

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

Hamada Khelifa

Sur le thème

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

Soutenu le 16/06/2019 devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2018 - 2019

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.*

*Je tiens également à remercier mon bras droit **HAMADA Assia** pour l'aide qu'il m'a apportée durant la réalisation de ce travail.*

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

DÉDICACE

GRÂCE À MON DIEU « EL KADIR »

JE DÉDIE CE TRAVAIL À :

MES PARENTS.

TOUTE MA FAMILLE.

TOUS MES AMIS.

HAMADA

Liste des abréviations

Liste des abréviations

DFT :Density FunctionalTheory.

H :Hamiltonien.

K.S :Kohn-Sham.

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} :L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} :L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

T_e :L'énergie cinétique des électrons.

Ψ : 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.

K_{max}: le vecteur d'onde réciproque pour les ondes planes.

LO : Orbitales locales.

DMF : demi métal ferromagnétique

DM : demi métal

Liste des abréviations

MRAM : Magnetic Random Access Memories

QHA : Un alliage de Heusler quaternaire

GMR : magnétorésistance géante

TMR : magnétorésistance à effet de tunnel

HDD : lecteur de disque dur

DMS : semi-conducteur magnétique dilué

SOC : Spin-orbit coupling

Tableau des matières

Liste des tableaux.....	III
Liste des figures.....	V
Introduction général	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Présentation de matériau

I-1.Introduction.....	4
I-2.Définitions	4
I-2-1.Demi-métaux.....	4
I-2-2.Ferromagnétisme	4
I-2-3.Demi-métaux ferromagnétique (DMF).....	5
I-3. Alliage de Heusler.....	6
I-3-1.Le composé quaternaire	6
I-3-2.Classification des alliages de Heusler quaternaire.....	7
I-4.Spintronique et ses applications	8
Références bibliographiques	9

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1.Introduction.....	11
II-2. L'équation de Schrödinger.....	11
II-2-1. Approximation de Born Oppenheimer (adiabatique).....	12
II-2-2. Approximation de Hartee	13
II-2-3. Approximation de Hartee-Fock	14
II-3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
II-3-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohen.....	16
II-4. Equations de Kohn et Sham	17
II-5. Approximations.....	18
II-5-1. Approximation de la densité locale (LDA).....	18
II-5-2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	19
Références bibliographiques	21

Tableau des matières

Chapitre III : Méthode des ondes planes linéairement augmentées

III.1.Introduction.....	23
III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	23
III-3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	24
III-4. Principe de la méthode LAPW.....	26
III-5. La méthode LAPW+LO	27
III-6. La méthode APW+LO.....	28
III-7. Le code WIEN2K.....	29
III-8. Conclusion.....	30
Références bibliographiques	31

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV-1.Introduction.....	33
IV-2. Les détails numériques	33
IV-3. Résultats et discussions	36
IV-3-1. Propriétés structurales	36
IV-3-2. Propriétés élastiques.....	40
IV-3-3. Propriétés électroniques	43
IV-3-3-a. Structures de bandes	43
IV-3-3-b. Densité d'état (DOS).....	44
IV-3-4. Propriétés magnétiques.....	46
Références bibliographiques	48

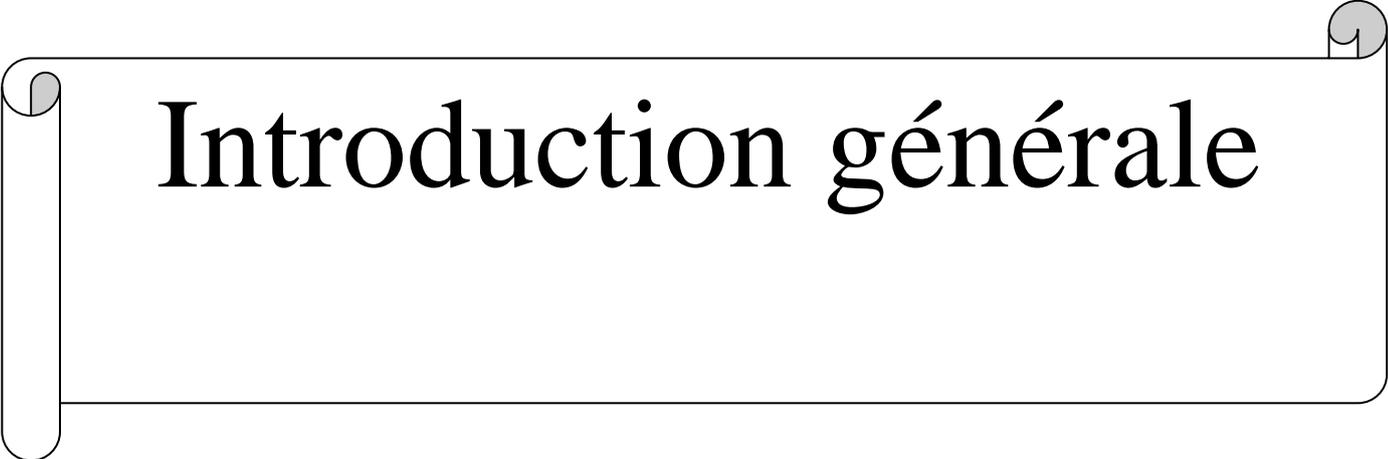
Conclusion générale.....	49
--------------------------	----

Liste des tableaux

Chapitre I		
Tableau I-1	Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure d'un Heusler quaternaire $XX'Y'Z$	7
Tableau I-2	Classification des alliages de Heusler quaternaire.	7
Chapitre II		
Chapitre III		
Chapitre VI		
Tableau VI-1	Rayons <i>muffin-tin</i> RMT des éléments constitutifs de PdCoMnAl	33
Tableau VI-2	Les positions atomiques du type 1 ,2 et 3 dans L'alliage de heusler PdCoMnAl	34
Tableau VI-3	Représente l'énergie totale à l'équilibre des trois types de la structure PdCoMnAl	36
Tableau VI-4	Le paramètre du réseau minimal a_0 , le volume minimal V_0 , l'énergie minimale E_0 le module de compressibilité minimal B_0 et sa dérivée B' du composé PdCoMnAl.	39
Tableau VI-5	Les constantes élastiques du matériau PdCoMnAl.	40
Tableau VI-6	Les relations des différentes propriétés mécaniques	41
Tableau VI-7	Représente les Constantes élastiques calculées C_{ij} , Le module de compressibilité (B), la compressibilité (β), le module de cisaillement (G), la pression de Cauchy (CP), module de cisaillement de Reuss (GR , en GPa), module de cisaillement de Voigt (GV , en GPa), module de cisaillement de Hill (GH , en GPa), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener (A) pour le composé PdCoMnAl	42
Tableau VI-8	Représente les moments magnétiques total et partiels de PdCoMnAl à l'équilibre	47

Liste des figures

Chapitre I		
Figure I-1	Présente les structures possible d'un Heusler quaternaire $XX'Y'Z$	7
Figure I-2	Concept d'applications des composants spintronique	8
Chapitre II		
Figure II-1	Schéma récapitulatif de la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale pour déterminer l'énergie du système étudié.	20
Chapitre III		
Figure III-1	Division de la cellule unitaire en région muffin-tin et région interstitielle.	23
Figure III-2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).	25
Chapitre VI		
Figure VI-1	Positions atomiques : Pd(1/4, 1/4, 1/4) , Co(3/4, 3/4, 3/4), Mn(1/2, 1/2, 1/2) ,Al (0, 0,0) pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnAl) de type 1	35
Figure VI-2	Positions atomiques : Pd(1/2, 1/2, 1/2), Co(3/4, 3/4, 3/4) ,Mn(1/4, 1/4, 1/4), Al (0, 0,0) pour le composé quaternaire Heusler(PdCoMnAl) de type 2	35
Figure VI-3	Positions atomiques :Pd(0, 0, 0), Co(3/4, 3/4, 3/4) ,Mn(1/2, 1/2, 1/2) Al (1/4, 1/4, 1/4) pour le composé quaternaire Heusler(PdCoMnAl) de type 3	35
Figure VI-4	La variation d'énergie en fonction du volume type 1	37
Figure VI-5	La variation d'énergie en fonction du volume type 2	37
Figure VI-6	La variation d'énergie en fonction du volume type 3	38
Figure VI-7	La variation d'énergie en fonction du volume type 1 , 2 et 3 (Fm)	38
Figure VI-8	L'ajustement des points E_{tot} (V) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan pour le composé PdCoMnAl.	39
Figure VI-9	La structure de bande de spin majoritaire (up)	43
Figure VI-10	La structure de bande de spin minoritaire (dn)	44
Figure VI-11	Densité d'état électronique partiel et totale pour PdCoMnAl de spin majoritaire (up)	45
Figure VI-12	Densité d'état électronique partiel et totale pour PdCoMnAl de minoritaire (dn)	45
Figure VI-13	Densité d'état électronique total pour PdCoMnAl de spin majoritaire (up) de spin minoritaire (dn)	46

A decorative scroll frame with a black outline and rounded corners. The top and bottom edges are slightly curved, and the left and right edges have small circular tabs at the corners, giving it the appearance of a rolled-up scroll. The text is centered within this frame.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Jusqu'au XIX^e siècle l'utilisation des matériaux était essentiellement empirique. Une évolution majeure a eu lieu quand [Josiah Willard Gibbs] (1839-1903), physico-chimiste américain, réussit à démontrer que les propriétés thermodynamiques reliées à la structure atomique avaient un lien direct avec les propriétés physiques d'un matériau . À la suite de cela, la science des matériaux ne s'est plus limitée aux métaux ou aux céramiques et s'est considérablement diversifiée, notamment avec le développement des plastiques, des semi-conducteurs, Alliage de Heusler, demi métaux ... après la Seconde Guerre mondiale

Depuis 1990, des méthodes de calculs basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique ont été largement appliquées à l'étude des matériaux et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine de leurs propriétés. En effet, il est possible de caractériser strictement les propriétés de nombreux solides en appliquant ces méthodes. Même si l'étude pratique des systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique raccordable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont souvent appelées calculs ab-initio [1].

Les propriétés physiques des solides tels que la structure électronique, les moments magnétiques, et les propriétés élastiques peuvent déterminer par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (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.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique généralité sur les propriétés de matériau et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) [2] qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [3], pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations dite LDA [4] ou GGA [5].

Nous avons abordé dans le chapitre trois le principe de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), et nous terminons par le code WIEN2K.

