

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

**Medjahed Tami**

Sur le thème

**Étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques  
et magnétiques du composé Heusler quaternaire PdCoMnGa  
par la méthode FP-LAPW**

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

El-Keurti Mohamed.....	Président	Pr	U . Saida	Président
Boudali Abdelkader.....	Rapporteur	MCA....	U . Saida	Rapporteur
Doumi Bendouma.....	Examineur	MCA ....	U . Saida	Examineur
Zemouli Mostefa.....	Examineur	MCA	U . Saida	Examineur

**Année Universitaire 2017 - 2018**



# Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*Nous tenons à remercier mon encadreur Mr : Boudali Abdelkader, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

*Je remercie les professeurs El-Keurti Mohamed, Doumi Bendouma et Zemouli Mostefa d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*





# *Dédicaces*

**Grâce à mon Dieu « el Kadir »**

*Je dédie ce travail à :*

*\* A mes très chers parents qui m'ont soutenu  
tout au long de ma vie. \**

*\* A toute ma famille. \**

*\* A tous mes amis. \**

MEDJAHED  
TAMI



**Tables des matières**

Remerciement  
 Dédicace  
 Liste des abréviations  
 Liste des Figure  
 Liste Des Tableaux  
 ❖ Introduction Générale ..... 1

**Chapitre I : Théorie Fonctionnelle De La Densité La ou DFT**

I.1 Introduction ..... 4  
 I.2 Equation de Schrödinger ..... 4  
 I.2.1 Le problème à N corps ..... 6  
 I.3 L’approximation de Born Oppenheimer..... 7  
 I.4 Approximation de Hartree ..... 8  
 I.5 Approximation de Hartree-Fock..... 9  
 I.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ..... 11  
 I.6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn ..... 11  
 I.6.1.1 Premier théorème..... 11  
 I.6.1.2 Deuxième théorème..... 12  
 I.6.2 .Kohn et Sham ..... 14  
 I.6.3 .Approximation de la densité locale (LDA) ..... 16  
 I.6.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) ..... 17  
 Références bibliographiques ..... 20

**Chapitre II : Méthode des ondes planes linéairement augmentées**

II.9. Introduction..... 21  
 II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP- LAPW).22  
 II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) : ..... 23  
 II.4. Principe de la méthode (LAPW). ..... 25  
 II.5. Les rôles des énergies de linéarisation ..... 27  
 II.6. Développement en orbitales locales ..... 28  
 II.6.1. La méthode LAPW+LO ..... 28  
 II.6.2. La méthode APW+lo ..... 29  
 II.7. Le principe de la méthode FP-LAPW : ..... 30

II.8. Le code <i>WIEN2k</i> .....	30
II.8.1. Le code de calcul Wien2k .....	31
II.9. CONCLUSION .....	33
Références bibliographiques .....	34

**Chapitre III : Résultat et discussion**

III.1. Introduction .....	36
III.2. Méthode de calculs .....	<b>37</b>
III.3. résultats et discussion : .....	38
III.3.1. Structure de propriété : .....	38
III.3.2. Propriétés élastiques : .....	43
III.3.2. Propriétés électronique et magnétique .....	46
Références .....	51
CONCLUSION Générale .....	

### Liste des abréviations

**DFT** :Density FunctionalTheory.

**TDDFT** :Time-Dependent Density Functional Theory)

**H** :Hamiltonien.

**K.S** :Kohn-Sham.

**Tn** : L'énergie cinétique des noyaux.

**Vn-n** :L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

**Vn-e** :L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

**Ve-e** : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

**Te** :L'énergie cinétique des électrons.

**$\Psi$**  : Fonction d'onde.

**E** : Energie totale.

**HK** :Hohenberg-Kohn.

**LDA** :Local Density Approximation.

**GGA** : Generalized Gradient Approximation.

**FP-LAPW** : Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves (method).

**LAPW** :Linearized augmented plane wave (method).

**APW** : Ondes planes augmentées (method).

**MT**: Muffin-Tin.

**DOS**:Density Of States.

**RMT**:le rayon de la sphère Muffin-tin.

**Kmax**: le vecteur d'onde réciproque pour les ondes planes.

**Lo**:Orbitales locales.

**DMF** : demi métal ferromagnétique

**DM** : demi métal

**Liste des Figures**

**Figure I.1.** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). .....

**Figure .2. 1..** Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) .....

**Figure II .2 :** Organisation des programmes dans WIEN2K . .....

**Figure III.1-a :** Position de Pd( $3/4, 3/4, 3/4$ ), Co( $1/4, 1/4, 1/4$ ), Mn( $1/2, 1/2, 1/2$ ), Ga (0, 0,0) pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnGa) de type 1 .....

**Figure III.1-b :** atomiques : Pd( $3/4, 3/4, 3/4$ ), Co( $1/2, 1/2, 1/2$ ), Mn( $1/4, 1/4, 1/4$ ) Ga (0, 0,0) pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnGa) de type 2 .....

**Figure III.1-c :** Positions atomiques : Pd( $3/4, 3/4, 3/4$ ), Co(0, 0, 0), Mn( $1/2, 1/2, 1/2$ ) Ga ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnGa) de type 3 .....

**Figure III.2 :** Repente la variations d'énergie en fonction du volume type 1 .....

**Figure III.3 :** Repente la variation d'énergie en fonction du volume type 2 .....

**Figure III.4 :** Repente la variation d'énergie en fonction du volume type 3 .....

**Figure III. 5.** Repente la variation d'énergie en fonction du volume type 1 , 2 et 3(Fm)

**Figure III.6 :** structure de bande de spin majoritaire (up) .....

**Figure III.7 :** structure de bande de spin minoritaire (dn)

**Figure III.8:** densité d'états électronique totale et partielle pour PdCoMnGa de spin majoritaire (up) .....

**Figure III.9:** densité d'états électronique totale et partielle pour PdCoMnGa de minoritaire (dn) .....

**Figure III.10:** densité d'états électronique totale pour PdCoMnGa .....

de spin majoritaire (up) de spin minoritaire (dn)

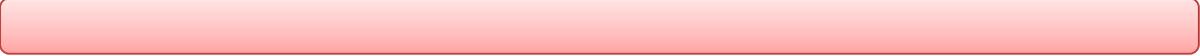
**Liste des Tableaux**

**Tableau III -1 :** Rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments constitutifs de PdCoMnGa.....

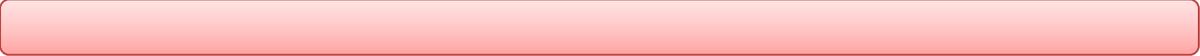
**Tableau III.2 :** Représente l'énergie totale à l'équilibre des trois types de la structure PdCoMnGa.....

**Table III.3.:** Représente les Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$ , Le module de compressibilité (B), la compressibilité ( $\beta$ ), le module de cisaillement (G), le module de cisaillement tétragonal ( $G_0$ ), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener (A) : module de cisaillement de Reuss ( $GR$ , en GPa), module de cisaillement de Voigt ( $GV$ , en GPa), module .....

**Tableau III.4 :** Représente les moments magnétiques total et partiels de PdCoMnGa à l'équilibre et semi-conducteur  $E_g$  .....



# *Introduction Générale*



### Introduction générale

Ces dernières années,, la physique du solide a connu un essor impressionnant de par la mise au point des nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises et permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux matériaux. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans les nouvelles technologies.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différents propriétés; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes les méthodes ab-initio [1] qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes ,

Le calcul ab initio (à partir de principes premiers) consiste à résoudre les équations de la mécanique quantique [2] dans les matériaux réels. Connaissant la composition atomique d'un cristal ou d'une molécule, il serait possible d'en prédire toutes les propriétés physiques à l'aide de simulations numériques. Cette approche laisse entrevoir des bénéfices technologiques mirobolants. Si l'on peut atteindre la précision souhaitée à un coût numérique raisonnable, la recherche de matériaux de pointe s'en trouve accélérée par les ressources computationnelles disponibles. On imagine par exemple rechercher une propriété particulière dans une base de données de matériaux hypothétiques, ou simplement dans des matériaux connus où cette propriété n'a pas encore été mesurée. À un niveau plus fondamental, les calculs ab initio permettent d'interpréter les mesures expérimentales et d'en comprendre les mécanismes qui oeuvrent à l'échelle nanoscopique. Ils permettent de tester des hypothèses, et de développer des modèles plus simples pour décrire différents phénomènes.

Les propriétés physiques des solides tels que la structure Heusler peuvent déterminer par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années.

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastique des alliages Heusler quaternaires composés de PdCoMnGa . Nous avons effectué

des calculs dans le cadre des méthodes basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4] en utilisant l'approximation de la densité locale (GGA) [5] et Aussi Nous avons adopté dans les calculs La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(LAPW) implémentés dans le code de calcul vien2K [6]

Ce mémoire aura pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique, informatique et d'investir les systèmes de calcul cités précédemment. Ce manuscrit est composé 3 chapitre ;

Le chapitre I ; nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité

Le chapitre II nous abordons la méthode des ondes planes linéairement augmentés (LAPW), et Le troisième chapitre contient nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques .

Enfin, nous présentons une conclusion générale de ce travail à la fin du mémoire.

### Références bibliographiques :

- [1] S. Chelli, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar ,Annaba (2015).
- [2] K.Schwarz,p .Blaha,G.K.H.Madsen .Comp .Phys.Com .147 (2012)
- [3]. N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:1,(1913).
- [4]. N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:857,(1913)
- [5] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996) .



