

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

BELHADJI CHAIMAA

Sur le thème

*Étude des propriétés structurales, électroniques et  
magnétiques du quaternaire CrMnNiAl*

Soutenu le : 12/07/2021 devant le jury composé de :

Mr. El keurti Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Berber Mohamed	MCA	Centre Universitaire El Bayadh	Encadreur
Mr. Boudali Abdelkader	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mr. Zemouli Mustapha	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2020 – 2021

## ***Dédicace :***

### **Grâce à mon Dieu**

Je dédie ce travail à :

- Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde « Dieu les protèges ».
- Ma chère grand-mère nila, mes chers tantes (rekia,kharfia,akila et marwa).
- Mes frères Mohamed et Abdou.
- Mes sœurs meriem ,nour-Elhouda,djemma et Toute la famille chacun par son nom.
- Mes chers enseignants
- Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde.

**BELHADJI CHAIMAA**

## **Remerciements :**

Je remercie *Dieu* le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude et la volonté d'accomplir ce travail .

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur *Pr. Berber Mohamed* et *Pr. Boudali Abdelkader*, qui à dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant, pour ces qualités humaines et pour sa connaissances scientifiques qui m'ont aidé et à sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury Mr. El keurti Mohammed Mr. Berber Mohamed, Mr. Boudali Abdelkader, Mr. Zemouli Mustapha

Je remercie sincèrement nos chers professeurs Dr. AMARA, Dr. RACHDI, Dr. KOUIDRI, BENKHALED, Dr. KHALFAOUI, Dr. DJAAFRI A, Dr. DJAAFRI T, Dr. ABADA, Dr. SAHABI, ACHOUR, Dr. DOUMI parmi les meilleurs enseignants en l'université de Saïda.

Enfin J'adresse mes vifs remerciements à ma famille et mes amies proche et à tous mes collègues.

## ***Sommaire :***

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **CHAPITRE I: DFT**

<b>I-1. Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>I-2.équations de Schrödinger .....</b>	<b>4</b>
<b>I-3. Approximation de Born Oppenheimer .....</b>	<b>5</b>
<b>I-4. Approximation de Hartree .....</b>	<b>6</b>
<b>I-5. Approximation de Hartree-Fock .....</b>	<b>7</b>
<b>I-6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....</b>	<b>8</b>
<b>I-6-1.La densité électronique.....</b>	<b>9</b>
<b>I-6-2.théorèmes de Hohenberg et Kohn .....</b>	<b>9</b>
<b>I-6-3.Équations de Kohn-Sham.....</b>	<b>10</b>
<b>I-7. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....</b>	<b>11</b>
<b>I-7-1.Approximation de la densité locale (LDA).....</b>	<b>11</b>
<b>I-7-2.Approximation du gradient généralisé (GGA) .....</b>	<b>12</b>
<b>I-8.Référence.....</b>	<b>14</b>

### **CHAPITRE II : Méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)**

<b>II-1.Introduction.....</b>	<b>16</b>
<b>II-2.Méthode LAPW .....</b>	<b>16</b>
<b>II-2-1.Méthode des ondes planes augmentées (APW).....</b>	<b>17</b>
<b>II-2-2.Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)...</b>	<b>18</b>
<b>II-2-3.La méthode LAPW+LO.....</b>	<b>19</b>
<b>II-2-4.Méthode APW+lo .....</b>	<b>20</b>
<b>II-2-5.Principe (concept) de la méthode FP-LAPW.....</b>	<b>20</b>
<b>II-3.Le code WIEN2K.....</b>	<b>21</b>
<b>II-3-1.Initialisation.....</b>	<b>21</b>

II-4. Conclusion.....	24
II-5. Référence.....	25

### **CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III-1. Introduction .....	27
III-2. Les alliages d'Heusler .....	27
III-3. Définition d'un Demi-Métal.....	27
III-3-1. Demi-métaux ferromagnétique(DMF) .....	29
III-4. Le composé quaternaire .....	29
Le comportement paramagnétique+ ferromagnétique.....	30
III-5. Détail de calcul .....	31
III-6. Résultats et discussion.....	32
III-6-1. Propriétés structurales .....	32
III-6-2. Propriétés électroniques .....	35
• Structure de bande.....	35
• Densité d'états électroniques.....	37
III-6-3. propriétés élastiques.....	40
III-6-4. Propriétés magnétique.....	43
III-7. Références.....	44
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>46</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>47</b>

### *Liste des figures :*

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

**Figure II-1 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

**Figure II-2 :** Schéma du code WIEN2k.

**Figure III-1 :** Représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs.

**Figure III-2 :** Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

**Figure III-3 :** Schéma de la densité d'états des quatre configurations de structure de bande possibles avec des caractéristiques de spin sans interruption: (a) - (d). Les zones remplies représentent les états occupés. (↑) Spin majoritaire, (↓) spin minoritaire

**Figure III-4:** la variation d'énergie en fonction du volume type 1, 2 et 3 (Fm)

**Figure III-5:** la variation d'énergie en fonction du volume type 1,2 et 3 (pm)

**Figure III-6:** Structure de bande électronique des spins majoritaires (**a**) et minoritaires (**b**) de l'alliage Heusler quaternaire NiCrMnAl

**Figure III-7 :** Densité d'état électronique partiel et totale pour NiMnCrAl de spin majoritaire (up).

**Figure III-8 :** Densité d'état électronique partiel et totale pour NiMnCrAl de spin minoritaire (dn).

**Figure III-9 :** Densité d'état électronique total pour NiMnCrAl de spin majoritaire (up) et de spin minoritaire (dn).

### ***Liste des tableaux :***

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

**Tableau III-2 :** Valeurs des  $R_{MT}$  pour les différents atomes **Ni, Mn, Cr, et Al**

**Tableau III-3 :** Les configurations électroniques.

**Tableau III-4:** Différents types de la structure pour le composé **NiMnCrAl**.

**Tableau III-5:** Représente l'énergie totale à l'équilibre des trois types de la structure **NiMnCrAl**.

**Tableau III-6:** le paramètre du réseau minimal  $a_0$ , le module de compressibilité minimal  $B$  et sa dérivée  $B'$  du composé **NiMnCrAl**.

**Tableau III-7 :** Les constantes élastiques du matériau **NiMnCrAl**

**Tableau III-8:** les relations des différentes propriétés mécaniques

**Tableau III-9:** 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), module de cisaillement de Reuss ( $G_R$ ), module de cisaillement de Voigt ( $G_V$ ), module de cisaillement de Hill ( $G_H$ ), module de Young ( $E$ ), coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener ( $A$ ) pour le composé **NiMnCrAl**.

**Tableau III-10 :** Le moment magnétique total et partiel de **NiMnCrAl**.

**Liste des abréviations:**

**APW:** Augmented Plane Waves.

**APW+lo:** Augmented Plane Waves + local orbital.

**DFT:** Density Functional Theory.

**DMF:** Demi-Métal Ferromagnétique.

**DOS:** Density of States.

**$E_F$ :** Fermi level.

**FM:** Ferromagnetic.

**FP-L/APW+lo:** Full Potential / Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals.

**FP-LAPW:** Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

**GGA:** Generalized Gradient Approximation.

**LDA:** Local Density Approximation.

**HF:** Hartree-Fock.

**HK:** Hohenberg–Kohn.

**HMF:** Half-Metal Ferromagnetic.

**KS:** Kohn–Sham.

**LAPW:** Linearized Augmented Plane Waves.

**MRAM:** Magnetic Random Acces Memory.

**RMT :** Le rayon atomique de sphère muffin-tin .

**LCAO :** combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

**OPW :** ondes planes orthogonalités.

# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

## Introduction générale:

Grace aux caractéristiques étonnantes des matériaux magnétiques, les chercheurs ont découvert des nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Et ont développé une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintroniques, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues

Et puisque l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, c'est la nature humaine ; il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenus beaucoup plus rapidement. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les propriétés physiques des solides tels que la structure électronique, les moments magnétiques, et les propriétés élastiques peuvent être déterminées par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est la plus utilisable, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et 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 sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : l'étude des propriétés structurales, électrique et magnétiques des composés Heusler quaternaires de type **CrMnNiAl** et de comparer leurs propriétés afin de montrer l'effet de concentration. Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

- Le premier chapitre concerne quelques rappels sur Les méthodes d'un système quantique (L'équation de Schrödinger ; L'approximation de Born-Oppenheimer ; L'approximation de Hartree ; L'approximation de Hartree-Fock) et les

## Introduction générale

---

méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que ces différentes approximations telles que la LDA, la GGA.

- dans le chapitre deux le principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**), et nous terminons par le code **WIEN2K**.
- Le chapitre trois 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 **CrMnNiAl**).

