

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

Hamlat Mama

Sur le thème

Propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du
composé Full Heusler Zr_2CoSn .

Soutenu le 03/06/2018 devant le jury composé de :

ELKEURTI Mohammed	Président	Professeur	U . Saida	Président
KHELFAOUI Friha	Rapporteur	M.A. A	U. Saida	Rapporteur
ZEMOULI Mostefa	Examineur	M. C. A	U. Saida	Examineur
MESKINE Mohamed	Examineur	M. C. A	U. Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Les plus chères personnes dans ma vie : ma mère et mon père.

Mon frère Farid.

Toute ma famille

Tous les professeurs de l'université de Saida.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

«Ma chère amie Nawel»

*A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la
réalisation de ce travail.*

«Mon enseignante : Khelfaoui Friha »

...Merci beaucoup.

Hamlat Mama

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Lors de la rédaction de cette partie, il nous est vraiment difficile de choisir les mots adéquats pour exprimer notre gratitude, soit en cherchant des termes généraux pour remercier chaque personne en les classant dans un groupe, soit en les citant un par un en s'assurant qu'aucune personne n'ait été oubliée.

Nous remercions très sincèrement «Khelfaoui Friha», maître assistante A à l'université de Saïda, pour nous avoir permis d'effectuer dans d'excellentes conditions ce mémoire de fin d'étude, pour son écoute, son encadrement efficace et son soutien tout au long de ce travail. Pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur Elkeurti Mohammed, Professeur à l'Université de Saida, pour avoir m'honoré et accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Nos vifs remerciements sont adressés particulièrement à monsieur Dr.Meskine Mohamed et Dr. Zemouli Mostefa, maitres de conférence A à l'université de Saïda pour avoir m'honoré et accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Au terme de nos études, il nous est agréable de pouvoir remercier tous nos enseignants (es) de département de physique de la Faculté des Sciences de l'université de Dr. TAHAR MOULAY de Saida qui ont participé à notre formation scientifique, ainsi que les doctorants Mr. Marbouh Norredine et Mr. Bentayeb Aek pour leurs aides.

Enfin, nous aimerons formuler toute notre reconnaissance aux personnes ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

Merci à tous.....

H. Mama

Table des matières

Introduction Générale	1
Références.....	4
Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	
I.1.Introduction	6
I.2.Bases de la théorie	7
I.3. Présentation d'un Hamiltonien d'un cristal	7
I.3.1. Expression de l'Hamiltonien	7
I.3.2. Problème à N corps.....	9
I.4. Approximation de Born-Oppenheimer.....	9
I.5. Approximation de Hartree.....	10
I.6. Approximation de Hartree-Fock	11
I.7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	13
I.7.1. Origine de la DFT	13
I.7.2. Cadre de la DFT	13
I.7.3. Densité électronique	14
I.7.3.1. Définition de la Densité électronique.....	14
I.7.3.2. Propriétés de la densité électronique	14
I.7.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(1964)	15
I.7.4.1. Premier théorème	15
I.7.4.2. Deuxième théorème	16
I.7.5. Equations de Khon et Sham	17
I.7.6. Différents types de fonctionnelles	19
I.7.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)	19
I.7.6.2. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	20
I.7.6.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	20
I.7.6.4. Méta GGA.....	21
I.7.6.5. Fonctionnelles hybrides	22
I.7.6.6. Approximation LDA+U.....	22
I.8. Résolution de l'équation de Kohn et Sham	23
Références.....	25
Chapitre II : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total	
II.1 Introduction	30

Table des matières

II.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	30
II.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	31
II .2.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	31
II.2.1.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	31
II.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	33
II.2.2.1. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW.....	34
II.2.3. Développement en orbitales locales.....	35
II.2.3.1. La méthode LAPW+LO.....	35
II.2.3.2. La méthode APW+lo.....	36
II.2.4. Le principe de la méthode FP-LAPW.....	36
II.3.Codewien2k	37
Références	42
Chapitre III : Alliages Heusler	
III.1. Introduction	44
III.2. Matériaux Heusler demi- métalliques Ferromagnétiques.....	45
III.3. Structure cristalline des alliages Heusler	46
III.3.1..Alliages Half –Heusler	46
III.3.2. Alliages Full –Heusler Ordinaires	47
III.3.3. Alliages inverse –Heusler	47
III.3.4. Alliages quaternaire –Heusler	48
III.4. Origine du gap des alliages Heusler à base de Zirconium.....	50
III.5 Règle de Slater-Pauling	51
Références	53
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1.Introduction	56
IV.2. Détails de calcul	56
IV.2.1.Propriétés structurales	56
IV.2.2.Propriétés élastiques.....	59
IV.2.3.Propriétés électroniques	63
IV.2.3.1.Structures de bandes	63
IV.2.3.2. Densités d'états électroniques	64
IV.2.4. Propriétés magnétiques	64
Références.....	66
Conclusion générale.....	67

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	10
Figure I.2	Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(r^{\rightarrow})$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.	15
Figure I.3	a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	17
Figure I.4	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	23

Chapitre II

Figure II.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$, respectivement.	31
Figure II.2	L'organigramme des programmes du code wien2K.	41

Chapitre III

Figure III.1	Tableau périodique des éléments montrant les combinées possible des alliages Heusler.	45
Figure III.2	schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés.	45
Figure III.3	Structure Cristalline de Half-Heusler et Full Heusler Ordinaire.	46
Figure III.4	Structure cristalline de Half-Heusler (Type I, Type II, Type III).	47
Figure III.5	Structure Cristalline d'inverse-Heusler et Full Heusler Ordinaire.	48
Figure III.6	Structure cristalline de quaternaire-Heusler et Full-Heusler	48
Figure III.7	Structure cristalline de quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).	49
Figure III.8	Illustration de l'origine du gap et l'hybridation des états d dans les matériaux Zr_2CoSn .	50
Figure III.9	Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux $e_g(d_x^2-y^2, d_z^2)$ et $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$.	51

Figure III.10	Le moment magnétique total M_{tot} calculé en fonction du nombre total des électrons de valence Z_{tot} pour les alliages Half –Heusler (à gauche), et Full –Heusler ordinaire (à droite).	52
----------------------	--	----

Chapitre IV

Figure IV.1	Structures cristallines de composé Heusler Zr_2CoSn : (a) Full Heusler inverse (structure de type Hg_2CuTi), (b) Full-Heusler (structure de type Cu_2MnAl).	57
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale de composé Zr_2CoSn en fonction de volume dans leur phases FM et PM.	58
Figure IV. 3a-3b	Structures de bande pour le composé Full-Heusler inverse: (a) le canal de spin majoritaire de Zr_2CoSn , (b) le canal de spin minoritaire de Zr_2CoSn .	63
Figure IV.4	Densités d'états totale et partielle de Zr_2CoSn obtenues par l'approximation GGA.	64

Liste des Tableaux

Chapitre III

Tableau III.1	Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages Half -Heusler.	47
Tableau III.2	Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler.	48
Tableau III.3	les différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces.	49

Chapitre IV

Tableau IV.1	Présentation du paramètre de réseau à l'équilibre (a)[Bohr], le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (BP)[GPa], énergie de l'état fondamental E_0 [Ry] pour Zr_2CoSn .	58
Tableau IV.2	Constants élastique, C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), module de Bulk B (GPa).	60
Tableau IV.3	Le module de cisaillement G, le module d'Young E, le paramètre anisotrope A, le rapport B / G et le coefficient de Poisson ν pour Zr_2CoSn dans la structure de type Hg_2CuTi .	61
Tableau IV.4	vitesse de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne (v_t , v_l et v_m respectivement en m/s, et la température de Debye θ_D en K, la température de fusion T_m en K).	62
Tableau IV.5	Energies totales calculées des atomes Zr, Co et Sn, et de composé Zr_2CoSn et son enthalpie de formation (ΔH_{form}) en (Ry).	62
Tableau IV.6	moments magnétiques totales et partiels de Composés Heusler Zr_2CoSn à l'équilibre.	65

Introduction Générale

Introduction générale :

L'électronique a connu un développement immense pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information.

La spintronique a eu un grand succès en 1980 pour la multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs. Cependant, d'autres applications sont en voie d'industrialisation. La MRAM (mémoire à accès direct magnétique) ou (Magnetic Random Access Memory).

L'application principale de la cette nouvelle discipline (spintronique) est d'obtenir des demi-métaux, où la demi-métallicité représenté une propriété importante dans l'électronique de spin, c'est-à-dire les électrons de conduction sont complètement (100%) polarisés en spin en raison d'un gap au niveau de Fermi dans le voie de spin minoritaire. Le développement de ces matériaux demi-métaux a permis de générer une nouvelle catégorie appelée : les demi-métaux ferromagnétiques [1].

Une classe prometteuse parmi ces matériaux sont les alliages Heusler et plus précisément celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Zirconium (Zr) qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Zr_2YZ , où $Y=Mn, Pd, Rh$ et $Z=Al, Ga, In$ du tableau périodique [2,3]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables dans des applications magnéto-électroniques. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires. Parmi les alliages Heusler de type Zr_2YZ .

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et le comportement magnétiques de composé Zr_2CoSn . Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA. Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre : nous donnons un aperçu sur les bases théoriques où nous présentons les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous décrivons les équations de Khon-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons

par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) ; enfin nous discutons la procédure d'auto-cohérence utilisée dans la résolution des équations Khon-Sham.

- le deuxième chapitre : nous décrivons la méthode de calcul utilisée dans notre travail, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k avec un aperçu sur ce dernier.
- le troisième chapitre : nous présentons généralités sur les alliages Heusler.
- Le quatrième chapitre : regroupe l'essentiel du travail, présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle des calculs obtenus sur l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de composé Zr_2CoSn .

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants.

Références:

[1].H. Ohno, Science 281(1998) 951.

[2].Khelfaoui, F., Boudali, A., Bentayeb, A., El Hachemi Omari, L., & Si Abderrahmane, Y. (2018). Investigations of Structural, Elastic, Electronic, Magnetic and Transport Properties of the Heusler Compounds Zr_2PdZ ($Z= Al, Ga, \text{ and } In$): FP-LAPW Method. *Acta Physica Polonica, A., 133*(1).

[3].Birsan, A., & Kuncser, V. (2016). First principle investigations of the structural, electronic and magnetic properties of predicted new zirconium based full-Heusler compounds, Zr_2MnZ ($Z= Al, Ga \text{ and } In$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 406*, 282-288.

Chapitre I

Théorie de la

Fonctionnelle de la

Densité (DFT)

I.1 Introduction

La physique de solide consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques. Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien *allemand Max Planck*, et passant par l'explication de l'effet photoélectrique par *Albert Einstein*. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de *Bohr(1913)* [1,2] constitue une révolution par l'application des idées de *Planck* et d'*Einstein* sur la quantification de l'énergie. L'atome devient un objet connaissable par la science. Il était devenu clair que la lumière présente une dualité onde-corpuscule. Cette vision, qui s'avère ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique, résulte la plus grande révolution scientifique du dernier siècle dont les implications, autant physiques que philosophiques, ont changé la façon d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, il est apparue la formalisation mathématique par *Erwin Schrödinger* du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce faite, dans la majorité des cas, l'équation est trop compliquée pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c-à-d pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit penser se contenté d'une solution approchée.

L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel.

L'un des problèmes de la physique de solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime de ces particules qui composent des cristaux.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui sont en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisées pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basée sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Khon qu'ils constituent les fondements de la DFT, basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales

approximations utilisés en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

I.2. Bases de la théorie

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique, dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

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

Avec

\hat{H} : l'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde du système.

\hat{E} : l'énergie du système.

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles. Pour ce fait plusieurs approximations ont été développées [3]. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de DFT.

I.3. Présentation d'un Hamiltonien d'un cristal

I.3.1. Expression de l'Hamiltonien

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en \vec{R}_n , de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en \vec{r}_i) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n \Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (\text{I.2})$$

Où la fonction d'onde $\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$ est associée au niveau d'énergie E_n , H est l'opérateur Hamiltonien du système { N_n noyaux + N_e électrons}, sa forme est :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I.3})$$

Avec \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. Plus précisément, si le système est composé de « N électrons » et « M noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs.

L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces d'interaction électrostatique: Répulsion ou l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e \quad (I.4)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (I.5)$$

\hat{H} est un opérateur différentiel non relativiste comprend tous les formes d'énergie [4]:

- ❖ L'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (I.6)$$

- ❖ L'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_N :

$$\hat{T}_N = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (I.7)$$

- ❖ L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) V_{ee} :

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad (I.8)$$

- ❖ L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux) \hat{V}_{NN} :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi \epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (I.9)$$

Où Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β , respectivement ;

- ❖ L'énergie d'attraction noyaux – électrons \hat{V}_{eN} :

$$\hat{V}_{eN} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \quad (I.10)$$

On remplace les deux équations (I.4) et (I.5) dans (I.3), l'Hamiltonien d'un cristal pourra être présenté sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{V}_{NN} + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (I.11)$$

La même chose si on remplace l'Hamiltonien dans l'équation (I.1), on aura:

$$(\hat{V}_{NN} + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e) \Psi = E \Psi \quad (I.12)$$

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres ψ associées aux valeurs propres E . Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c-à-d. le minimum de l'énergie totale est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Malgré les connaissances mathématiques actuelles, la résolution de l'équation (I.1) reste impossible.