***Chapitre I :***

***Théorie La Fonctionnelle De La Densité  
ou DFT***



## 1.1 Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour Density Functional Theory) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut ensuite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est aussi utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1923-) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour «son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité»[1].

## 1.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé  $N_e$  électrons de coordonnées  $r_i$  et de masse  $m_e$  et charge  $e$ , et  $N_n$  noyaux de coordonnées  $R_N$  et de nombre atomique  $Z_n$  et de masse  $m_n$ , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac)

$$H_e = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{nn}$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_n$ ,  $V_{e-N}$ ,  $V_{e-e}$  et  $V_{nn}$  correspondent respectivement :

- $T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$  l'énergie cinétique des électrons .
- $T_n = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$  est l'énergie cinétique des noyaux.
- $V_{e-N} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$  est l'énergie potentielle de l'interaction  
(électrons – noyaux).
- $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  est l'énergie potentielle de l'interaction  
(électrons – électrons)
- $V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$  est l'énergie potentielle de l'interaction  
(noyaux – noyaux)

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : masse de noyau.

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$\vec{R}_j, \vec{R}_I$  : définissent les positions des noyaux (j) et (i), respectivement.

$Z_j, Z_I$  : sont les nombres atomiques des noyaux (j) et (i), respectivement.

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1.0)$$

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

### 1.2.1 Le problème à N corps

La fonction d'onde de N électrons dépende de 3N coordonnées spatial 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.

$$\psi(X_1^{\rightarrow}, X_2^{\rightarrow}, X_3^{\rightarrow}, X_4^{\rightarrow})$$

Donc, sa fonction d'onde contient  $4 \times 8 = 32$  variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut  $10^4 \times 8 = 1032$  octets soit 1020 To! (si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3 169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années !) [3].

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 Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. Ensuite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

### 1.3 L'approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [4], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1,1)$$

$$H_e = T_e + V_{e-N} + V_{e-e}$$

l'équation de schrodinger et donc réécrire de façon suivante :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1,3)$$

Alors ;

$$\left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (1,4)$$

avec  $E_e$  et  $\psi_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de N électrons.

$$\text{La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante : } \psi([r_i, R_i]) = X(R) \phi([r_i, R_i]) \quad (1,5)$$

Où  $X(R)$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\phi([r_i, R_i])$  la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $[R_j]$  des noyaux fixes, ou les positions  $R$  sont des paramètres fixes. Si on remplace les équations (1.4) et (1.5) dans l'équation (1.3), on obtient:

$$H_e \phi([r_i, R_i]) = E_e \phi([r_i, R_i]) \quad (1,6)$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E = E_e + E_n \quad (1,7)$$

#### 1.4 Approximation de Hartree :

La complexité de résoudre l'équation (1.6) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en  $n$  équations électroniques. Dans l'approximation de Hartree [5], On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons

désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à un électron, de sorte que [6]:

$$\psi(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3) \dots \psi(r_n) \quad (1.8)$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie  $\Omega_i$

$$\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i)$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) \quad (1.9)$$

L'énergie potentielle  $\Omega_i(r_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i(r) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \phi_i(r) - \left( \sum_{\alpha=1}^n \frac{z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (1.10)$$

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :  $\psi([r_i, R_i]) = X(R) \phi([r_i, R_i])$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux

### 1.5 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [7] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.8) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde  $\phi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$  par un déterminant de Slater [2].

$$\phi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \phi_3(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \phi_3(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \phi_3(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde monoélectroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétriques par rapport à l'échange. En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_1, \dots, R_i) \right] \phi(r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr \quad (1.12)$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{l+k} \int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(r_i) \phi_l(r_j) dr_j dr_i \quad (1.13)$$

Lorsque (k=l) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree  $E_H$ , et lorsque (k≠l) nous obtenons l'énergie d'échange  $E_x$

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j dr_i \quad (1.14)$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j dr_i \quad (1.15)$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons.

Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono-électronique de façon autocohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante:

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

2. On résout de façon cohérente les équations monoélectroniques (1.6).

➤ □ Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels

d'interactions  $V_H(r)$  et  $V_X(r)$  que l'on introduit dans les équations monoélectroniques.

➤ On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (2-19) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\psi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

## 1.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'équation de Schrödinger traitée précédemment et écrite en fonction de fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause du nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux Hohenberg et Kohn [8]

### 1.6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [9] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

#### 1.6.1.1 . Premier théorème :

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien  $H$  de la forme de celui utilisé en début de ce chapitre (**I**), le potentiel externe  $v(r)$  est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(r)$  du système. Comme  $\rho(r)$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Étant donné que  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres  $\psi$  de l'état fondamental

ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N$$

Connaissant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale  $E_V[\rho]$ . Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_V[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{e-e}[\rho] \quad (1.16)$$

où  $F_{hk}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{hk}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de  $F_{hk}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

### 1.6.1.2 Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_V[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai  $\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ , telle que  $\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \geq 0$  et  $\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N$ , on a toujours  $E_V[\rho] < E_V[\rho^{\rightarrow}]$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_V[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_V = \int \frac{\delta E_V}{\delta \rho} d\rho d\mathbf{r} = 0 \quad (1.17)$$

La relation  $\delta E_V = 0$  est donc vérifiée si :

$$\frac{\delta E_V}{\delta \rho} = 0$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser  $E_V[\rho]$  avec la contrainte  $\int \rho(r) dr = N$ . On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N \quad (1.18)$$

La contrainte devient  $G[\rho] = 0$ , et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$A[\rho] = E_V[\rho] - \mu G[\rho] \quad (1.19)$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad (1.20)$$

soit :

$$\delta \{E_V[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N]\} = 0 \quad (1.21)$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  :

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \{E_V[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N]\} = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} [\int \rho(r) dr] \\ &= \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \end{aligned} \quad (1.22)$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de  $\delta A[\rho]$ , il vient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (1.23)$$

$$\int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \right] \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr$$

$$\int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \right] = \mu \quad (1.24)$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E_V[\rho]$ . D'après les éq (1.17), il vient :

$$\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \quad (1.25)$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (1.24), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \quad (1.26)$$

où la quantité  $\mu$  est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

### 1.6.2 .Kohn et Sham

Kohn et Sham [10] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

La fonctionnelle de la densité  $E_V[\rho]$  pour le système interactif (dû à l'introduction du terme de l'échange et de la corrélation) peut être défini par l'expression

suivante ;

$$E_V[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.27)$$

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

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$H_{ks}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (1.28)$$

$$H_{ks} = T_0 + \underbrace{[v_{-H} + v_{-xc} + v_{ext}]}_{v_{eff}} \quad (1.29)$$

La densité de charge  $\rho$  est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.30)$$

le facteur 2 précédant la sommation sur les états  $i$  rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme  $f_i$  correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ( $0 \leq f_i \leq 1$ ).

Le terme d'échange-corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle

$$V_{XC} = \frac{dE_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})}$$

pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree  $V_H$  et le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{XC}$  donc il faut déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde [8]

Ce problème est résolu en utilisant l'algorithme suivante ;

1. Définir une densité électronique initial d'essai  $\rho(r \rightarrow)$ .
2. résoudre l'équation de kohn-sham en utilisant la densité d'essai  $\rho(r \rightarrow)$  pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule  $\phi_i(r \rightarrow)$ .
3. calculer la densité électronique  $\rho_{ks}(r \rightarrow)$  en utilisant la fonction d'onde définie dans l'étape précédente.
4. comparer la densité électronique  $\rho_{ks}(r \rightarrow)$  avec la densité d'essai  $\rho(r \rightarrow)$  si elles sont égaux donc la densité  $\rho_{ks}(r \rightarrow)$  est densité électronique de l'état fondamentale dans on peut calculer l'énergie totale, sinon on recommence par l'étape 2

donc ce processus est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équation de Kohn-Sham [8]

### 1.6.3 .Approximation de la densité locale (LDA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique...). Cette dépendance est complexe et, auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange corrélation utilisées étaient celles de ce gaz d'électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (1.31)$$

Où  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Dès leur article original, Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. L'approximation de

la densité locale (Local Density Approximation, LDA) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\mathbf{r})$

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_{xc}^{gaz}(\rho(\mathbf{r}))$$

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta[\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon_{xc}^{LDA}}{d\rho} \quad (1.32)$$

La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [11] L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right) \rho(\mathbf{r})^{-3/4} \quad (1.33)$$

Enfin, Ceperley et Adler [12], et plus récemment Ortiz et Ballone [13], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

#### 1.6.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

On utilise pour la LDA le modèle du gaz d'électron uniforme. Cependant, de manière générale la densité n'est pas uniforme, et on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant les méthodes dites GGA (pour Generalized Gradient Approximation, approximation du gradient généralisé). On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r} \quad (1.34)$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [14], Becke (B88) [15], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [16, 17] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [18] ainsi que sous sa forme modifiée [22]. La fonctionnelle d'échange-corrélation reste la seule approximation liée à la DFT, même si sa qualité s'améliore constamment avec

par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales [20]. La partie échange est calculée sur la même base que pour la *LDA*, mais en ajoutant un facteur d'amélioration  $f(\zeta)$  dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] f(\zeta) d\mathbf{r} \quad (1.35)$$