Enfin, une conclusion résumera les principaux résultats de notre étude ainsi que les différentes interprétations et nous terminons ce travail par nos résumé et nos perspectives.

# *Chapitre I*

## *DFT*

**I-1. Introduction:**

La physique quantique recouvre l'ensemble des domaines de la physique où l'utilisation des lois de la mécanique quantique en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Elle est la théorie fondamentale des particules de matière constituant les systèmes physiques.

Les méthodes de mécanique quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale.

Nous allons débiter ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui permet de décrire le mouvement d'un système de N particules dans un potentiel V, puis nous décrivons les approximations Born-Oppenheimer puis celle de Hartree et Hartree-Fock.

**I-2.L'équation de Schrödinger :**

L'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons dans l'état stationnaire, cette équation est donnée par la formule suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{I-1}$$

Où :

$\hat{H}$  est l'hamiltonien du système.  $\psi$  est l'état propre et l'énergie propre du système de N électrons. Le développement de l'hamiltonien  $\hat{H}$  du système s'écrit :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \tag{I-2}$$

Et :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$



énergie  
cinétique des  
électrons



énergie  
potentielle des  
électrons dans  
le champ des  
noyaux



énergie de  
répulsion  
électrostatique  
entre les  
électrons



énergie  
cinétique des  
noyaux



énergie de  
répulsion  
électrostatique  
entre les  
noyaux

**Avec :**

$e$  : est la charge de l'électron

$M_A$ : est la masse du noyau

$m_e$  : est la masse de l'électron

$h$ : est étant la constante de Planck ( $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$  Js)

$\nabla_i^2$  : est l'opérateur de Laplace pour le  $i^{\text{ème}}$ électron :  $\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$

$r_{kA}$ : est la distance entre l'électron k et le noyau A.

$R_{AB}$  : est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ .

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénites. Vu le grand nombre de variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est impossible à résoudre cette équation.

Et afin de trouver des solutions à peu près acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

### **I-3.l'approximation de Born-Oppenheimer :**

En **1927**, Born et Oppenheimer [1] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$  ; c'est pour cela elle est dite adiabatique [2].

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ **1836** fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent si instantanément à une modification de la position des noyaux.

L'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \tag{I-3}$$

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

$$\psi(R_I, r_i) = \varphi_N(R_I) \psi_e(R_I, r_i) \tag{I-4}$$

Où  $\varphi_N(R)$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\psi_e(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant,  $r$  et  $R$  étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

L'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \tag{I-5}$$

**Alors**

$$\left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i,\alpha}^n \frac{ze^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \tag{I-6}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre [1]

C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

**I-4.L'approximation de Hartree :**

En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à considérer que les électrons sont indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et aux noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

La fonction d'onde à N électrons  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron  $\psi_i(r_i)$  La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree.

$$(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = (r_1) (r_2) \psi(r_3) \dots \psi(r_n) \tag{I-7}$$

L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum h_i \tag{I-8}$$

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \tag{I-9}$$

**Où :**

$\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R})$  Représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée  $\vec{r}_i$  et les noyaux de coordonnées  $\vec{R}$ .

$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  Est le champ effectif de Hartree.

L'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. 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

La fonction d'onde représentée par l'équation n'est pas encore complète, car elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des «fermions», Ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique.

La fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock » [4] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger

## I-5.Approximation de Hartree-Fock :

en 1930 ; Fock [4] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales [5] mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad \text{(I-10)}$$

- $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est la constante de normalisation.

En introduisant cette fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, on obtient une nouvelle valeur de l'énergie qui est donnée par :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{(I-11)}$$

Avec  $\varepsilon_i$  est l'énergie mono-électronique :

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{(I-12)}$$

$K_{ij}$  :S'appellent les intégrales d'échange.

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_2) \Psi_j(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{(I-13)}$$

On résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\Psi_{HF}(\vec{r})$  sous la forme d'un déterminant de Slater avec un Hamiltonien  $\hat{H}$  tel que :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \widehat{V}_H(\vec{r}) + \widehat{V}_X(\vec{r})\right)\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (\text{I-14})$$

Où  $\widehat{V}_X(\vec{r})$  est le potentiel d'échange :

$$\widehat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1)\Psi_j^*(\vec{r}_1)\Psi_j(\vec{r}_1)\Psi_i(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1-\vec{r}|} d\vec{r}_1 \quad (\text{I-15})$$

Dans la méthode Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs.

- **Théorie de la Fonctionnelle de Densité :**

Dans un système qui possède quelques atomes avec chacun quelques électrons, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger, mais lorsqu'on parle d'une échelle plus grande, ce calcul devient très compliqué et a mené les scientifiques à revoir le problème quantique à N particules.

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 cette optique, le développement de la théorie de la densité fonctionnelle [6] (DFT).

**I-6. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [7]. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, on peut trouver l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) et celle du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) et qui sont les plus utilisées en physique du solide. Car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

**I-6-1. La Densité électronique :**

La densité électronique ( $\rho$ ) est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [8].

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{I-16}$$

$$\rho(r = \infty) = 0 \tag{I-17}$$

La densité électronique ( $\rho$ ) représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\vec{r}$ .

**I-6-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{ext}(r)$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

**a-Théorème 1:** « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  ».

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe donné  $V_{ext}$  :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{I-18}$$

**b-Théorème 2:** Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E(\rho)$  est minimale quand une densité électronique quelconque  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \tag{I-19}$$

Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale  $E$  s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \tag{I-20}$$

**Avec :**

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})]$$

**Où :**

$[F_{HK}[\rho(\vec{r})]]$  : est La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$[T[\rho(\vec{r})]]$  : Est l'énergie cinétique.

$[(\vec{r})]$  : Est l'interaction électron-électron.

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.

Nous remarquons que les deux théorèmes montrent seulement l'existence de la fonctionnelle  $E$  mais ils ne proposent pas une forme explicite de cette fonctionnelle  $[E(\rho(\vec{r}))]$  qui est bien nécessaire pour la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps.

Le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $[E(\rho(\vec{r}))]$ . Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment «Exactes» permettant de traiter  $[E(\rho(\vec{r}))]$ .

### I-6-3. Equations de Kohn et Sham :

En 1965 Kohn et Sham (KS) [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{eff}$ .

L'hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est [10] :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{I-21})$$

La fonctionnelle de l'énergie Hohenberg et Kohn peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-22})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction

$[E_H(\rho(\vec{r}))]$  : Désigne le terme de Hartree des électrons.

$[E_{xc}(\rho(\vec{r}))]$  : Est l'énergie d'échange-corrélation.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-23})$$

Où:

Le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-24})$$

Avec  $V_H$  le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{I-25})$$

**Et :**

$V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  Le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-26})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-27})$$

Les équations correspondant aux équations de Kohn-Sham peuvent se résumer comme suit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-28})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2$$

Le problème qui se pose pour les équations de Kohn et Sham, est que la résolution de ces équations reste impossible puisque la forme analytique du potentiel  $V_{xc}$  est inconnue, ce qui conduit à introduire certaines approximations.

### **I-7. Fonctionnelle d'échange-corrélation :**

La fonctionnelle d'échange et de corrélation doit tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Malgré l'élégance des équations de Kohn et Sham (KS), cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}$ . Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange et corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont l'approximation de la densité locale LDA et celle du gradient généralisé GGA.

#### **I-7-1. Approximation de la densité locale (LDA):**

L'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur locale  $\rho(\vec{r})$ ; définie en un point  $\vec{r}$ , elle dépend faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\vec{r}$  [11,12]. L'approche de la densité locale [13] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est décrite comme suit:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{I-29})$$

Où :

$E_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})]$  Désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ .

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I-30})$$

La partie corrélation  $E_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})]$ , quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [14], Vosko-Wilk-Nussair [15], Perdew-Zunger [16] à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnelle effectués par Ceperley et Alder [17].

### I-7-2.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison, le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I-31})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$  : est le gradient de la densité.

$\epsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons

Il existe plusieurs paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et Wang (1991) [18] et Perdew et al (1996) [19]. Les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [20] et Perdew et al [21] et Ernzerhof [18].

