiques ont été élucidées de l'étude de phase de Laves à ce jour. Un trait caractéristique est que la conductivité électrique presque parfaite. Par ailleurs, ils ne sont pas plastiquement déformable à température ambiante. [4]

Ces composés intermétalliques de stœchiométrie  $n=2$  (type  $AB_2$ ) cristallisent dans au moins une des trois structures cristallographiques suivantes :  $MgCu_2$  (structure de type cubique C15 du groupe d'espace  $Fd3m$ ),  $MgZn_2$  ou  $MgNi_2$  (structure de type hexagonale respectivement C14 ou C36 du groupe d'espace  $P63/mmc$ ) [5].

L'objectif de notre étude est d'améliorer la compréhension des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $YbFe_2$  et  $YbCo_2$ , en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs de la structure électronique ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

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 des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.
- Nous finissons par une conclusion générale.

## References

- [1] [https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie\\_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les\\_m%C3%A9taux](https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les_m%C3%A9taux)
- [2] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>
- [3] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/971/1/Etude-du-premier-principe-de-la-phase-de-Laves-de-l-alliage-CaLi2-xMgx.pdf> .
- [4] The Laves Phase Structures. nrl.navy.mil. Accessed on 2009-2-26.
- [5] Friauf J. B., The crystal structure of magnesium di-zincide, Physical Review, vol. 29 (1927) p. 34-40.

# Chapitre I

## LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

## **I.1 Introduction**

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux...

Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits :

- la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes.
- l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans les quels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les chimistes et les physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

## I.2 Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. . Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

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

où : E est l'énergie totale du système

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  son hamiltonien.

Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associés. 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).

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (I.2)$$

Dans laquelle les termes  $\hat{T}_n$ ,  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{n-e}$ ,  $\hat{V}_{e-e}$  et  $\hat{V}_{n-n}$  correspondent respectivement aux termes suivants :

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

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

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

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

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

L'Hamiltonien global s'écrit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.3)$$

L'équation (I.1) , équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec  $\hat{H}$  s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N, ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de 3N variables

### **I.3 Approximations basées sur la fonction d'onde**

#### **I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :**

Etant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [2] . A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permis de séparer les mouvements des électrons à ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls. L'hypothèse,

considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations où l'accouplement du mouvement électronique à celui des noyaux est important comme dans la théorie de polarons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénéré.

Dans l'approximation adiabatique l'équation ( I.2) devient :

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

Soit :

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

### **I.3.2. Approximation de Hartree :**

Cette approximation, également connue sous le nom du champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [3] la fonction d'onde à N corps  $\Psi(r)$  est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule  $\Psi_i(r_i)$  :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (I.6)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$[-\nabla_i^2 + V_i^H + V_i^{ext}(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (I.7)$$

Où maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg

( $\hbar = 2m = e^2 = 1$ ). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(r) = \int \frac{n_i(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.8})$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H(r) = 4\pi n_i(r) \quad (\text{I.7})$$

et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{I.9})$$

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

$$n_i(r) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ} |\psi_j(r)|^2 \quad (\text{I.10})$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron  $i$  sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ( $j \neq i$ ) dans la définition de  $n_i(r)$ . Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai  $n(r)$  et calculer le potentiel  $V_H(r)$  en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continue avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson.

La déficience principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont loin de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree  $\Psi(r)$  viole ce principe.

### **I.3.3. Approximation de Hartree-Fock :**

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [4] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [4], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi_{e(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Où  $r$  et  $\sigma$  sont les variables de position et de spin de l'électron, respectivement. Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes à un électron. Ce sont les paramètres de la procédure variationnelle. Dans la pratique, les fonctions d'onde à une particule sont souvent écrites comme développements en termes d'orbitales gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients de ces développements. Nous sommes alors menés à résoudre encore une équation d'onde à un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$[-\Delta_i + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^{ext}(\mathbf{r}) + V_i^x(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Où  $V_i^H(\mathbf{r})$  et  $V_i^{ext}(\mathbf{r})$  sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme  $V_i^x(\mathbf{r})$  est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde  $\Psi_i(\mathbf{r})$  comme suit :

$$V_i^x(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = -\sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{I.13})$$

Ce potentiel disparaît pour des électrons avec des spins antiparallèles. C'est un opérateur intégral non local qui rend l'équation de HF très difficile à résoudre. Le terme d'échange de Fock est dû à la nature que les électrons sont des fermions et est donc purement quantique. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [5], où une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixés. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant où des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [6] pour résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité  $n(\mathbf{r})$  :

$$V_x(r) = -6\alpha \left[ \frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I.14})$$

Où  $\alpha$  est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés à ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle est devenue populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

#### **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 [3, 4]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] qui ont tentés 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 (réf) 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.

##### **I.4.1. 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  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.15})$$

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.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I. 16})$$

$\rho_0$  : 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.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{I. 17})$$

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  $\rho$ . elle s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I. 18})$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{I.19})$$

La fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  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  $F[\rho(r)]$ .

#### **I.4.2. Les équations de Kohn et Sham**

Kohn et Sham [9] 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  $E_{ext}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.20})$$

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 :

$$\left[ -\frac{1}{2} \cdot \vec{\nabla}_i^2 + V_{KS}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad , i = 1, \dots, N \quad (\text{I. 21})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc} \quad (\text{I. 22})$$

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

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I. 23})$$

et

$$V_H = \int \rho(r) \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (\text{I. 24})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 25})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.21), 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.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation**

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés.

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:

### **a) L'effet d'Echange :**

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Psi$ .

### **b) La corrélation de coulomb**

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r-R|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de

l'électron mais elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

### **c) La Correction de Self-Interaction :**

L'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.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

#### **1.5.1. 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (I.26)$$

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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.27)$$

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.28})$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [10], Ceperly et Alder [11], Perdew et Zunger [12], Kohn et Sham [9], Hedin et Lundqvist [13] et Perdew et Wang [14].

### **I.5.2. 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 :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.29})$$

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

Les paramètres utilisés pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [15], et Perdew et al. (1996) [16]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [17] et Perdew [18].

## Références

- [1] L. Cambi, L. Szegö, Ber. Deutsch. Chem. Ges. (1931) 64, 167 dispose.
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 1927, p 457.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 1928, p 89.
- [4] V. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] C. F. Bender and E. R. Davidson, Phys. Rev. 183, 1969, p 23.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 1951, p 385.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [8] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928)
- [9] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [10] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [15] 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).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [18] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', AcademieVerlag, Berlin, 11(1991).