I.3.2. Problème à N corps

La fonction d'onde de N électrons dépende de 3N coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède Z=8 électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_7, \vec{r}_8) \quad (I.13)$$

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement, Pour répondre à toutes ces questions, des nombreuses approches ont été développées pour affranchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born- Oppenheimer suivi par approximation de Hartee et aussi l'approximation de Hartee-Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement [5].

I.4. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born-Oppenheimer* (Max Born (1882-1970) et *Robert Oppenheimer* (1904- 1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur une approximation adiabatique, nommée « l'approximation adiabatique de B.O» [6] qui se base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [7].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [8]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [9].

L' Hamiltonien électronique peut ainsi être définit comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{e-n} \quad (I.14)$$

Avec

\hat{T}_e : L'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

\hat{V}_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

La résolution par l'approximation de Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

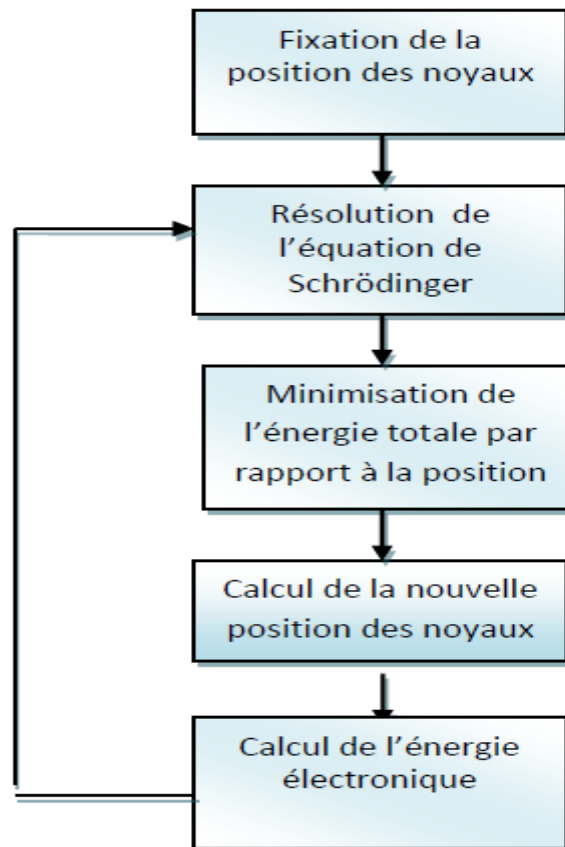


Figure I.1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

I.5. Approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. *Douglas Hartree*(1927) [10] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est corrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées \vec{r}_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées \vec{r}_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{I.15})$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique propre de ce Hamiltonien est un produit de fonctions mono-électroniques [11]. Elle est appelée produit de Hartree [12] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP}(\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots \dots ; \vec{r}_N) = \left| \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_k(\vec{r}_N) \right| \quad (\text{I.16})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [15]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron a sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [13]. Cette dernière conséquence étant plus important, l'approximation de «Hartree- Fock » [14] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.6. Approximation de Hartee-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = - \Psi(\vec{r}_2; \vec{r}_1) \quad (\text{I.17})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [16].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par **Fock**[17], **Slater** est connue par la méthode de Hartree Fock[18]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [19]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [19], c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [20] :

$$\begin{aligned} \Psi^S (\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots \dots ; \vec{r}_N) &= |\varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_k(\vec{r}_N)| \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\vec{r}_1) & \varphi_j(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots & \varphi_k(\vec{r}_N) \\ \varphi_i(\vec{r}_2) & \varphi_j(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_k(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_i(\vec{r}_N) & \varphi_j(\vec{r}_N) & \dots & \dots & \dots & \varphi_k(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (I.18)$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^S (\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots \dots ; \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=p}^{N!} (-1)^{p_q} \hat{p}_q \{ \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_k(\vec{r}_N) \} \quad (I.19)$$

Où \hat{p}_q est un opérateur de permutation, p_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (I.19), le facteur $(N!)^{-1/2}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [21], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé:

$$\langle \Psi^S | \Psi^S \rangle = 1 \quad (I.20)$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c-à-d le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [22], qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les états (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale [23, 24] :

$$E_{HF} = \min_{\varphi_{SD}} E[\varphi_{SD}] \quad (I.21)$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\varphi_{SD}} \langle \varphi_{SD} | \hat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} | \varphi_{SD} \rangle \quad (I.22)$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, la dernière est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \varphi_{SD} | \widehat{V}_{ee} | \varphi_{SD} \rangle = E_H [\varphi_{SD}] + E_x [\varphi_{SD}] \quad (I.23)$$

- ✓ Le premier terme est la contribution de Hartree.
- ✓ Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [25].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de Slater, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [26].

I.7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [27- 30] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [28-29]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [31,32].

I.7.1. Origine de la DFT

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas*[33] et *Enrico Fermi*[34-36]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi 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 à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche.

Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de **Pierre Hohenberg**, **Walter Kohn** et **Lu Sham** sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Khon (1923) fut récompenser du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

I.7.2. Cadre de la DFT

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multi-électronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multi-électronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\hat{\rho}(\vec{r})$ définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock) .

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [37]. L'Hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (I.24)$$

Où T : l'énergie cinétique, $Ve-e$: la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur. Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

I.7.3. Densité électronique

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Alors, un électron ne peut être localisé au tant que une particule individuelle [38]. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume.

I.7.3.1. Définition de la Densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d^3\vec{r}$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [27-30]:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots ; \vec{r}_N)|^2 dr_1 dr_2 dr_2 \dots \dots dr_N d\sigma_1 d\sigma_2 d\sigma_2 \dots \dots d\sigma_N \quad (I.25)$$

I.7.3.2. Propriétés de la densité électronique [38]

1. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} &= N \end{aligned} \quad (I.26)$$

- 2. $\hat{\rho}(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X)
- 3. Sur chaque position atomique, le gradient présente une discontinuité :

$$\lim_{r_{i,a} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (I.27)$$

Où $\bar{\rho}(\vec{r})$ Représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$

- 4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(\vec{r}) = \exp[-2\sqrt{2I} |\vec{r}|] \quad (I.28)$$

Avec I : l'énergie d'ionisation exacte.

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome $\rho(\vec{r})$ a un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les

noyaux. Le gradient de $\rho(\vec{r})$ est discontinu ce qui implique l'apparition des points de rebroussement (cuspidés) [39].

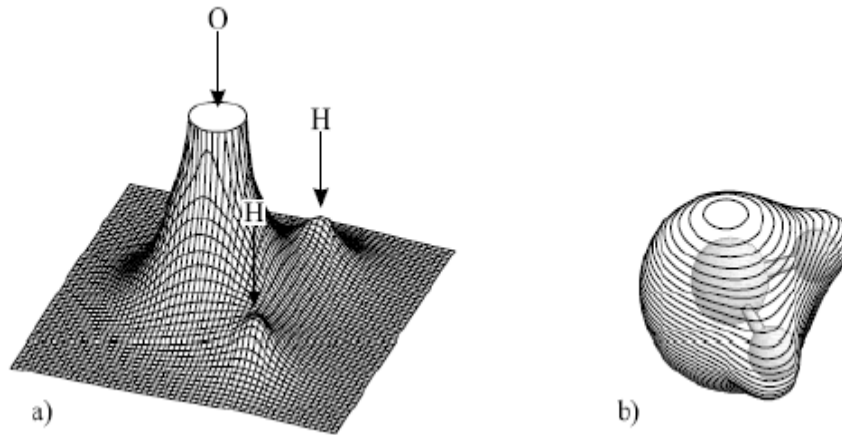


Figure I.2. Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [39]. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(\vec{r})$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

I.7.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(1964)

Une fois la densité électronique est définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par **Hohenberg** et **Kohn**[40] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes.

I.7.4.1. Premier théorème

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après **Hohenberg** et **Khon** en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'Hamiltonien est alors :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I.29)$$

Où \hat{T} et \hat{V}_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons. Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Khon montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c-à-d l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (I.30)$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

I.7.4.2. Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon [41] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartee-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi}\right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (I.31)$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multi-électronique avec un nombre d'électrons N et un potentiel extérieur $V_{ext}(\rho(\vec{r}))$; la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min(E(\rho)) \quad (I.32)$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Khon d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\rho(\vec{r})) \overrightarrow{d\vec{r}} \quad (I.33)$$

Dans laquelle $V_{ext}(\rho(\vec{r}))$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (I.34)$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Khon ne donne aucune indication de la forme de $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Khon et Sham [42] présentent la seule solution de ce problème qui est établie dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Khon [43].

I.7.5. Equations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est inconnue. C'est en 1967 que *Walter Kohn* et *Lu Sham* [43] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

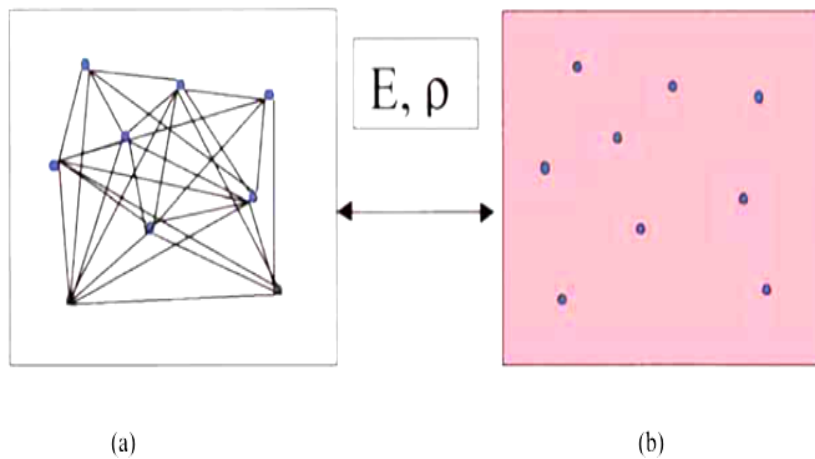


Figure I.3. (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$, pour le système interactif, peut être déterminée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \tag{I.35}$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$:Le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$:Énergie d'échange-corrélation qui est une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$:inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. 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 $E_{XH}[\rho(\vec{r})]$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad i=1, \dots, N \quad (I.36)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} \quad (I.37)$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.38)$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.39)$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche en comparaison des méthodes post-HF.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus φ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c-à-d la densité varie lentement en fonction de position.

Ensuite, l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA et celles des fonctionnelles hybrides ont été établies.

I.7.6. Différents types de fonctionnelles

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

I.7.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point \vec{r} .

L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée \vec{r} . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.40)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en \vec{r} .

Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes; Il nous faut de présenter une forme algébrique à E_{xc} permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue, l'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r})]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ de plus, $\varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (I.41)$$

Où , $\varepsilon_x [\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle d'échange et , $\varepsilon_c [\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle de corrélation

Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [44] (symbolisé par S fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^s(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.42})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ ne peut pas être exprimée exactement. L'approximation de ce terme établie par **Vosko, Wilk** et **Nussair** (VWN)[45] a obtenu plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par **Ceperly** et **Alder**[46]. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de **Zunger** et **Freeman** [47], ainsi que ceux de **Moruzzi & al** [48]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [49], **Callaway** et **March**[50], **Dreizler** et **Provincia**[51], **Parr** et **Yang**[52]). En particulier, l'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés [53].

I.7.6.2. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et **Sham** ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir ρ_\uparrow et ρ_\downarrow qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow). L'équation (I.43) se met sous cette forme [54]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[(\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r}))] d^3\vec{r} \quad (\text{I.43})$$

Avec : $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$ et où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bonnes résultats pour décrire les propriétés structurales, c-à-d qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

I.7.6.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [54]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [55] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d inclure une correction de gradient, pour

prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

C'est l'approche GGA, aussi dénommée approche semi-locale dans la littérature, apparaît déjà dans l'article fondateur de Kohn et Sham [56] et reprise un peu plus tard par *Ma et Brueckner* [57] pour construire l'approximation d'Expansion de Gradient (GEA).

Cependant le trou d'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance que le trou LDA présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de fonctions oscillantes sans justifications physiques. Il ne respecte pas la règle de normalisation dans le modèle GEA [58, 59]. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel [59] se révèle être la base de l'approximation GGA.

Dans le même temps *Becke* propose la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient [60, 61] pour l'approche empirique, qui se révèle être de la même forme que celle proposée par *Perdew*, soit avec l'aide d'un gradient réduit.

Dans cette approximation, l'expression d'énergie échange-corrélation s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [62] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (I.44)$$

Où $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Comme le terme ε_{xc}^{hom} en LDA (et LSDA) est paramétrée, f_{xc} doit être aussi paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA [63-65]. Ces derniers dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques, structure de bande). La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

L'approche locale est la mère de toutes les approximations, qui utilise que les densités de spin sous la forme LSDA, suivant par l'approximation GGA qui amène une meilleure précision.