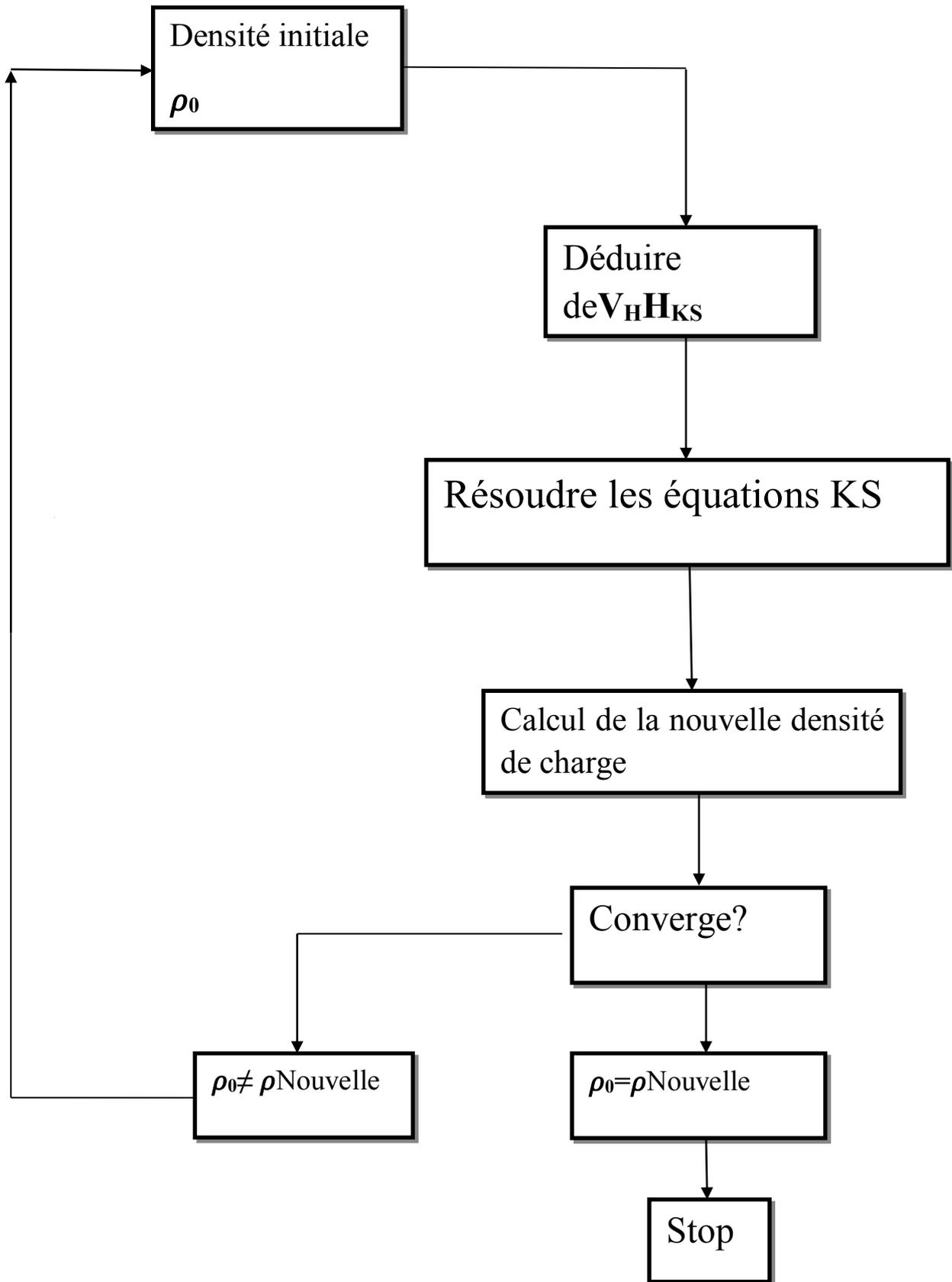


Figure I.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## I-8.Référence :

- [1]M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [2]Born, M. and R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 1927. 389(20): p. 457-484.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24(1928)89
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [5]Slater J.C. Phys. Rev., 48, 35. 1930
- [6]P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London), 123, 714 (1929)
- [7]H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964)
- [8]Wolfram Koch, Max C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3
- [9]Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical rev B, 1965. 140(4A): p. A1133
- [10]W. Kohn et L. J. Sham. Phys. Rev B., Vol 140, 4, (1965).p
- [11]A. D. Becke, Phys. Rev.A 38 (1988) 3098.
- [12]J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh, Phys. Rev. B 46(1992) 6671.
- [13]R. M. Dreizler and J. da Provincia, (1985) (Plenum, NewYork)
- [14] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc.34(1938) 678.
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58(1980) 1200.
- [16]J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23(1981) 5048.
- [17] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45(1980) 566.
- [18] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996) 3865.
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33(1986) 8800.
- [20] J. P. Perdew,AcademieVerlag, Berlin, P 11(1991).
- [21] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73(2006) 235116.

***Chapitre II***  
***Méthode des ondes***  
***planes linéairement***  
***augmentées (FP-***  
***LAPW)***

## II-1.Introduction :

Les chercheurs ont développé des méthodes ab-initio basées sur des concepts théoriques appelées méthodes de premier principe, parmi les quelles nous pouvons citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de l'afonctionnelle de la densité (DFT):

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisables par exemple pour les bandes «d» des métaux de transition.

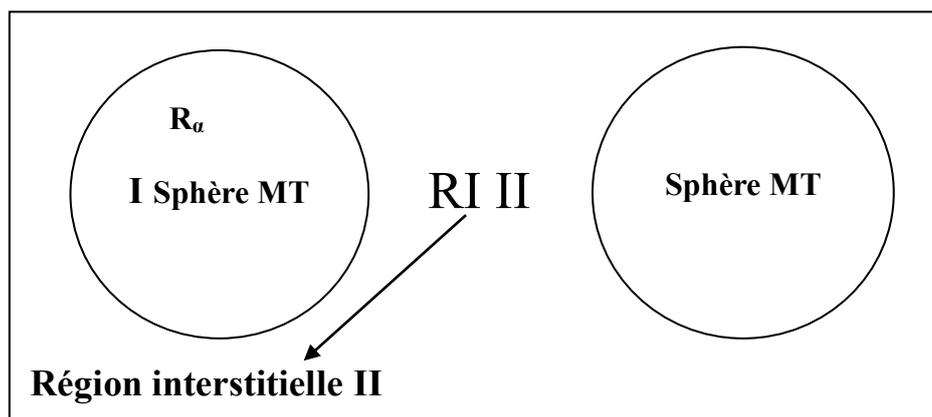
Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

## II-2.La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) (linearized augmented plane wave) [7,8], développée par Andersen [9], est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [10, 4]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

La méthode LAPW [7-11] 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.



**Figure II-1** : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

### II-2-1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater [12] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ». Il considère que l'espace est divisé en deux régions :

- La première est la région de cœur au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Les solutions de l'équation de Schrödinger dans cette zone sont radiales.
- Le deuxième décrit la région entre les atomes (interstitielle) avec l'expansion de base d'ondes planes. La solution est une onde plane pour un potentiel constant.

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

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

Où :

$R_\alpha$  : est le rayon de la sphère MT

$\Omega$  : est le volume de la cellule

$C_G$  Et  $A_{lm}$ : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$

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

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

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin

$E_l$  : représente l'énergie de linéarisation

Les fonctions radiales définies par (II-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [13] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où :

$U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand 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 MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

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

$j_l$ : est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$ .

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $(R_\alpha)$ . En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$  la valeur de  $U(R_\alpha)$  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 [14] et par Andersen [15], donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### II-2-2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW [7, 8] 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. Dans la méthode LAPW, les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U$  sont définies exactement comme dans la méthode APW avec  $E_l$  fixe. La dérivée de  $U_l$  par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante:

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

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

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

**Avec :** coefficients  $B_{lm}$ , correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

Dans la méthode LAPW, nous utilisons toujours des ondes planes dans la région interstitielle, par contre à l'intérieur de la sphère, nous utilisons des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées dans la méthode APW.

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

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

Où :

$O((E - E_l)^2)$  Représente l'erreur quadratique énergétique.

Les ondes planes augmentées et linéarisées forment une base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi, Cette 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  $(E - E_0)^4$ . Toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de  $E_l$ . Dans le cas où ceci est impossible, nous pouvons généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [16] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [17] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II-2-3. La méthode LAPW+LO :

La méthode LAPW avec 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 [17] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & , r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,1})]Y_{lm}(r) & , r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

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

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  (moment angulaire) et un  $m$  (moment magnétique) donnés et aussi pour un atome donné car dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en considération et non seulement les atomes inéquivalents. Les orbitales locales peuvent également être utilisées, en plus du traitement des états de semi-cœur, pour améliorer la base

des bandes de conduction. Cette amélioration qu'a subie la méthode LAPW est à l'origine du grand succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

#### II-2-4.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 [17] 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 et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode LAPW+LO:

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

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres  $l$ . 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 [18].