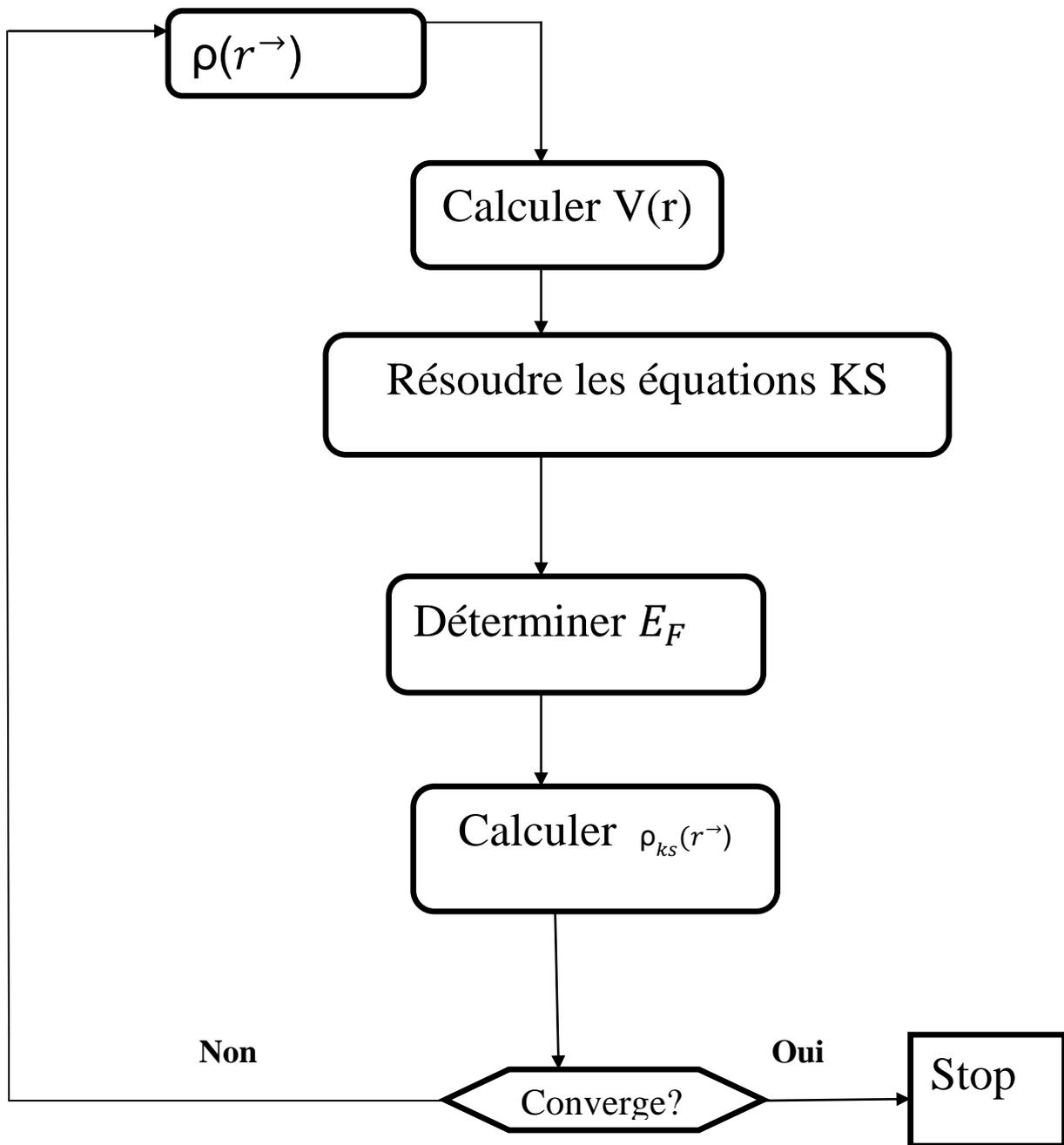
avec

$$f(\zeta) = \frac{|\nabla\rho|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 n^{5/3}} \quad (1.36)$$

Les *GGA* semi-empiriques obtiennent de très bons résultats pour les systèmes particuliers comme les petites molécules, mais échouent dans ce cas-là à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal).

La deuxième méthode est moins spécialisée mais plus robuste est la *GGAPBE* [21,18] que nous utiliserons dans nos calculs. Nous avons vu qu'il était possible de réduire le problème de plusieurs électrons interagissant à un problème à une particule dans un potentiel effectif (voir III-8 et III-28). Cependant, malgré cette simplification, l'étude des propriétés d'un cristal, même nano-scopique, serait impossible si l'on devait simuler le comportement indépendant du millier ou plus d'atomes qui le composent. On peut surmonter ce problème en effectuant les calculs sur un système périodique, qui serait donc virtuellement infini.

On utilise pour cela notamment le théorème de Bloch [19].



**Figure I.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).**

**Références bibliographiques**

- [1] The Nobel Foundation, «The Nobel Prize of Chemistry 1998», 1998. Consulté le 24 février 2008
- [2] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [3] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [4] M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann.Phys*, 87 :457, 1927
- [5] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [8] D.S.SHOLL,J.A.STECKEL,*Density Functional Theory: A Practica Introduction*.Wiley(2009).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864, 1964.
- [10] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev*, 140 :B1133, 1965.
- [11]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [12]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [13]. G. Ortiz et P. Ballone. *Phys. Rev. B*, **50(3)**, (1994).
- [14]. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986), *ibid*, **34**, 7406 (1986) .
- [15]. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).

[16]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986), **40**, 3399 (1989).

[17]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992) .

[18]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

[19]. P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, 2<sup>e</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975).

[20]. J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999), **82**, 5179 (1999).

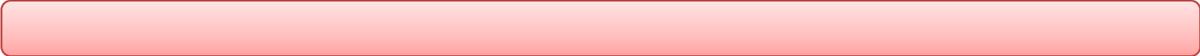
[21]. R. Parr and W. Yang, *in Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).

[22]. E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **6**, 602 (1927).



***Chapitre II :***

***Méthode des ondes planes linéairement  
augmentées***



## II.1 Introduction

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 autocohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques.

la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui seront présentées dans les paragraphes suivants :

## II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2] [3] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [4]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [5] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante

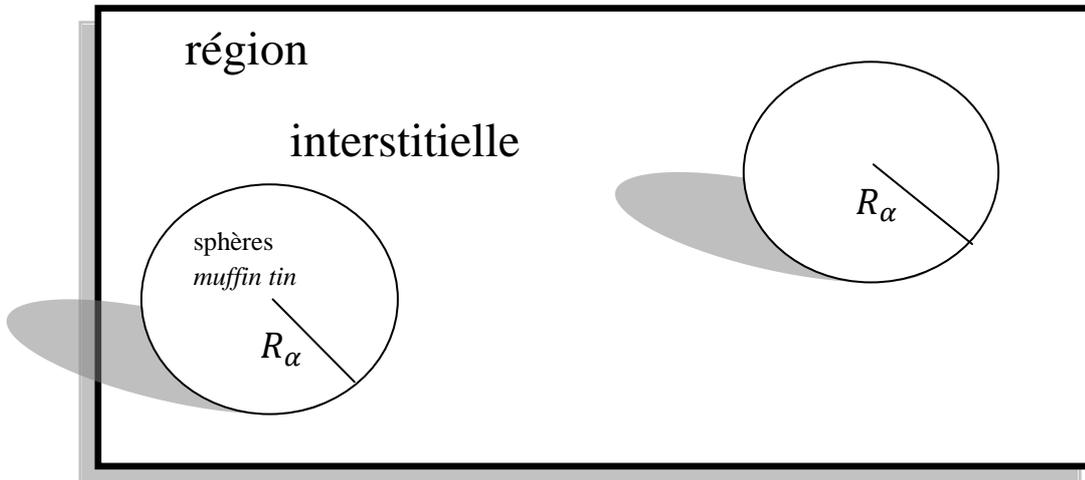
$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k v_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (2.1)$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant de 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.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Dans l'article Slater **2**, l'idée qui est à l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, comme il est montré dans la Figure II.5, à séparer l'espace en deux régions :

1. une région interne des sphères atomiques  $S$  de rayon  $R_{mt}$  qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée *muffin tin sphere* (nid d'abeille).
2. la région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle



**Figure .2. 1..** Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères *muffin tin* ( $S$ ) de rayon  $R_{mt}$  et en une région interstitielle ( $I$ ) adoptée dans la méthode APW.

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

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

(1)

ou  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $c_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$

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

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

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrodinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

avec  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions ((II.7)) soient continues sur les limites des sphères. Ainsi, les Alm doivent être définis en termes des CG et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G c_G j_l(k + g/R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.5})$$

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

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (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, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [6] et par Andersen [1].

#### II.4. Principe de la méthode (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 [7,1], Koelling et Arbman [7,8] 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  $u_l(r)y_{lm}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U$  comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction  $U_l(r)y_{lm}$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.6)$$

Les fonctions radiales  $u_l(r)$  et  $U_l(r)$  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 [9] :

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

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} U_l(r, E_0)] y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (2.7)$$

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation,  $B_{lm}$  sont les coefficients qui correspondents 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 «muffintin».

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 [7] où la fonction  $u_l(r)$   $U$   $r$  peut être développée en fonction de dérivée  $u_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l) U_l'(r, E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (2.8)$$

Où  $U_l'(r, E_l) = \frac{dU_l}{dE}$

$O((E - E_0)^2)$  : 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  $(E - E_0)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_0)^4$  Malgré cet ordre d'erreur,

les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur d'  $E_l$  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  $U_l$  sera différente de zéro.