1.7.6.4. Méta GGA

L'approche de méta-GGA est une extension qui ajoute les laplaciens de la densité ainsi que les densités d'échange cinétique associées aux orbitales τ défini comme :

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{occup\ée} \frac{1}{2} |\nabla\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.45)$$

Où les φ_i sont les orbitales auto-cohérents déterminés par Kohn et Sham [66].

Le calcul de la densité d'énergie cinétique orbitale est plus stable numériquement que le calcul de Laplacien de la densité. Une des premières tentatives pour inclure des fonctionnelles d'échange fut celle de *Beck et Roussel* [67]. Suite aux travaux de *Proynov & Slahub* qui ont étudié la même possibilité pour la fonctionnelle de corrélation.

Ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point.

I.7.6.5. Fonctionnelles hybrides

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, meta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides ».

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnelles hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non local travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.

Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{hybride} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \quad (I.46)$$

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle **B3LYP** utilise la fonctionnelle **LYP** pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW8. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [68].

I.7.6.6. Approximation LDA+U

Dans l'approche de Kohn et Sham, le problème le plus durable est le fait qu'il y a des méthodes non symétriques développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont des tendances à être localisés et fortement en interactions, tel que les oxydes de métaux de transition. Ces systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal isolant [69]. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991) [70], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard U [71]. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [49] ou d'impureté d'Anderson [51] par exemple) semblent être une voix plus naturelle

pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de Coulomb U entre les électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron.

I.8. Résolution de l'équation de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.47})$$

Où les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} 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.

I.8.1. Cycle auto-cohérent

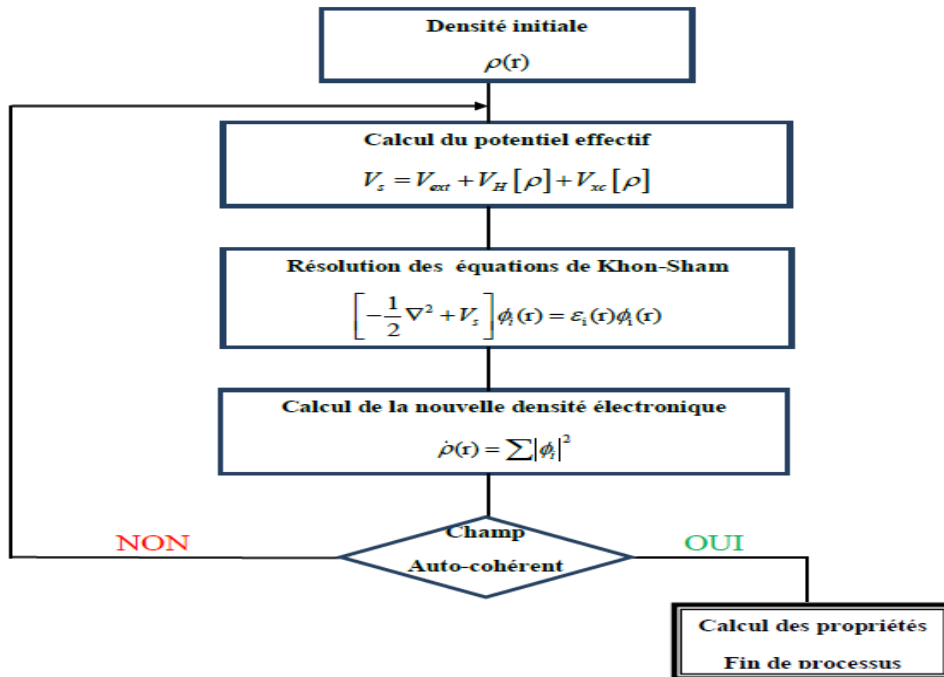


Figure I.4. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure I.4)

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Dans ce chapitre, Nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail. De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Références

- [1]. N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:1,1913.
- [2]. N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:857,1913.
- [3]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [4]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [5]. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [6]. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [7]. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [8]. Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* 2nd ed, Wiley (2007).
- [9]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [10]. C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [11]. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24: 89 (1928)
- [12]. J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [13]. M. MA, 1984. G. Silk : *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [14]. V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..
- [15]. Samir Matar, *Approches Monoélectronique*, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [16]. Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [17]. Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [18]. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [19]. S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods*, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- [20]. X. Blase, *DFT- les fondements*, Ecole Semat (2000).
- [21]. Richard M. Martin, *electronic structure Basic Theory and practical methods*, Cambridge University Press (2004).

- [22]. Rodolf Pollet, *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*, Cours M2, Paris sud.
- [23]. Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry* 2nd ed, Wiley (2004).
- [24]. ML. Doublet, *Les Méthodes Corréls de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT*, Qalern (1999).
- [25]. O.K. Andesen, Phys.Rev, B41, 7892 (1990).
- [26]. Charles Kittel, *Physique de l'Etat Solide* 7e ed, Dunod (1998).
- [27]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [28] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [29] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [30] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [31]. E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [32]. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [33] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [34]E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [35]. F. D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: 5390, 1944.
- [36]. E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann. Phys.(Leipzig) 82 : 265,1927.
- [37]. Yves Depeursing, Thèse de Doctora N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Laussane (1978).
- [37]. L. H. Thomas, The calculation of atomic field,Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [39]. Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd ed, Wiley (2001).
- [40]. P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136 : 864,1964
- [41]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [42]. W. Kohn, L.J. Sham, Self -Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [43]. W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [44]. P. A. M.Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", Proc. Camb. Phil. Soc. 26- 376, 1930
- [45]. P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [45]. L. H. Thomas, The calculation of atomic field,Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [47] . A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977).

- [48]. V.L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, « Calculated electronic properties of metals », pergamon, New York (1978).
- [49]. S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [50]. J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, 38, 135 (1984).
- [51]. R. M. Dreizler and J. Província, « Density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [52]. R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [53]. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [54]. S.H.Vosko.L.Wilk,and M.Nussair “spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations :a critical analysis *Can.J.Phys.*58(8):1200-1211.1980.
- [55]. D. Langreth, J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469
- [56]. J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [57]. J.P. Perdew et al.,*Phys.Rev. B*46, (1992) 6671.
- [58]. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [59]. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [60]. D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalues formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [61]. P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [62].J.A.White and D.M.Bird “Implementation of gradient _corrected exchange correlation potentielin Car-Parinelle total-energy calculations, *Phys.Rev.B.*50(7): 4954-4957.Aug 1994.
- [63]. John P,Perdew.J.A
- [64].John. P.Perdew,Kiern Burke ,,and Matthias Ernzerhof Generalized gradient approximation Made Simple .*Phys.Rev .Lett* 77(18):3865-3968 ,oct 1996.
- [65]. A.D.Becke.Density-functional exchange –energy approximation with correct asymptotic behavior ,*Phys.Rev.A*38(G):3008-3100.Sep.1988
- [66]. Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry* 2nd ed, Wiley (2004).
- [67]. Frank Jensen, *Introduction to Computatinal Chemistry* 2nd ed, Wiley (2007).
- [68]. E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927).

[69]. R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004).

[70]. V.I.Anisimov.J.Zaanen. et O.K.Andersen, " Band theorie and Mott insulators : Hubbard U instead of stoner I ", Phys. Rev. B44 : 943, 1991.

[71].J. Kohanoff, "Electronic structure calculations for solids and molecules" (New York: Cambridge university press).

Chapitre II
Méthode de FP-LAPW
et
code Wien2k

II.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- ❖ Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales c-à-d les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- ❖ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ». Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)

II.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [2,3] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [4]).

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure (II.1)). Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

II .2.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, **Slater** a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

En 1937, Slater expose la méthode des ondes planes augmentées APW (en anglais : Augmented Plane Wave) dans son article [5,6] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ». [7]

II .2.1.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustrées sur la figure (II.1).

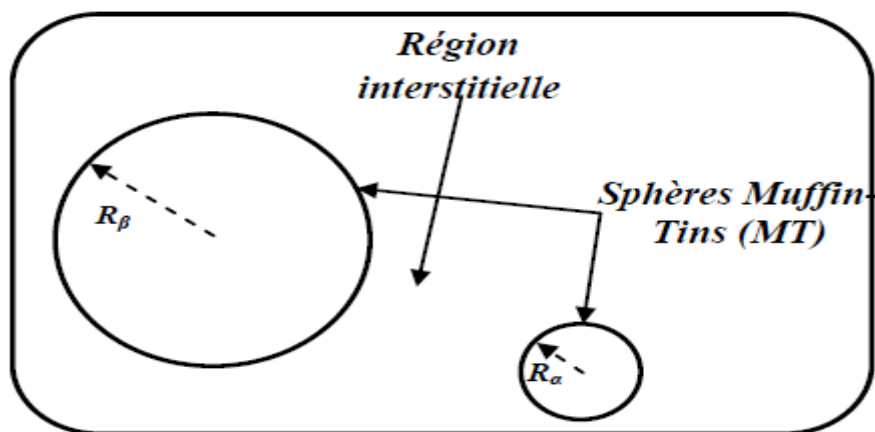


Figure II.1. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

- ❖ La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [8] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- ❖ La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (II.1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement. Dans lesquelles, deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
 - ✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).

✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II). Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_s qui sont écrites sous la forme suivante :

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

$\phi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(\vec{r})$: L'harmonique sphérique

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique respectivement.

\vec{k} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZIB).

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\vec{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

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

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

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_{nl} l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.3) sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [9] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

✓ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

✓ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} ,

doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l (|K + g|R_\alpha) Y_{ml}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.5})$$

Où j_l sont les fonctions sphérique de Bessel 4π , provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [8].

A partir de cet équation (II .5), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et $l E$ (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_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 représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (II.5) contiennent le terme $U_l^\alpha(r)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l^\alpha(r)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [9] et par Andersen [10]

II.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [11, 12], Koelling et Arbman [11-14] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (II .3) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ 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[15] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R \\ \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [15] où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0) \dot{U}_l(r - E_0) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

Où

$$\dot{U}_l(r, E_0) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (\text{II.9})$$

$O((E - E_l)^2)$: 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 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 LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de l'énergie 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 la fenêtre énergétique en deux parties, 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.

II.2.2.1. Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points :

➤ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c-à-d suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.2.3. 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 [10]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [17,18] et les métaux de transition [19]. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.3.1. 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 [16] 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 des de ces fonctions:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

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 étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un 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 originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.2.3.2. 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 [20] 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 était la méthode LAPW+lo) et qui ne requiert 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 $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait 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 variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. 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 :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

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

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

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 [21].

II.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [40] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [11,22].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques 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-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme sui

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_k(r) e^{i\vec{K}\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_k(r) e^{i\vec{K}\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II.3. Code wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [20]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, wien95 et wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [23].

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles:

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi
- La densité d'électrons, la densité spins, et les facteurs de structure aux rayons X
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins
- La polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite

- Le spectre d'émission et d'adsorption aux rayons X

-Les propriétés optiques

La procédure de calcul passe par trois étapes:

II.3.1 Initialisation de calcul

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans la figure II.1. La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux .on commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne, qui exécute la suite de sous-programmes suivants:

II.3.1.1 Programme NN :

Le programme NN est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance *f*, d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur rayon de la sphère (équivalence des atomes) .le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé « *case.outputnn* ».

II.3.1.2 SGROUP :

Le SGROUP détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct.sgroup*.

II.3.1.3 SYMMETRY :

Le SYMMETRY est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.Struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.) et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

II.3.1.4 LSTART :

Le LSTAR produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différents orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est -à -dire on choisit la méthode 5 (LSDA, perdew et Wang 92), 13,14 (deux GGA sperdew et al 96, et al92, respectivement).De plus ce sous-programme demande L'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale -6,0Ry [24].

II.3.1.5 KGEN :

Le KGEN génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

II.3.1.6 DSTART :

Le DSTART produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou self-consistent) par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART

L'initialisations du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw* est constitué de cinq sous-programmes[23].

II.3.2 calcul auto-cohérent(SCF)

La deuxième étape est le calcul SCF (Figure II.1). Cette étape est constituée des sous-programmes sous forme cyclique

II.3.2.1 LAPW0 (POTENTIELS) :

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation VXC ;il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid).

II.3.2.2 LAPW1(BANDES) :

LAPW1(BANDES) est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

II.3.2.3 LAPW2(RHO) :

LAPW2 (RHO) utilise le fichier *cas.vector*, il calcule l'énergie de Fermi, les expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT(exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier) [23].

II.3.2.4 LCORE :

LCORE calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

II.3.2.5 MIXER :

MIXER est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution est passé dans le sous-programme LAPW0, LCORE et MIXER; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier cas.scf produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier) [25].