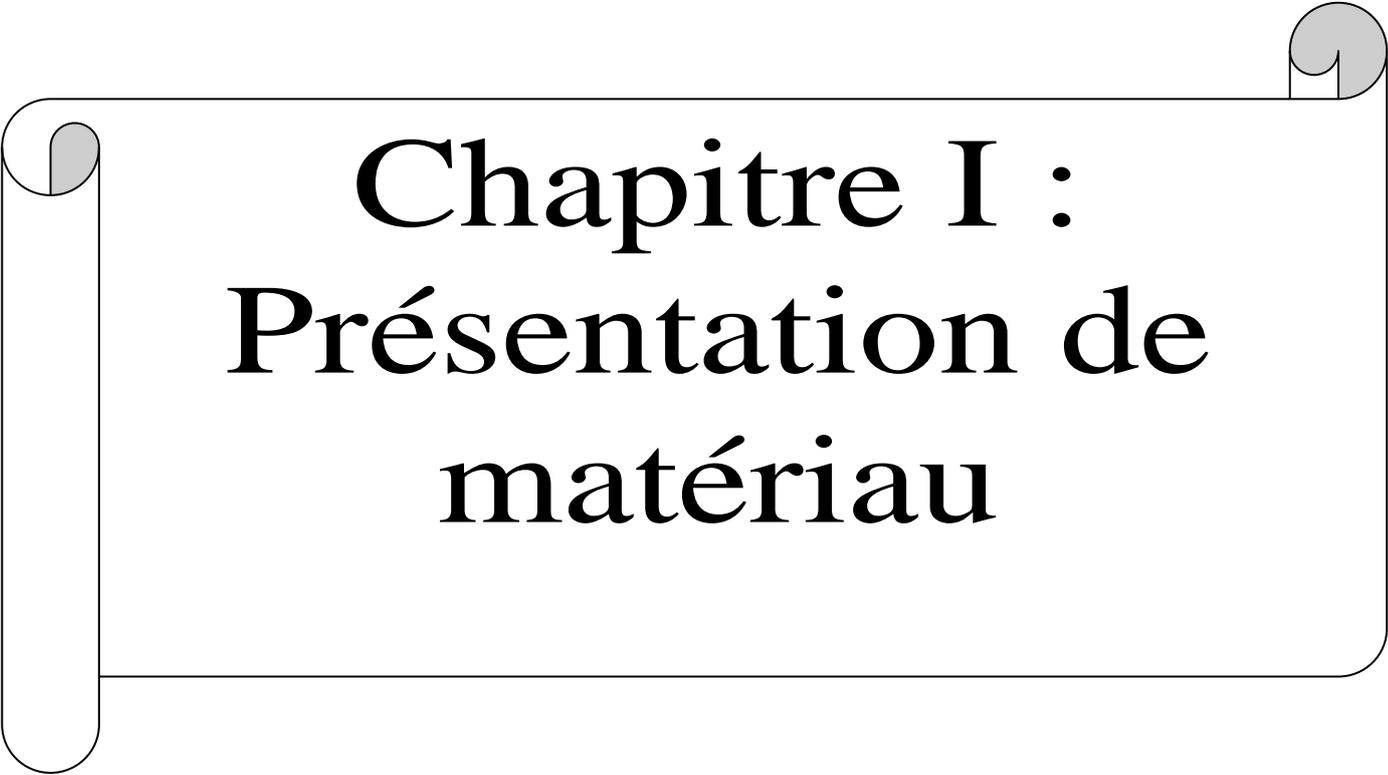
Introduction générale

Le chapitre quatre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion (présente les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler quaternaire PdCoMnAl).

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats obtenus, auront apporté à la connaissance du divers matériau étudié.

Références bibliographiques :

- [1] S. Chelli, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar ,Annaba (2015).
- [2] D. N. Nikogosyan. “Nonlinear Optical Crystals :A Complete Survey”. Springer Science + Business Media.Inc
- [3] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [4] Francois Bottin, et Gilles Zerah, Parallelisation d'un code de calcul de structure électronique. 26 janvier 2007 .
- [5] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right. The text is centered within this scroll.

Chapitre I : Présentation de matériau

I-1. Introduction :

Cette première partie s'attache à présenter tous les définitions nous ayant conduit au choix de cette étude. En fait, nous proposons d'abord une description générale des demi-métaux et leurs propriétés. Nous décrivons ensuite en détail les phases Heusler à laquelle appartient le composé sur lesquels est fondé ce travail. Des généralités sur les alliages de Heusler, composé quaternaire, et ses applications spintroniques qui justifié le choix du matériau.

I-2.Définitions :

I-2-1.Demi-métaux :

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un conducteur électrique vis-à-vis des électrons dont le spin est orienté le long d'une direction donnée et comme un isolant électrique ou un semi conducteur vis-à-vis des électrons dont le spin est orienté vers la direction opposée[1]. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux. Ces derniers sont généralement des oxydes, des sulfures ou des alliages de Heusler. Le dioxyde de chrome [2] CrO_2 , l'oxyde de fer(II,III) [3] Fe_3O_4 (magnétite), le manganite de lanthane dopé au strontium-[4] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ou encore l'arséniure de chrome sont des exemples de demi-métaux. Ceux-ci ne doivent pas être confondus avec les demi-métaux, qui sont une autre classe de matériaux.

Dans les demi-métaux, la bande de valence est partiellement remplie par des électrons ayant un spin donné mais présente une lacune de densité d'états pour les électrons de spin opposé, de sorte que ces matériaux ne sont conducteurs que pour les électrons dont le spin est aligné sur la première de ces deux orientations.

I-2-2.Ferromagnétisme :

Le ferromagnétisme est le mécanisme fondamental par lequel certains matériaux (comme le fer) forment des aimants permanents, ou sont attirés par des aimants. On distingue en physique différents types de magnétismes. Le ferromagnétisme (qui inclut le ferrimagnétisme) [5] se trouve être celui à l'origine des champs les plus importants : c'est celui qui crée des forces suffisamment importantes pour être senties et qui est responsable du phénomène bien connu de magnétisme dans les aimants de la vie quotidienne. La matière répond faiblement aux champs magnétiques selon trois autres types de magnétismes : le paramagnétisme, le diamagnétisme et l'antiferromagnétisme, mais les forces mises en jeu sont le plus souvent très faibles au point qu'elles ne peuvent être détectées que par des instruments de laboratoire particulièrement sensibles.

Le ferromagnétisme désigne la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation [6]. Ces corps sont soit de type ferromagnétique soit de type ferrimagnétique, de même que les matériaux qui se trouvent attirés par eux de façon significative. Ils se distinguent des paramagnétiques qui ne conservent pas leur aimantation à champ nul. Seules quelques substances se trouvent être ferromagnétiques. Les plus communes sont le fer, le nickel, le cobalt et la plupart de leurs alliages, certaines terres rares, et quelques minéraux naturels.

Il existe deux sous-catégories, à savoir les ferromagnétiques durs (que l'on appelle aimants permanents) et les ferromagnétiques doux. Ces matériaux se rencontrent dans l'industrie comme dans la vie quotidienne.

Le ferromagnétisme se trouve être très important pour l'industrie et les nouvelles technologies car il est à la base de nombreux appareils électriques et électrochimiques comme les électroaimants, les générateurs, les transformateurs et les mémoires magnétiques (cassettes et disques durs ...).

I-2-3. Demi-métaux ferromagnétique (DMF) :

Les demi-métaux ferromagnétiques (DMFs) ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique. Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi et un caractère métallique pour l'autre direction de spin. Ceci résulte de la polarisation de spin des électrons de conduction. Ils présentent de ce fait de bons candidats pour être utilisés comme des injecteurs de spin pour les MRAM (Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs spintroniques.

Le premier matériau qui a été prédit pour être un demi-métal est le NiMnSb par De Groot et al. Ce composé métallique possède une structure cristalline particulière dite structure demi-Heusler.

Depuis ce temps, la famille des alliages Heusler fait objet de plusieurs études dans le but de concevoir de nouveaux DMFs. Depuis, un grand nombre d'alliages Heusler ont été déclarés posséder des propriétés intéressantes.

I-3. Alliage de Heusler :

Alliage de Heusler est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903 [7-9]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition [10].

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peut prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [11]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leurs compositions chimiques. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [12]. Sur la base des calculs de leur structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [13-15].

I-3-1. Le composé quaternaire :

Un alliage de Heusler quaternaire (QHA) de composition $\text{XX}'\text{Y}'\text{Z}$ est formé . La structure prototype de QHA est classé dans (groupe d'espace $n^\circ 216; F4-3m$) avec X, Z et Y' occupant 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) respectivement, ce qui rend l'arrangement des atomes le long du corps diagonal du réseau de Heusler comme $\text{XY}'\text{-X}'\text{-Z}$. Il a été découvert que si le nombre d'électrons de valence diminue suivant X, X', Y', alors la structure $\text{XX}'\text{Y}'\text{Z}$ est la plus stable. Cependant, il existe deux autres configurations non équivalentes possibles si l'on fixe la position de X' comme site 4d (3/4, 3/4, 3/4) et permute les occupations des trois autres sites. En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le **Tableau I-1**. et présenter les structures des trois type possible dans **Figure I-1** .

Présentation de matériau

Position	4a	4b	4c	4d
Type I	Z	Y	X	X'
Type II	Z	X	Y	X'
Type III	X	Y	Z	X'

Tableau I-1 : Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure d'un Heusler quaternaire $XX'Y'Z$

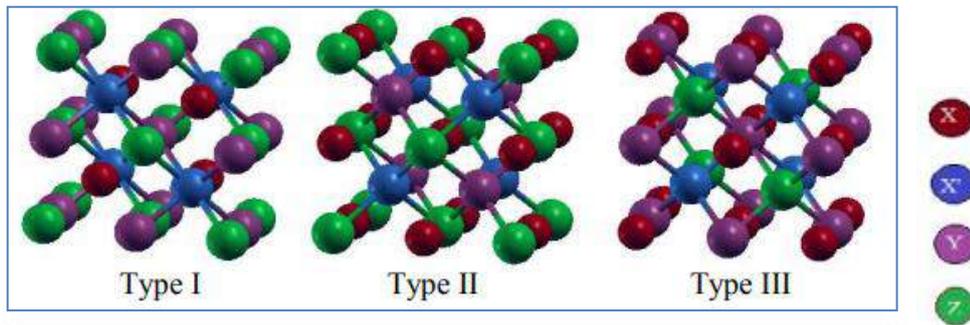


Figure I-1 : Les structures possible d'un Heusler quaternaire $XX'Y'Z$

I-3-1. Classification des alliages de Heusler quaternaire:

On peut classer les alliages de Heusler quaternaire dans un tableau :

Site occupation	Formule générale	Exemple	Type de structure	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	$XX'YZ$	LiMgPdSn	Y	F-43m (n° 216)
X = X, Y, Z	X_2YZ	Cu ₂ MnAl	$L2_1$	Fm-3m (n° 225)
X = X', Y = Z	X_2Y_2	CsCl	B2	Pm-3m (n° 221)
X = X' = Y, Z	X_3Z	BiF ₃	DO ₃	Fm-3m (n° 225)
X = X' = Y = Z	X_4	W	A2	Im-3m (n° 229)

Tableau I-2 : Classification des alliages de Heusler quaternaire.

I-4 Spintronique et ses applications :

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. **Figure I-2** [16-17]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et de communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connexions d'optique.

Les développements récents dans le domaine de TIC ont besoin de grande capacité de stockage de l'information et de la rapidité du traitement des données. Ces deux performances ont été améliorées de 30 % par an pour le stockage de l'information et de 100 % en 18 mois pour les processeurs à base de silicium, comme par exemple la loi de Moore. Les possibilités d'atteindre des limites sont annoncées par la combinaison des mémoires à base de matériaux ferromagnétiques et de l'électronique des semi-conducteurs appelé la magnéto-électronique, ou en d'autres termes le transport des électrons à spin polarisé [18].

La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin-électron [19-20]. L'effet de GMR a déjà été employé pratiquement dans des têtes de lecteur de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante. On l'a découverte plus tôt que l'effet de GMR mais n'a pas été réalisée à la température ambiante que récemment [21-22]. Le futur TIC exigera un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS qui est le premier DMS utilisé dans les effets magnéto-optiques [23].