## II.5. Les rôles des énergies de linéarisation

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $(E - E_0)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $(E - E_0)^4$  ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où

On veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) dans plusieurs éléments en particulier: métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}$  et  $U_i(r)Y_{lm}$  sont orthogonales à chaque état du coeur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du coeur ne posséderaient pas même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du coeur dans la méthode (FPLAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du coeur, ce qui introduit de faux états du coeur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de coeur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égal à l'énergie de l'état du coeur.

## II.6. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [1]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours

possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [10,11] et les métaux de transition [12,13]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur.

Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.6.1. La méthode *LAPW+LO*

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [14] 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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l'(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.9)$$

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.6.2. La méthode APW+lo :

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

**Sjösted, Nordström et Singh [15]** 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 av  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.10)$$

- □ Des orbitales locales différentes de celle:

$$\varphi(r \rightarrow) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.11)$$

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 [16].

## II.8. Le principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k [17], la base LAPW donnée par l'équation (6) et la base APW+lo donnée par les équations (1) et (10) sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés comme c'est expliqué cidessus. En revanche, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. En effet, le potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* . Il est développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique *muffin tin*) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles) :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k v_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (2.11)$$

Le potentiel a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace

### II.8. Le code WIEN2k :

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. WIEN2k utilise la méthode full-potential (linearized) augmented plane-wave and local-orbitals [FP-(L)APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

À l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué

pour la première fois en 1990 [18]. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, et WIEN2k.[17]

### 1II.8.1 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants figure (II.1) qui sont liés par C. Shell Script :

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

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

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

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

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

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

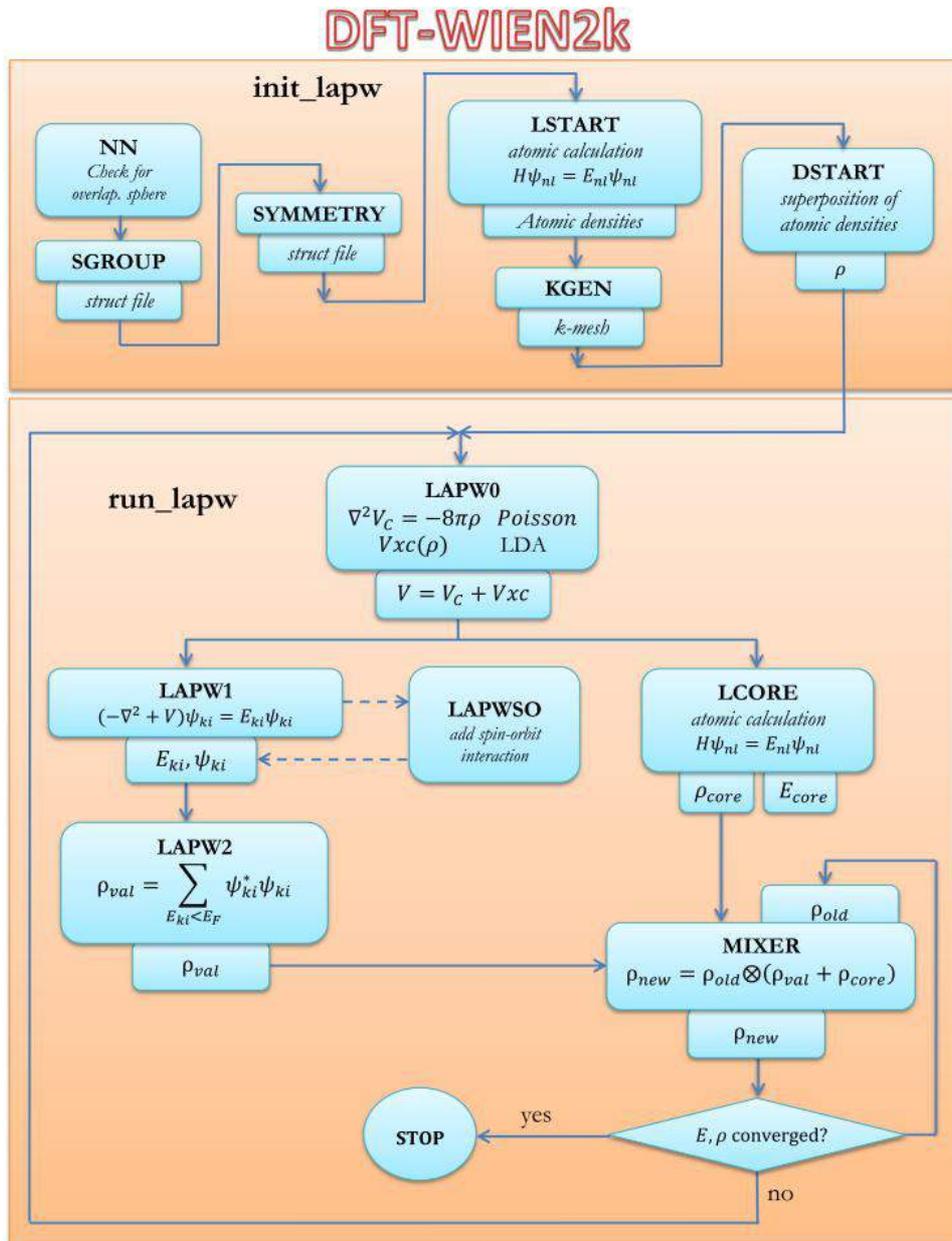


Fig. (2.2) : Organisation des programmes dans WIEN2K [14].

**II.9.CONCLUSION :**

DANS CE CHAPITRE Nous avons présenté la méthode FP\_LAPW qui est l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer la structure d'un matériau avec précision, basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT .

cette théorie à été mise en oeuvre par le cod WIEN pour calcul des propriétés structurales des solides. Ceci fait l'objet du chapitre 3 ou nous présentons nos résultats de calcul des propriétés structurales et électronique et magnétique et élastique de composés PdCoMnGa par la version du cod WIEN2K

**Références bibliographiques :**

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4] T.L. Loucks, (( *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [6] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24,864 (1981).
- [7] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [8] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17,4100 (1978)
- [9]. 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.
- [10]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [15]. D. Singh, Phys. Rev. B 43,6388 (1991).
- [16]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [17]. G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [18] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).



***Chapitre III :***

***Résultat et discussion***

*I*



*I*

*I*

*I*

*I*

*I*

*I*

*I*

*I*

*I*

### III.1. Introduction

Les alliages Heusler consistent en une grande famille des composés qui attirent régulièrement une attention considérable en raison de la variété des phénomènes magnétiques. Dernièrement, l'intérêt a été concentré sur ceux qui sont des demi-métaux (DM) [1]. comme NiMnSb ou Co<sub>2</sub>MnSn [2-5]. Ces composés sont des ferromagnétiques, Sa polarisation de spin au niveau de Fermi peut atteindre 100%. Ces matériaux sont d'un intérêt particulier pour les applications spintroniques

Récemment, une autre famille des composés Heusler connus sous le nom d'alliages Heusler quaternaires de formule chimique XX'YZ (X, X' et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe principal) ont été considérés. Les composés Heusler quaternaires XX'YZ cristallisent dans la structure cristalline de type LiMgPdSn [6, 7] avec une symétrie N° 216 (F-43m). Dans ces composés, le nombre atomique de X' est habituellement inférieur à la valence des atomes X, et le nombre atomique de l'élément Y est inférieur à celui de X et X'. Une variété de nouvelles recherches liées aux alliages Heusler quaternaires montre qu'ils présentent une demi métal ferromagnétique (DMF) [8,9]. Le groupe de recherche de Felser [6,10,11] a théoriquement prédit le ferromagnétisme (DM) dans plusieurs composés Heusler quaternaires tels que CoFeMnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge), NiFeMnGa et NiCoMnGa. Ils ont également synthétisé avec succès ces composés et observé. Par rapport aux demi-métaux pseudoternaires de Heusler, les quaternaires ayant une stoechiométrie 1: 1: 1: 1 ont l'avantage d'une dissipation de puissance plus faible en raison du léger désordre [11].

Pourtant les composés de Heusler quaternaires avec des propriétés intéressantes n'ont pas été étudiés. Afin de poursuivre la conception et le développement de nouveaux composés Heusler quaternaires répondant aux exigences de la spintronique, nous avons utilisé des calculs ab initio pour prédire ce composé intéressant pour les applications spintroniques . Dans le présent travail, nous présentons les résultats des propriétés structurales, structurales électroniques et magnétiques,obtenus par le calcul ab-intio du nouveau alliage quaternaire Heusler PdCoMnGa.

### III.2. Méthode de calculs :

Les calculs actuels sont effectués en employant la méthode des ondes planes linéairement augmentée (FP-LAPW) [12] implémentée avec le code Wien2k [13] dans le cadre de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [14,15], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA 2008) [16]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin .

Dans les calculs ab-initio la structure cristalline est très nécessaire pour calculer les physiques. la plus part des composés quaternaire Heusler  $XX'YZ$  se cristallisent dans la phase cubique de groupe spatial N° 216 (F-43m) dont les positions des atomiques voir figures III.1 a,betc Pour le calcul des propriétés structurales électroniques, magnétiques et élastique, nous avons effectué un échantillonnage de la zone de Brillouin en utilisant une grille de Monkhorst-Pack (14x14x14) contenant 120 points  $k$ , correspondant à 3000 points  $k$  dans la zone de Brillouin. Nous avons choisi les rayons muffin-tin égaux reporté dans le tableau III -1 . Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques du quaternaire Heusler cubique PdCoMnGa .