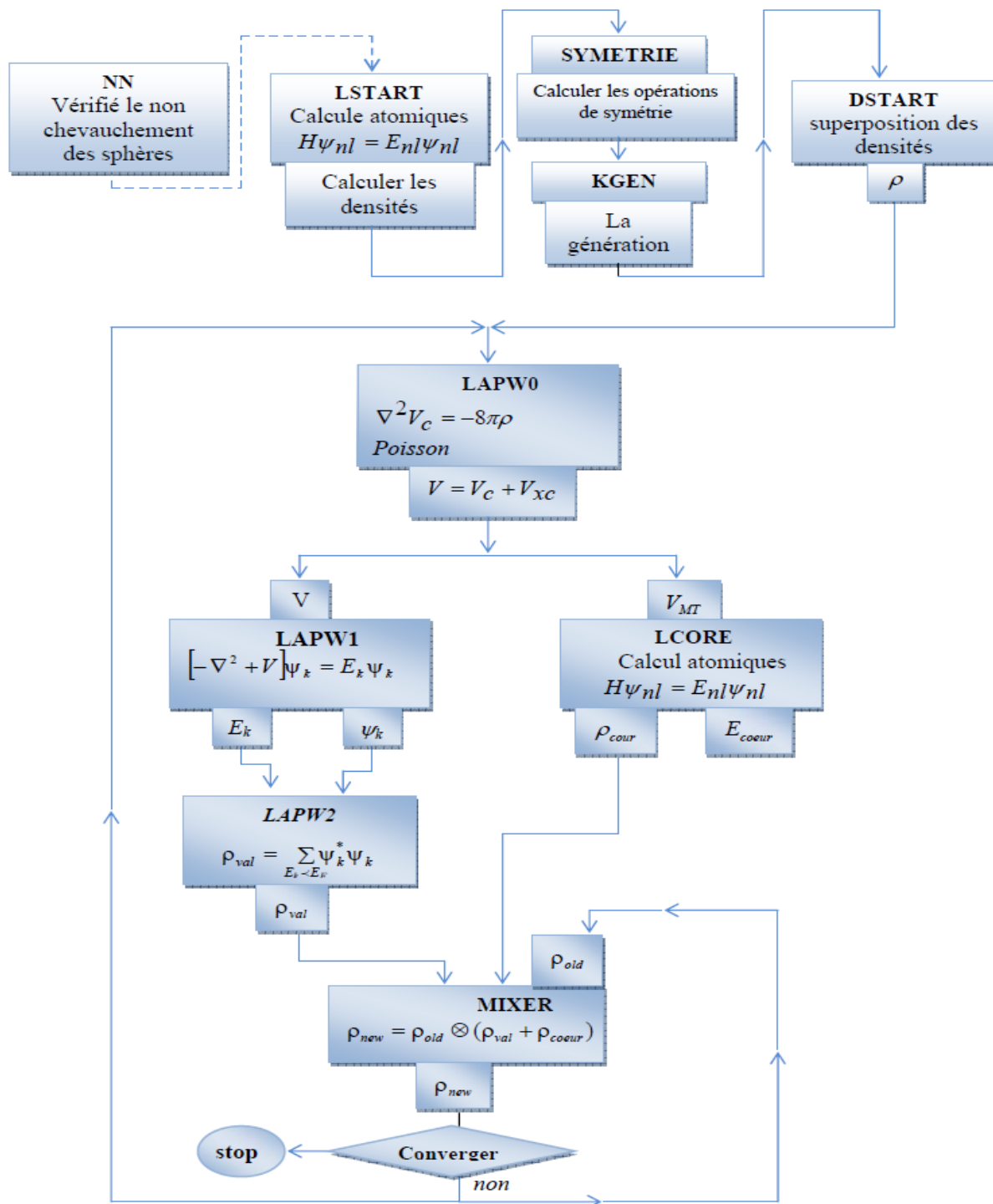


Figure II.2 : L’organigramme des programmes du code wien2K

II.3 .3 Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l’état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

Références

- [1]. K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 15 (1993).
- [2]. A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 39, 1760 (1989).
- [3]. R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34, 1071 (1986).
- [4]. R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, *Phys. Rev. B* 36,6058 (1987)
- [5]. J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [6]. R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [7]. Adrain P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [8]. J.S Slater Wave function in a peridodic potential, *phy. Rev.*51:846-851.(1937).
- [9] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [10]. O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", *Phys. Rev. B* 12: 3060, 1975.
- [11]. S. Blugel et G. Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Plane wave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [12]. O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", *Phys. Rev. B* 12: 3060, 1975.
- [13]. D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", *J. Phys. F (Metal Phys.)* 5 : 2041, 1975.
- [14]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [15]. T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979)
- [16]. D. Singh, *Phys. Rev. B* 43,6388 (1991).
- [17]. D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [18]. S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [19]. D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [20]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [21]. G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [22]. D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [23].P.Blaha, K.Schawarz, P. Sorantin, ands. BTrickey, *inphys. Commun.*59(1990)399.
- [24].N.V Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur La fonctionnelle de la densité ,Université de Genève ;2000
- [25].P.Blaha, K Schwarz ,G.Madsen,D.Kvasnicka,J.Luitz,Wien2k, An Augmented plan Wave plus Local Orbitals program for Calculating crystal propreties, Techn. Universitat, Vienna, Austria, 2001,ISBN3-950103-1-1-2.

Chapitre III
Alliages Heusler

III.1 Introduction :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes. [1.2]

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") où de type 02:01:01 (également connus sous le nom "Full Heusler Ordinaire"). **Figure III.1** montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

En revanche, Les alliages Heusler Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Avec des bandes interdites variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique.

Le magnétisme dans cette catégorie des matériaux est due aux éléments des métaux de transition qui occupent les sites X et /ou Y en plus moment magnétique total par cellule unitaire prend une valeur entière, en résultant de la simple relation de Slater -Pauling pour le cas de l'alliage Full Heusler ordinaire $M_{\text{tot}} = (Z_t - 24) \mu_B$ et $M_{\text{tot}} = (Z_t - 18) \mu_B$ pour les demi-Heusler (où Z_t est le nombre d'électrons de valence dans la cellule unitaire) [4].

Les alliages Heusler ferromagnétiques demi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend ces matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [5]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [6].

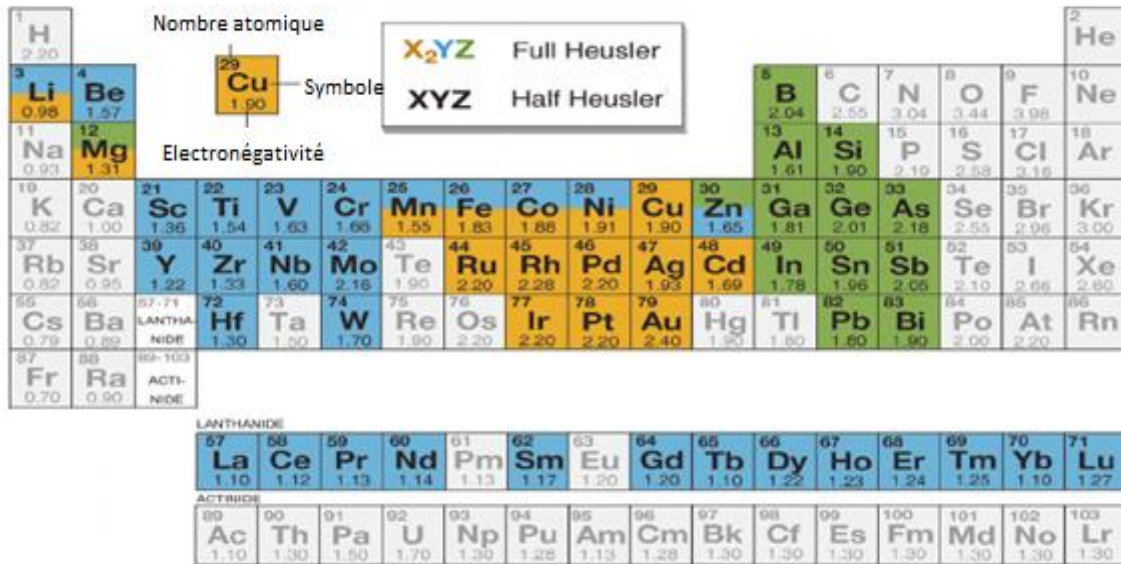


Figure III.1 : Tableau périodique des éléments montrant les combinaisons possibles des alliages Heusler.

III.2 Matériaux Heusler demi- métalliques Ferromagnétiques :

Les applications de la spintronique ont élargi l'horizon de ce développement mondiale qui ne cesse pas à se progresser dans tous les secteurs de nos vies quotidiennes, en basant sur la demi-métallicité ferromagnétique des matériaux.

Cette nouvelle technologie a été découverte en 1983 par « Robert de Groot » sur NiMnSb et PtMnSb[7], qui a présenté une nouvelle classe de matériaux ferromagnétiques demi-métallique (HMFs), dont l'orientation de spin des électrons attribue une classification de ce type de matériaux par la structure de bandes qui montre un comportement métallique dans une direction de spin « majoritaire ou minoritaire » et un comportement semi-conducteur dans l'autre direction (voir (e) **Figure III.2**). Cette structure de bandes particulières engendre une polarisation de spin à 100% au magnéto-électroniques [3]. Jusqu'à présent beaucoup de matériaux (HMFs) ont été étudiés expérimentalement et prédit théoriquement tels que les alliages Heusler (Co_2MnGe et NiMnSb) [8,9-10], les oxydes (CrO_2, TiO_2) [11,12], les semi-conducteurs magnétiques dilués (Mn dopé aux AlN, CdS/ZnS)[13,14], et les pérovskites ($LaSrMnO$)[15].

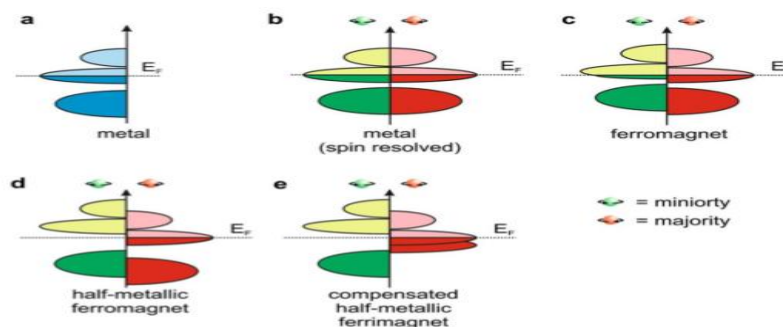


Figure III.2 : schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés.

III.3 Structure cristalline des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont des matériaux ternaires contenant deux éléments de métaux de transition et un élément(s-p) du tableau périodique, qui sont classifiés en deux groupes : des alliages Full Heusler Ordinaire avec une formule chimique X_2YZ sous forme de quatre cubes à faces centrées (CFC) interpénétrant en sous-réseaux, et des alliages Half Heusler en formule chimique XYZ sous forme de trois cubes à faces centrées [16] (voir **Figure III.3**). Le tableau périodique qui représente les différentes possibilités pour former ces alliages Heusler est illustré dans (**Figure III.1**).

Beaucoup de matériaux de ce type ont été synthétisés expérimentalement en résultant des alliages Heusler quaternaires [17,18]. Par la suite vous allez trouver plus de détails sur la structure cristalline de ces matériaux.

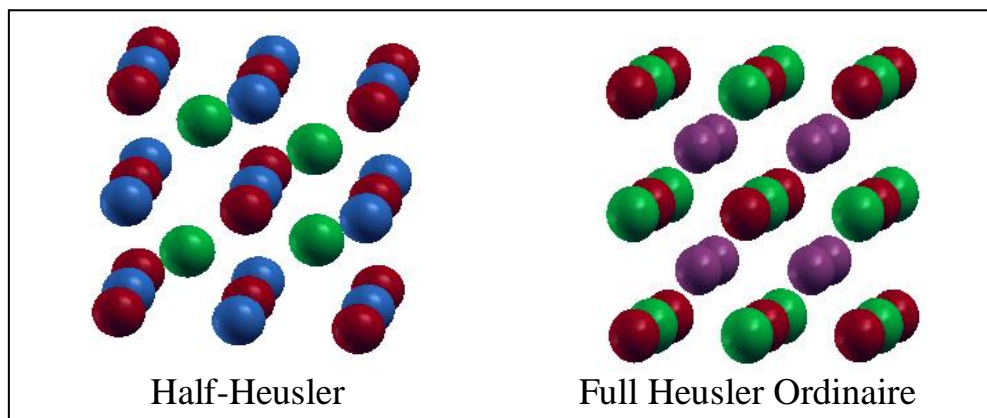


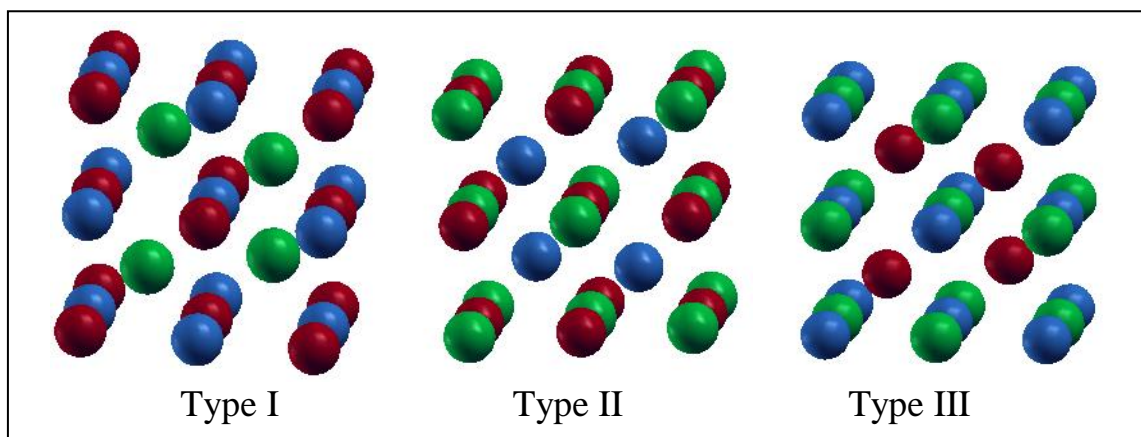
Figure III.3 : Structure Cristalline de Half-Heusler et Full Heusler Ordinaire.