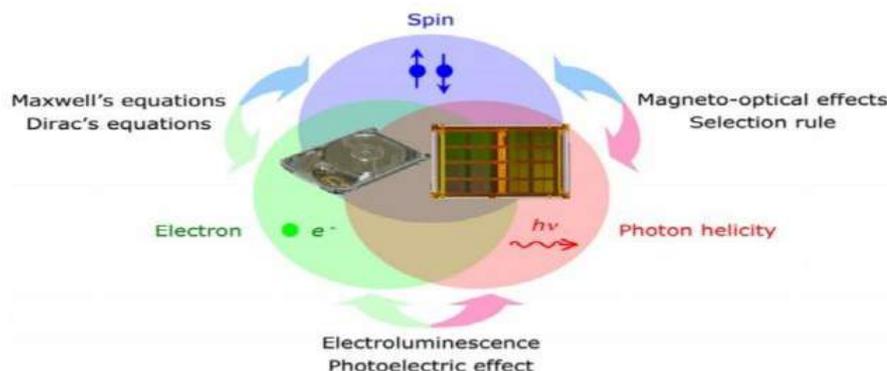


Figure I-2 : Concept d'applications des composants spintronique [24].

Références bibliographiques :

- [1] C. M. Fang, *Journal of Applied Physics*, vol. 91, n° 10, mai 2002, p. 8340-8344
- [2] J. M. D. Coey et M. Venkatesan, « *Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited)* », *Journal of Applied Physics*, vol. 91, n° 10, mai 2002, p. 8345-8350
- [3] M. Fonin, R. Pentcheva, Yu. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rüdiger et G. Güntherodt, « *Surface electronic structure of the Fe₃O₄ (100): Evidence of a half-metal to metal transition* », *Physical Review B*, vol. 72, n° 10, septembre 2009, article n° 104436
- [4] Y. Ji, C. L. Chien, Y. Tomioka et Y. Tokura, « *Measurement of spin polarization of single crystals of La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ and La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃* », *Physical Review B*, vol. 66, n° 1, juillet 2002, article n° 012410
- [5] Chikazumi 2009, p. 118
- [6] Ferromagnétique, sur futura-sciences.com, Futura-Sciences (consulté le 18 septembre 2015).
- [7] Heusler F, « *Über magnetische Manganlegierungen* », *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, 1903, p. 219
- [8] Knowlton A.A. et Clifford O.C., « *The Heusler alloys* », *Trans. Faraday So*, vol. 8, 1912, p. 195–206
- [9] Richard M et Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-VCH, 1993, p 201.
- [10] Bouchard M., thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- [11] U Hartmann (ed) 2000 *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer)*.
- [12] A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo 2004 *Phys. Rev. Lett.* 92 077205.
- [13] M Jullière 1975 *Phys. Lett. A* 54 225.
- [14] C Chappert, *A Fert and F N van Dau 2007 Nature Mater.* 6 813.
- [15] M Johnson 2000 *IEEE Spectrum* 37 33 .
- [16] P.J Webster, *J Phys Chem Solids* 32 (1971) 1221
- [17] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 *Spin Electronics (Berlin: Springer)*
- [18] G A Prinz 1998 *Science* 282 1660.
- [19] H C Torrey 1956 *Phys. Rev. B* 104 563 .
- [20] P M Levy 1994 *Solid State Phys.* 47 367 .

Présentation de matériau

- [21] P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys. Rev. Lett. 57 2442.
- [22] N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [23] J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien Phys. Rev. Lett.(1992) .68 3749 .
- [24] R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité

II-1. Introduction :

Le calcul de la structure électronique de Heusler quaternaire PdCoMnAl a été au cœur de ce travail. Pour cela un logiciel a été utilisé selon les propriétés physiques qui nous intéressaient: le code WIEN2K [1], ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory). Dans ce chapitre, nous nous proposons de donner des rappels bibliographiques sur la DFT. Il comporte également une présentation du code WIEN2K.

II-2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du théoricien physico-chimiste. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation s'écrit sous la forme:

$$H\psi_e = E\psi_e \quad (2.1)$$

Où H est l'hamiltonien du système. E_e et ψ_e l'état propre et l'énergie propre du système de N électrons.

Le développement de l'hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.2)$$

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

$$T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 \quad \text{est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{e-n} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux).}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – électrons).}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{est l'énergie potentielle de l'interaction (noyaux – noyaux)}$$

Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- noyaux, électrons - électrons et noyaux-noyaux. De plus, les électrons doivent être traités comme des fermions. D'après le principe de Pauli, la fonction d'onde doit être antisymétrique pour l'échange de deux fermions.

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.

L'hamiltonien du système est compliqué donc c'est difficile pour trouver l'énergie E . il faut simplifier le terme de H

II-2-1. Approximation de Born Oppenheimer (adiabatique):

La première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger est l'approximation de Born et Oppenheimer qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en s'appuyant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. En effet, à cause de leur masse plus élevée ($m_p = 1836 m_e$), le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, et les électrons s'adaptent de manière adiabatique à la position des noyaux (L'énergie cinétique des noyaux est considéré comme négligeable par rapport à l'énergie cinétique des électrons).

Deuxième mot en prendre le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (2.3)$$

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

Notons que par la suite, nous exprimerons les équations en unités atomiques pour plus de clarté :

$m_e = 1$, $\frac{\hbar}{m_e} = 1$, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ alors H peut s'exprimer d'une façon simple :

$$H = - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

on remplace l'équations (2.5) dans l'équation (2.1), on obtient:

$$\left[- \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.6)$$

La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\psi_e([r_i, R_i]) = X(R) \phi([r_i, R_i]) \quad (2.7)$$

avec $X(R)$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi([r_i, R_i])$ la fonction d'onde électronique. On remplace l'équation (2.7) dans (2.1) :

$$H \{X(R)\phi([r_i, R_i])\} = E \{X(R)\phi([r_i, R_i])\} \quad (2.8)$$

On a : Les positions R sont des paramètres fixés alors :

$$H \phi([r_i, R_i]) = E \phi([r_i, R_i]) \quad (2.9)$$

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

$$E = E_e + E_n \quad (2.10)$$

II-2-2. 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) [2] 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 décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.11)$$

Où h_i est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique [3]. Elle est appelée produit de Hartree [4] (Hartree Product) :

$$\psi(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3) \dots \psi(r_n) \quad (2.12)$$

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 [5]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.

- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent 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 [6]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [7] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II-2-3. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [8] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est du au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donne doit être antisymétrique vis a vis l'échange de deux particules. Fock [8] a donc propose d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\psi(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

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

$$E = \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_1, \dots, R_i) \right] \phi(r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr \quad (2.13)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr = \\ \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{l+k} \int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(r_i) \phi_l(r_j) dr_j dr_i \end{aligned} \quad (2.14)$$

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

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j dr_i \quad (2.15)$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j dr_i \quad (2.16)$$

L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange):

$$E = E_{cin} + E_H + E_{ext} + E_x$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelés énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs ab initio. Ce dernier terme, qui apparait dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Khon-Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, (DFT) «Density Functional Theory» en anglais.

II-3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La physique des matériaux a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre important des interactions la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929) dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans cet optique, le développement de la théorie de la densité fonctionnelle [9-10] (DFT) couplé avec l'approximation de la densité locale (LDA) a été mise en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unité.

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [11].

Théorème 1 :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $\rho_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

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 ψ 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 :

$$\int \rho(r) \cdot dr = N$$

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

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + \int \rho V(r) dr \quad (2.18)$$

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.

Théorème 2 :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental.

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental. [12]

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$ et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho]$. En effet, il n'est pas possible, pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

II-4. Equations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn-Sham (1965) [13] servent à résoudre les difficultés du théorème de Hohenberg et Kohn. Kohn et Sham ont changé le système étudié d'un système d'électrons interactifs à un système d'électrons non interactifs, l'hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est:

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (2.19)$$

Où : T_0 est l'énergie cinétique des électrons non interactifs, V_H est le terme de Hartree d'interaction coulombienne, V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.

D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie de ce système s'écrit comme suit :

$$E[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

L'effet de changement du système sur l'énergie cinétique T_0 et l'énergie d'interaction coulombienne V_H est représenté par le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} de

Kohn-Sham, ce terme est donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation [14] :

$$V_{XC} = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (2.21)$$

La densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamentale d'un système à N électrons est :

$$\rho(r) = \sum_i^N \phi_i(r) * \phi_i(r) \quad (2.22)$$

Où les fonctions d'onde à une seule particule ϕ_i sont les N solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger écrite dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham comme suit [14] :

$$H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.23)$$

II-5. Approximations :

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II-5-1.Approximation de la densité locale (LDA):

L'idée de cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement, et remplace le potentiel d'échange-corrélation en chaque point d'espace par celui d'un gaz homogène d'électrons, pour le quel les effets d'échange et de corrélations sont locaux. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Donc l'approximation de la densité locale consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (2.24)$$

Où la fonctionnel d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et une de corrélation, la contribution d'échange est déterminée analytiquement pour le gaz homogène, et celle de corrélation par des simulations de Monte-Carlo dans les débuts des années 80 par Ceperley et Alder[15] et plus récemment Ortiz et Ballone[16]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une par exemple; Son pauvre pouvoir de traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals outre problème c'est la sous-estimation légère des distances de liaison et les énergies de cohésion [17] Différentes améliorations ont été proposées, Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'ajout de ce degré de liberté peut permettre en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. D'autres démarches consistent à aller au-delà de l'approximation locale.

II-5-2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendant du gradient.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Où $\nabla\rho$ est le gradient de la densité

La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les distances de liaisons. Différentes approximations ont été effectuées de l'équation (2.25) donnent lieu à une famille de fonctionnelles GGA parmi eux on cite Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[18]; Becke (B88)[19]; Perdew (PW86)[20] ; Handy et Cohen (OPTX)[21] et la fonctionnelle de Yang Parr (BLYP)[22].

Figure II-1 présente un récapitulatif de la résolution de la DFT par le biais d'approximation.