#### II-2-5.Principe (concept) de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potentiel" Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)), telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k. La base LAPW et la base APW+lo sont utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudié. En revanche, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \Rightarrow \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \Rightarrow \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_k(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k \rho_k e^{i(K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

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-3. Le code WIEN2K:

Une implémentation réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien2k, un code développé par Blaha et al [19]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [20,21], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [22], les oxydes non ferromagnétiques [23] et même les molécules [24].

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2K (année 2011).

Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-SHELL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

#### II-3-1. Initialisation :

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

**NN:** est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

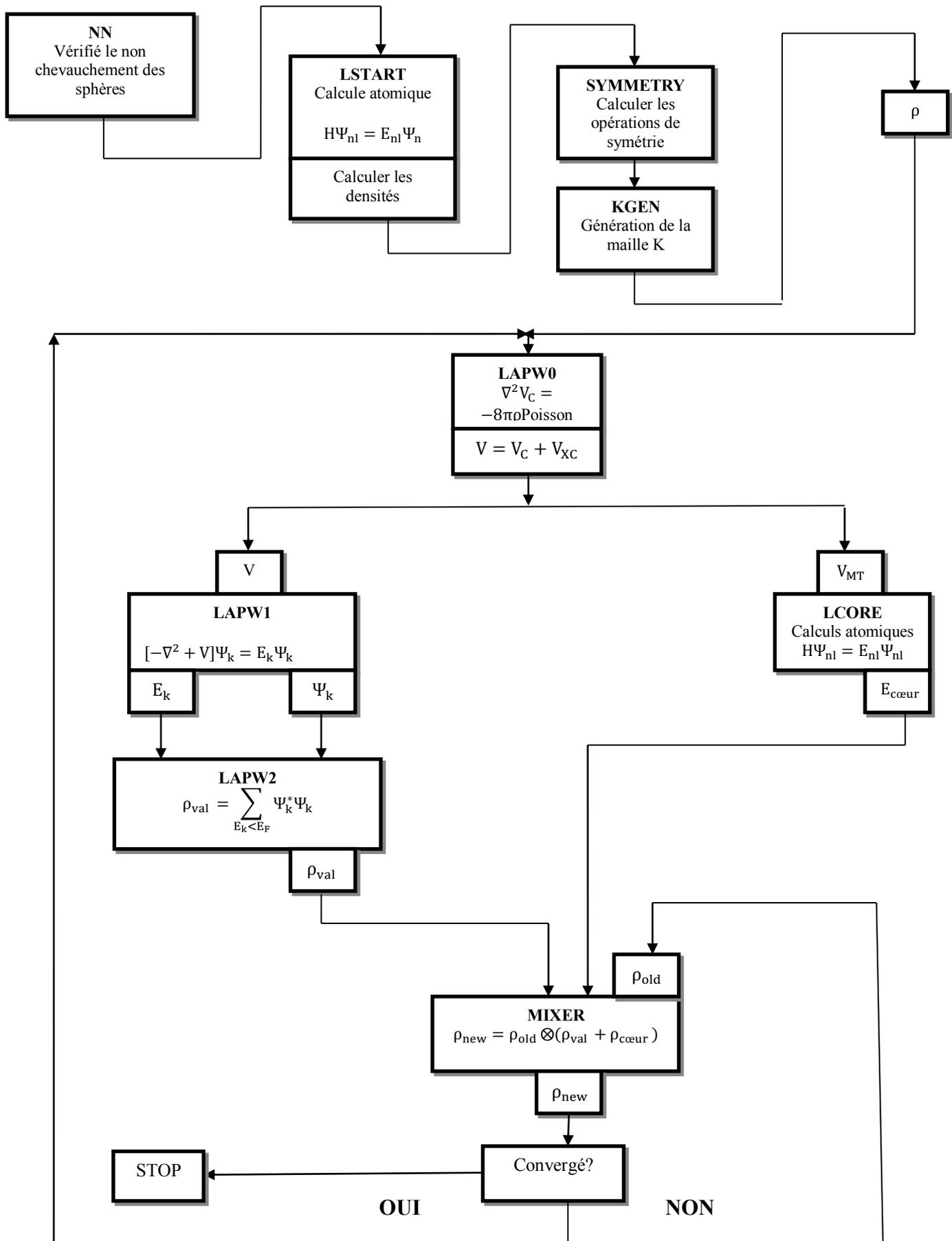
**LSTART :** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**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 Brouillon.

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

# FP-LAPW



**Figure II-2 : Schéma du code WIEN2k**

### **II-4. 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 découplage 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 ça on utilise la méthode LAPW dans ce travail.

**II-5.Référence :**

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940)1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937)846.
- [5] J. Korringa, Phys.13 (1947)392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev.124 (1961)1786.
- [7] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [8] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 7451.
- [9] R. El Ouenzerfi, S. Ono, A. Quema, M. Goto, N. Sarukura, T. Nishimatsu, N.Terakubo, J. Appl. Phys.96 (2004) 7655.
- [10] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964)35
- [11] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [12] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical review, 1937. 51(10): p. 846.
- [13] G.P. Das, B.K. Rao, P. Jena, Phys. Rev. B 68 (2003) 035207
- [14] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [15] Koelling, D., DD Koelling and GO Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975). J. Phys. F, 1975. 5: p. 2041
- [16] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [17] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [18]Schwarz, K., DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. Journal of Solid State Chemistry, 2003. 176(2): p. 319-328.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [20] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52 (1989)153.
- [21] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75 (1995)3545.
- [22] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42 (1990)2051.
- [23] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81 (1996)545.
- [24] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys.Rev.lett.74(1995)1387

*Résultat*  
*et*  
*Discussion*

### III-1.Introduction:

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétique des composés quaternaire **CrMnNiAl** les deux phases : paramagnétique PM, ferromagnétique FM et chaque phases il ya **3** types : type (**1, 2 et 3**).Nous mettons l'accent sur la détermination de l'état fondamental pour ce composé en se basant sur l'énergie totale. Nous proposons ici de présenter une étude de leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [**1,2**], en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentée

FP-LAPW que nous avons décrit au chapitre précédent en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA 2008) [**3**].Celle-ci est implémentée dans le code de calcul WIEN2K.

### III-2.Les alliages d'Heusler :

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans [**4,5**], exactement en 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler découvre au cour de son travail sur un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , que ce matériau se comporte comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques [**6-7**] et cette découverte donne la naissance d'une nouvelle catégorie des matériaux les plus attirants.

### III-3.Définition d'un Demi-Métal :

La première apparition du terme « Demi-Métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983). Dans un Demi-Métal, d'après de Groot [**8**]. Seuls les électrons d'une orientation de spin donnée« up » ou « down » sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant [**9**].Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % au niveau de Fermi puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down ».

Dans la Figure **III-1** ci-dessous, on donne un schéma montrant la densité d'états pour trois catégories de matériaux à savoir les métaux, les semi-conducteurs et les demi-métaux.