III.3.1 Alliages Half –Heusler :

Les alliages Half Heusler de composition 1 :1 :1 cristallisent dans la phase cubique type – $MgAgAs$ ($C1_b$, groupe d'espace $F43m$, $N^{\circ}216$) [20] qui peut être dérivée de la structure tétraédrique type – ZnS en remplissant les sites octaédriques du réseau. Ces alliages sont connus par la formule chimique XYZ où (X et Y =métaux de transitions « Cations » et l'élément de Z =non métal « anion ».) sous forme de trois cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal avec des positions atomiques $4a(0,0,0)$, $4b(1/2,1/2,1/2)$, and $4c(1/4,1/4,1/4)$ occupées par Z, X, Y respectivement, par exemple : ($ScPtBi$, $CoVSn$) [16,21,22] (Voir **figure III.3**), voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalents possibles de ce type de matériaux (voir **tableau III.1**) et **Figure III.4**).

Tableau III.1 : Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages Half –Heusler.

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

**Figure III.4 :** Structure cristalline de Half-Heusler (Type I, Type II, Type III).

III.3.2 Alliages Full –Heusler Ordinaires :

Les alliages Full-Heusler Ordinaire de composition 2 :1 :1 cristallisent dans la phase cubique type Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace $Fm\bar{3}m, N^\circ 225$) [23] sous forme quatre cubes à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal, où X,Y,Z occupent les position atomique 8c (1/4,1/4,1/4), 4b(1/2,1/2,1/2), 4a(0,0,0) respectivement (voir **tableau III.3**) .Nous avons à titre d'exemple ($\text{Co}_2\text{Cr In}$, Co_2MnSi , Co_2CrGa) [24,25] (voir **Figure III.3**) .

III.3.3 Alliages inverse –Heusler :

Les alliages rempli –Heusler sont basés sur une critère de stabilité des positions atomiques occupées par les éléments X et Y dans le cas ou le numéro atomique de l'élément Y est plus élève que le numéro atomique de X c'est –à-dire $Z(X) < Z(Y)$ sur la même période ,nous obtiendrons des Alliages inverse –Heusler de composition 2 :1 :1 qui cristallisent dans la phase cubique type Hg_2CuTi (X groupe d'espace $F\bar{4}3m, N^\circ 216$) cette structure est observé pour les matériaux à base de Mn2 avec $Z(\text{Mn}) < Z(\text{Y})$ par exemple (Mn_2CoSn) ou le X occupe 4b(1/2,1/2,1/2) ,4d(3/4,3/4,3/4) et les atomes Y et Z sont situés à 4c(1/4,1/4,1/4) et 4a(0,0,0) respectivement [26] (voir **Figures III.5**) et (voir **tableau III.3**).

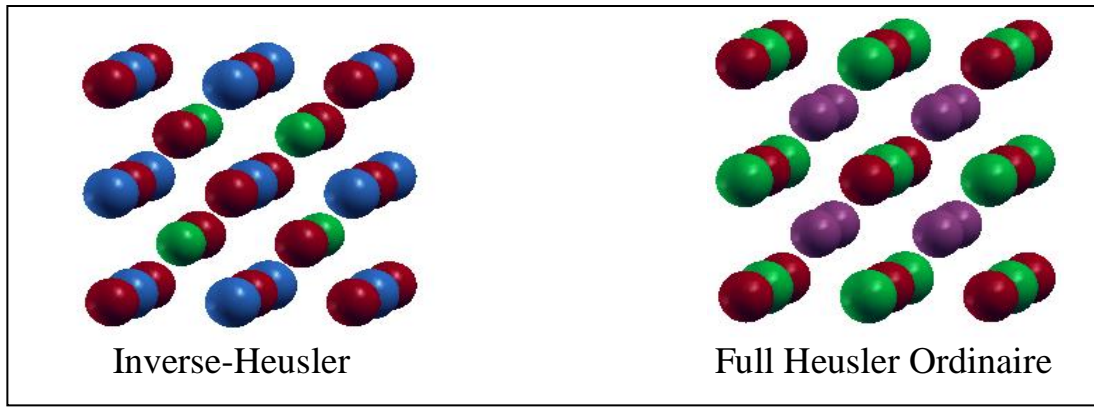


Figure III.5 : Structure Cristalline d’inverse-Heusler et Full Heusler Ordinaire.

N.B. pour certains alliages Heusler, Y peut être remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux. Sachant que l’élément le plus électro-négatif est le Z. 1

III.3.4 Alliages quaternaire –Heusler :

Lorsque les alliages Heusler ternaires de composition 2 :1 :1 ou leurs éléments X seront partiellement substitués par X’ génèrent d’autres alliages quaternaire –Heusler de formule chimique XX’YZ, qui cristallisent dans la phase cubique type LiMgPdSn avec une composition 1 :1 :1 :1 (Y, groupe d’espace F43m, N° 216) [27]. Les éléments X,X’,Y,Z occupent les positions atomiques 4c(1/4,1/4,1/4) ,4d(3/4,3/4,3/4), 4b(1/2,1/2,1/2), 4a(0,0,0) Respectivement [18] (voir Figure III.6- III.7).Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler (Voir tableau III. 2).

Tableau III.2. Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler.

Eléments	X	X’	Y	Z
Type I	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4a (0, 0,0)
Type II	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)
Type III	4a (0, 0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)

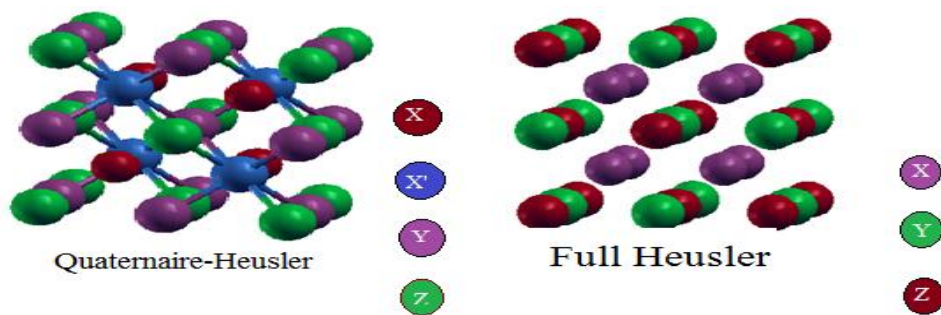


Figure III.6 : Structure cristalline de quaternaire-Heusler et Full-Heusler

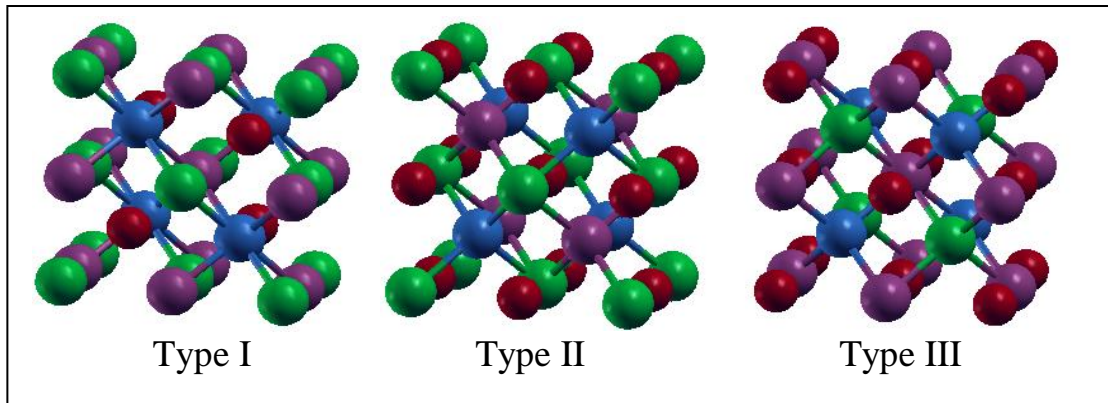


Figure III.7 : Structure cristalline de quaternaire-Heusler (Type I ,Type II, Type III).

N.B. On a d'autres types de structures cristallines des alliages Heusler connues par pseudo-Heusler [28,29] classifiés sur le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : les différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces.

Alliages	Les sites atomiques	Formules chimiques	Types de structures	Groupes d'espaces
Half-Heusler	X, Y,Z	XYZ	LiAlSi	C1 _b ,(F43m,N°216)
Full Heusler ordinaire	X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁ ,(Fm3m,N°225)
Inverse-Heusler	X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Hg ₂ CuTi	X ₁ ,(F43m,N°216)
Quaternaire-Heusler	X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y, (F43m, N°216)
Pseudo-Heusler	X=X', Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃ , (F43m,N°216)
	X,X'=Y,Z	XX ₂ 'Z	CuHg ₂ Ti	X, (F43m,N°216)
	X=X', Y, Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2, (Pm3m,N°221)
	X=Y, X'=Z	X ₂ X ₂ '	NaTI	B32a,(Fd3m,N°227)
	X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2, (Im3m,N°229)
	Z=Y, X	XZ ₂	CaF ₂	C1,(Fm3m,N°225)
	Z=Y, X=X'	XZ	CsCl	B2, (Pm3m,N°221)
	X=Z, X'=Y	YZ	NaTI	B32a,(Fd3m,N°227)
	X=X'=Y=Z	X	W	A2, (Im3m,N°229)

III.4. Origine du gap des alliages Heusler à base de Zirconium :

Les alliages Heusler ferromagnétiques demi-métalliques (HMF's) ont un comportement métallique pour les spins majoritaires et un comportement semi-conducteurs pour les spins minoritaires avec une bande interdite (Gap) [36]. Beaucoup de chercheurs ont étudié cette propriété électronique sur ce type de matériaux en prouvant l'origine de la bande interdite.

Les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler à base Zr₂, tels que Zr₂CoZ (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb), Zr₂CrZ (Z = Ga, In), Zr₂RhZ (Z = Al, Ga, In) et Zr₂VZ (Z = Al, Ga, In, Sn), ont été largement étudiés [30], Birsan et al prédisent de nouveaux Zr₂MnZ (Z = Al, Ga, In) [37], ils ont découvert que le composé Zr₂MnAl présente une bande interdite nulle sur un voie de spin et une bande interdite semi-conductrice dans l'autre. En outre, les composés Zr₂MnZ (Z = Ga, In) présentent des propriétés semi conductrices dans les deux voies.

A la base, l'origine du gap est due au contribution des états électroniques des éléments X,Y et Z, ce dernier possède dans sa bonde de valence des niveaux énergétiques faibles s et p qui ne contribuent pas d'une façon directe à la formation du gap, mais il est responsable à la localisation et le positionnement du niveau de Fermi dans la bande interdite [31].

Le remplissage des cases électroniques de ces niveaux énergétiques commence par les 8 électrons des spins majoritaire puis passant aux spins minoritaires [32]. Les états électroniques d de l'atome de X1(Zr) et Y réagissent entre eux en créant une hybridation de double et triple dégénérescences e_g(d_{x²-y²}, d_{z²}) et t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) respectivement (voir **Figure III.9**), sachant que la forte hybridation des états d cause par l'interaction entre les atomes (Zr-Y), qui génère des électrons liants et anti-liants, et l'élément Y en donnant l'existence du gap entre les états anti-liants 3xt_{1u} et 3xt_{2g} (voir **Figure III.8**, ou les notifications d₁ jusqu'à d₅ correspondent aux orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x²-y²}, d_{z²} respectivement).

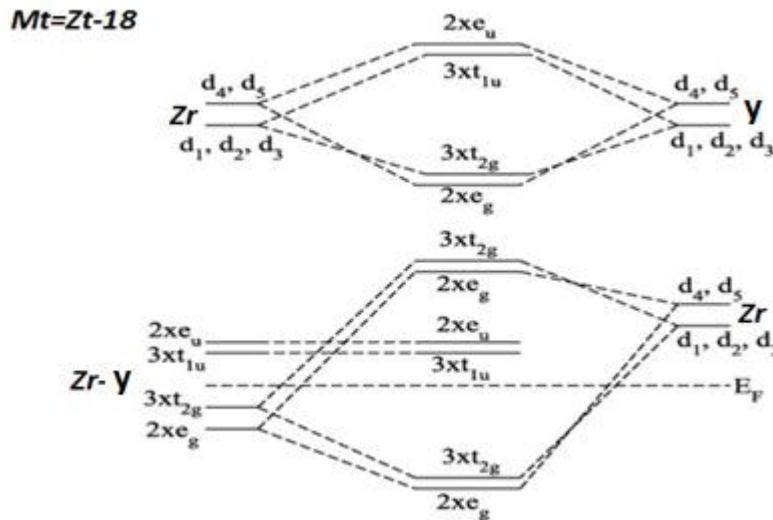


Figure III.8 : Illustration de l'origine du gap et l'hybridation des états d dans les matériaux Zr₂YZ.