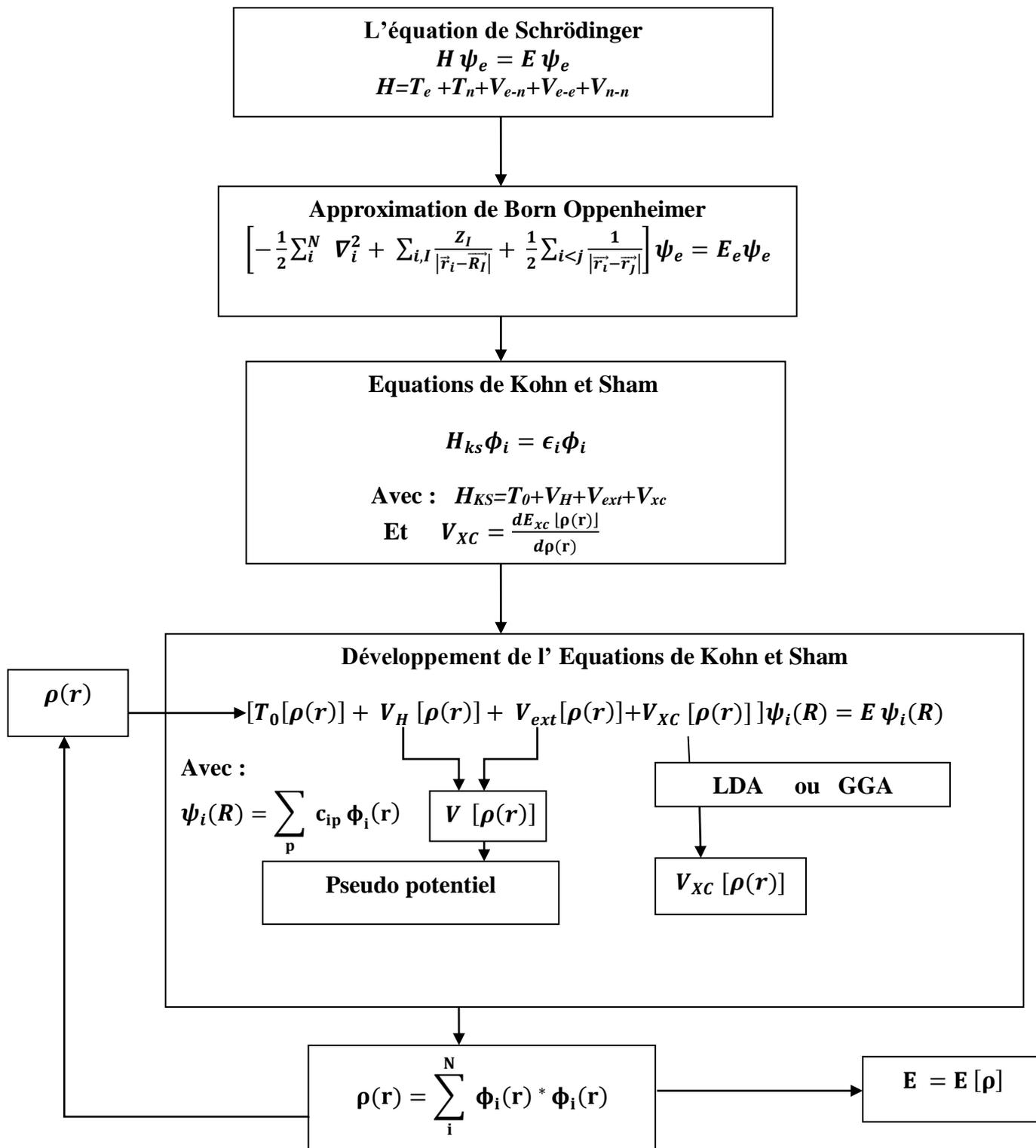
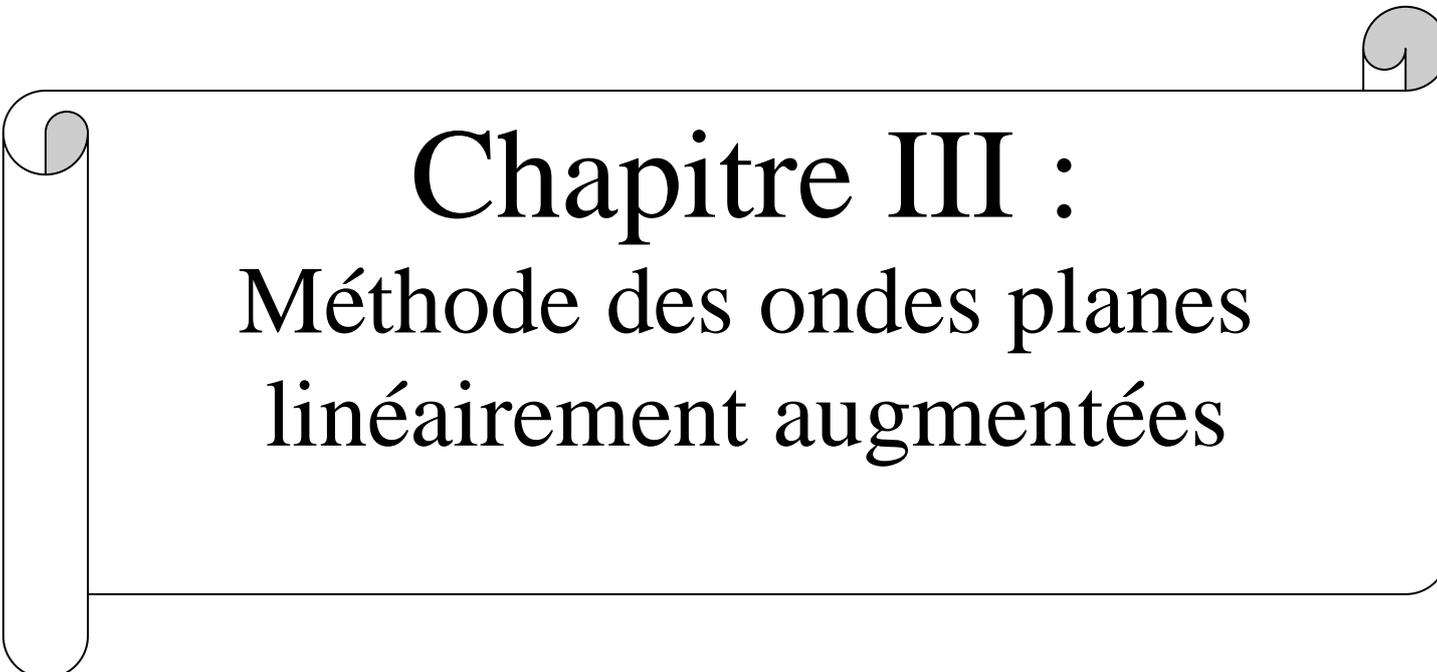


Figure II-1 : Schéma récapitulatif de la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale pour déterminer l'énergie du système étudié.

Références bibliographiques :

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, *Augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien Austria, (2001).
- [2] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models* (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24: 89 (1928).
- [4] M. MA, 1984. G. Silk : *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Adam Hilger Ltd., Accord.
- [5] Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [7] Samir Matar, *Approches Monoélectronique*, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [8] Charlotte Froese Fischer, « General Hartree-Fock program », *Computer Physics Communications*, vol. 43, n° 3, 1^{er} février 1987, p. 355–365 .
- [9] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 123, 714 (1929)
- [10] H. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964)
- [11] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, *Swiss Center for Scientific Computing (CSCS)*, Switzerland, (2000-2001).
- [12] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
- [13] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, (2004).
- [14] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.*, Vol 140, N° 4A, (1965).
- [15] D. M. Ceperley et B. J. Alder : *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. *Physical Review Letters*, 45(7), 1980.
- [16] G. Ortiz et P. Ballone : *Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas*. *Physical Review B*, 50(3), 1994.

- [17] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi et R. Car : *Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids*. Physical Review B, 53(3), 1996.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof : *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 78(7), 1997.
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [20] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800(1986).
- [21] N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.* 99, 403 (2001).
- [22] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37 (2), 785-789

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both featuring rounded ends and a slight shadow effect.

Chapitre III :

Méthode des ondes planes linéairement augmentées

III-1.Introduction :

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

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

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

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [1] et applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes des Ondes planes linéairement augmentées (LAPW) mises au point par Andersen [2] permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III-2.La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater introduit la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [1]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. La cellule primitive, illustré sur la **Figure III-1**, est divisée en deux types de régions :

- Des sphères concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons muffin-tin R
- Une région interstitielle

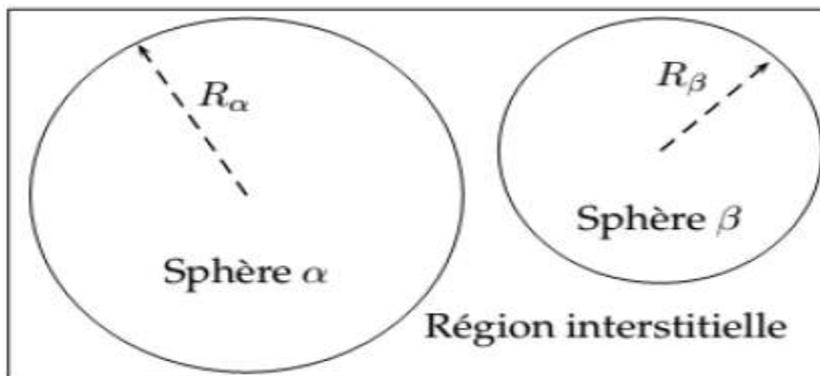


Figure III-1: Division de la cellule unitaire en région muffin-tin et région interstitielle.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.1)$$

Ou R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, c_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

U_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger

Avec l'énergie de linéarisation E_l :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

Avec V est la composante sphérique du potentiel

Les fonctions radiales définies par l'équation (3.2), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Slater justifie le choix particulier des fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_K des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_K J_l(|k + K| R_\alpha) Y_{lm}^*(k + K) \quad (3.3)$$

J_l : La fonction de Bessel.

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. La fonction qui apparaît dans l'équation (3.2) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW.

III-3. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) :

La méthode LAPW [3-4] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité **Figure III-2** en :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin est aussi utilisée son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k v_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (3.4)$$

Il avait lieu pendant ce temps que la puissance et l'exactitude de la méthode ont été démontré, en grande partie par une série de calculs des structures électroniques de surface et d'adsorbant. Celles-ci et d'autres démonstrations ont établi la méthode de LAPW comme méthode de choix pour des calculs précis de structure électronique pour des matériaux contenant des atomes en métal de transition.

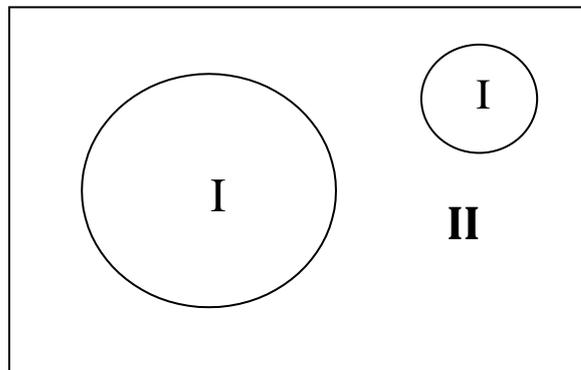


Figure III-2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).

III-4.Principe de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (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 [5], Koelling et Arbman [5-6] 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_l comme dans la méthode APW (3.3) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (3.5)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} U_l'(r, E_0)] y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (3.6)$$

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

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l) U_l'(r, E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (3.7)$$

Où $U_l'(r, E_l) = \frac{dU_l}{dE}$

$O((E - E_l)^2)$: 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 $(E - E_0)^2$ 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 de 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.

III-5. La méthode LAPW+LO :

La linéarisation de l'équation séculaire introduit le problème suivant : pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie (i.e. états de semi-cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états $3p$ comme des états de cœur et en considérant les états $4s$ comme valence.

Cependant, il existe dans ce cas une fraction de charge des états $3p$ en dehors de la sphère muffin-tin. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT, en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau.