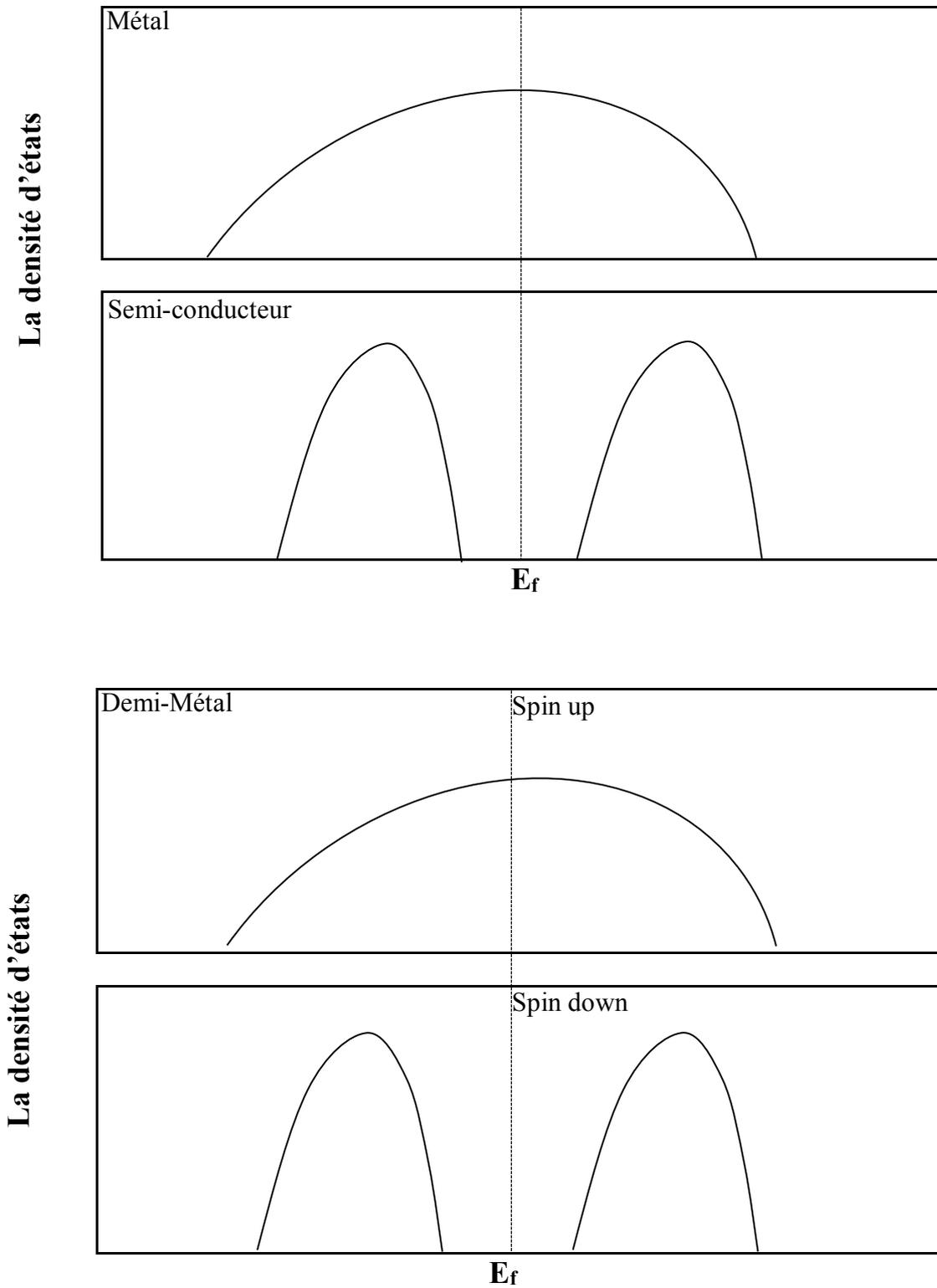


Figure III-1 : Représentation schématique de la densité d'états pour un Demi-Métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs.

## Résultat et discussion

### III-3-1. Demi-métaux ferromagnétique(DMF) :

Les demi-métaux ferromagnétiques (DMFs) ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintroniques. 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.

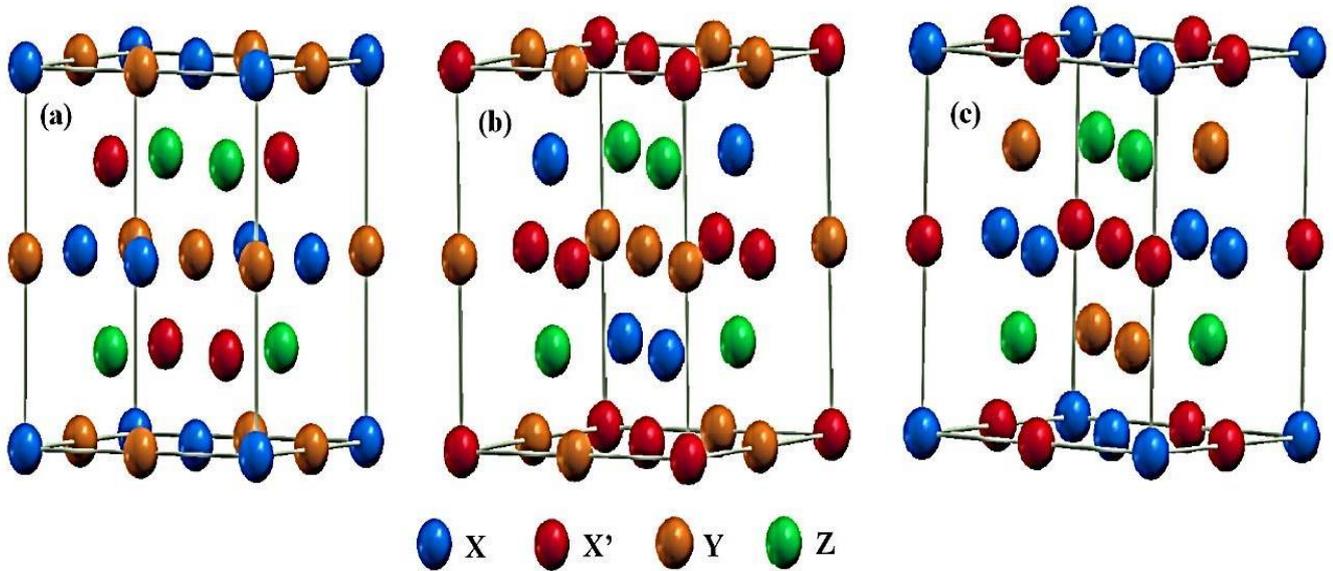
Depuis ce temps, la famille des alliages Heusler fait objet de plusieurs études dans le but de concevoir de nouveaux DMFs. Depuis, un grand nombre d'alliages Heusler ont été déclarés posséder des propriétés intéressantes. Dans ce travail, nous nous étudier les propriétés de composé Heusler : le **CrMnNiAl**.

### III-4. Le composé quaternaire :

Un alliage de Heusler quaternaire (QHA) de composition  $XX'Y'Z$  est formé. La structure prototype de QHA est classé dans (groupe d'espace n ° 216; F4-3m) avec X, X' et Y' occupant 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4d (3/4, 3 / 4, 3/4) 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  $XY'-X'-Z$ . Il a été découvert que si le nombre d'électrons de valence diminue suivant X, X', Y', alors la structure LiMgPdSn est la plus stable. Cependant, il existe deux autres configurations non équivalentes possibles si l'on fixe la position de Z comme site 4a (0, 0, 0) 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 III-1). et présenter les structures des trois type possible dans Figure III-2.

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

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



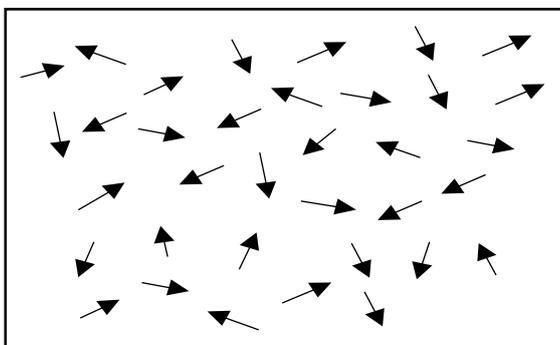
**Figure III-2 :** Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3

- **Le comportement paramagnétique :**

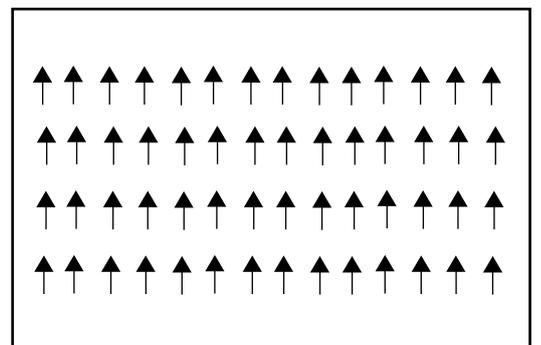
Les matériaux paramagnétiques comportent des atomes magnétiques qui possèdent un moment magnétique permanent où il y a des électrons non-appariés (métaux de transition,... etc.), le moment magnétique atomique n'est pas nul mais les moments de l'ensemble des atomes est nul. (a)