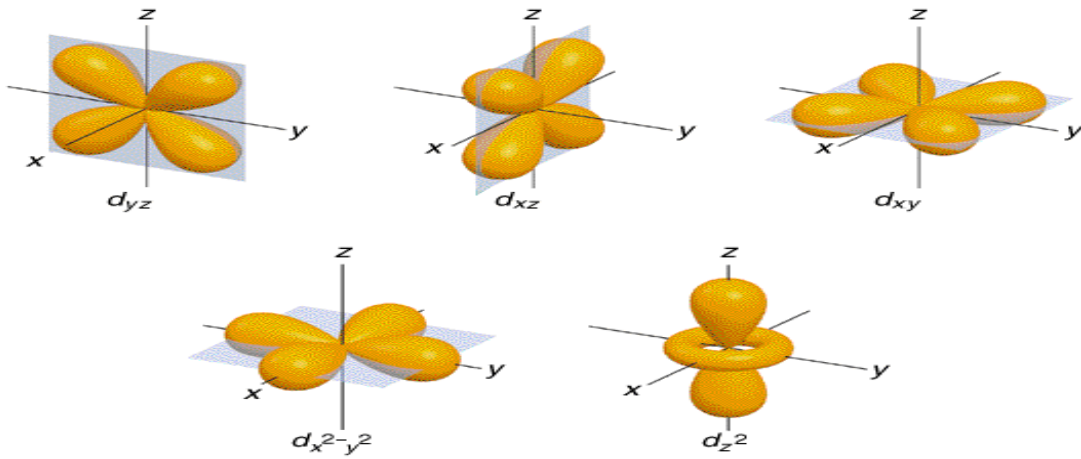


Figure III.9 : Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux $e_g(d_x^2-y^2, d_z^2)$ et $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$.

III.5. Règle de Slater-Pauling :

Généralement le moment magnétique dans les matériaux Ferromagnétiques provient des éléments 3d. Selon les travaux de Slater et Pauling, on constate une explication de ce phénomène sous forme une règle décrivant que le moment magnétique de ces éléments peut être estimé en fonction de leurs électrons de valence [24]. En plus l'hybridation des états d des éléments X et Y crée une dégénérescence des électrons liants $t_{2g}(e_g)$ et anti-liants $t_{1u}(e_{1u})$ qui forme le gap dans la direction des spins minoritaires avec des états remplis dans la valence au-dessous de niveau de Fermi qui contient 9 électrons pour les Half Heusler et 12 électrons pour les Full Heusler ordinaire, donc le nombre total des électrons de valence de chaque atome contribuent dans les deux directions des spins majoritaires $N\uparrow$ et spins minoritaires $N\downarrow$. Le moment magnétique total M_{tot} est déduit par la différence entre Z_{tot} et les électrons de valence des spins minoritaires $N\downarrow$ multiplié par 2 suivant cette relation :

$$Z_{tot} = N\uparrow + N\downarrow$$

$$M_{tot} = N\uparrow - N\downarrow \rightarrow M_{tot} = Z_{tot} - 2N\downarrow \quad (III.1)$$

Pour les alliages Half Heusler, nous avons 9 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle suivante :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 18(\mu_B) \quad (III.2)$$

Et pour les alliages Full-Heusler, nous avons 12 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle suivante :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 24(\mu_B) \quad (III.3)$$

Voici quelques exemples des alliages Heusler avec des valeurs expérimentales qui suivent la règle Slater-Pauling (SP), pour les Half-Heusler : NiMnSb $3.85(\mu_B)$, PdMnSb $3.95(\mu_B)$, PtMnSb $4.14(\mu_B)$, CoTiSb non magnétique, et pour les Full Heusler ordinaire : Co_2MnAl $4.01(\mu_B)$, Co_2MnSi $5.07(\mu_B)$, Co_2MnGa $4.05(\mu_B)$, Co_2MnGe $5.11(\mu_B)$, Co_2MnSn $5.08(\mu_B)$, Co_2FeSi $5.9(\mu_B)$, Mn_2VAl $1.82(\mu_B)$, Fe_2VAl non magnétique [9,35] (Voir Figure III.10).

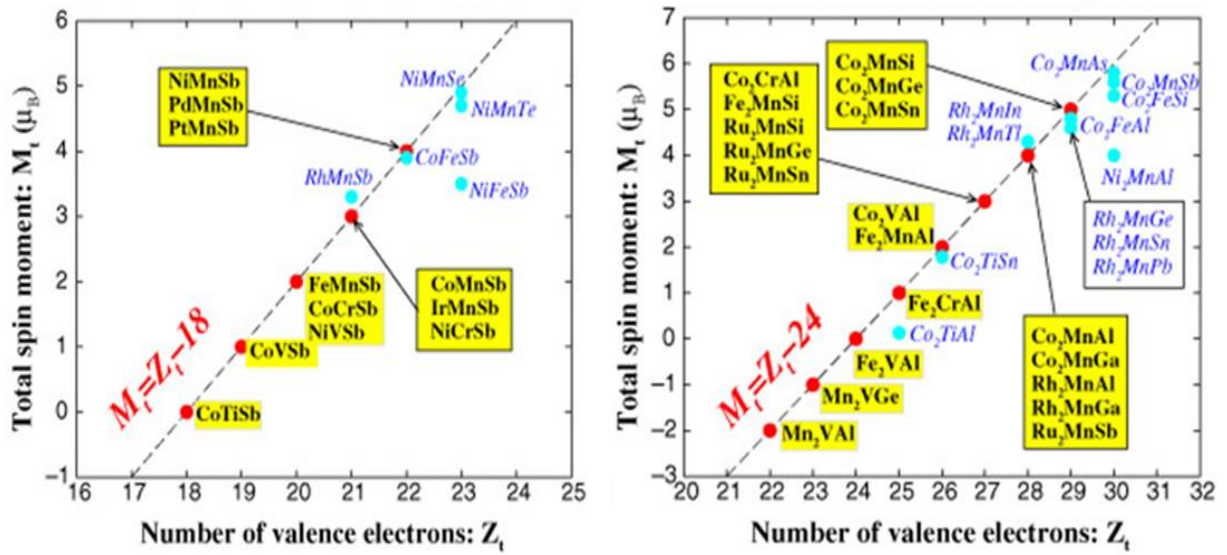


Figure III.10 : Le moment magnétique total M_{tot} calculé en fonction du nombre total des électrons de valence Z_{tot} pour les alliages Half –Heusler (à gauche), et Full –Heusler ordinaire (à droite). Les lignes discontinues représentent le comportement (SP) [9].

References

- [1]. F. Heusler, Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2]. F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3]. C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668-699.
- [4]. I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Physical Review B ,66(2002)174429.
- [5]. S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [6]. W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [7]. R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, Physical Review Letters ,50 (1983)2024.
- [8]. S.Trudel,O.Gaier,J. Hamrle, B.Hillebrands, journal of Physical D :Applied Physics, 43(2010) 193001.
- [9]. I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, journal of Physics D :Applied Physics, 39 (2006) 765.
- [10]. Z.Wen, T. Kubota, T. Yamamoto, K. Takanashi, Scientific reports,5 (2015).
- [11]. R.Keizer, S. Goennenwein, T. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta, Nature, 439 (2006) 825-827.
- [12]. V. Padro, W.E. Pickett, Physical Review Letters, 102 (2009) 166803.
- [13]. H. Li, H. Bao, B. Song, W. Wang, X. Chen, L. He, W.Yuan, Physica B : Condensed Matter, 403 (2008) 4096-4099.
- [14]. Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, Y.C. Cao, Journal of the American Chemical Society, 128 (2006) 12428-12429.
- [15]. W. Pickett, D.Singh, Journal of magnetism and magnetic materials, 172 (1997) 237.
- [16]. S. Skaftouros, K. Ozdogan, E. Sasioglu, I. Galanakis, Physical Review B, 87 (2013) 024420.
- [17]. X. Dai, G.Liu, G.H. Fecher, Felser, Y.Li, H. Liu, Journal of Applied Physics ,105 (2009) 07E901.
- [18]. M. Halder, M. Mukadam, K.Suesh, S. Yusuf, Journal of magnetism and magnetic materials,377 (2015) 220-225.
- [19]. Z.Bai, L. Shen, G. Han, Y.P.Feng, Data Storage : review of Heusler Compounds, in Spin,World Scientific, 2012,pp.1230006.
- [20]. H.C. Kandpal, C.Fesler, R. Seshadri, Journal of Physics D : Applied Physics ,39(2006) 776.
- [21]. M. Ameri, A. Touia, R. Khenata, Y. Al-Douri, H. Baltache, Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 124 (2013) 570-574.

- [22]. G. Ding, G. Gao, L. Yu, Y. Ni, K. Yao, *Journal of Applied Physics*, 119 (2016) 025105.
- [23]. F. Heusler, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 161 (1927) 159-160.
- [24]. S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 61 (2006) 749-752.
- [25]. J. Kubler, G. Fecher, C. Felser, *Physical Review B*, 76 (2007) 024414.
- [26]. J. Winterlik, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, *Physical Review B*, 83 (2011) 174448.
- [27]. J. Drews, U. Eberz, H-U. Schuster, *Journal of the Less Common Metals*, 116 (1986) 271-278.
- [28]. T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, *Progress in solid state chemistry*, 39 (2011) 1-50.
- [29]. G. Bacon, J. Plant, *Journal of Physics F : Metal Physics*, 1 (1971) 524.
- [30]. Birsan 2014, Gao 2015, Wang 2015, Deng 2016a, b, Wang 2016.
- [31]. B. Benjamin, W. Sabine, H.F. Gerhard, F. Claudia, K. Jurgen, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008) 014102.
- [32]. J. Kubler, *Physica B+ C*, 127 (1984) 257-263.
- [33]. L. Chioncel, *Finite Temperature Electronic Structure : Beyond the Local Density Approximation*, UB Nijmegen [Host], 2004.
- [34]. R. Grasin, E. Vinteler, A. Bezerghéanu, C. Rusu, R. Pacurariu, I. Deac, R. Tetean, *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 118 (2010) 648.
- [35]. P. Webster, K. Ziebeck, *Part*, 2 (1988) 75-184.
- [36]. S. Parkin, J. Xin, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, M. Samant, *Proceedings of the IEEE*, 91 (2003) 661-680.
- [37]. Birsan, A., & Kuncser, V. (2016). First principle investigations of the structural, electronic and Magnetic properties of predicted new zirconium based full-Heusler compounds, Zr_2MnZ ($Z = Al, Ga$ and In). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406, 282-288.

Chapitre IV
Résultats
et
discussions

IV.1. Introduction :

Cette dernière partie contient les résultats et leurs discussions lors des études approfondies faites sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques d'alliage Zr_2CoSn . Dans cette approche, les calculs des premiers principes, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) ainsi que par le potentiel d'échange et de corrélation décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

IV.2. Détails de calcul :

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de composée Full Heusler Zr_2CoSn dont tous les calculs sont réalisés en employant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k [1] et au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Nous basons sur L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop [3]. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélations, Les calculs DFT (PBE-GGA) [4-5] sont utilisés pour déterminer et obtenir les propriétés électroniques et magnétiques de ce composé.

Le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ est choisi égal à 8 où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Nous avons utilisé des rayons muffin-tin R_{MT} de 2.45, 2.52, 2.38 u.a (unité atomique) pour Zr, Co, Sn respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 2000 k-points.

Les électrons de valences des éléments Zr, Co, SnZr : [Kr] 5s² 4dCo : [Ar] 4s² 3d⁷Sn : [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p²**IV.2.1. Propriétés structurales :**

La compréhension des caractéristiques structurales est très importante pour interpréter les propriétés physiques à l'échelle microscopique et pour cela nous sommes intéressés dans cette partie à déterminer les paramètres d'équilibre structural de composé Full Heusler Zr_2CoSn .

Dans nos calculs, l'optimisation nécessite la détermination de l'état fondamentale par l'énergie d'équilibre, ce qui a conduit à définir le paramètre structural (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B').

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur l'alliage Full Heusler Zr_2CoSn pour deux types de structure Hg_2CuTi (XA, groupe d'espace F43m, N°216) où l'atome Zr occupe 4a (0, 0,0) et 4c (0.25, 0.25, 0.25), les atomes Co et Sn sont situés aux 4b (0.5,0.5,0.5) et 4d (0.75, 0.75, 0.75), respectivement (**Voir Figure IV.1.a**) et

Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°225) où l'atome Zr occupe (4c (0.25, 0.25,0.25), 4d (0.75, 0.75, 0.75)) et les atomes Co et Sn sont situés aux 4a (0,0,0) et 4b (0.5, 0.5, 0.5), respectivement (Voir **Figure IV.2.b**) dans leurs phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) [6].