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

Une seconde alternative, plus intéressante, appelée LAPW+LO [8], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonction de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées "LO" :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.8)$$

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

Cette alternative permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie par un l (moment angulaire) et un m (moment magnétique) donnés et également pour un atome α' donné. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales "LO" peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration à permet détendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III-6.La méthode APW+LO :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [9] ont apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelé "APW+LO" et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. 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 donc définie par l'association des fonctions suivantes :

– des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées E_α

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.9)$$

– des orbitales locales :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.10)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées "LO" comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais "LO" de manière à les différencier. Les orbitales locales "LO" sont relativement similaires aux orbitales "LO" mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients

A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales "LO" sont nulles à la limite de la sphère et normalisées. Ainsi les orbitales APW et les orbitales "LO" sont toutes deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

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

III-7. Le code WIEN2K:

Le code Wien est une implémentation de la méthode LAPW (FP-LAPW) ; ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [10] , il est utilisée dans de nombreuses applications , telles que le gradient du champ électrique[11-12], les systèmes supraconducteurs à haute température [13], les minéraux [14], les surfaces des métaux de transition[15] , les oxydes non ferromagnétiques [16] et les molécules [17]. Des versions du code WIEN original ont été développées sous UNIX, qui se sont appelés WIEN93, WIEN95 et le WIEN97. Maintenant une nouvelle version, WIEN2k, est disponible, qui est basé sur un ensemble alternatif de base. Ceci permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, universalité, facilité d'emploi et nouveaux dispositifs. WIEN2k est écrit en Fortran 90 et exige le système d' exploitation UNIX ; puisque les programmes sont lié ensemble par l'intermédiaire des scripts de C-shell. Dans le code WIEN2k le calcul se fait en trois étapes :

1) L'initialisation :

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au coure de cette étape on exécute une série des programmes :

NN: (les distances voisines les plus proches) : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

LSTART:(programme atomique LSDA) : le lstart est un code atomique relativiste de LSDA à l'origine écrit par Desclaux [18, 19] et modifié pour le but actuel.

SYMMETRY : 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 : Ce programme produit de la k -maille dans la cale irréductible de la zone de Brillouin (IBZ) sur une grille de point spéciale, qui peut être employée dans un arrangement modifié d'intégration tétraèdral [20].

DSTART : Ce programme produit d'une première densité de charge cristalline (case.clmsum) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le lstart.

2) Calcul SCF :

LAPW0 : lapw0 calcule le potentiel V_{tot} comme somme du potentiel coulombien V_c et le potentiel V_{xc} d'échanger-corrélation ; en utilisant toute la densité électronique (de spin) comme entrée.

LAPW1 : produit des valeurs propres et des vecteurs propres, il installe la matrice hamiltonienne et la matrice de chevauchement [21] , et trouvaillies par les valeurs propres et les vecteurs propres de diagonalisation qui sont écrits au case.vector ,Sans compter que l' ensemble standard de base de LAPW, aussi la méthode d' APW+lo[21-22] est soutenu et les ensembles de base peuvent être mélangés pour l' efficacité maximale.

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, il utilise case.energy et case.vector et calcule EF.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

3) Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés :

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

TETRA : calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume, utilisée dans le calculer des paramètres du réseau, en utilisant l'équation d'état.

III-8.Conclusion :

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

Dans la méthode LAPW, les énergies de bandes aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

Le problème d'asymptote dans LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplément des ondes planes et les secteurs locaux, en comparaison avec la méthode APW.

La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à la base de la méthode APW à l'intérieur de la sphère, parce que les LAPW's possèdent plus de liberté vibrationnelle que les APW's. Si pour ca on utilise la méthode LAPW dans ce travaille.

Références bibliographiques :

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [3] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [4] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter **4**, 7451 (1992).
- [5] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17,4100 (1978).
- [6] 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.
- [7] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [8] D.Singh. Phys.Rev.B, 43 :6388, 1991.
- [9] Nordström Sjöstedt and Singh. Solid State Commun, 114 :15, 2000.
- [10] J.P Desclaux,1975 Comp. Phys. Commun. 9, 31 .
- [11] P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [12] P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [13] G. K. H.Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström 2001, Phys. Rev.B64,195134.
- [14] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.
- [15] A. Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, Phys. Rev. B 60, 14105(1999) .
- [16] T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, Phys. Rev. B 53, 296 (1996) .
- [17] D.J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotential and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994) .
- [18] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, *Lecture Notes in Physics, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp. 377–396 .
- [19] K.J. Kim, S.J. Lee, J.M. Park, J. Magn. Mater. 241, 6 (2002).

- [20] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn. (Wiley, New York, 1986) .
- [21] Landolt Bornstein *New Series*, Group III (Berlin: Springer, 1971), Vol. 6 .
- [22] R.A. de Groot, F.M. Muller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983) .

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

IV-1.Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats avec discussions des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques calculés par la méthode des ondes planes linéairement augmentée FP-LAPW[1], implémentée dans le code de calcul WIEN2K [2]. dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [3,4], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA 2008+ soc) [5].

IV-2.Les détails numériques :

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.

Les configurations électroniques sont prises :



Nous employons l'approximation du gradient généralisé (GGA+soc), pour les potentiels d'échange et de corrélation. Des effets relativistes sont pris en compte dans l'approximation relativiste scalaire.

Le paramètre $\text{RMT} \times \text{Kmax}$ est choisi égal à 8 où RMT est le plus petit rayon muffin-tin et Kmax le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Les rayons atomiques des sphères *muffin-tin* RMT que nous avons utilisés sont consignés sur le **Tableau IV-1**.

Matériau	PdCoMnAl
RMT (u.a)	2.4 pour Pd
	2.4 pour Co
	2.4 pour Mn
	2.26 pour Al

Tableau IV-1 : Rayons *muffin-tin* RMT des éléments constitutifs de PdCoMnAl

Résultats et Discussions

Dans le tableau suivant nous présentons les trois types de structure qui peut prendre le composé PdCoMnAl avec le groupe d'espace de N° 216 (F-43m).

PdCoMnAl	Pd	Co	Mn	Al
Type I	(1/4,1/4,1/4)	(3/4 ,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)
Type II	(1/2,1/2,1/2)	(3/4 ,3/4,3/4)	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)
Type III	(0,0,0)	(3/4 ,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)

Tableau IV-2: Les positions atomiques du type 1 ,2 et 3 dans L'alliage de Heusler PdCoMnAl

Résultats et Discussions

Les schéma ci dessous représentent les trois types de structures PdCoMnAl.

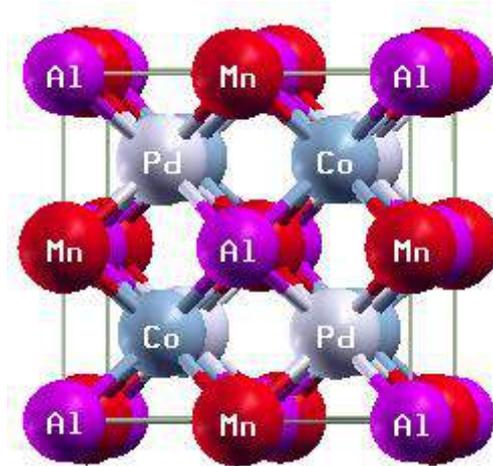


Figure IV-1: Positions atomiques : Pd($1/4, 1/4, 1/4$), Co($3/4, 3/4, 3/4$), Mn($1/2, 1/2, 1/2$), Al (0, 0,0) pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnAl) de type 1

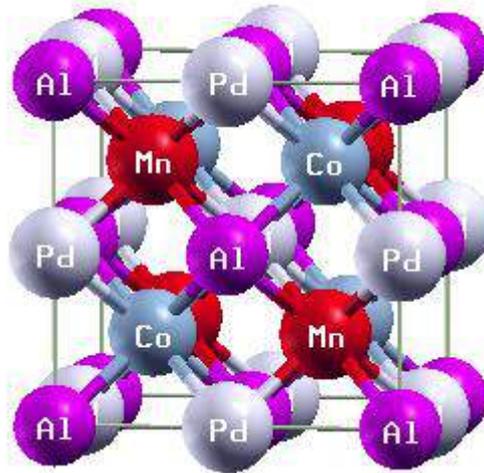


Figure IV-2: Positions atomiques : Pd($1/2, 1/2, 1/2$), Co($3/4, 3/4, 3/4$), Mn($1/4, 1/4, 1/4$), Al (0, 0,0) pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnAl) de type 2

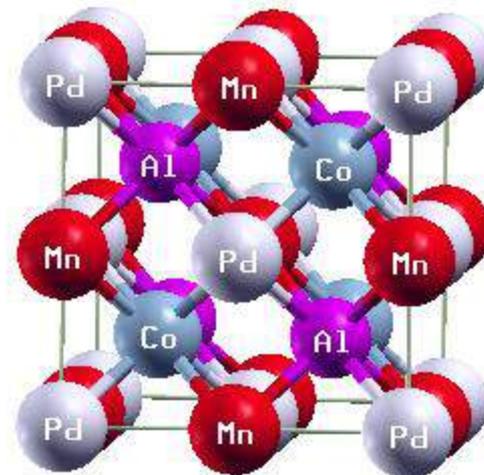


Figure IV-3: Positions atomiques : Pd(0, 0, 0), Co($3/4, 3/4, 3/4$), Mn($1/2, 1/2, 1/2$), Al ($1/4, 1/4, 1/4$) pour le composé quaternaire Heusler (PdCoMnAl) de type 3

IV-3. Résultats et Discussions :

IV-3-1. Propriétés structurales:

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques , ...)

Pour déterminer les propriétés structurales de l'état d'équilibre tel que le paramètre du réseau a_0 , l'énergie minimale E_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi les étapes ci-dessous :

La première étape 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 IV-3** et les **Figures IV-4,5 et 6** .

PdCoMnAl	$E_0(NM)$	$E_0(FM)$	Demi-métallicité
Type I	- 15673,526672	- 15673,630416	Le plus stable car : $E_1 < E_3 < E_2$
Type II	- 15673,517717	- 15673,547248	
Type III	- 15673,543191	- 15673,579178	

Tableau IV-3: Représente l'énergie totale à l'équilibre des trois types de la structure PdCoMnAl

D'après le **Tableau IV-3** On déduit que les phases ferromagnétiques sont les plus stables, ensuite la comparaison entre les phases FM on déduit que le type I est le plus stable pour la structure de PdCoMnAl, (voir les **Figures IV-4,5,6 et 7**).