La configuration électronique de chaque élément est :

- ❖ Pd : [Kr] 4d<sup>10</sup>
- ❖ Co : [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>7</sup>
- ❖ Mn : [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>5</sup>
- ❖ Ga : [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>1</sup>

Matériau	PdCoMnGa
$R_{mt}(u,a)$	Pd= 2.4
	Co= 2.4
	Mn= 2.4
	Ga=2.25

**Tableau III -1** : Rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments constitutifs de PdCoMnGa

### III.3. Résultats et discussions

#### III.3.1. propriétés structurales

Comme décrit dans les Réf. [17-18], un alliage ternaire Heusler  $X_2YZ$  habituellement à la structure L21 avec le groupe d'espace de  $Fm-3m$  N°216. Quand l'un des atomes  $X$  est substitué par un autre élément de métal de transition, nous pouvons obtenir la structure d'un composé de Heusler quaternaire  $XX'YZ$ . Le structurel prototype des composés quaternaires Heusler est le  $LiMgPdSb$ [19]. Il y a trois types différents d'arrangement atomique dans le composé quaternaire Heusler PdCoMnGa dans la Figure (III.1-a,b et c) avec le groupe d'espace de N° 216 ( $F-43m$ ).

Afin de déterminer la structure la plus stable des composés quaternaires Heusler PdCoMnGa, nous avons d'abord effectué une optimisation des trois configurations différentes en calculant les énergies totales en fonction du volume pour non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). Les constantes de réseau d'équilibre obtenues et les énergies totales correspondantes sont présentées dans le **Tableau (III.2)** et les Figures (III.2 ,3, 4)

La structure type (1) est la plus stable parmi des trois configurations en raison de l'énergie totale la plus basse,. Cela indique que le quaternaire des composés Heusler avec une stoechiométrie 1: 1: 1: 1 préfèrent cristalliser dans la structure de type (1). Dans la suite, nous discutons principalement des propriétés élastiques, électroniques et magnétiques de la structure la plus stable .

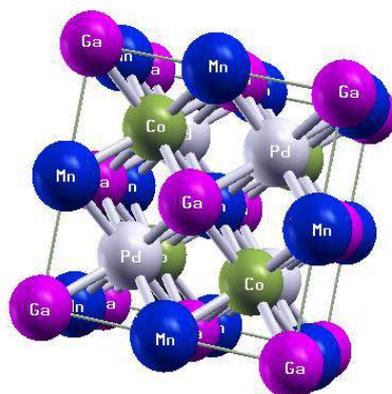


Figure III.1-a : Positions atomiques :Pd( $3/4, 3/4, 3/4$ ),Co( $1/4, 1/4, 1/4$ ),Mn( $1/2, 1/2, 1/2$ ), Ga ( $0, 0,0$ )pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnGa) de type 1

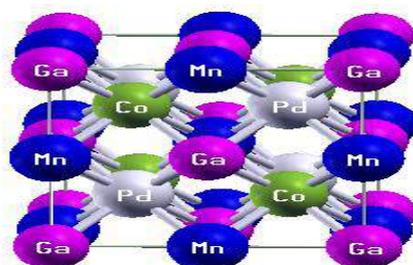


Figure III.1-b : Positions atomiques : Pd( $3/4, 3/4, 3/4$ ), Co( $1/2, 1/2, 1/2$ ),Mn( $1/4, 1/4, 1/4$ ) Ga ( $0, 0,0$ ) pour le composé quaternaire Heusler(PdCoMnGa) de type 2

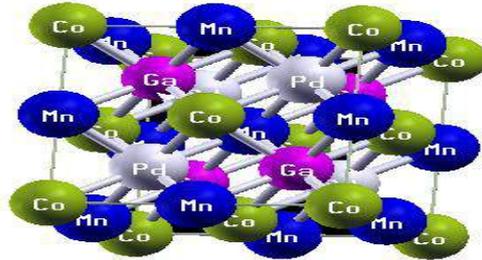


Figure III.1-c : Positions atomiques :Pd(3/4, 3/4, 3/4), Co(0, 0, 0), Mn(1/2, 1/2, 1/2) Ga (1/4, 1/4, 1/4) pour le composé quaternaire Heusler(PdCoMnGa) de type 3

PdCoMnGa	$E_{TOT}(NM)$	$E_{TOT}(FM)$	Demi-métallicité
Type 1	-19074.078903	-19074.186159	Le <b>plus stable</b> car : $E_1 < E_3 < E_2$
TYPE 2	-19074.068020	-19074.120995	
TYPE 3	-19074.078129	-19074.142283	