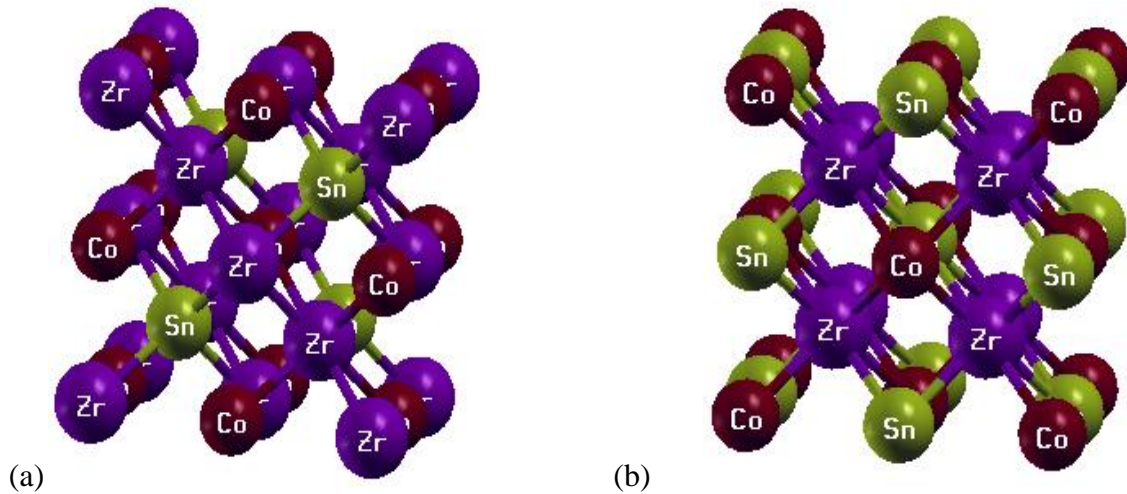


Figure IV.1 : Structures cristallines de composé Heusler Zr_2CoSn : (a) Full Heusler inverse (structure de type Hg_2CuTi), (b) Full-Heusler (structure de type Cu_2MnAl).

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Birch Murnaghan [7] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \bar{B}_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{IV.1})$$

Où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire V , et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B_0 et \bar{B}_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement. Les courbes $E(V)$ sont représentées sur la **figure IV.2**.

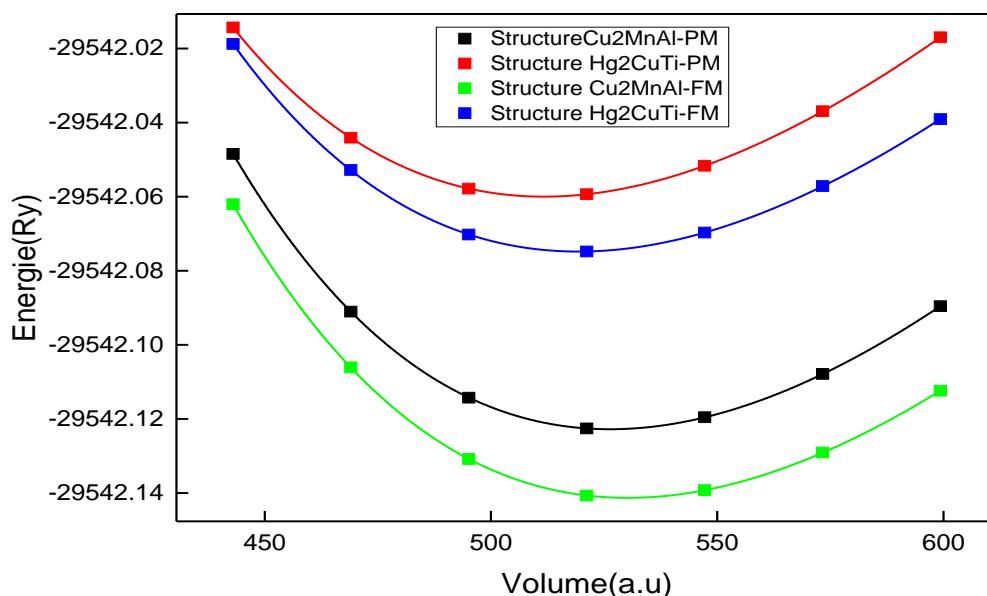


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale de composé Zr_2CoSn en fonction de volume dans leur phases FM et PM.

On peut voir à partir de ces courbes que notre composé étudié stabilise énergétiquement dans sa phase ferromagnétique (FM) à l'équilibre de volume, avec la structure de type Cu_2MnAl . En se basant sur l'ajustement de ce résultat sur l'équation d'état de Birch Murnaghan, on obtient, pour ce composé, les paramètres de l'état fondamental (V_0 , B (GPa), BP , E_0 , a (rayon de Bohr)), et on les compare avec ceux d'un travail théorique (A. Birsan et al) [8], cités dans le **tableau IV.1**.

Tableau IV.1 :Présentation du paramètre de réseau à l'équilibre (a)[Bohr], le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (BP)[GPa], énergie de l'état fondamental E_0 [Ry] pour Zr_2CoSn .

Composé	Phase	V_0	B (GPa)	BP	E_0	a (u.a)
Zr_2CoSn	Structure de type Hg_2CuTi					
	FM	519.3114	110.4238	4.4024	-29542.074796	12.7594
						12.7745 [8]
	PM	511.7002	112.1819	4.4179	-29542.059970	12.6967
	Structure de type Cu_2MnAl					
	FM	530.1816	117.6605	4.4065	-29542.141289	12.8478
PM	526.3197	121.7557	4.3693	-29542.122760	12.8165	

Birsan et al ont mentionnées que la structure Hg_2CuTi dans sa phase ferromagnétique est l'état fondamental de ce composé qui est en désaccord avec les résultats obtenue dans cette étude.

IV.2.2. Propriétés élastiques:

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

La loi de Hook relie la contrainte et la déformation par les constantes élastiques. La structure cubique possède seulement trois modules élastiques indépendants, C_{11} , C_{12} et C_{44} , leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. La première équation est la formule du module de compressibilité dans le système cubique.

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

La deuxième équation est formée par l'application d'un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé qui est donné par l'expression suivante:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

Où l'expression de l'énergie totale à la forme suivante:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{IV.4})$$

V_0 est le volume de la maille élémentaire et $E(V_0)$ est l'énergie du système sans contraintes dans ce volume.

Finalement, pour déterminer le C_{44} , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé qui a la forme suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

L'énergie totale du système est devenue :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{IV.6})$$

La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les critères de la stabilité de Born soient satisfaits [9].

$$C_{44} > 0 \quad (\text{IV.7.a})$$

$$C_{11} - |C_{12}| > 0 \quad (\text{IV.7.b})$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{et} \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{IV.7.c})$$

ce qui reflète la stabilité de notre matériau dans cette structure contre les déformations élastiques.

On a commencé le calcul numérique des constantes élastiques pour l'alliage étudié Zr_2CoSn sous la phase favorable énergétiquement (de type Cu_2MnAl -FM). Nous avons obtenu que cette phase n'est pas stable mécaniquement de même pour la phase paramagnétique (PM) de cette dernière structure. Ce qui nous conduit à calculer les constantes élastique de notre composée avec la structure Hg_2CuTi dans sa phase ferromagnétique. Les résultats obtenus montrent que l'alliage étudié est mécaniquement stable dans cette phase (Hg_2CuTi -FM). Le calcul est élaboré par la méthode de Murtaza jamal [10] implémentée dans le code WIEN2k.

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de l'alliage Zr_2CoSn sont listées dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV.2 : Constants élastique, C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), module de Bulk B (GPa).

Phases	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
FM 225	76.9438	138.1066	31.5901	117.719
PM 225	80.4741	142.7975	17.4132	122.023
FM 216	134.4737	100.0926	63.8889	111.552

Les critères de stabilité mécanique pour le Zr_2CoSn dans la structure (Hg_2CuTi -FM) :

$$C_{44}(= 63.8889) > 0$$

$$C_{11}(= 134.4737) - |C_{12}|(= 100.0926) > 0$$

$$C_{11}(= 134.4737) + 2C_{12}(= 100.0926) > 0$$

$$et C_{12}(= 100.0926) < B(= 111.552) < C_{11}(= 134.4737)$$

Pour un système cubique C_{11} , C_{12} et C_{44} forment l'ensemble complet des constantes élastiques et à partir de ces quantités d'autres grandeurs liées aux constantes élastiques (Grandeurs Mécaniques) peuvent être déduites. Telle que le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de poisson ν et le paramètre d'anisotropie A peuvent être dérivés à partir des relations suivantes :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (IV.8)$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (IV.9)$$

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3B}\right) \quad (IV.10)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (IV.11)$$

Tableau IV.3 : Le module de cisaillement G, le module d'Young E, le paramètre anisotrope A, le rapport B / G et le coefficient de Poisson ν pour Zr_2CoSn dans la structure de type Hg_2CuTi .

Phases	G	E	A	B/G	ν
FM 216	102.164	37.913	3.71	1.092	0.347

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour notre matériau est inférieur de la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile / fragile ($fragile < 1.75 < ductile$) [11], ce qui classe notre composé comme un matériau fragile.

Pour un cristal isotropique, A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après le **tableau (IV.2)**, on voit clairement que le coefficient A est supérieure à l'unité ce qui nous permet de dire que ce composé est un matériau anisotrope.

IV.2.2.1. Température de Deby :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration à point zéro. Nous avons estimé la température de Debye en utilisant la vitesse du son moyenne V_m , par l'équation suivant :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (IV.12)$$

où \hbar est la constante du Planck, k la constante du Boltzmann, N_A le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de la formule, M la masse moléculaire par unité de la formule, la densité $\rho = \left(\frac{M}{V} \right)$. La vitesse moyenne du son donne par l'équation :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (IV.13)$$

Où v_l et v_t , est la vitesse longitudinale et transversale respectivement, et sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (IV.14)$$

Notre calcul est représenté dans le **tableau (IV-4)** pour notre composée Zr_2CoSn en utilisant l'approximation GGA. Les vitesses longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne v_m sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Deby (K) est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

Tableau IV.4 : vitesses de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne (ν_t , ν_l et ν_m respectivement en m/s, et la température de Debye θ_D en K, la température de fusion T_m en K).

ν_m	ν_l	ν_t	θ_D	T_m
2482.63	4567.51	2208.91	275.845	1347.7395 + 300

IV.2.2.2. Energie de formation :

L'énergie de formation (ou L'enthalpie de formation) d'un cristal ΔH_{form} est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce système dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable). Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former. Après le calcul de paramètre de maille et l'obtention d'énergie totale de système étudié ainsi que l'énergie des éléments constitutifs, nous avons calculé l'énergie de formation de système proposé afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser cet alliage, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante :



Donc pour cette réaction, l'énergie de formation sera donnée par l'équation suivante :

$$E_f(Zr_2CoSn) = E_{tot}(Zr_2CoSn) - 2E_{tot}(Zr) - E_{tot}(Co) - E_{tot}(Sn) \quad (IV.16)$$

Où $E_{tot}(Zr_2CoSn)$ est l'énergie totale des composés présents dans la phase L2₁, et $E_{tot}(Zr)$, $E_{tot}(Co)$ et $E_{tot}(Sn)$ sont les énergies totales calculées (par atome à T= 0 K) des atomes dans leurs états standards. Les valeurs des énergies totales sont obtenues à partir des calculs effectués par le code WIEN2k [12].

La valeur d'enthalpie de formation pour l'alliage étudié est représentée dans le **tableau IV. 5**. Nous pouvons constater que l'enthalpie de formation prend une valeur négative, pour le composé étudié, calculée à partir de l'équation (IV.16), signifie l'existence, la stabilité, et qu'il est possible de synthétiser cet alliage expérimentalement.

Tableau IV.5 : Energies totales calculées des atomes Zr, Co et Sn, et de composé **Zr₂CoSn** et son enthalpie de formation (ΔH_{form}) en (Ry).

$E_{tot}(Zr)$	-7198.43028094
$E_{tot}(Co)$	-2786.95274337
$E_{tot}(Sn)$	-12358.23522225
$E_{tot}(Zr_2CoSn)$	-29542.074796
$\Delta H_{form}(Zr_2CoS)$	-0.0262685

IV.2.3. 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 du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, et les densités d'états.

IV.2.3.1. Structures de bandes :

La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans un alliage. Dans cette partie nous avons étudié la structure de bande électronique de Full Heusler inverse où nous utiliserons le paramètre de maille d'équilibre correspond à la phase FM.

Les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) sont calculées en utilisant la méthode GGA. Les figures IV-(3a-3b), présentent les structures de bandes de l'alliage étudié aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin-up et de spin-down. A partir de cette figure, on voit clairement que dans la structure de bandes spin-up, les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) se chevauchent (à savoir, se croisent) au niveau de Fermi. Ceci indique que l'alliage a un comportement métallique dans cette voie. Tandis que la structure de bandes spin-down possède une bande interdite (gap) 0,661 eV, entre la bande de valence et la bande de conduction, qui représente le comportement semi-conducteur. La largeur du gap peut être calculée à partir de l'énergie du point de la bande (BV), la plus élevée occupée Γ et le point le plus bas de la bande de conduction (BC) située sur Λ de la structure de bandes spin-down. D'après ces résultats cités ci dessus le composé Zr_2CoSn est demi-métallique.