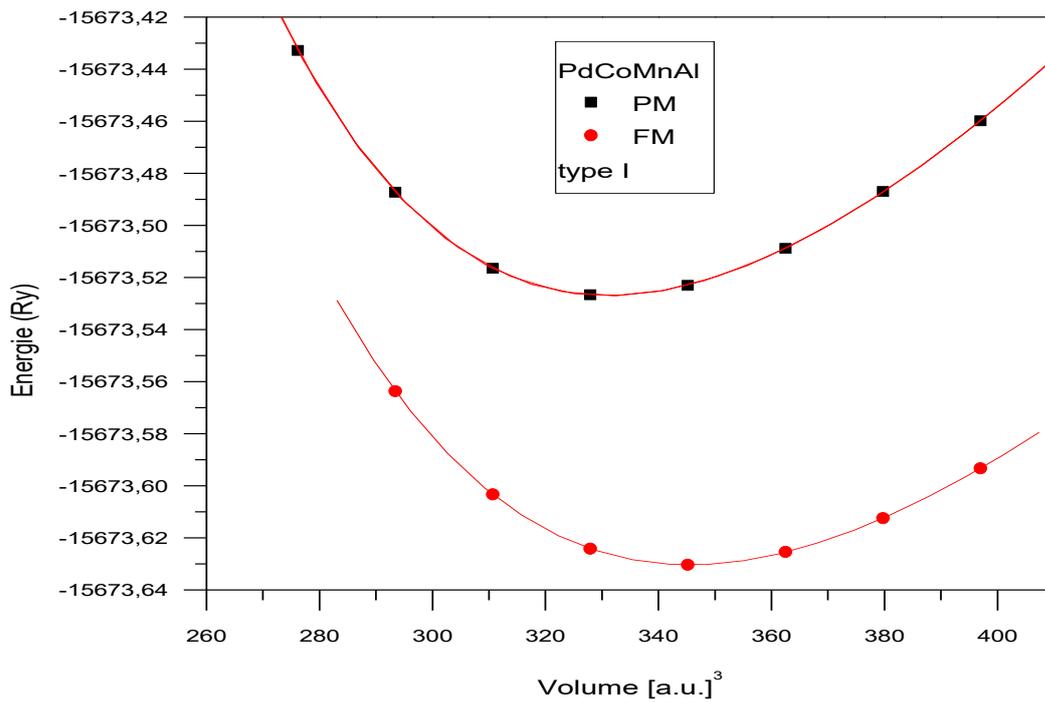


Figure IV-4: La variation d'énergie en fonction du volume type 1

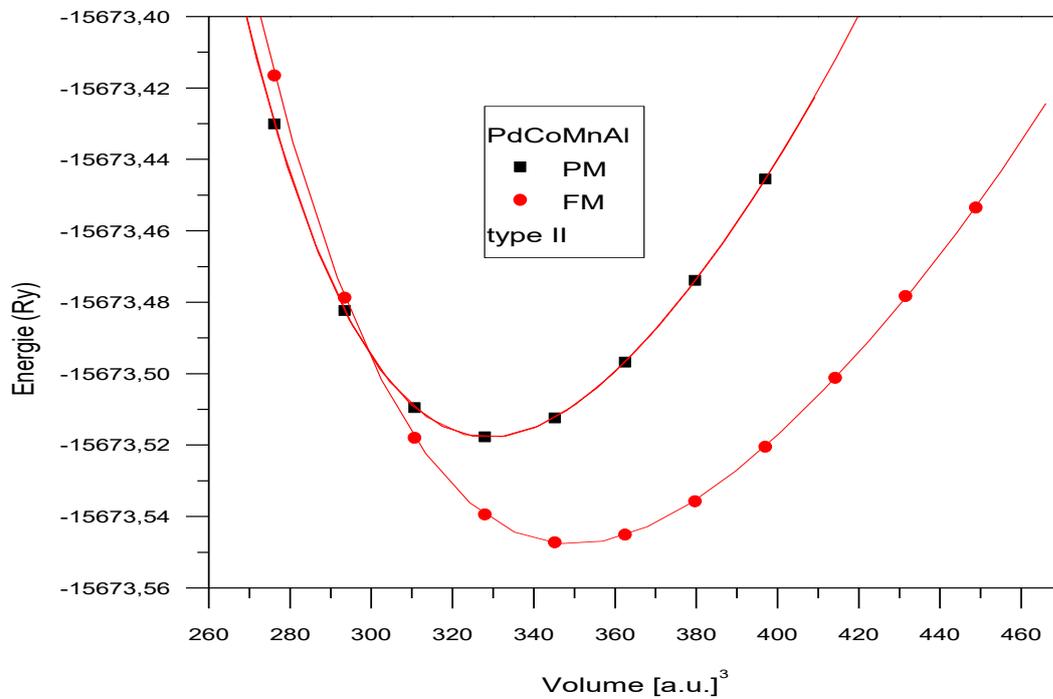


Figure IV-5: La variation d'énergie en fonction du volume type 2

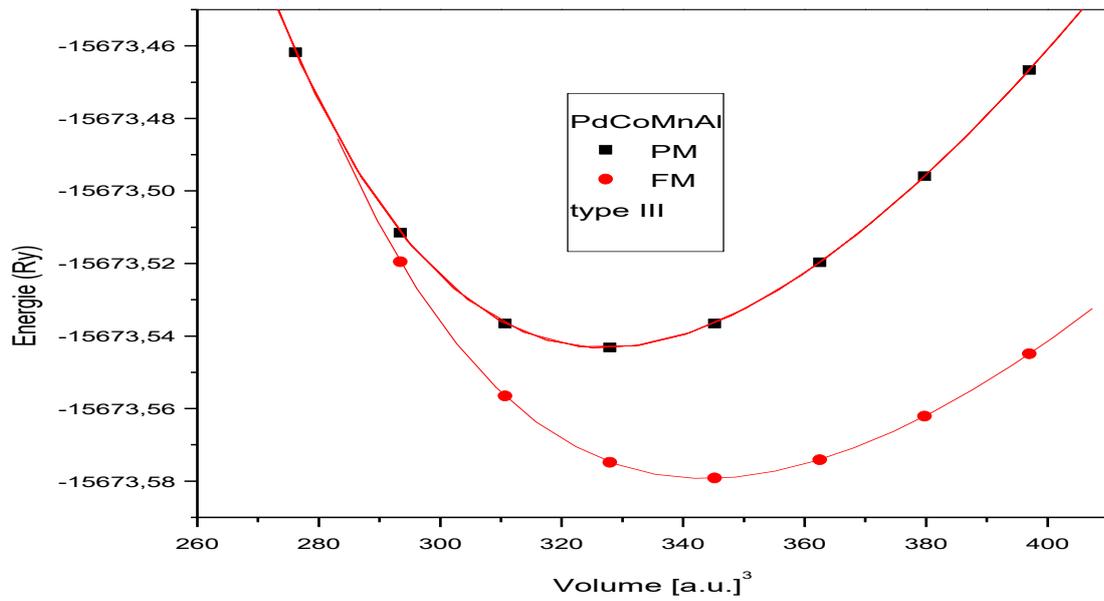


Figure IV-6: La variation d'énergie en fonction du volume type 3

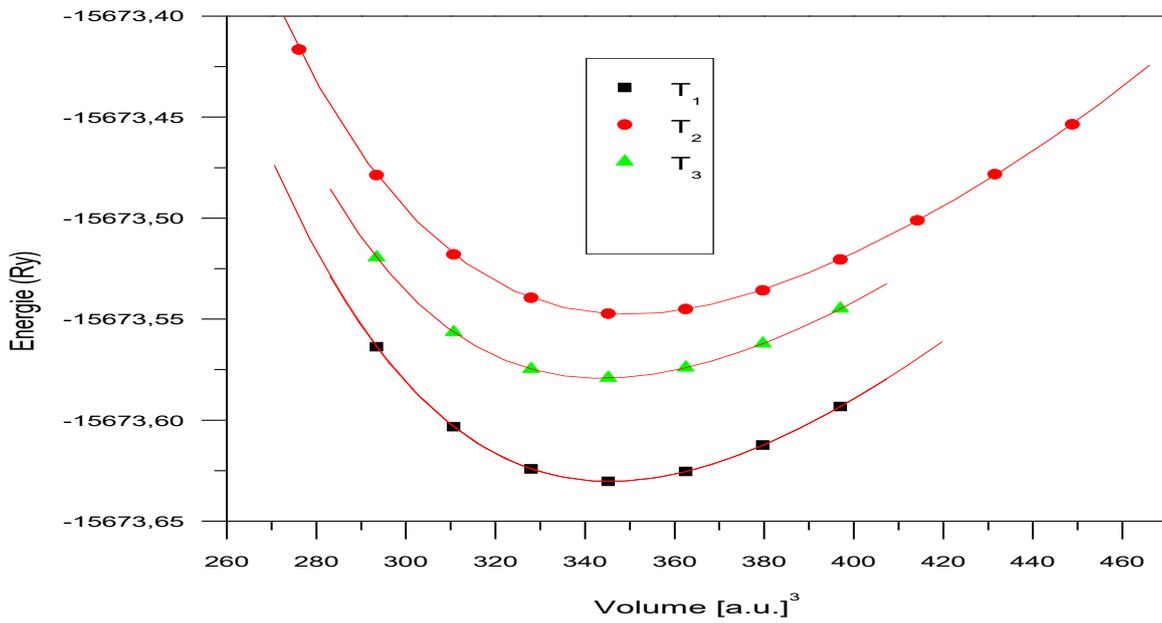


Figure IV-7 : La variation d'énergie en fonction du volume type 1 , 2 et 3 (Fm)

Résultats et Discussions

L'étape suivante consiste à déterminer a_0 , V_0 , E_0 , B_0 et B' . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume, puis ajuster par l'équation d'état de Murnaghan [6] :

$$E = [(B_0 * V)/(B'_0 * (B'_0 - 1))] * [B'_0 * (1 - (V_0/V)) + ((V_0/V)^{B'_0}) - 1] + E_0 \quad (4.1)$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. **Figure IV-8** représente l'ajustement des points $E_{tot}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (4.1)

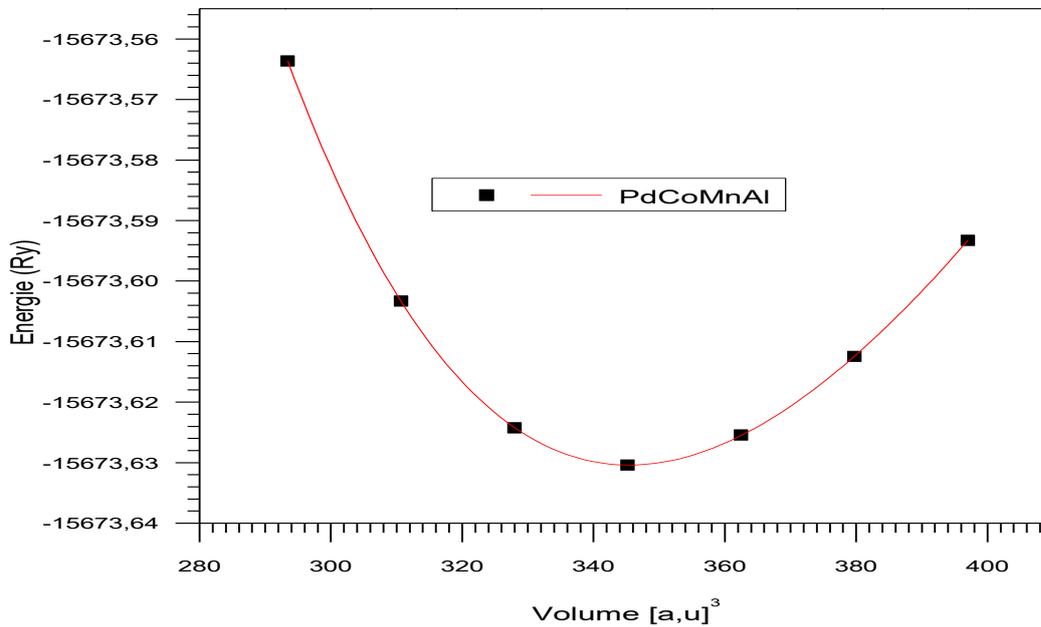


Figure IV-8: L'ajustement des points $E_{tot}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan pour le composé PdCoMnAl.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental du composé PdCoMnAl est rassemblé dans **Tableau IV-4**

a_0 (Å)	5.8949
V_0 ([a.u.] ³)	345.5979
E_0 (Ry)	15673,630257
B_0 (GPa)	182.5345
B'	4.5050

Tableau IV-4: Le paramètre du réseau minimal a_0 , le volume minimal V_0 , l'énergie minimale E_0 le module de compressibilité minimal B_0 et sa dérivée B' du composé PdCoMnAl.