# Chapitre II



## LA MÉTHODE FP-LAPW

## **II-1 Introduction**

Les méthodes ab-initio utilisées pour résoudre les équations mono-électronique en jeu dans le cas d'un solide utilisent des approches qui peuvent être différents. Ces méthodes de calculs peuvent être classées en deux catégories : soit en développe les fonctions d'onde sur une base fixe de fonctions choisie a priori (méthode des orbitales atomiques type Slater ou gaussiennes des ondes planes,.....) soit sur une base de fonctions dépendantes du potentiel et de l'énergie (méthode de la fonction de green de Korringa, Khon et Rostoker KKR [1] et la méthode cellulaire du type APW [2] ondes plane augmentées. Cette dernière méthode (APW) qui est développée a d'autres méthodes de linéarisation LAPW [3] et [4] LMTO.

Dans ce chapitre nous rappelons les bases de la méthode APW et nous indiquerons les difficultés qui ont conduit au développement des dérivées LAPW, LAPW+LO, APW+lo qui sont respectivement les méthodes : linearisedaugmented plane wave, linearisedaugmented plane wave plus Local Orbitals et augmented plane wave plus local orbital. En fin nous avons fait une petite présentation sur le code du calcul utilisée dans cette étude Wien2K.

## **II-2 La méthode LAPW :**

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bande, la méthode LAPW (linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [3] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [5, 6] , cette méthode est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propre d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adapté au problème. Le but de la méthode LPAW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans des matériaux, il suffit de

choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie.

Dans la méthode LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

$r$  est pris à l'origine de la cellule unité.

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

### II.2.1 La méthode APW:

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

(i) à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;

(ii) entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (i) des sphères appelées « **Muffin-Tin** » englobant les atomes et (ii) une **région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.1) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

(i) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-Tin » (région I).

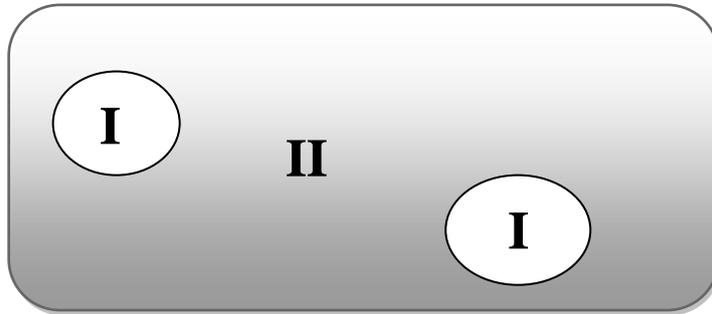
(ii) des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{K}+\vec{k}\cdot\vec{r})} & \text{pour } r > R_{\alpha} \text{ (i.e. } \vec{r} \in \text{II)} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} \text{ (i.e. } \vec{r} \in \text{I)} \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Où  $\Omega$ ,  $u_l^{\alpha}(r, E)$ ,  $Y_{lm}(\hat{r})$ ,  $A_{lm}^{\alpha}$ , et  $R_{\alpha}$  représentent respectivement le volume de la cellule unitaire

de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de  $\vec{k}$ , comme l'est la base d'ondes planes.



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

I : zone « Muffin-Tin ».

II : Zone interstitielle.

La fonction  $u_l^{\alpha}(r, E)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre  $\alpha$  qui s'écrit sous la forme :

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

Dans laquelle  $V^\alpha(r)$  .  $\alpha$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et  $E_l$  représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [3] . Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (\text{II. 4})$$

Dans laquelle  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- (i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- (ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsqu' $E_l$  est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction  $\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$  , une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients  $A_{lm}^\alpha$  en fonction des  $C_{\vec{K}}$  à partir du développement en harmoniques sphérique des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R_\alpha) Y_{LM}^*(\vec{k}\vec{K}) \quad (\text{II. 5})$$

De ce fait, les coefficients  $A_{lm}^\alpha$  sont complètement déterminés par les coefficients  $C_{\vec{K}}$  et les paramètres  $E_l$  qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, étiquetées par  $\vec{k}$ , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Dans cette méthode les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie  $E_l$ . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice  $\vec{k}$ . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$  donné) 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.

### **II.2.2 Principe de la méthode LAPW:**

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques,  $u_l(r)Y_{lm}(\hat{R})$ , et de leurs dérivées,  $u_l(r)Y_{lm}(\hat{R})$ , par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $u_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $u_l(r)Y_{lm}(\hat{R})$  doit satisfaire la condition suivante :

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

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} (i. e. \vec{r} \in \text{II}) \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} (i. e. \vec{r} \in \text{I}) \end{cases} \quad (\text{II. 7})$$

Où  $B_{lm}^{\alpha}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{u}_l$  et sont de même nature que les Coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$ . 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 de  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin –Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par  $K_{max}$ . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit  $R_{\alpha}^{min} \cdot K_{max}$  dans lequel  $R_{\alpha}^{min}$  représente le plus petit rayon de MT.

Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-coeur, intermédiaires entre un état de valence et un état de coeur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode

LAPW+LO, établie par Singh [7] offre un meilleur traitement du problème comparativement à un éré solution à partir de la méthode LAPW.

### **II-3 La méthode LAPW+LO:**

La méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres.

Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [7] , correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} (i. e. \vec{r} \in II) \\ \left( A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_I) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r, E_I) + C_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} (i. e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II. 8)$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données et également pour un atome  $\alpha'$  donné. Le ' , ' indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur , ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées 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 originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

#### II.4 La méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjostedt, Nordstrom et Singh [08] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire 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 l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- (i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées,  $E_l^\alpha$ :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha (i.e. \vec{r} \in \text{II}) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha (i.e. \vec{r} \in \text{I}) \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

- (ii) Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha}(i. e. \vec{r} \in \text{II}) \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & r > R_{\alpha}(i. e. \vec{r} \in \text{I}) \end{cases} \quad (\text{II. 10})$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients  $A^{lm}$  et  $B^{lm}$  ne dépendent plus de  $\vec{K}$  et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_{lm}^{\alpha} \cdot K_{max}$  d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

## **II.5 Le code WIEN 2K :**

### **II.5.1 Introduction :**

Une application réussite de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [9]. WIEN 2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

### **II.5.2 Définition des programmes:**

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II-2).