**Tableau III.2** :Représente l'énergie totale à l'équilibre des trois types de la structure PdCoMnGa

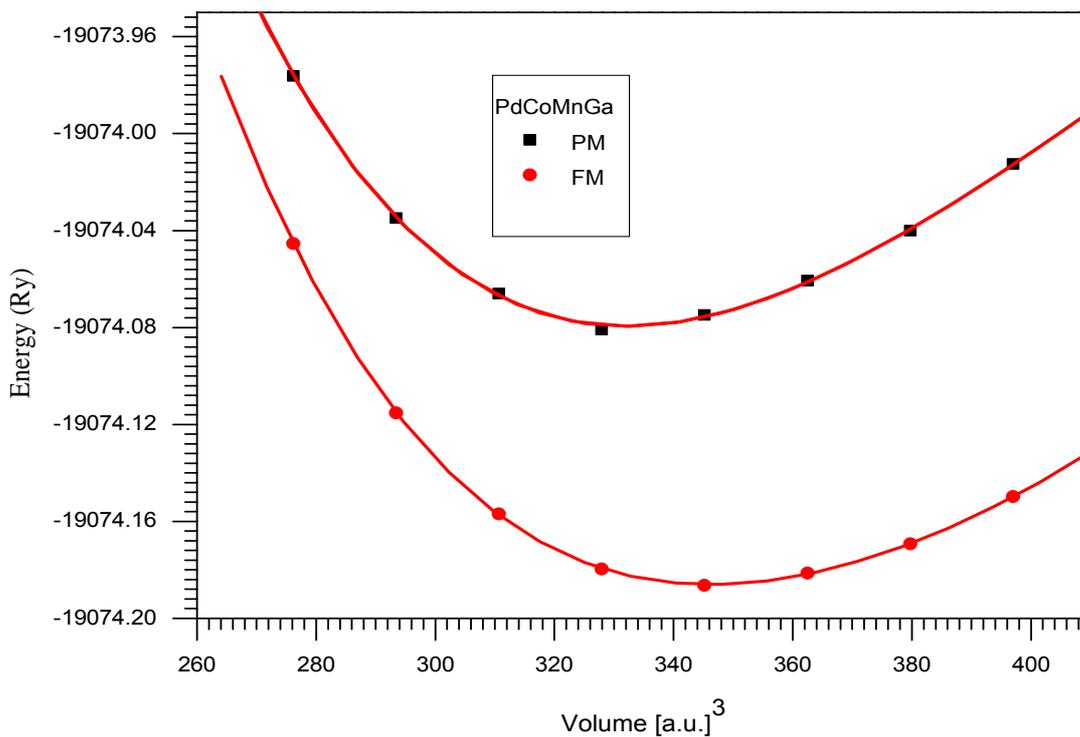


Figure III.2 : Représente la variations d'énergie en fonction du volume type 1

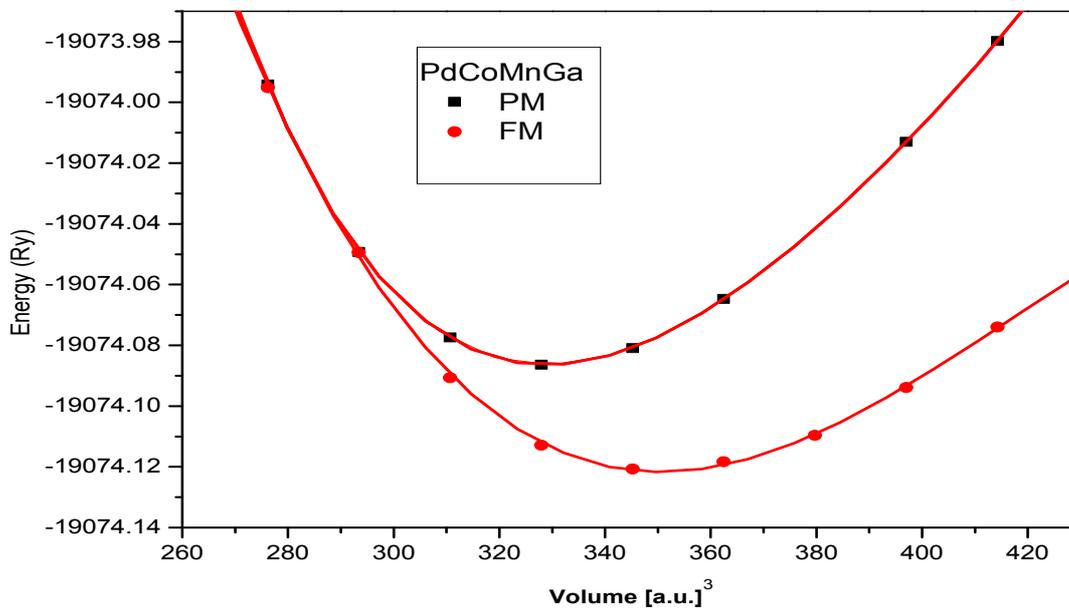


Figure III.3 : Représente la variation d'énergie en fonction du volume type 2

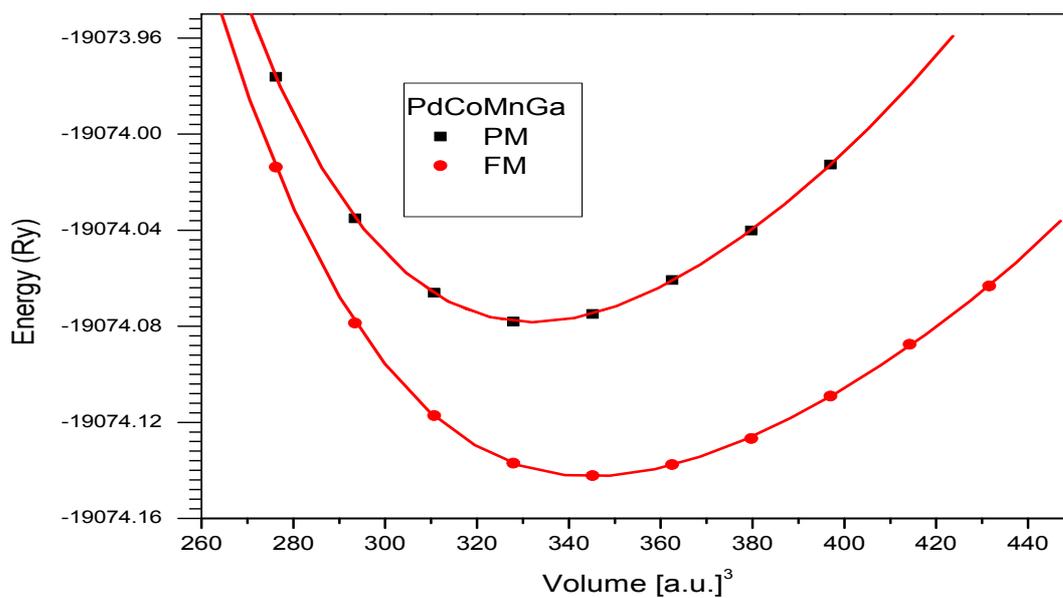


Figure III.4 : Représente la variation d'énergie en fonction du volume type 3

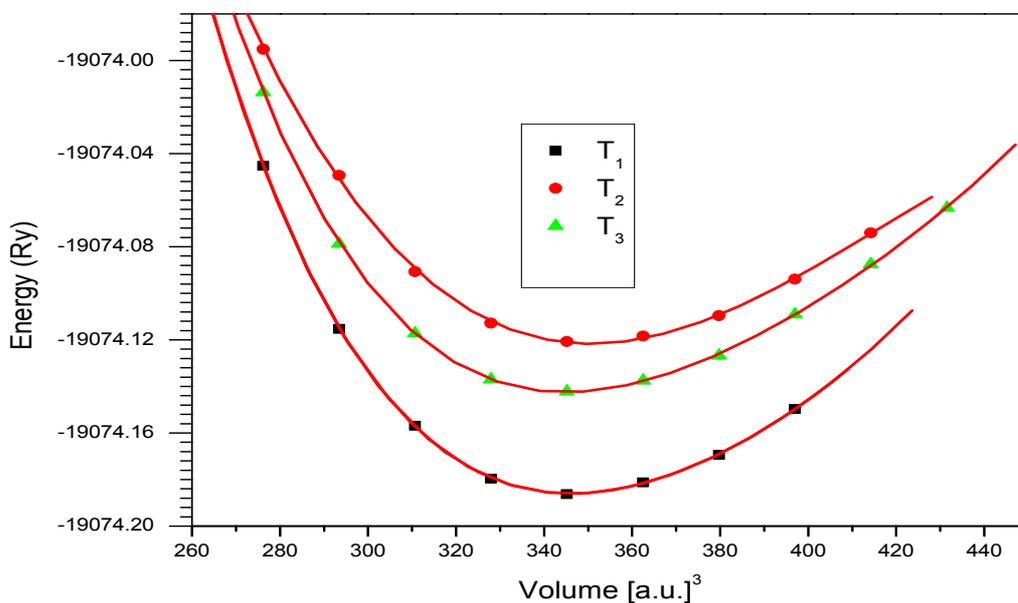


Figure III. 5. Représente la variation d'énergie en fonction du volume type 1 , 2 et 3(Fm)

D'après la **Figure III. 5** O déduit que le type (1) est le plus stable pour la structure de PdCoMn(Ga), la suite, sera consacré à l'étude du type 1 (FM)

### III.3.3. Propriétés élastiques :

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . A partir des constantes élastiques monocristallines, on peut calculer d'autres modules d'élasticité importants à l'aide des équations suivantes:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

$$\beta = \frac{1}{B} = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}}$$

$$G = C_{44}$$

$$G' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

$$CP = C_{12} - C_{44}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

Où Le (B) le module de compressibilité la compressibilité, ( $\beta$ ) le module de cisaillement, (G) le module de cisaillement tétragonal, ( $G_0$ ) la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener (A)

Les modules de cisaillement de Reuss ( $G_R$ ) et de Voigt ( $G_V$ ) sont considérés comme les limites inférieure et supérieure du module de cisaillement  $G$ , respectivement, et sont exprimés comme suit :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$$

Le module de cisaillement de Hill ( $G_H$ ) est la moyenne arithmétique des valeurs de Reuss

$$\text{et Voigt : } G_H = \frac{G_R + G_V}{2}$$

Le module de Young ( $E$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) sont donnés par :

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H}$$

et

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B}$$

Nous repportons dans le tableau III.3. nos valeurs calculées des paramètres élastiques monocristallins des composés PdCoMnGa ces résultats sont des prédictions et nous souhaitons qu'ils peuvent utilisés par d'autres chercheurs, en attendant que ce matériau soit synthétisé. Les paramètres élastiques de la phase monocristalline : constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , en GPa), module de compressibilité ( $B$ , en GPa), module de cisaillement ( $G = C_{44}$ , en GPa), module de cisaillement tétragonal ( $G'$ , en GPa), compressibilité ( $\beta$ ; en  $\text{GPa}^{-1}$ ), pression de Cauchy ( $CP$ , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ )

les résultats obtenus traduisent la stabilité mécanique pour le composé PdCoMnGa, car les constantes de raideur élastiques calculées ( $c_{ij}$ ) satisfont aux critères de stabilité mécanique de cristaux cubiques a savoir que les inégalité suivante sont respectée

$C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ,  $C_{12} < B < C_{11}$  En outre,

nous avons trouvé que  $B > G > G'$ . Ceci implique que le module de cisaillement  $G$  est le paramètre limitant de la stabilité mécanique.

à partir des constantes élastiques , on obtient le paramètre d'anisotropie

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

Un facteur d'anisotropie égal à 1 indique une isotropie parfaite ( $C_s = C_{44}$ ). Tandis que toute déviation par rapport à 1 implique une anisotropie. Si  $A < 1$  le cristal est plus dur dans les directions  $\langle 100 \rangle$ , et quand  $A > 1$  il est plus dur dans les directions

diagonales  $\langle 111 \rangle$  [19]. On sait que le système cubique est isotrope en structure mais il présente une anisotropie élastique. D'après nos calculs, le PdCoMnGa présente une anisotropie de l'ordre de 3.40572, donc  $A > 1$ , Alors le cristal est plus dur dans les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ .

D'autre part, Le module de cisaillement de Hill ( $GH$ ) et le module de Young ( $E$ ) peuvent être considérés comme des indicateurs de rigidité : plus grande est la valeur de  $GH$  ou de  $E$ , plus rigide est le matériau

PdCoMnGa	NOS calculs pour le type 1 FM
$a$ (Å)	6.179
$C_{11}$ (GPa)	239.892
$C_{12}$ (GPa)	161.176
$C_{44}$ (GPa)	34.041
$B_0$ (GPa)	187.415
$A$	3.405
$B$ (GPa)	187.415
$\beta = \frac{1}{B}$	0.005
$G = C_{44}$ (GPa)	134.041
$G'$ (GPa)	39.357
$CP$ (GPa)	27.135
$G_R$ (GPa)	68.308
$G_V$ (GPa)	96.168
$G_H$ (GPa)	82.238
$E$ (GPa)	215.233
$\sigma$	0.309

**Tableau III.3.:** Représente les Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$ , Le module de compressibilité ( $B$ ), la compressibilité ( $\beta$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le module de

cisaillement tétragonal ( $G_0$ ), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener (A) : module de cisaillement de Reuss ( $GR$ , en GPa), module de cisaillement de Voigt ( $GV$ , en GPa), module

de cisaillement de Hill ( $GH$ , en GPa), rapport de Pugh ( $GH/B$ ), module de Young ( $E$ , en GPa), coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) pour le composé PdCoMnGa

### III.3.3. Propriétés électronique et magnétique :

La structure de bandes spin-up et spin-down de PdCoMnGa est représenté sur la figure III. 6 et 7 .La structure de bandes spin-up figure **III. 6**, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent (c'est-à-dire se croisent) au-dessous niveau de Fermi , ce qui indique que l'alliage a un caractère métallique .