- **Le comportement ferromagnétique :**

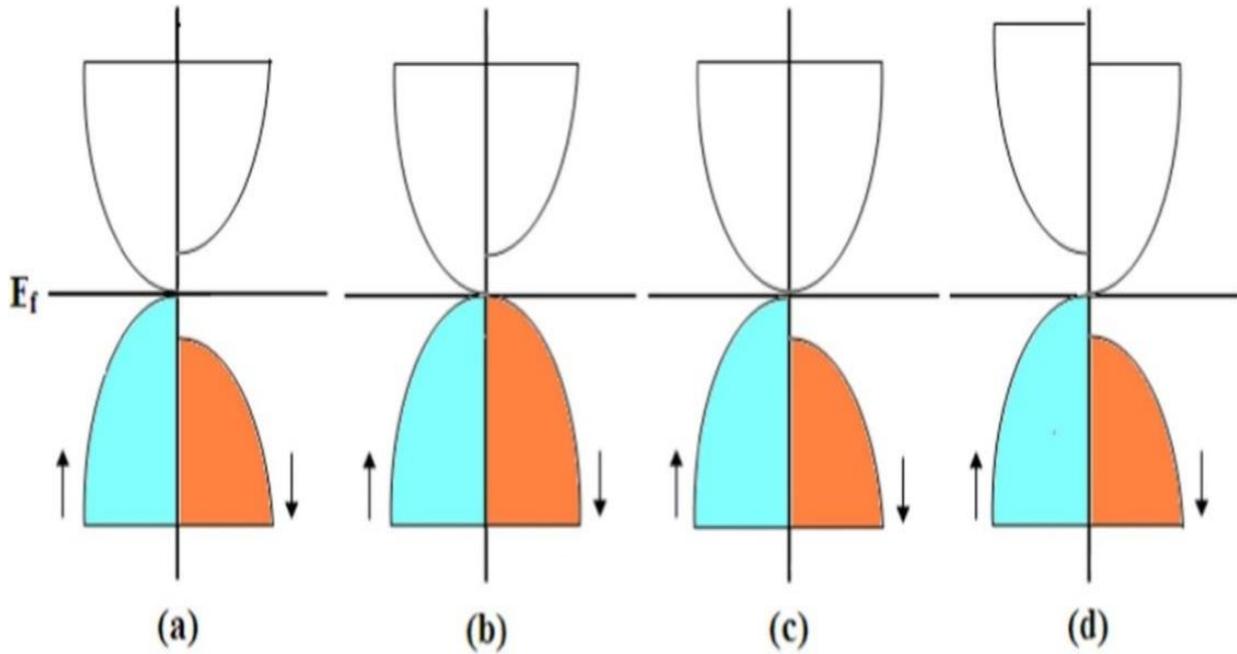
Ces matériaux sont aussi composés d'atomes ayant des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon parallèle ce qui résulte une aimantation globale non nulle en absence du champ. Ceci est dû aux interactions d'échange positives entre atomes voisins. La plupart des solides ferromagnétiques sont des métaux tels que les métaux de transition (Co, Fe, Ni) et leurs alliages. (b)



**b**



**a**



**Figure III-3:** schéma de la densité d'états des quatre configurations de structure de bande possible avec des caractéristiques de spin sans interruption : (a)-(d).les zones remplies représentent les états occupés. (↑) spin Majoritaire (↓) spin minoritaire

### III-5. Les détails numériques :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code Wien2k [10], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FPLAPW dans le cadre de la DFT [11], ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke, et Ernzerhof [12], nous avons effectué un échantillonnage de la zone de Brillouin en utilisant une grille de Monkhorst-Pack (14x14x14) correspondant à 3000 points  $k$  dans la zone de Brillouin.

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre  $R_{MT} * K_{max}$  est choisi égale à 7.

Les rayons atomiques des sphères muffin-tin  $R_{MT}$  que nous avons utilisés sont consignés sur le Tableau (III-2).

atome	Ni	Mn	Cr	Al
$R_{MT}$	2.25	2.25	2.19	2.08

**Tableau III-2 :** Valeurs des  $R_{MT}$  pour les différents atomes Ni, Mn, Cr, et Al

## Résultat et discussion

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- Etre plus larges possibles pour économiser le temps de calcul.
- Les  $R_{MT}$  des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d.

Les configurations électroniques sont prises :

<b>Atome</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Al</b>
<i>Etat de valence</i>	$4s^2 3d^8$	$4s^2 3d^5$	$4s 3d^5$	$3s^2 3p^1$

**Tableau III-3** : Les configurations électronique

### III-6. Résultats et discussion :

#### III-6-1. propriété Structural:

Dans un calcul de premiers principes (*ab-initio*), l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes. Les alliages Heusler quaternaires ont structure chimique  $XX'YZ$  avec la stœchiométrie de 1 :1:1:1, où  $X$ ,  $X'$  et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe principal. Ces composés cristallisent dans la structure cristalline de  $LiMgPdSn$  avec le groupe d'espace N° 216 (F-43m).

La première étape nous avons d'abord effectué une optimisation des trois types différentes de structures comme les montrent dans le Tableau III-4 :

<b>NiMnCrAl</b>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>
<b>Type I</b>	(0, 0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(3/4 ,3/4,3/4)
<b>Type II</b>	(0, 0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(3/4 ,3/4,3/4)
<b>Type III</b>	(0, 0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(3/4 ,3/4,3/4)

**Tableau III-4:** Différents types de la structure pour le composé NiMnCrAl

- La deuxième étape nous avons effectuer l'optimisation des trois configurations en calculant les énergies totales en fonction du volume pour paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM). Les constantes de réseau d'équilibre obtenues et les énergies

## Résultat et discussion

totales correspondantes sont présentées dans le **Tableau III-5** et les **Figures (III-4,III-5)**

NiMnCrAl	PM		FM	
	$E_0(Ry)$	<i>Positions</i>	$E_0(Ry)$	<i>positions</i>
<b>Type I</b>	-7946.399932	(0.0.0) (1/4.1/4.1/4) (1/2.1/2.1/2) (3/4.3/4.3/4)	-7946.450876	(0.0.0) (1/4.1/4.1/4) (1/2.1/2.1/2) (3/4.3/4.3/4)
<b>Type II</b>	-7946.426057	(0.0.0) (1/2.1/2.1/2) (1/4.1/4.1/4) (3/4.3/4.3/4)	-7946.450096	(0.0.0) (1/2.1/2.1/2) (1/4.1/4.1/4) (3/4.3/4.3/4)
<b>Type III</b>	-7946.398345	(0.0.0) (1/4.1/4.1/4) (1/2.1/2.1/2) (3/4.3/4.3/4)	-7946.449433	(0.0.0) (1/4.1/4.1/4) (1/2.1/2.1/2) (3/4.3/4.3/4)

**Tableau III-5:** Représente l'énergie totale à l'équilibre des trois types de la structure NiMnCrAl

## Résultat et discussion

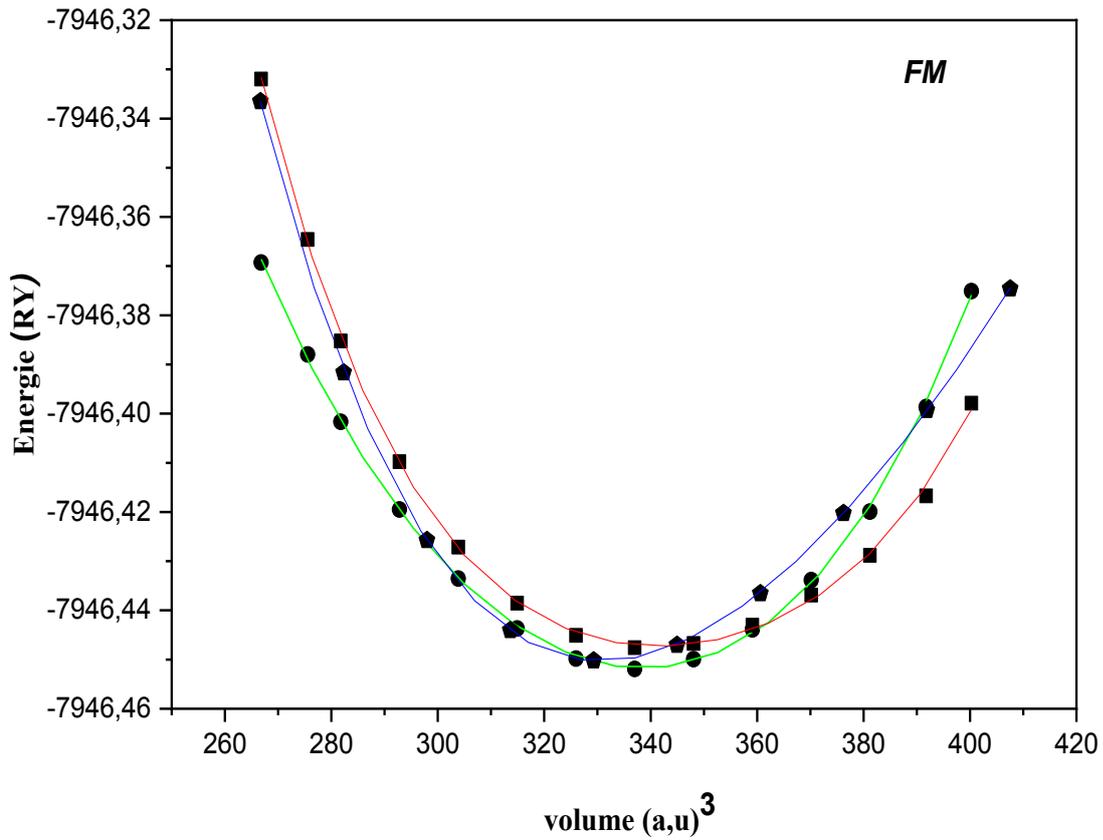


Figure III-4: la variation d'énergie en fonction du volume type 1, 2 et 3 (Fm)