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques  $i$  individuels, génère l'expansion  $l_m$  pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEM** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillon.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

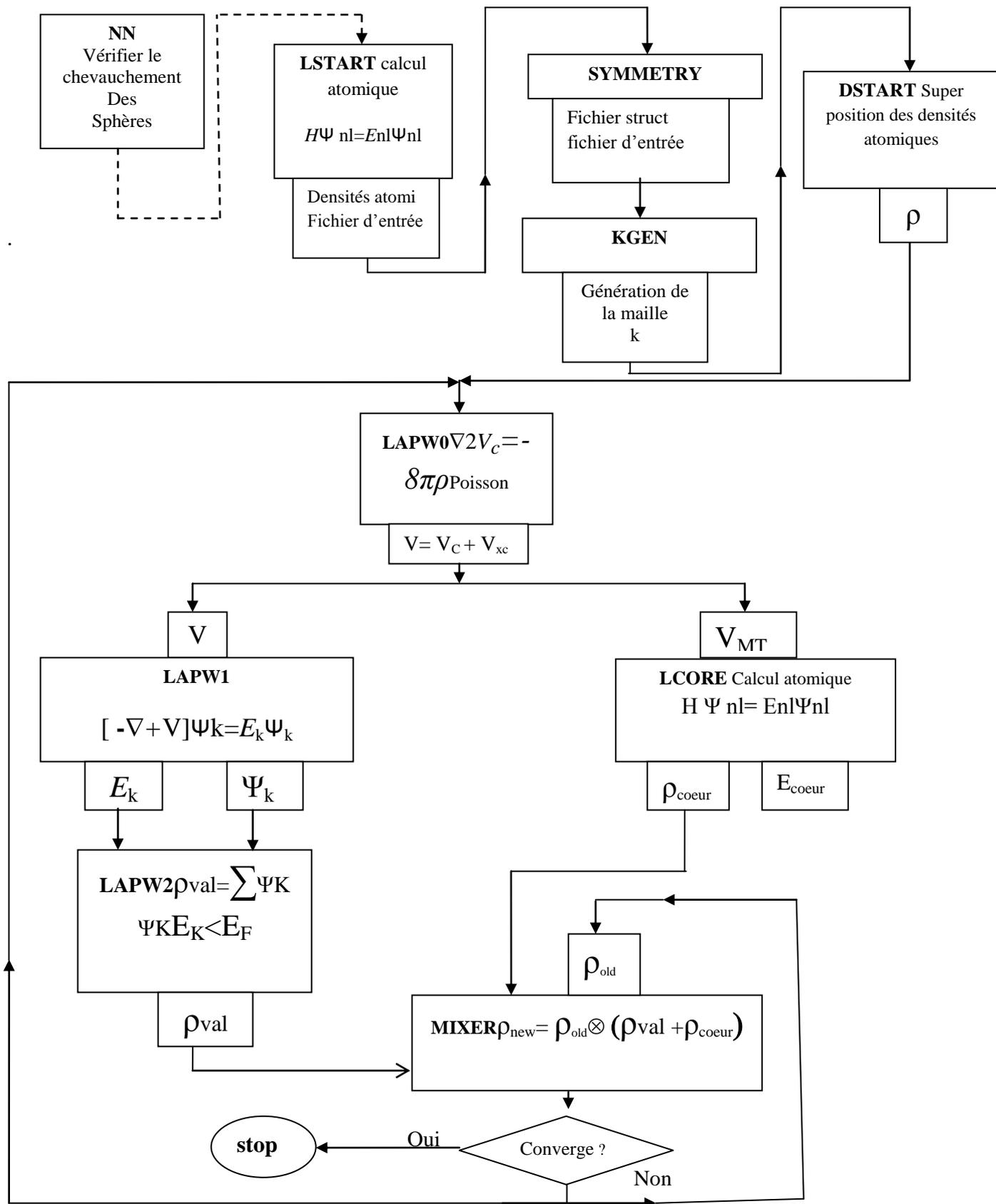
$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee} \text{ et } V_{total} = V_{coul} + V_{xc}$$

**LAPW1** : Dans ce programme, la matrice  $H$  de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement  $S$  sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

**LAPW2** : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham ) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

**LCORE** : Il est utilisé dans la résolution des états du coeur de la partie sphérique du potentiel total.

**MIXER** : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.



**Figure II.2 :** Organigramme du code WIEN 2k [10].

Durant ce chapitre nous avons essayé d'exposer les principes généraux d'une méthode de premier principe LAPW [3] la méthode des ondes planes augmentées linéairement, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes plane augmentées APW de Slater [5, 6]

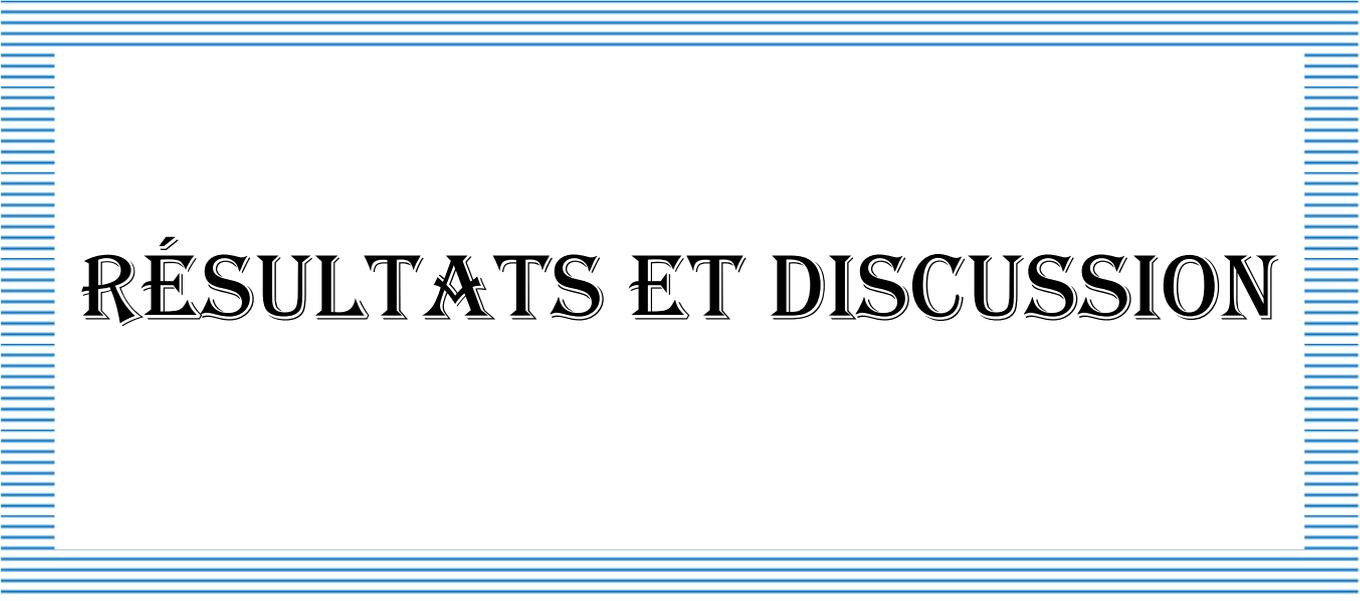
Dans cette méthode, pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. A cette conséquence que la méthode LAPW a subit des améliorations, parmi les quels on trouve la méthode LAPW+LO, établie par Singh [7] qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW. Ainsi que la méthode APW+lo développée par Sjösted, Nordstrom et Singh [8] qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+LO.