**La figure III. 7:** la structure de bandes présente une bonne interdite entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui indique que le composé PdCoMnGA à un comportement de semi-conducteur. de Ces résultats on déduit que notre composé est un demi-métall

Pour élucider la nature de la structure de bande électronique, nous avons calculé la densité totale et les densités d'états partielles de ce composé.

**Les figures III.(8,9 et 10).** Présentent les densités totales et partielles spin-up et spin down du PdCoMnGa calculées avec le constante d'équilibre  $a = 6.179 \text{ \AA}$ .

✓ Les densités d'états totale et partielles spin up et spin down presentent trois sous bandes :

#### 1. Spin Up

- a) la sous bande de valence superieur provient de l'hybridation des états Pd-4d ,Mn-3d.et Co-3d
- b) la sous bande de conduction est due essentiellement à un mélange d'états Ga-4S , Pd-4d,Co-3d ,Mn-3d et Ga -3d
- c) la sous bande de semi-coeur ou sous bande de valence inferieur provient ses états Ga -3d

## 2. Spin dn

- a) la sous bande de valence provient de l'hybridation des états Pd-4d ,Mn-3d.et Co-3d
- b) la sous bande de conduction est due à la forte hybridation des états Pd-4d ,Mn-3d.et Co-3d
- c) la sous bande de semi-coeur provient des états Ga -3d

Le moment magnétique totale du composé est de  $5\mu_B$ , la contribution principale au moment magnétique total est principalement due à l'élément de transition (Mn) avec une contibution qui n'est pas négligable des autres éléments de transition (Pd, Co) voir **Tableau III.4**

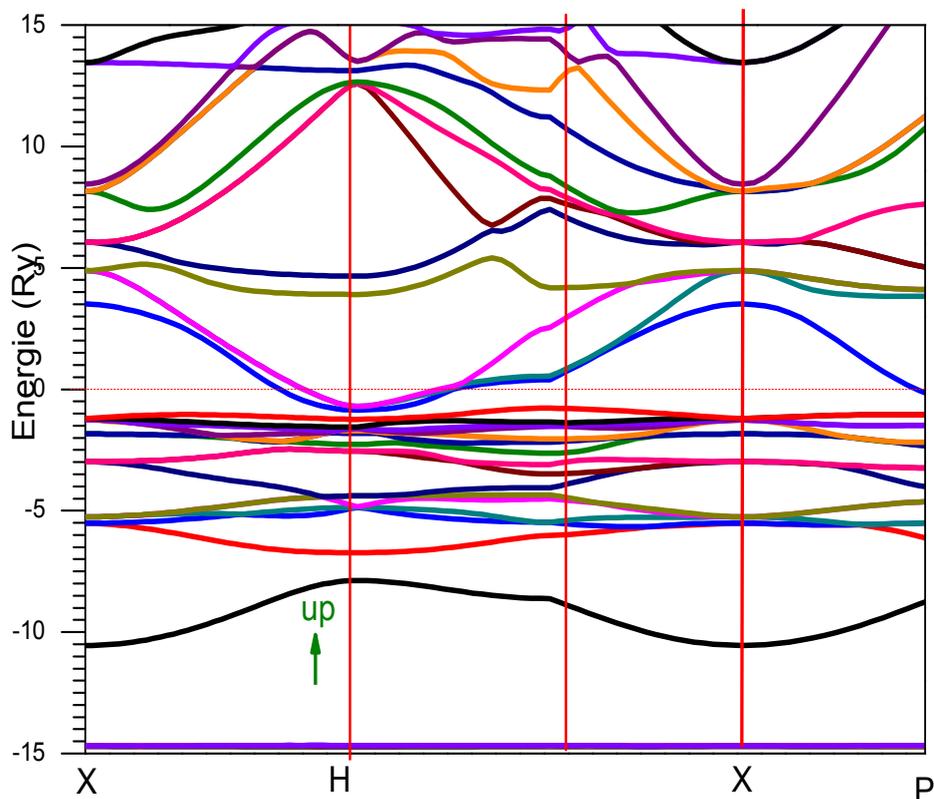


Figure III.6 : structure de bande de spin majoritaire (up)

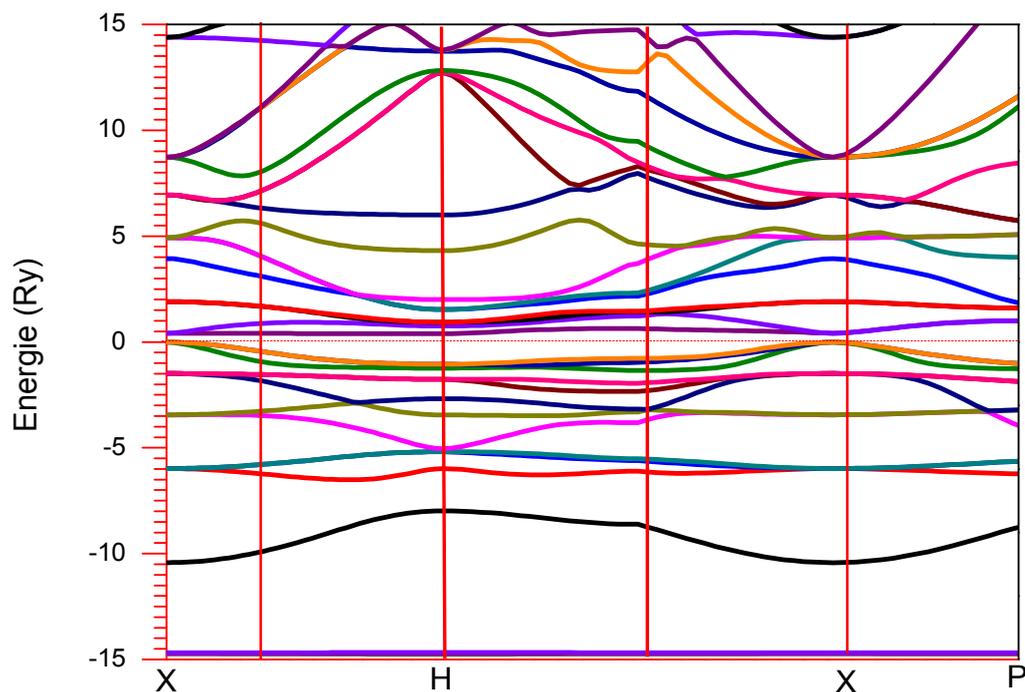


Figure III.7 : structure de bande de spin minoritaire (dn)