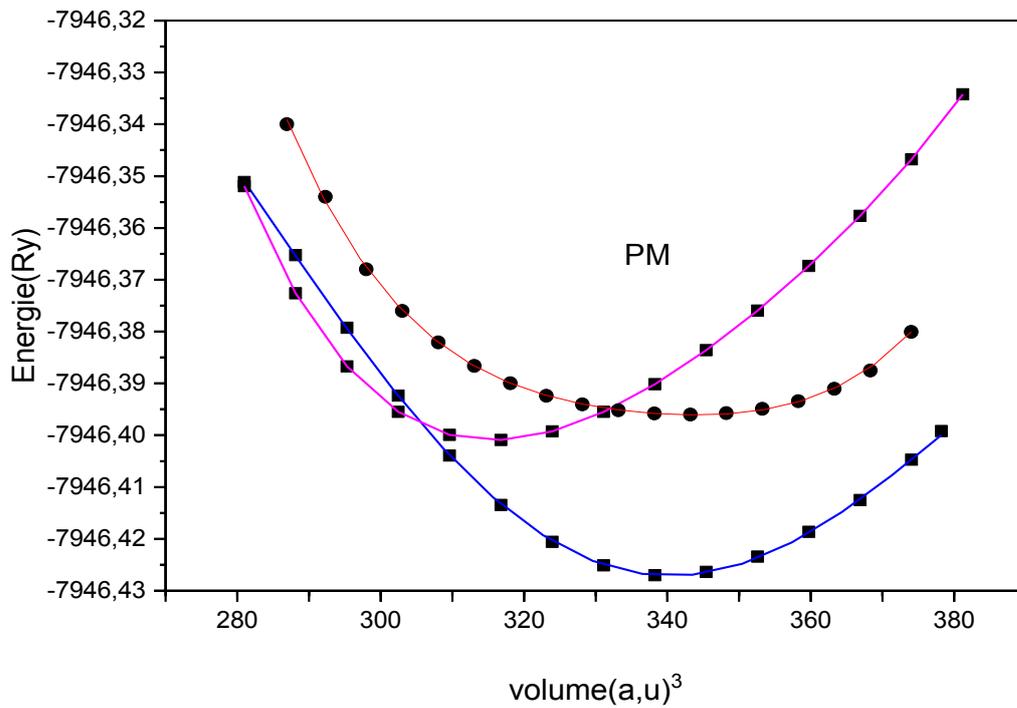


Figure III-5: la variation d'énergie en fonction du volume type 1,2 et 3 (pm)

## Résultat et discussion

D'après la **figure III-4**, nous observons que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique de type(I) parce que l'énergie correspondante est la plus basse. Les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$  qui correspond à l'état d'équilibre sont calculés en utilisant l'approche GGA sont groupés dans le tableau suivant :

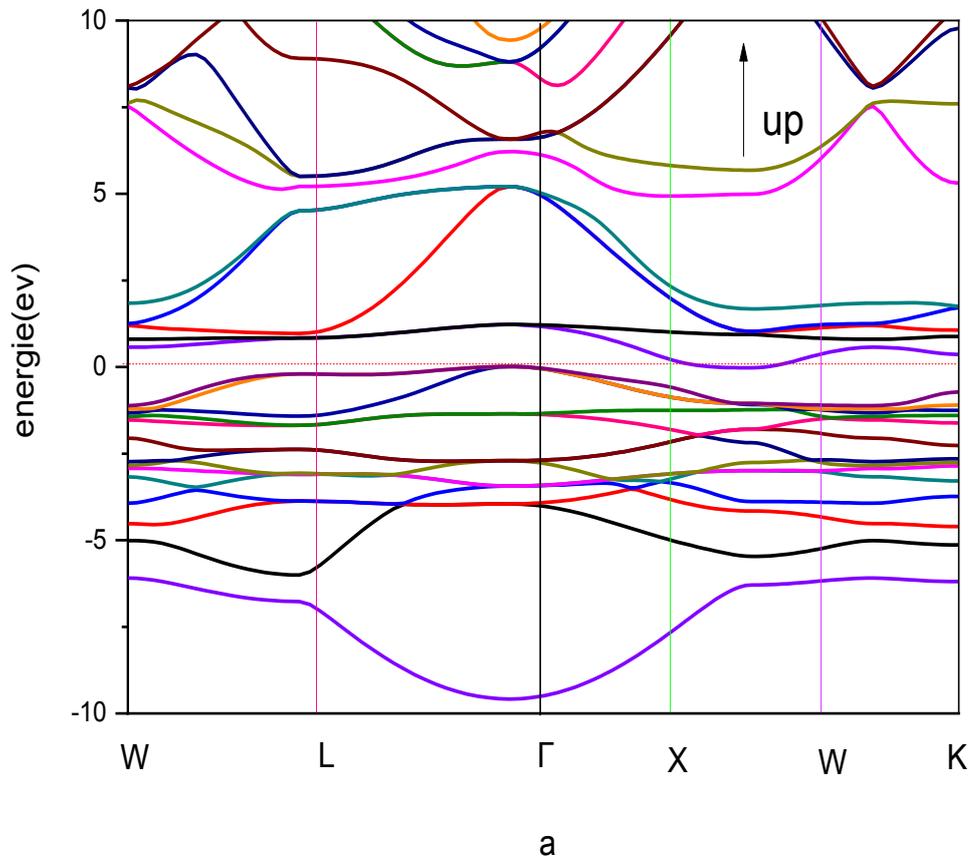
NiMnCrAl		
B(GPa)	B'	a (Å)
164.374	5.5400	5.8134

**Tableau III-6:** le paramètre du réseau minimal  $a_0$ , le module de compressibilité minimal  $B$  et sa dérivée  $B'$  du composé NiMnCrAl

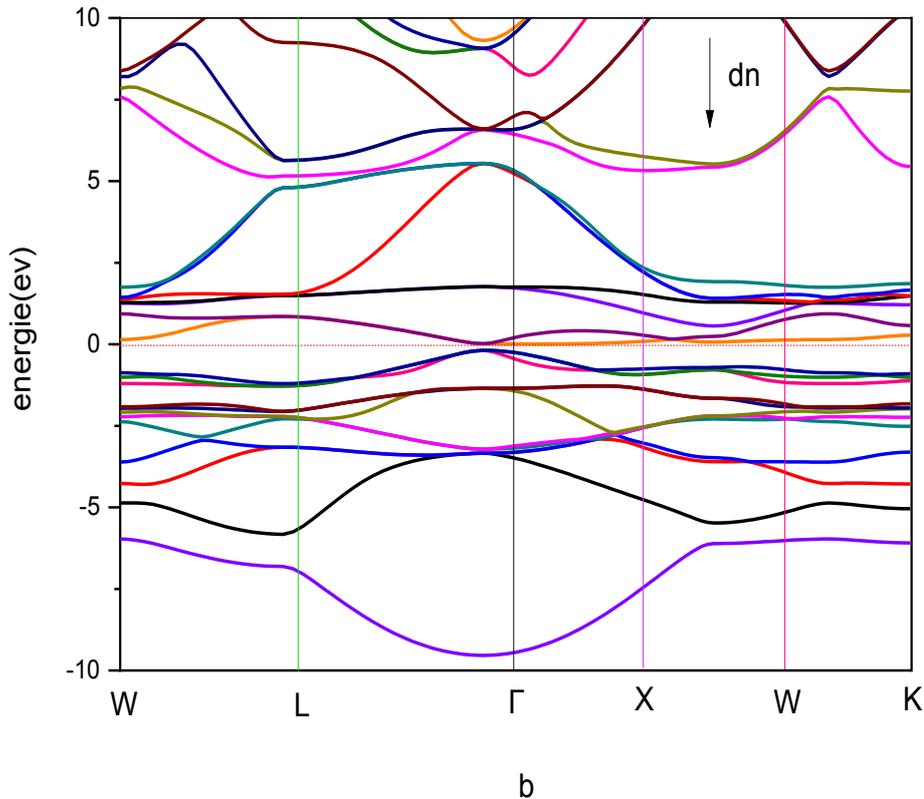
### III-6-2. Propriétés électroniques :