## Référence

- [1] W. Khon, N. Rostiker, *phys. Rev.* 94, 1111 (1954).
- [2] J. C. Slater, *phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [3] O.K. Andersen, *phys. Rev.*, B12, 3060 (1975).
- [4] D.D. koelling, G.O. Arbman, *J. Phys.* F5, 2041 (1975).
- [5] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem*, 1, 35 (1964).
- [6] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Chap. 8 (1965).
- [7] D. Singh, *Phys. Rev*, B43, 6388 (1991).
- [8] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.*, 114, 15 (2000).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *Vienna University of Technology*, Austria, 2001.
- [10] P. Honenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 867 (1964).

# Chapitre III



## RÉSULTATS ET DISCUSSION

- **III. 1. Introduction**

L'objet de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques de nos composés intermétalliques à base de Yb en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Nous sommes d'abord intéressés au calcul de leurs propriétés structurales : paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles et on a clôturé l'étude par leurs propriétés magnétiques en calculant leurs moments totaux et partiels.

- **III.2. Détail de Calcul :**

L'interprétation des principales propriétés physico-chimiques de nos composés, telles que les propriétés structurales, électroniques et magnétique ont été effectuées avec le code Wien2K [1]. Dans notre travail, nous avons effectué, sur les deux composés intermétalliques à base de Yb :  $\text{YbX}_2$  ( $X=\text{Co}$  et  $\text{Fe}$ ) des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2,3]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{\text{max}} = 10$ , et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8$ . Le paramètre  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon muffin tin et  $K_{\text{max}}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

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

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

Dans nos calculs, les rayons des sphères muffin-tin utilisés sont : 2 Bohr pour le Yb, 2,4 Bohr pour le Co et 2,4 Bohr pour le Fe, notant aussi que le nombre de k-points spéciaux utilisés dans l'intégration de la zone de Brillouin est de 165.

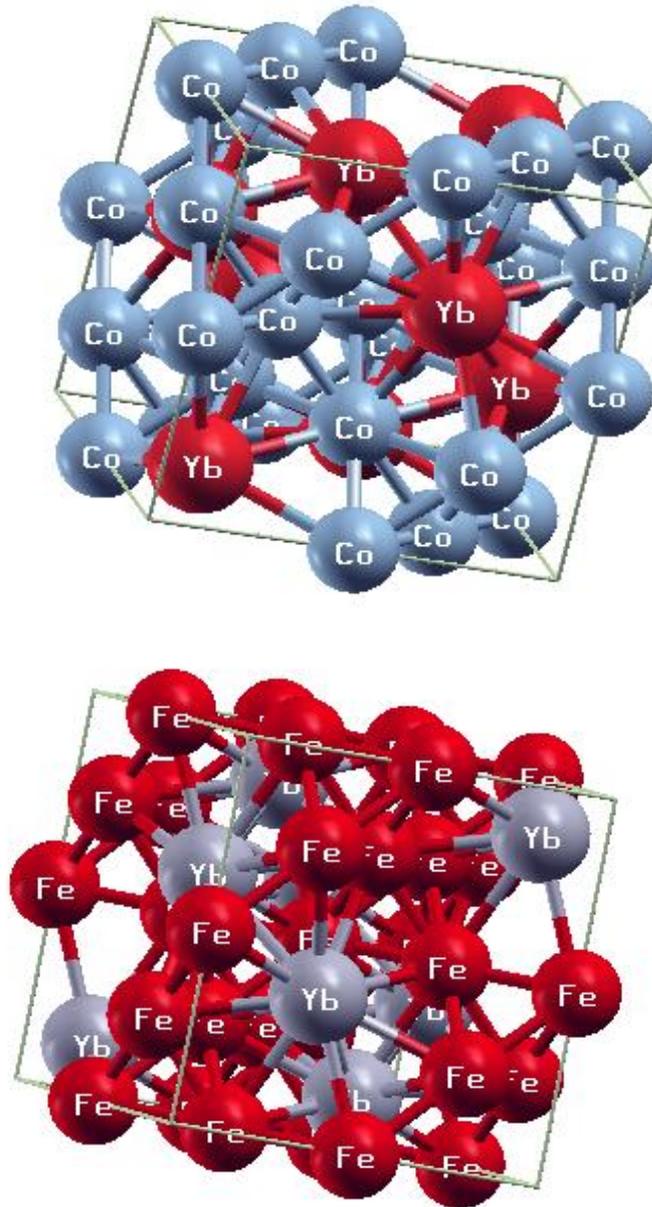
L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd ; en moyenne 7 itérations sont suffisantes pour atteindre la convergence.

### **III.2.1. Caractéristiques des composés étudiés :**

Le sommet du cube est occupé par l'atome de Fer (Fe) pour le YbFe<sub>2</sub> et le Cobalt (Co) pour le YbCo<sub>2</sub>, le Fe ou le Co prend les positions ( 1/2.1/2.1/2) ( 1/2 . 1/4 .1/4) (1/4 .1/2.1/4) (1/4.1/4.1/2) et l'atome Yb occupe les position ( 1/8 .1/8 .1/8) ( 7/8. 7/8.7/8 ). Les structures de nos composés intermétalliques sont illustrées dans la **Figure.III.1**

	<b>Classification par propriétés</b>
➤ <b>YbX<sub>2</sub> ( X = Co et Fe)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ferromagnétique métal : FM</li> <li>• Groupe spatial: 227</li> <li>• Phase Prototype: MgCu<sub>2</sub></li> <li>• Classe (s) composée (s): intermétallique</li> </ul>