IV-3-2. Propriétés élastiques :

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide donné est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique comme le module d'élasticité. Inversement, on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique.

Il est bien connu qu'un cristal cubique a seulement trois constants élastiques indépendants qui sont C_{11} , C_{12} et C_{44} . C_{11} offre une résistance à la compression unidirectionnelle, C_{12} est le module de dilatation lors de la compression, et C_{44} reflète la résistance à la déformation de cisaillement. Les constantes élastiques sont regroupées dans le **Tableau IV-5**.

C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Valeur(GPa)	237.22280	159.02025	123.80925

Tableau IV-5: Les constantes élastiques du matériau PdCoMnAl.

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang [7] qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} : $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$, $C_{11}>3C_{12}$.

Il est clair que la condition sur les critères de stabilité mécanique est satisfaite pour le matériau PdCoMnAl.

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer les valeurs des propriétés mécaniques citées dans le **Tableau IV-6**:

Résultats et Discussions

Les propriétés mécaniques	L'expression en fonction C_{ij}
Le module de compressibilité	$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$
la compressibilité	$\beta = \frac{1}{B} = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}}$
le module de cisaillement	$G = C_{44}$
la pression de Cauchy	$CP = C_{12} - C_{44}$
Le module de cisaillement de Reuss	$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}$
Le module de cisaillement de Voigt	$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$
Le module de cisaillement de Hill	$G_H = \frac{G_R + G_V}{2}$
Le module de Young	$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H}$
le coefficient de Poisson	$\sigma = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B}$
le facteur d'anisotropie élastique de Zener	$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$

Tableau IV-6: Les relations des différentes propriétés mécaniques

Nous avons utilisé les relations cités dans le **Tableau IV-6** on trouve les résultats que exprimés dans le **Tableau IV-7:**

Résultats et Discussions

PdCoMnAl	NOS calculs pour le type 1 FM
a (Å)	5.8949
C_{11} (GPa)	237.22280
C_{12} (GPa)	159.02025
C_{44} (GPa)	123.80925
B_0 (GPa)	182.5345
B (GPa)	185.08777
β	0.0054
G (GPa)	123.80925
CP (GPa)	78.20255
G_R (GPa)	66.33054763
G_V (GPa)	89.92606
G_H (GPa)	78.1280382
E (GPa)	205.4731244
σ	0.314976858
A	3.1661

Tableau IV-7: Représente les Constantes élastiques calculées C_{ij} , Le module de compressibilité (B), la compressibilité (β), le module de cisaillement (G), la pression de Cauchy (CP), module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener (A) pour le composé PdCoMnAl

Un facteur d'anisotropie égal à 1 indique une isotropie parfaite ($G = C_{44}$). 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 $\langle 111 \rangle$ [8]. On sait que le système cubique est isotrope en structure mais il présente une anisotropie élastique. D'après nos calculs, le PdCoMnAl présente une anisotropie de l'ordre de 3.1661, donc $A > 1$, Alors le cristal est plus dur dans les directions diagonales $\langle 111 \rangle$.

IV-3-3. Propriétés électroniques :

IV-3-3-a. Structures de bandes :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un conducteur, semi conducteur...etc. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Nous avons calculé les bandes d'énergies du composé PdCoMnAl le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, La structure de bandes spin-up et spin-down de PdCoMnAl est représenté sur la **Figure IV-9 et 10**.

La structure de bandes spin-up **Figure IV-9**, 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.

Figure IV-10: la structure de bandes présente une bonne interdite entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui indique que le composé PdCoMnAl à un comportement de semi-conducteur avec gap direct ($E_g=0.38$ eV et énergie de gap demi métallique égale à 0.13 eV)

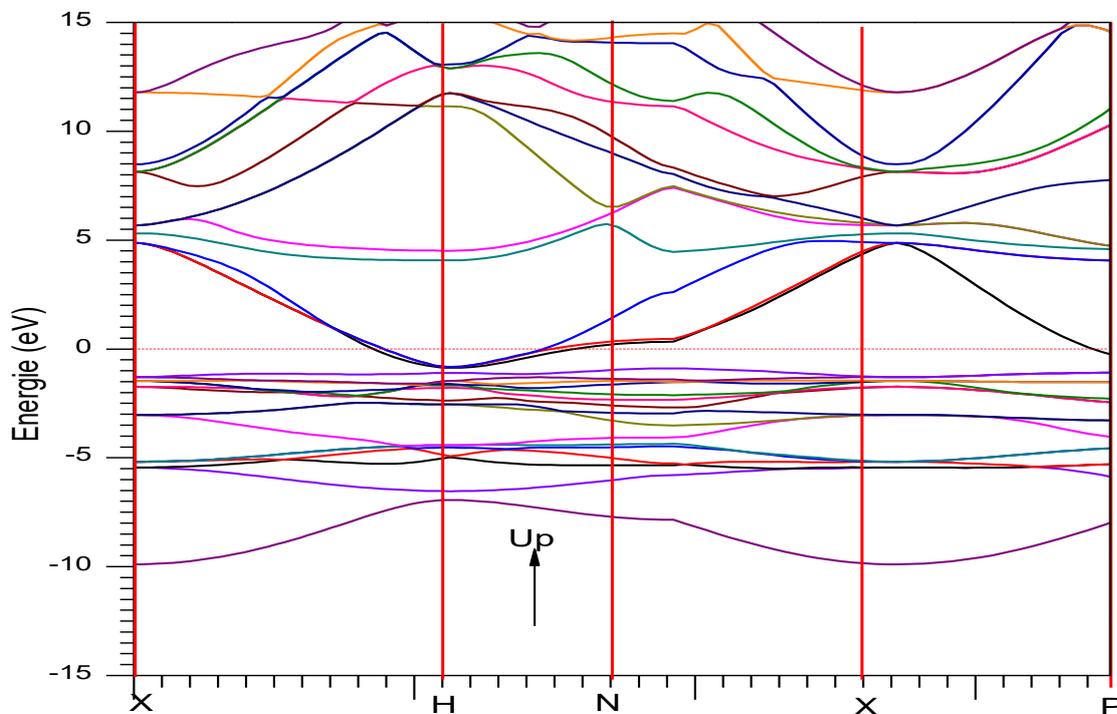


Figure IV-9: La structure de bande de spin majoritaire (up)

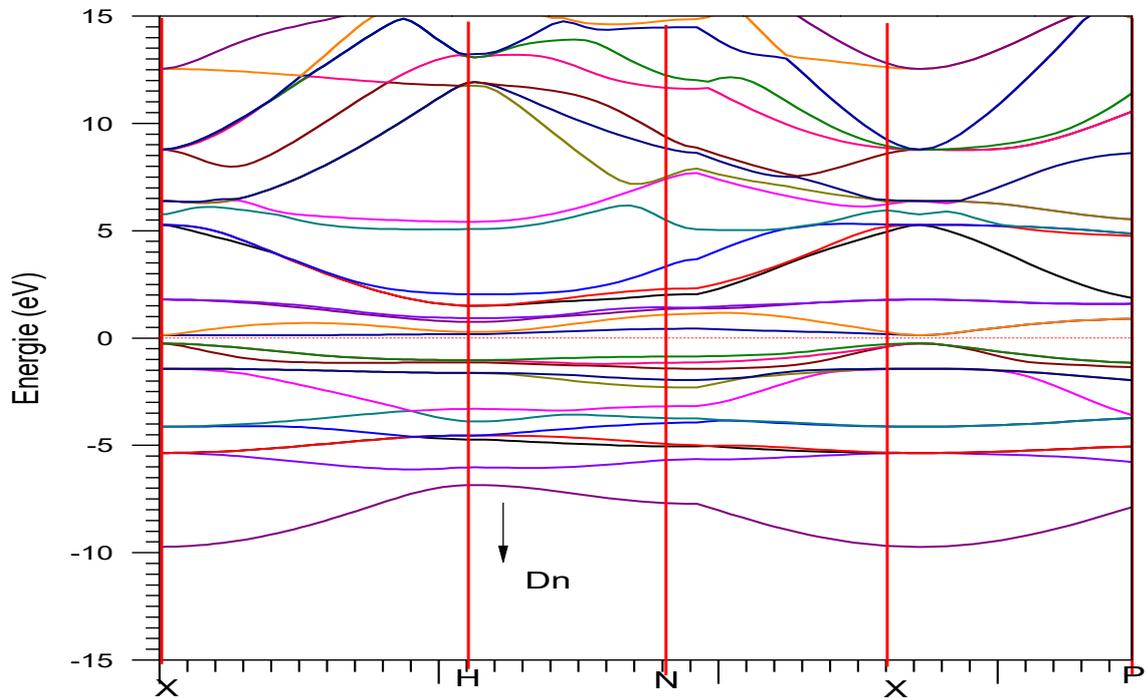


Figure IV-10: La structure de bande de spin minoritaire (dn) .

IV-3-3-b. Densité d'état (DOS):

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) partielles et totales du composé PdCoMnAl. Les densités d'états totale et partielles spin up et spin down présentent trois sous bandes :

- Spin Up

- a) la sous bande de valence supérieure 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 Al-2s, Pd-4d, Co-3d, Mn-3d et Al-3p
- c) la sous bande de semi-cœur ou sous bande de valence inférieure provient des états Al-3p

- 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-cœur provient des états Al-3p

Résultats et Discussions

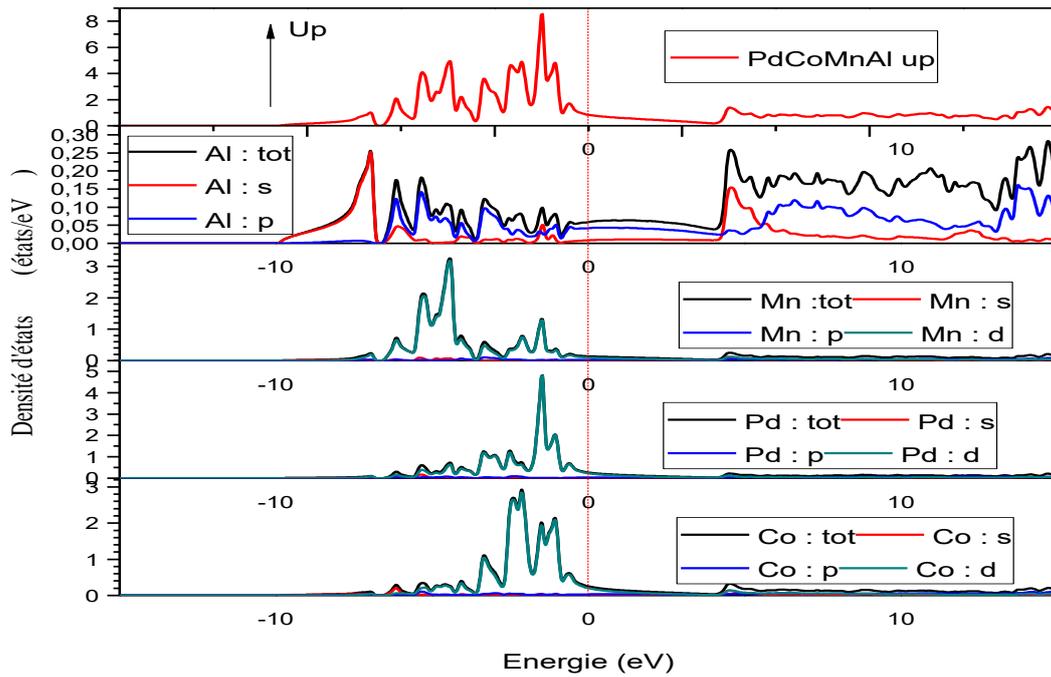


Figure IV-11: Densité d'état électronique partiel et totale pour PdCoMnAl de spin majoritaire (up)