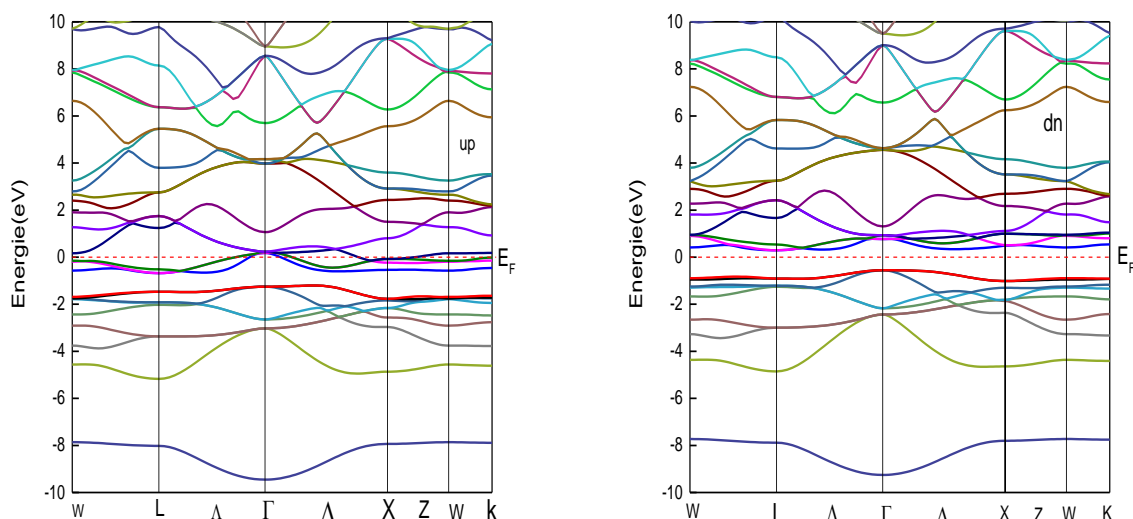


Figure IV. 3a-3b : Structures de bande pour le composé Full-Heusler inverse: (a) le canal de spin majoritaire de Zr_2CoSn , (b) le canal de spin minoritaire de Zr_2CoSn .

IV.2.3.2. Densités d'états électroniques :

La densité d'états est utilisée généralement pour comprendre la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), Les densités d'état totales et partielles d'alliage Zr_2CoSn dans la phase ferromagnétique sont calculées à leur état d'équilibre par l'approximation GGA dont elles sont illustrées dans la Figure IV. 4.

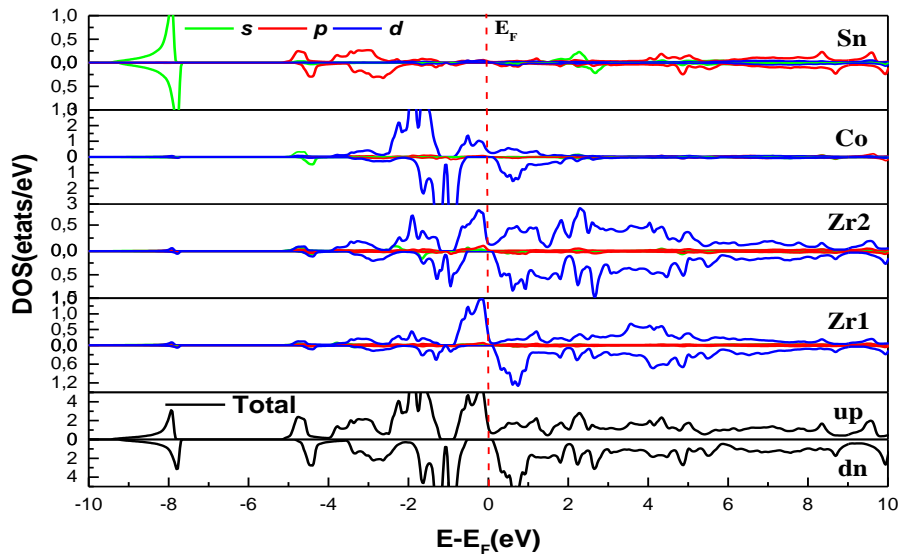


Figure IV.4 : Densités d'états totale et partielle de Zr_2CoSn obtenues par l'approximation GGA.

Nous pouvons distinguer, à partir de les densités totales et partielles trouvées par la méthode FP-LAPW, que la région de la bande de valence est divisée en deux intervalles d'énergie importants appelés : BV1 et BV2.

- Le premier intervalle de valence (BV1), située l'intervalle d'énergie $[-9.1 \text{ eV}, -7.65 \text{ eV}]$: Dans les deux voies de spins, la contribution de l'orbitale s de (Sn) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale p et d de (Zr1) et (Zr2).
- Le deuxième intervalle de valence (BV2), située entre -7.65 et le niveau de Fermi (0 eV) : Dans les spins minoritaires et majoritaires, on voit qu'il y a des hybridations des orbitales d des atomes Co, Zr1, et Zr2 dans le domaine d'énergie $[-5.2 \text{ eV}, -1.2 \text{ eV}]$.
- On observe aussi une bande interdite, dans la voie de spins minoritaires, autour de niveau de Fermi de largeur 0.66 eV . Ce qui confirme que notre composée étudié est un matériau demi-métallique.
- La bande de conduction BC est formée principalement de l'orbitale d de (Zr1) et (Zr2).

IV.2.4. Propriétés magnétiques :

Dans cette partie nous avons calculé le moment magnétique (MT) total et partiel pour l'alliage précédent. Le calcul est effectué à l'aide d'approximation GGA, où les valeurs

obtenues sont présentées dans le **Tableau IV.6**, évidemment le moment magnétique total obtenu pour l'alliage étudié obéit à la loi de Hund.

Le caractère magnétique provient principalement d'électron des atomes de Zr (figure IV.4). On voit que la contribution principale au caractère magnétique dans le DOS résultant, obtenue par la méthode GGA (PBE) autour du niveau de Fermi, est due aux orbitales **d** de deux atomes Zr et celui de l'atome Co. On trouve que Zr₁ à la position (0, 0, 0) a un moment magnétique plus grand que celui de Zr₂ (0,25, 0,25, 0,25). Ce résultat est confirmé par les résultats du DOS des deux atomes Zr₁ et Zr₂ (figure IV. 4) dans lesquels il existe une grande différence de DOS entre les deux voies (spin-up et spin-down) autour du niveau de Fermi pour l'atome Zr₂ comparé à Zr₁.

Le moment magnétique total de notre composé étudié, avec la structure Hg₂CuTi, a la valeur entière 3 μ_B. Par conséquent, le composé Zr₂CoSn est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater –Pauling) pour les demi-métaux: $M_{\text{tot}} = (Z_T - 18) \mu_B$ [12] où M_{tot} représente le moment magnétique total (en μ_B) et Z_T représente le nombre total d'électrons de valence. Nos résultats sont proches de ceux obtenus par Birsan et al. [6]

Tableau IV.6 : moments magnétiques totales et partiels de Composés Heusler Zr₂CoSn à l'équilibre.

Zr ₂ CoSn	Nos résultats	Autres calculs
Moment magnétique interstitiel	0.76488	
Moment magnétique d'atome Zr 1	0.95300	0,946 ^[6]
Moment magnétique d'atome Zr 2	0.45016	0,446 ^[6]
Moment magnétique d'atome Co	0.81545	0,816 ^[6]
Moment magnétique d'atome Sn	0.01702	-0,013 ^[6]
Moment magnétique total	3.00051	
Polarisation de spin (%)	100	

La polarisation de spin $P(E_f)$ d' alliage Zr₂CoSn à une énergie E (en particulier au niveau de Fermi E_f) est en relation avec les densités d'états électroniques DOS dépendant du spin par l'expression :

$$P(E_f) = \frac{\rho \uparrow(E_f) - \rho \downarrow(E_f)}{\rho \uparrow(E_f) + \rho \downarrow(E_f)} \quad (\text{IV.17})$$

Avec $\rho \uparrow(E_f)$ et $\rho \downarrow(E_f)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_f . La valeur de Polarisation est représentée dans le **Tableau IV.6**. On peut constater que, pour l' alliage étudié, la polarisation de spin au niveau de Fermi est atteindré jusqu'à 100%, ce qui entraîne un comportement demi-métallique à l'état stationnaire.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [5] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
- [6] A. Birsan, V. Kuncser. Theoretical investigations of electronic structure and magnetism in Zr₂CoSn full-Heusler compound.
- [7] Birch F (1978) Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. J Geophys Res 83:1257-1268
- [8] Birsan, A., and V. Kuncser. "Theoretical investigations of electronic structure and magnetism in Zr₂CoSn full-Heusler compound." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 388 (2015): 1-4.
- [9] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [10] .M. Jamal, S.J. Asadabadi, I. Ahmad, H.R. Aliabad, Elastic constants of cubic crystals, Computational Materials Science, 95 (2014) 592-599.
- [11]. S.F.Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [12]. Zheng N, Jin Y. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 3099.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de matériau Zr_2CoSn à l'aide d'une méthode quantique. Dans cette étude, nous sommes intéressés à ce type des matériaux « Heusler » grâce à leur intérêt technologique et industriel. En appliquant pour cela la méthode ab initio FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité qui exprime l'énergie totale en tant que fonctionnelle des paramètres d'ordre, et implémentée dans le code de simulation WIEN2k.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

1. Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental de système considéré tels que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité par rapport à la pression. Ces paramètres structurales ont été calculés et comparés avec d'autre résultat théorique. Birsan et ces collaborateurs ont mentionnées que la structure Hg_2CuTi dans sa phase ferromagnétique est l'état fondamental de ce composé ce qui est en désaccord avec les résultats obtenue dans cette étude.
2. Par ailleurs, nous avons calculé les constants élastiques de Zr_2CoSn dans l'approximation GGA. On a calculé aussi les coefficients de poisson ν , module de Young E , le module de cisaillement G , la vitesse de son, le facteur d'anisotropie A , le rapport B / G et la température de Debye θ_D de ce composé.
3. Ensuite, nous avons déterminée les propriétés électroniques, la topologie des structures de bandes et l'étude de la densité d'état d'alliage qui révèlent que l'alliage Zr_2CoSn a un comportement métallique pour les électrons de spin up. Par contre, concernant les électrons de spin down, nous avons remarqué la présence d'une bande interdite qui represente le comportement semi-conducteur.
4. Le moment magnétique total calculé est $3.00051 \mu_B$ ce qui est en accord avec la règle de Slater Pauling $M_{tot}=Z_T-18$, les atomes cobalt (Co) ainsi que Zirconium (Zr1) ont les moments les plus élevés. La polarisation de spin au niveau de Fermi est 100%.

Finalement, Avec les calculs des propriétés structurales, électronique et magnétique, nous avons montré que le composé Zr_2CoSn , est un matériau demi-métallique dans la structure Hg_2CuTi (XA, groupe d'espace F43m, N°216). Par conséquent, il est un candidat potentiel pour la technologie spintronique.

Résumé

Nous avons présenté Dans ce travail, une étude théorique par modélisation des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du composé Heusler Co_2TaGa . Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FPLAPW) implémentée dans le code WIEN2k qui se base sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats trouvés sont en accord avec d'autres calculs théoriques. Nos résultats ont montré que ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater –Pauling) $M_{\text{tot}} = (Z_T - 18) \mu_B$.

Mots clés : Full Heusler ; Demi-métalicité ; DFT ; magnétisme.

Abstract

In this work, we presented a theoretical study by modeling the structural, electronic, elastic and magnetic properties of the Heusler Co_2TaGa compound. The calculations were performed by the augmented plane wave method (FPLAPW) implemented in the WIEN2k code which is based on density functional formalismes (DFT), using generalized gradient (GGA) approximation. The results found are in agreement with other theoretical calculations. Our results showed that this compound is a Half-metallic material and obeys the rule (Slater - Pauling) $M_{\text{tot}} = (Z_T - 18) \mu_B$.

Keywords: Full Heusler; Half-metallicity; DFT, magnetism.

ملخص

في هذا العمل ، قدمنا بـ دراسة نظرية للخصائص الهيوية ، الإلكترونية ، المرنة والمغناطيسية لمركب هيسلر Co_2TaGa . أجريت الحسابات باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة (FPLAPW) ، والتي تستند إلى طريقة الكثافة الوظيفية (DFT) منقذة من خلال برنامج WIEN2K و باستخدام تقريب تدرج (GGA) المعمم. النتائج المتوصل إليها توافق الحسابات النظرية الأخرى.

أظهرت نتائجنا أن هذا الأخير هو مادة شبه معدنية ويخضع لقاعدة (Slater -Pauling)

$$M_{\text{tot}} = (Z_T - 18) \mu_B$$

الكلمات المفتاحية: هيسلر كامل ، نصف معدني ، الكثافة الدالية، المغناطيسية