**Tableau 1.** Les caractéristiques du YbFe<sub>2</sub> et YbCo<sub>2</sub>.



**Figure.III.1** Structures cristallines des composés  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$ .

### **III.2.2. Propriétés structurales :**

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

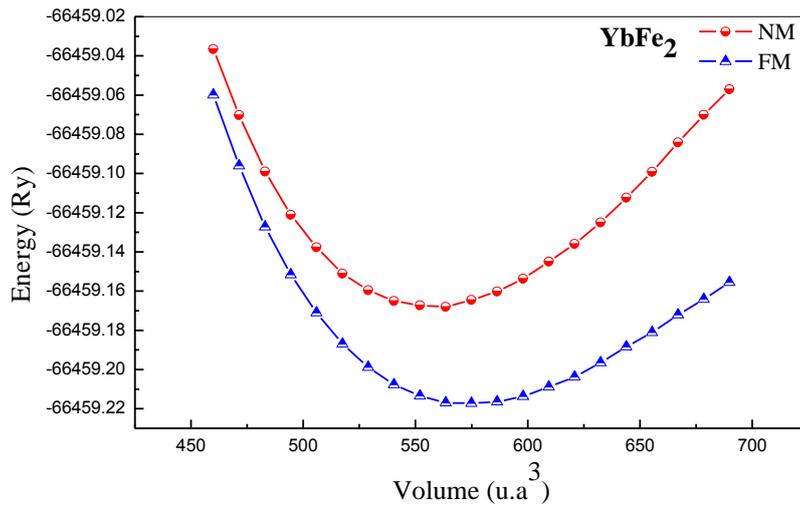
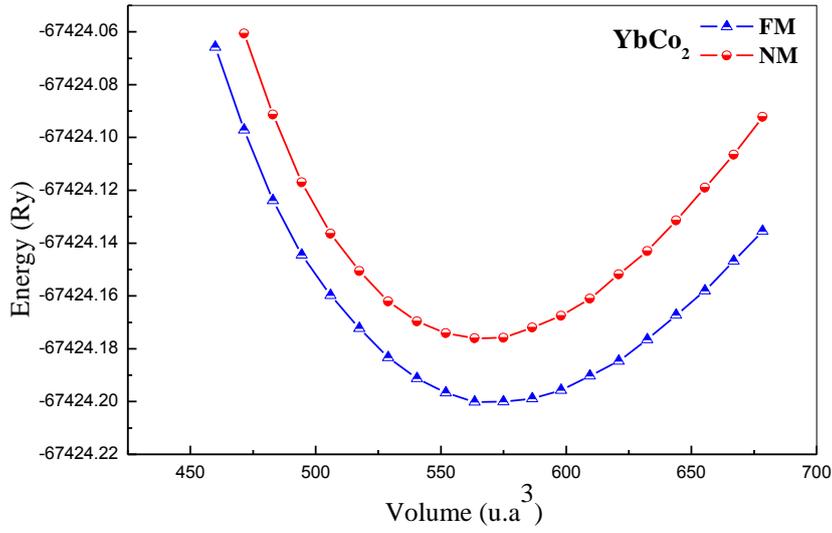
Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs: celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique

Pour déterminer le paramètre du réseau théorique et trouver la variation de l'énergie totale en fonction volume, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ , nous effectuons des calculs pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) sur les deux composés intermétalliques  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  et représenté les résultats dans la **Figure.III.2** .

Ces figures montrent que l'état ferromagnétique est plus stable pour les deux composés et la différence relative d'énergie entre l'état ferromagnétique et non magnétique augmente avec une augmentation du nombre atomique pour les deux composés  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  à l'état d'équilibre.

Il apparaît clairement que la constante de réseau théorique de  $\text{YbCo}_2$  est inférieure à celle de  $\text{YbFe}_2$  due au plus faible rayon atomique de Co que celle de Fe. Les paramètres d'équilibre tel que le pas du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ajustée à l'équation de Murnaghan [4] donnée par:

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



**Figure.III.2.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et ferromagnétique pour YbCo<sub>2</sub> et YbFe<sub>2</sub>.

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

**III.2**

	<b>YbCo<sub>2</sub></b>	<b>YbFe<sub>2</sub></b>
<b><math>a_0</math> « Å<sup>3</sup> »</b>	6.96	6.98
<b><math>B_0</math> « GPa »</b>	119.26	118.71
<b><math>B'_0</math></b>	4.48	5.71

**Tableau 2** : Propriétés de YbCo<sub>2</sub> et YbFe<sub>2</sub> le paramètre de  $a_0$  et le module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B'_0$ .

Les résultats obtenus (paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$ ) sont reportés dans le tableau 2.

Les constantes de réseau à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [4] du YbCo<sub>2</sub> et YbFe<sub>2</sub> sont respectivement égales à 6.96Å et 6.98Å. Nous avons aussi déterminé les valeurs du module de compressibilité B qui sont respectivement estimées à 119.26 GPa et 118.71GPa respectivement pour les deux composés YbCo<sub>2</sub> et YbFe<sub>2</sub> avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les valeurs de la dérivée du module de compressibilité B' sont respectivement égales à 4.48GPa et 5.71GPa respectivement pour YbCo<sub>2</sub> et YbFe<sub>2</sub>.

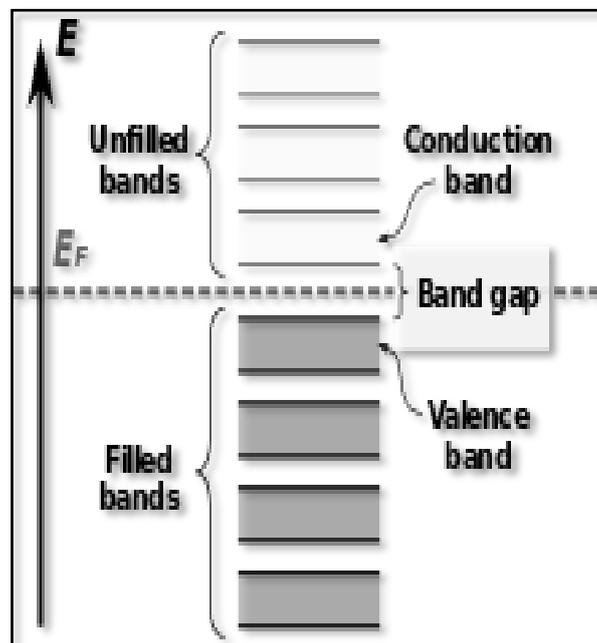
Nous avons regroupé les résultats de l'état fondamental dans le tableau 2. Comme il n'existe pas de données expérimentales disponibles pour les intermétalliques étudiés, nos résultats peuvent servir de référence pour les futures investigations.