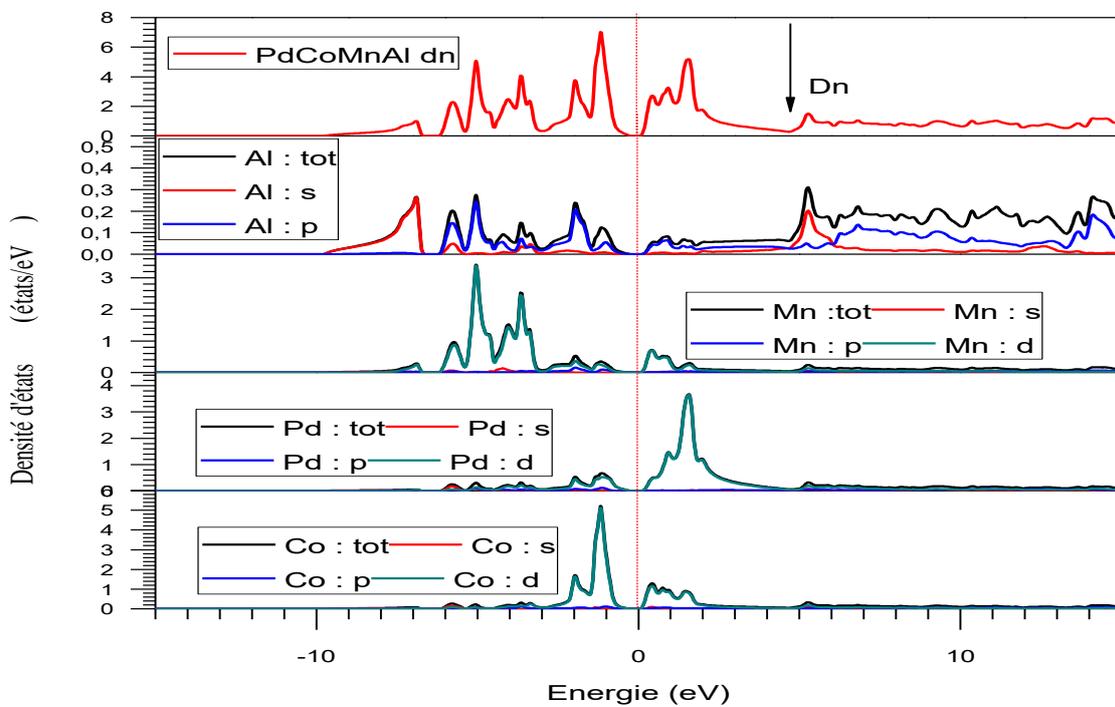


Figure IV-12: Densité d'état électronique partiel et totale pour PdCoMnAl de minoritaire (dn)

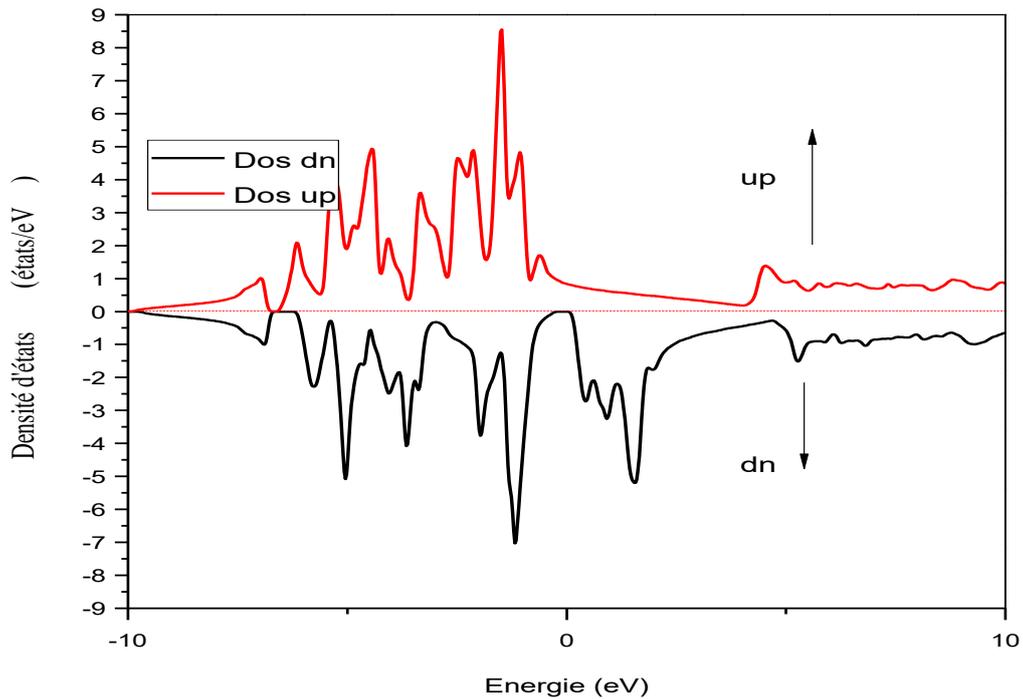


Figure IV-13: Densité d'état électronique total pour PdCoMnAl de spin majoritaire (up) de spin minoritaire (dn)

Les densités d'état qui présentera en **Figure IV-11,12 et 13** confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère semi-conducteur. Ceci indique un comportement demi-métallique.

IV-3-4. Propriétés magnétiques :

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

La structure de bandes énergétiques d'un matériau demi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%

Résultats et Discussions

Dans les composés demi-métalliques, le moment de spin par unité de formule est un nombre entier(en μ_B), Le moment magnétique porté étant égal à la différence entre le nombre d'électrons de spin up et le nombre d'électron de spin down, on retrouve une valeur entière du moment magnétique porté.

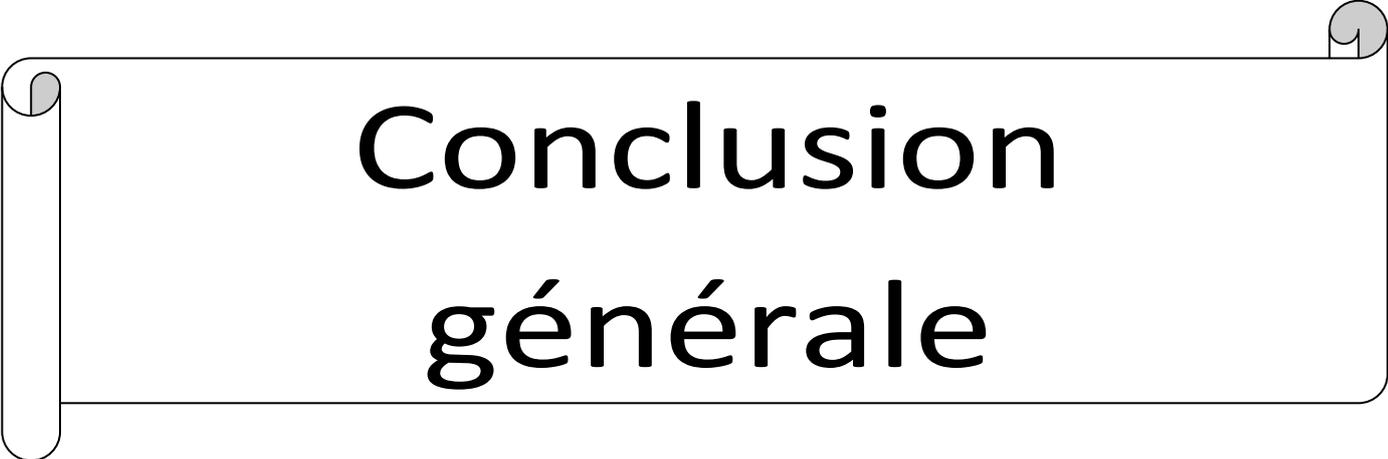
Les résultats du **Tableau IV -8** montrent que le PdCoMnAl possède un moment magnétique total de 5.00 μ_B

Région	Valeur
Moment magnétique dans interstitielle	-0.03046
Moment magnétique dans la sphère Pd	1.28970
Moment magnétique dans la sphère Co	0.38414
Moment magnétique dans la sphère Mn	3.41520
Moment magnétique dans la sphère Al	-0.04565
Spin moment magnétique dans la cellule	5.01293

Tableau IV-8: Représente les moments magnétiques total et partiels de PdCoMnAl à l'équilibre

Références bibliographiques :

- [1] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz. *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves for Calculating Crystal Properties*.
- [2] 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).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A1133 (1965).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864 (1964).
- [5] John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, Jianmin Tao, and Gustavo E. Scuseria *Phys. Rev. A* 78, 052513 (2008).
- [6] F. D. Murmaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.
- [7] Born Max, Huang Kun, *dynamical theory of crystal lattices* (paper) (reissue 1998).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allon, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. 1992, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 64, p. 1045.

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and rounded ends. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards and downwards respectively. The text is centered within the scroll.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques de l'alliage PdCoMnAl à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW), avec la considération d'une approximation dans le traitement du terme d'échange et de corrélation (la GGA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons appliqué le code de calcul ab initio WIEN2k.

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

1- Propriétés structurales :

- a) Le paramètre de réseau d'équilibre
- b) La valeur du module de compressibilité est sensible à la fonctionnelle utilisée que celle du volume d'équilibre.
- d) La structure de type (I) est la plus stable parmi les trois configurations en raison de l'énergie totale la plus basse.

2- Propriétés élastiques :

- a) Nous avons calculé les constants élastiques de nos matériaux.
- b) Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de poisson.
- c) La condition sur les critères de stabilité mécanique est satisfaite pour le matériau PdCoMnAl.
- d) Il est clair que le paramètre anisotrope A est supérieur que l'unité pour ce matériau PdCoMnAl, ce qui nous permet de dire qu'il est anisotrope.

3- Propriétés électroniques et magnétiques :

- a) Le PdCoMnAl ne présente aucun gap dans l'états spin $-up$ par contre il y'a un chevauchement de bande qui nous distingue que notre matériaux il à un aspect métallique et dans l'états spin $-dn$ nous a permis de conclure que ce matériaux distingue un comportement demi – métallique .
- b) L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie.
- c) Les Densités d'état confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère demi-métallique.
- d) Les valeurs du moment magnétique sont valeurs importantes de la polarisation nous rapprochent d'un caractère demi-métallique.

Conclusion générale

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

تم حساب الخواص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية وخصائص المرونة للمركبات الرباعية Heusler من PdCoMnAl 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 : DFT, GGA ,FP-LAPW

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques , magnétiques et les propriétés élastiques de composé Heusler quaternaires de PdCoMnAl 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.

Mots clés : DFT, GGA ,FP-LAPW

Abstract:

The structural, electronic, magnetic properties and elastic properties of quaternary Heusler compounds of PdCoMnAl 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.

Keywords: DFT, GGA ,FP-LAPW