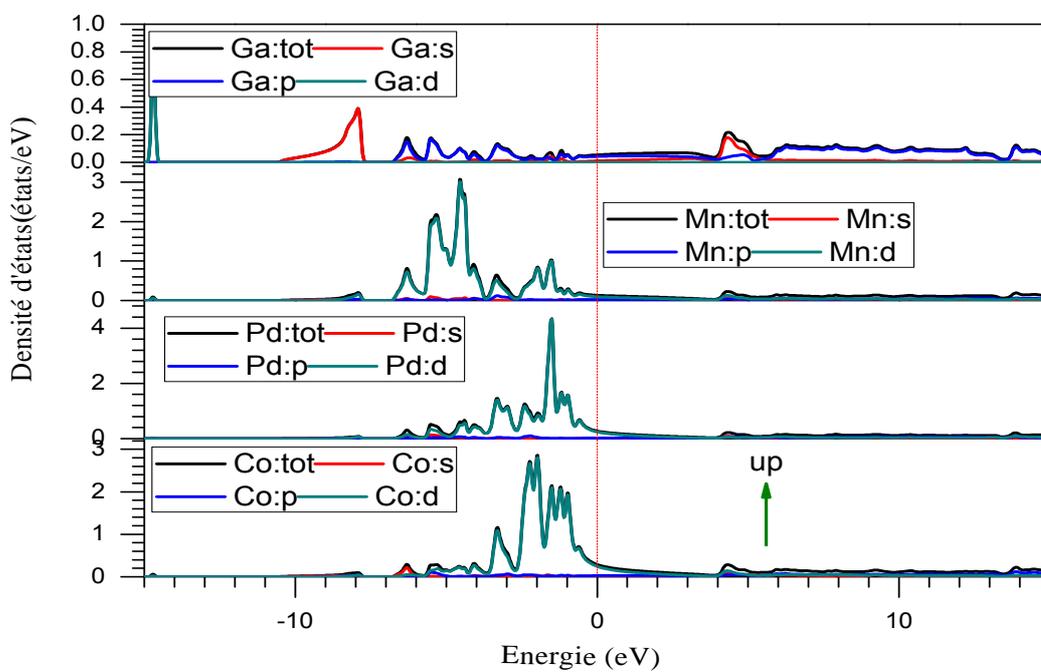
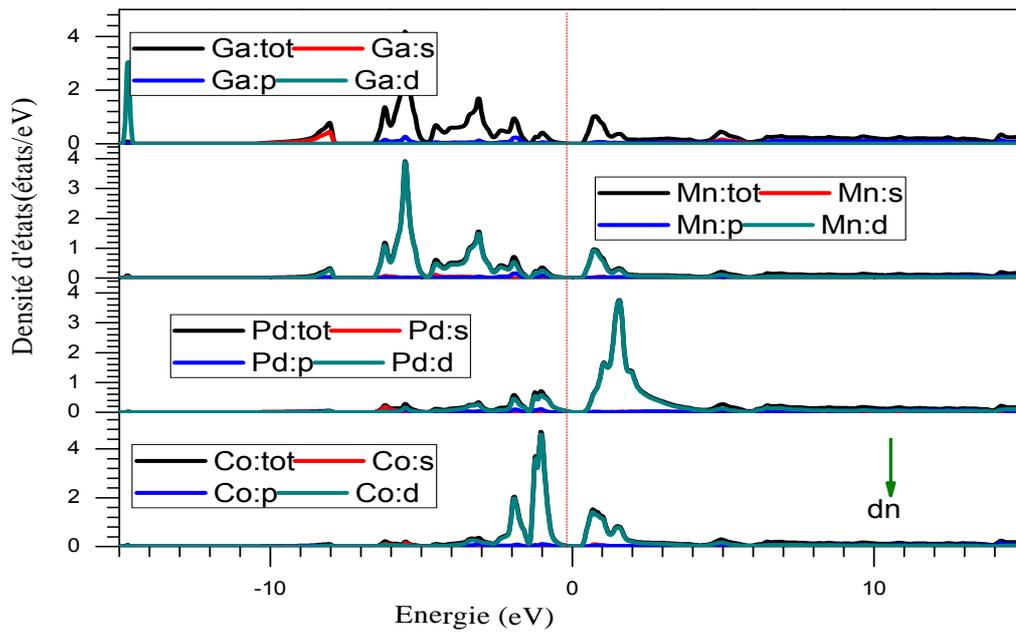
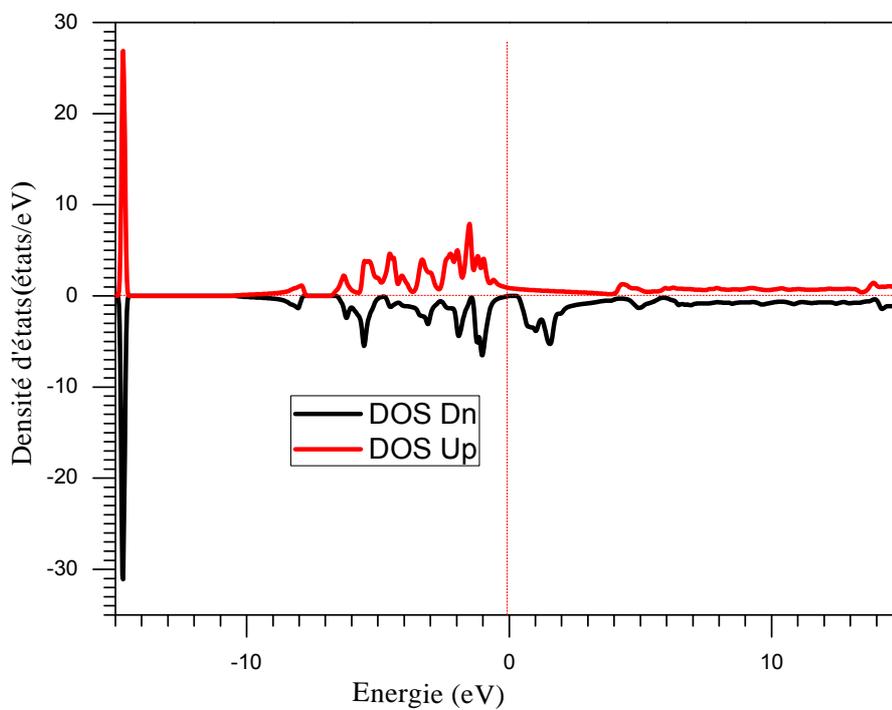


Figure III.8: densité d'états électronique totale et partielle pour PdCoMnGa de spin majoritaire (up)



**Figure III.9:** densité d'états électronique totale et partielle pour PdCoMnGa de minoritaire (dn)



**Figure III.10:** densité d'états électronique totale pour PdCoMnGa de spin majoritaire (up) de spin minoritaire (dn)

• PdCoMnGa	
<b>Moment magnétique dans interstitielle</b>	<b>-0.04532</b>
<b>Moment magnétique dans la sphère Pd</b>	1.18930
<b>Moment magnétique dans la sphère Co</b>	0.49576
<b>Moment magnétique dans la sphère Mn</b>	3.40311
<b>Moment magnétique dans la sphère Ga</b>	-0.04045
<b>Spin moment magnétique dans la cellule</b>	5.00240

**Tableau III.4 :** Réprésente les moments maghétiques total et partiels de PdCoMnGa à l'équilibre

**Références bibliographiques**

- [1] I will use the abbreviation HM to denote both the “halfmetal” and the “half-metallic
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [3] I. Galanakis, S. Ostanin, M. Alouani, H. Dreysse, and J.M. Wills, *Phys. Rev. B* 61, 4093 (2000).
- [4] I. Galanakis, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* 66, 134428 (2002).
- [5] I. Galanakis, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
- [6] Dai X., Liu G., Fecher G.H., Felser C., Li Y., Liu H., *J. Appl. Phys.*, 07E901. 105 (2009)
- [7] Xu G.Z., Liu E.K., Du Y., Li G.J., Liu G.D., Wang W. H., Wu G.H., *EPL-Europhys. Lett.*, 17007. 102 (2013),
- [8] Al-Zyadi J.M.K., Gao G.Y., Yao K.L., *J. Magn. Magn. Mater.*, 378 (2015),
- [9] Gao Y.C., Zhang Y., Wang X.T., *J. Korean Phys. Soc.*, 959, 66 (2015),
- [10] Klaer P., Balke B., Alijani V., Winterlik J., Fecher G.H., Felser C., Elmers H.J., *Phys. Rev. B*, 144413, 84 (2011)
- [11] Alijani V., Ouardi S., Fecher G.H., Winterlik J., Naghavi S.S., Kozina X., Stryganyuk G., Felser C., Ikenaga E., Yamashita Y., Ueda S., Kobayashi K., *Phys. Rev. B*, 224416. 84 (2011),
- [12] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria(2001).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A1133 (1965).
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864 (1964).

[16] John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, Jianmin Tao, and Gustavo E. Scuseria Phys. Rev. A 78, 052513 (2008)

[17] X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 07E901. 105 (2009)

[18] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. 184428. B 83 (2011)

[19] **M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allon, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos.** 1992, Rev. Mod. Phys., Vol. 64, p. 1045.

[19] J. Drews, U. Eberz, H. Schuster, J. Less-Common Met. 116 (1986) 271.

[20] Liu Y., Bose S.K., Kudrnovský J., *Phys. Rev. B*, 82 (2010), 094435 ,82 (2010),

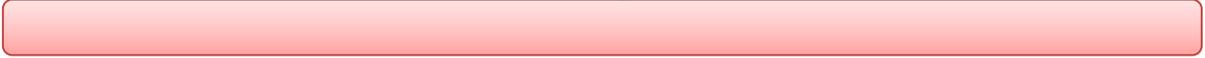
[21] Groot de R.A., Muller F.M., Engen van P.G., BUSCHOW K.H.J., *Phys. Rev. Lett.*, , 2024. 50 (1983)

[22]. Born, M., & Huang, K. Dynamic Theory of Crystal Lattice, Clarendon (1954).

*I*

*I*

*I*



*I*

# ***Conclusion Générale***



### Conclusion générale :

L'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et les propriétés élastiques de composé Heusler quaternaires de PdCoMnGa s'avère indispensable pour les relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux. Dans notre étude, nous avons appliqué le code de calcul ab initio WIEN2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode de (FP-LAPW) Pour étudier les propriétés structurales, la stabilité des phases, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques. Les principaux résultats obtenus sont :

**1)** les propriétés structurales montrent que :

- la valeur de la maille dans l'état d'équilibre
- la structure de type (I) est la plus stable parmi les trois configurations en raison de l'énergie totale la plus basse

**2)** les propriétés élastiques

- Nous avons calculé les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) et le facteur d'anisotropie élastique ( $A$ ) Aussi module de compressibilité ( $B$ , en GPa), module de cisaillement ( $G = C_{44}$ , en GPa), nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions de propriétés élastiques.

**3)** les propriétés électroniques et magnétiques:

Nos calculs de la structure électronique et Dos montrent que

- Les résultats montrent que les composés ont un caractère demi-métallique où la chaîne de spins minoritaires « dn » est semi-conducteur tandis que la chaîne de spins majoritaires « up » est métallique.
- Nous avons déterminé aussi les moments magnétiques totaux et partiels.

## Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques , magnétiques et les propriétés lastiques de composé Heusler quaternaires de PdCoMnGa ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA(08)). Les valeurs du paramètre de maille d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

**Les mot clé :** (FP-LAPW), GGA ,DFT

## Abstract :

The structural, electronic, magnetic properties and elastic properties of quaternary Heusler compounds of PdCoMnGa have been calculated by the augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on density functional theory (DFT) using the Wien2K code. We used the generalized gradient approximation (GGA (08)). The values of the equilibrium mesh parameter are in agreement with the available experimental results.

**Key words :** (FP-LAPW), GGA ,DFT

## ملخص:

تم حساب الخواص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية وخصائص المرونة للمركبات الرباعية Heusler من PdCoMnGa من خلال طريقة الموجة المستوية المعززة (FP-LAPW) والتي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام رمز Wien2K. استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA (08)). قيم معلمة شبكة التوازن متفقة مع النتائج التجريبية المتاحة.

## كلمات البحث:

(FP-LAPW), GGA ,DFT