### **III. 3. Propriétés électroniques :**

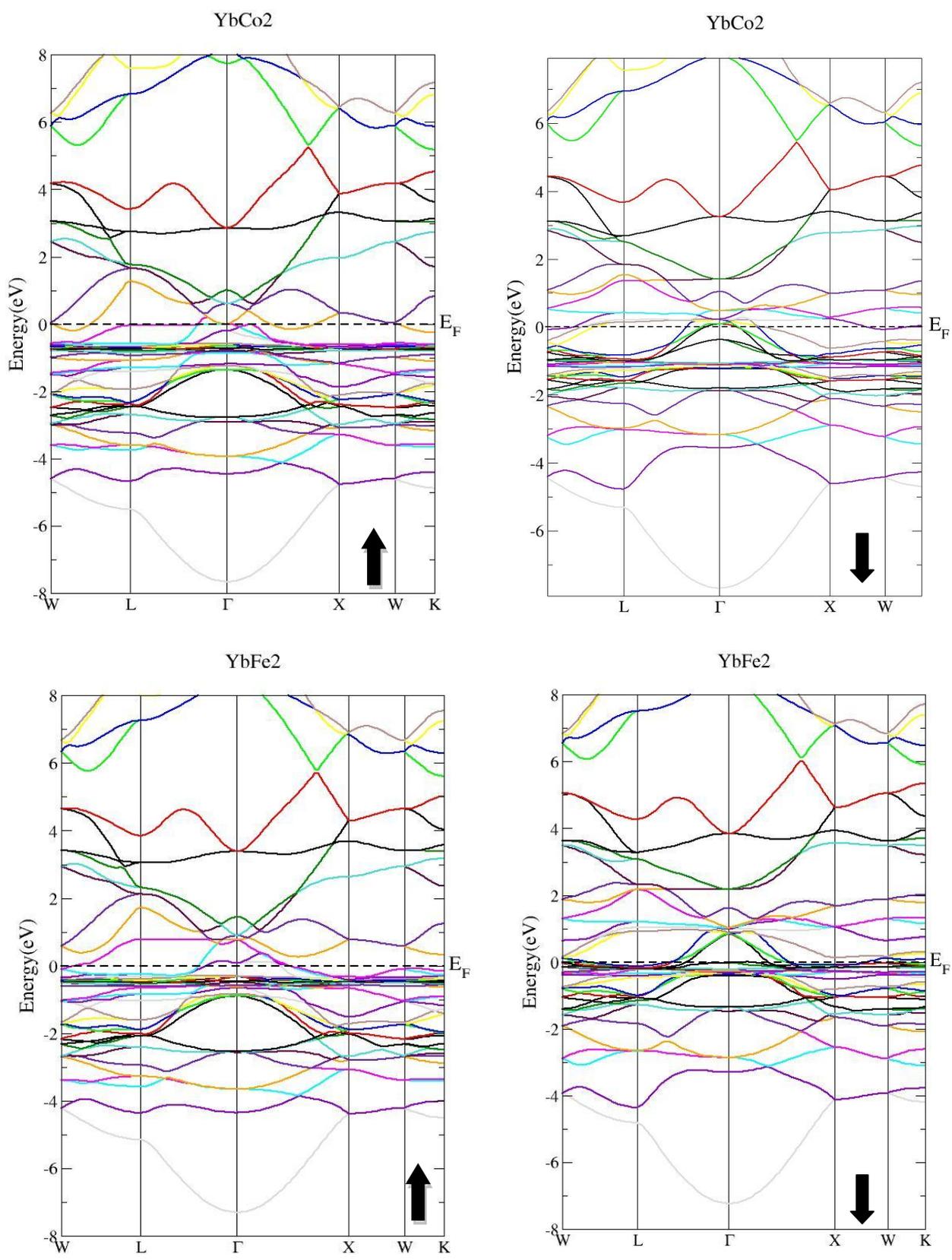
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

#### **III.3.1 Structures de bandes :**

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.



**Figure.III.3.** Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide [5].



**Figure.III.4.** Structures de bande des composés  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  (Up et Down).

Nous avons calculés les structures de bande des composés  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  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 majoritaires et minoritaires calculées pour notre matériau sont représentées dans la **Figure.III.4**.

A partir de ces graphes de structure de bande des matériaux  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  (Up et Down), on remarque clairement que les bandes de valence et de conduction se chevauchent autour du niveau de Fermi. De plus, il n'y a pas de bande interdite au niveau de Fermi qui indique clairement que ces deux composés (à savoir,  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$ ) ne sont ni des matériaux isolants ni des matériaux semi-conducteurs mais plutôt des conducteurs. Cette remarque confirme le caractère métallique de ces matériaux.

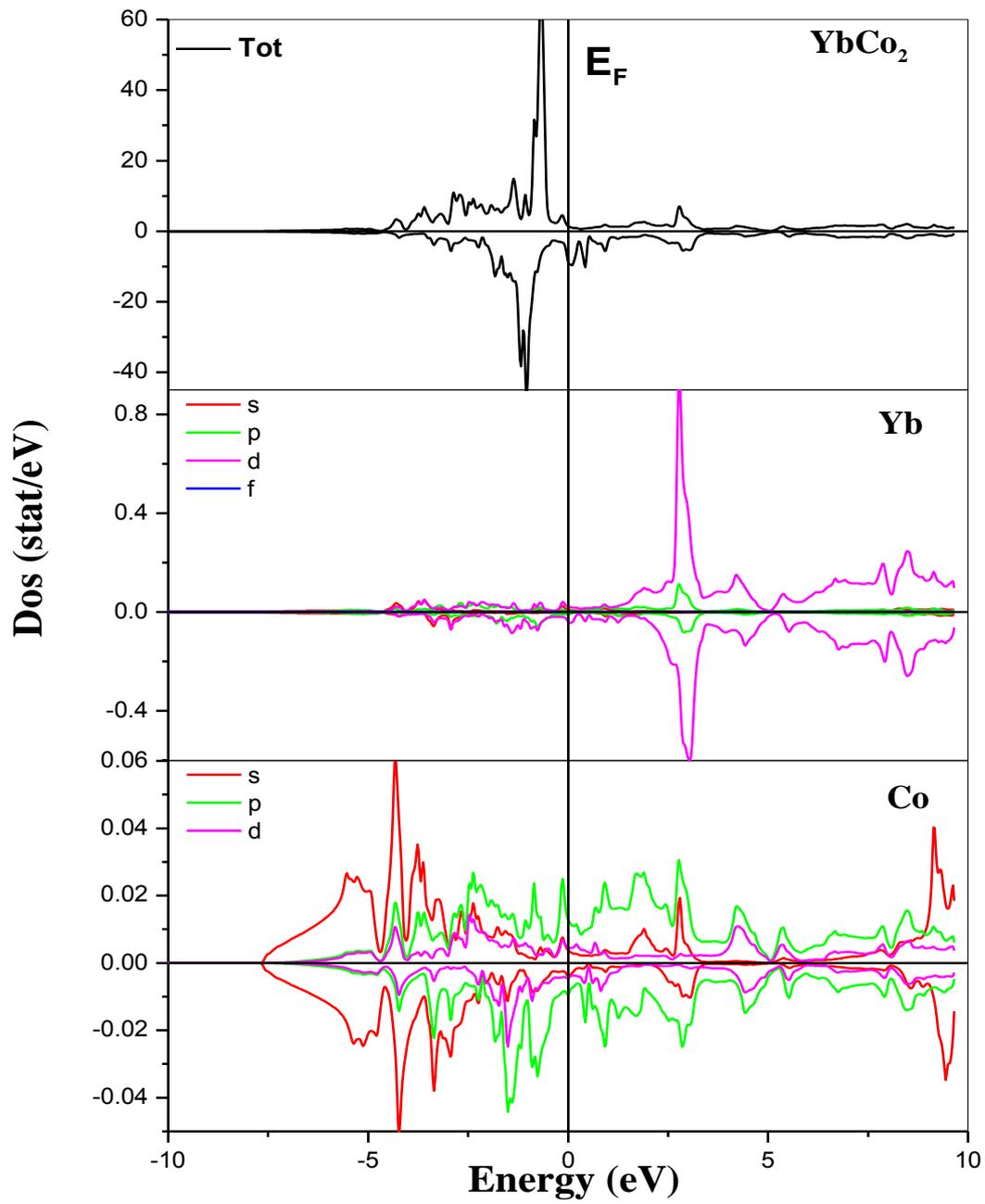
On constate aussi que les bandes de valence sont décalées vers les bandes de conduction pour les spins minoritaires plus que pour les spins majoritaires, ce décalage indique l'existence du moment magnétique dans le matériau, ceux-ci ont donc l'aspect magnétique.

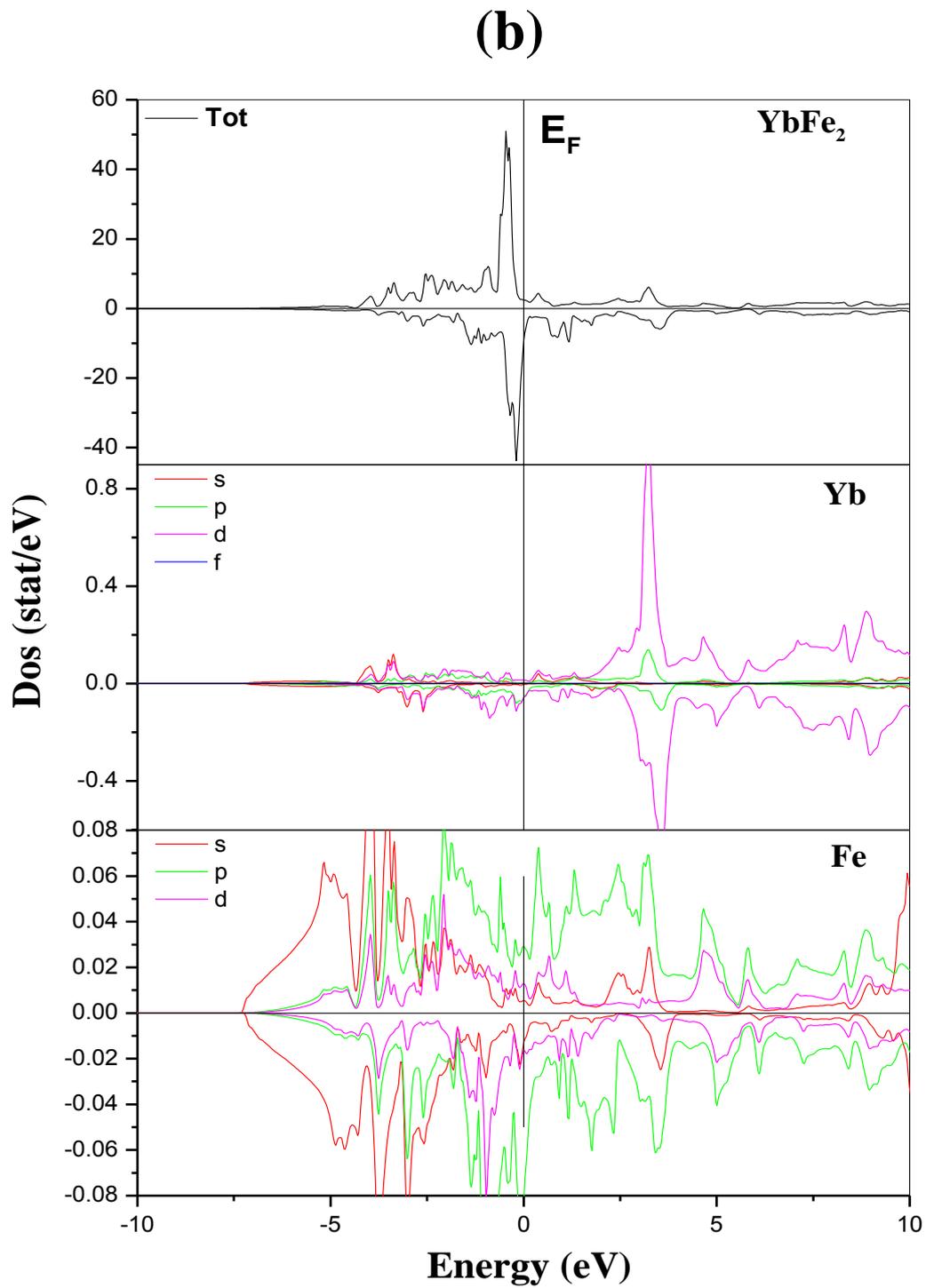
### **III.3.2 Les densités d'états (DOS):**

Un gradient essentiel déterminant les propriétés électroniques des solides c'est la distribution de l'énergie, les électrons de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport, le spectre de photoémission des solides exige la connaissance de la densité électronique des états (DOS). Les quantités théoriques comme titre d'exemple, l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités de perçage d'un tunnel des électrons réclament des calculs détaillés de la densité électronique d'état.

Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. Les densités d'états totale et partielle obtenues pour  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  en utilisant GGA sont représentées dans la **Figure.5.6**. Il est clair à partir de ces figures que les deux matériaux ont un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. Ces résultats devraient être attribués à la contribution des états s et p des atomes de cobalt (Co) et de fer (Fe) et à la contribution des états d du Ytterbium (Yb) ainsi qu'au TDOS. De plus, le spectre de dispersion d'énergie croise le niveau de Fermi ( $E_F = 0$  eV), ce qui est un facteur indiquant que ces composés sont en effet électriquement conducteurs. D'autre part, pour les deux composés étudiés, la région de faible énergie qui est situé à environ -7 et -3 eV est principalement rempli par les états s des atomes Co et Fe, et la majeure partie du total DOS (de -3 à + 2 eV) est principalement régi par les états p de Co et Fe, et par les états d de Yb dans la l'intervalle de +2 à +10eV. **Figure.III.5** résume les densités totales d'états obtenues par GGA pour le  $\text{YbCo}_2$  et le  $\text{YbFe}_2$ , respectivement.

(a)





**Figure.III.5.** Densité d'état des électrons de spin majoritaire et minoritaire des composés (a)  $\text{YbCo}_2$  et (b)  $\text{YbFe}_2$ .

### III. 4. Propriétés magnétiques

Le tableau 3 résume les moments magnétiques totaux et partiels calculés par atome à l'intérieur des sphères muffin-tin de  $\text{YbCo}_2$  et le  $\text{YbFe}_2$ , respectivement, en utilisant la méthode GGA. Nous avons constaté que la contribution des sites Co et Fe aux moments magnétiques totaux est plus élevée par rapport à ceux de Yb ce qui est normal puisqu' il est bien connu que la source des moments magnétiques dans les éléments Co et Fe sont les états 3d.

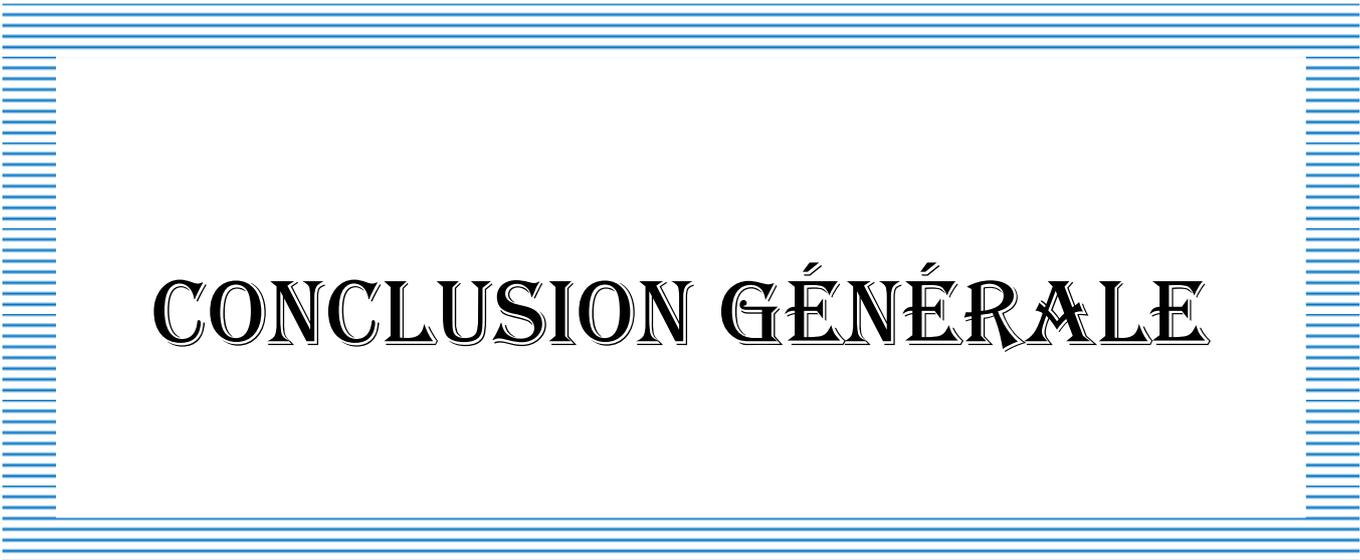
Le moment magnétique total calculé de  $\text{YbCo}_2$  est de  $5.37 \mu\text{B}$  par cellule unitaire, tandis que pour  $\text{YbFe}_2$  il est environ  $6.03 \mu\text{B}$  par cellule unitaire. Par conséquent, le moment magnétique est principalement situé dans les atomes Co et Fe à la fois pour  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$ . Il faut également noter que le calcul du  $M_{\text{tot}}$  qui est le moment magnétique total de spin des composés est effectué par l'intégration sur l'ensemble de la cellule. Par conséquent, ce n'est pas seulement la combinaison des moments sur les sites Yb, Co et Fe (2 fois), mais aussi celle des moments interstitiels entre ces sites. Malheureusement, aucune étude correspondante sur  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  n'a été réalisée.

<b>YbCo<sub>2</sub></b>	$M_{\text{tot}}$	$M_{\text{Yb}}$	$M_{\text{Co}}$	$M_{\text{int}}$
Nos calculs	5.37	0.20	1.35	-0.45
<b>YbFe<sub>2</sub></b>	$M_{\text{tot}}$	$M_{\text{Yb}}$	$M_{\text{Fe}}$	$M_{\text{int}}$
Nos calculs	6.03	0.15	1.52	-0.40

**Tableau 3.** Moments magnétiques totaux et partiels en  $\mu\text{B}$  des composés  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$ .

## References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ed. by K. Schwarz (Tech. Univ. Wien, Vienna, 2001), <http://www.wien2k.at>.
- [2] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [5] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).



# CONCLUSION GÉNÉRALE

## **Conclusion générale**

Pour Conclure, nous présentons les principales motivations de notre travail. Actuellement, avec les progrès rapides dans la technologie et à tous les niveaux, la conception et la prédiction de nouveaux matériaux assistés par ordinateur sont devenus de plus en plus nécessaires.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode ab-initio dite méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP- LAPW) dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de calcul Win2k, afin d'étudier la stabilité à l'état fondamentale, les structures électroniques, et les propriétés magnétiques des deux composés intermétalliques  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$ .

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, nous avons constaté que l'état ferromagnétique est plus stable pour les deux composés et la différence relative que d'énergie entre l'état ferromagnétique et non magnétique augmente avec une augmentation du nombre atomique pour les deux composés  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$  à l'état d'équilibre.

Comme les propriétés électroniques du solide dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, nous avons également étudié ces propriétés 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, il n'y a pas de bande interdite au niveau

de Fermi qui indique clairement que ces deux composés sont des conducteurs. Cette remarque confirme le caractère métallique de ces matériaux.

L'étude des densités d'état électronique (DOS) nous a permis de constater que la bande de valence est formée essentiellement d'une hybridation des états quantiques s et p des atomes de cobalt (Co) et de fer (Fe) avec la contribution des états d du Ytterbium (Yb).

J'ai été dans l'impossibilité de procéder à la comparaison des résultats de mes composés intermétalliques avec d'autres résultats antérieurs à cause de l'inexistence de ces derniers malgré mes minutieuses recherches (Internet, revues, journaux scientifiques, etc.). Mes résultats pourront servir de repères à nos futures étudiants et chercheurs.

En conclusion, les calculs présentés dans cette thèse ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LAPW. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est bonne. En général, un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

## ❖ Résumé / Abstract / الملخص

### ➤ Résumé :

Notre travail consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétique des composés binaires  $\text{YbCo}_2$  et  $\text{YbFe}_2$ . Nous avons utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentés (FP-LAPW) avec un potentiel total, qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). 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,  $\text{YbFe}_2$ ,  $\text{YbCo}_2$ .

### ➤ Abstract :

Our work consists to study the structural, electronic and magnetic properties of the binary compounds  $\text{YbCo}_2$  and  $\text{YbFe}_2$ . We have applied the method of linearized augmented plane waves (FP-LAPW) with a full potential, which is based on the functional theory of density (DFT) using the approximation of the generalized gradient (GGA) method. We calculated the structural properties such as the lattice parameter, compressibility modulus  $B$  and it's first derivative  $B'$ . Also we calculated the electronic properties, this shows us that our compounds have a metallic character. We have finished our study by calculating the magnetic moments of our compounds.

Keywords: DFT, FP-LAPW, GGA,  $\text{YbFe}_2$ ,  $\text{YbCo}_2$ .

### ➤ ملخص:

لقد قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و المغناطيسية للمركبين الثنائيين  $\text{YbCo}_2$  و  $\text{YbFe}_2$ . استعملنا طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW) بالطاقة كاملة التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (TFD) وباستعمال باستخدام تقريب أسلوب التدرج المعمم (GGA). قمنا بحساب للخصائص البنيوية مثل معامل الشعيرية و معامل الانضغاطية  $B$  و مشتقته 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 ،  $\text{YbFe}_2$  ،  $\text{YbCo}_2$ .