#### a). Structures de bandes :

Nous étudions dans cette partie les propriétés électroniques des composés quaternaire. Cette étude est focalisée sur le calcul des structures de bande afin de déterminer les gaps énergétiques des matériaux étudiés dans les différentes structures considérées. La nature et la valeur du gap est importante dans les applications technologiques. En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $k$  (seulement dans la première zone de Brillouin). A partir de l'équation de dispersion  $E(k)$  on diviser la structure de bandes en trois régions : la bande de valence, la bande de conduction et le gap qui sépare les deux premières zones. De plus, puisque notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique, nous allons donc, illustrer l'étude de la structure de bandes pour les deux types de spin : les spin-up et les spin-down. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure **III-6** et **III-7** :



**Figure III-6:** Structure de bande électronique des spins majoritaires (**a**) de l'alliage Heusler quaternaire NiCrMnAl

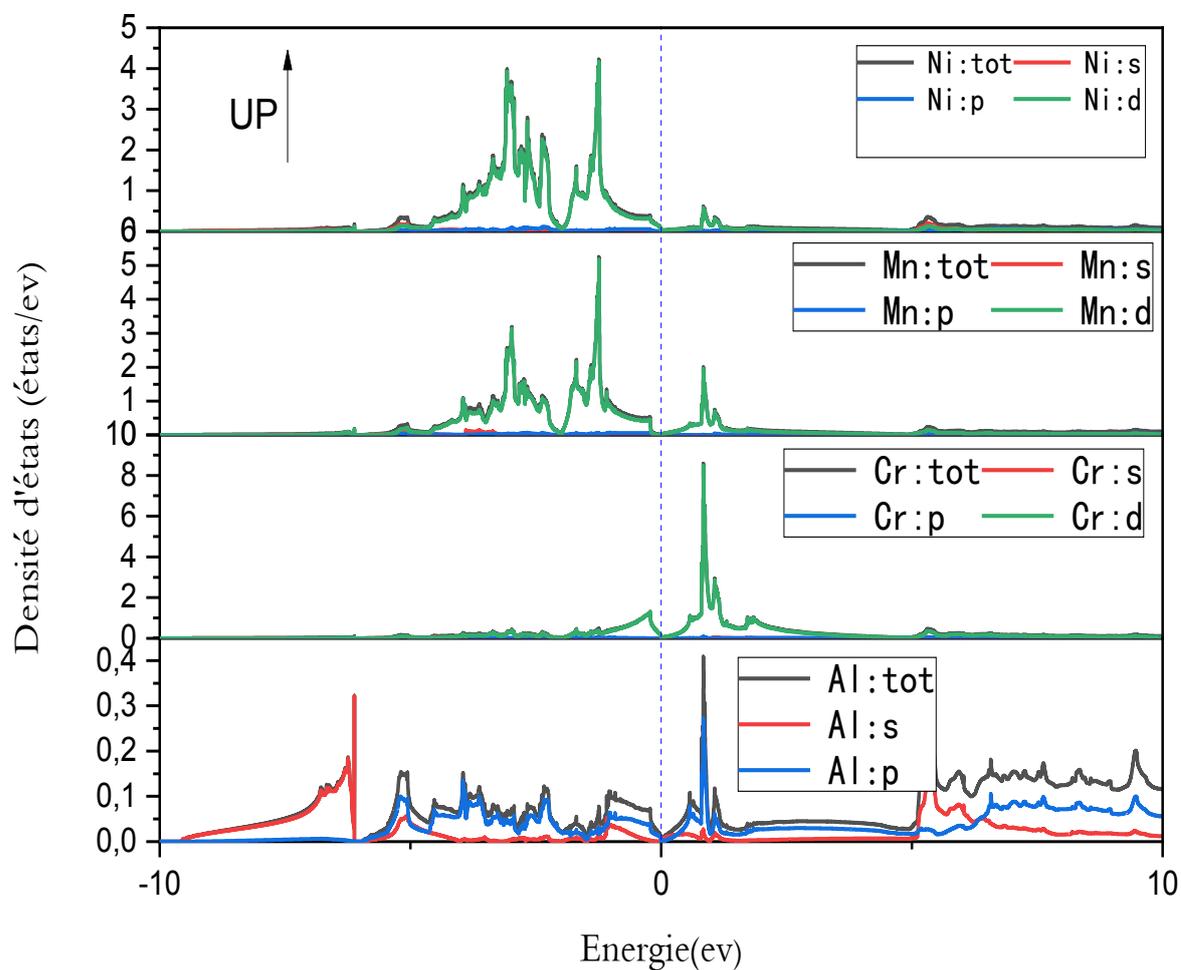


**Figure III-7:** Structure de bande électronique des spins minoritaires (**b**) de l'alliage Heusler quaternaire **NiCrMnAl**

- En examinant les figures, les électrons de spin-dn présentent un comportement semi-conducteur à gap direct, et les électrons de l'autre sens de spin (spin-up) présentent un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul). Donc on peut dire que notre est un Demi-Métal avec un gap demi-métallique.

### **b).Densité d'état (DOS):**

Nous allons calculer la densité d'état totale (TDOS) du matériau NiMnCrAl et les densités d'états partielles (PDOS) pour les différents éléments qui le compose. Les densités d'états projetées dans l'intervalle  $[-10, 10]$  eV sont représentées sur les **figures III-8,9,10**, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.



**Figure III-8 :** Densité d'état électronique partiel et totale pour NiMnCrAl de spin majoritaire (up)

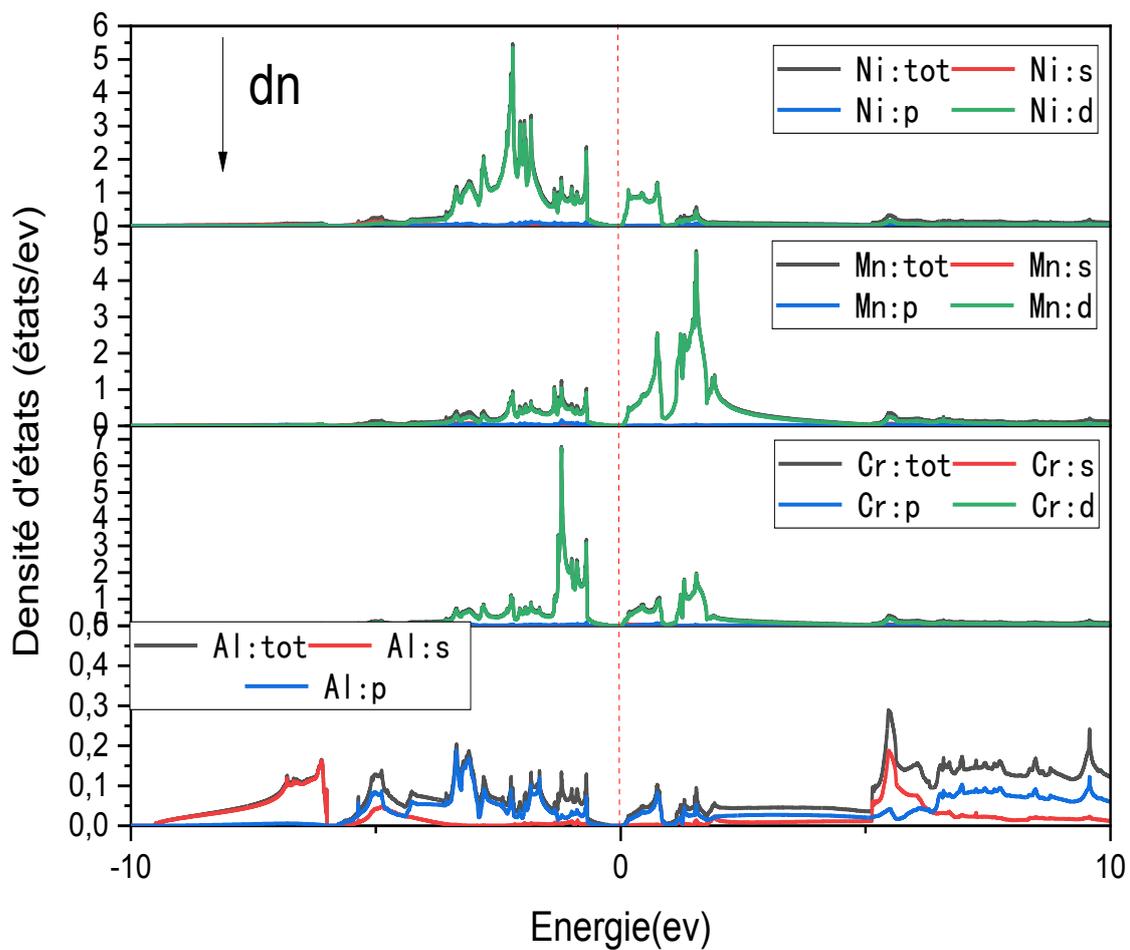
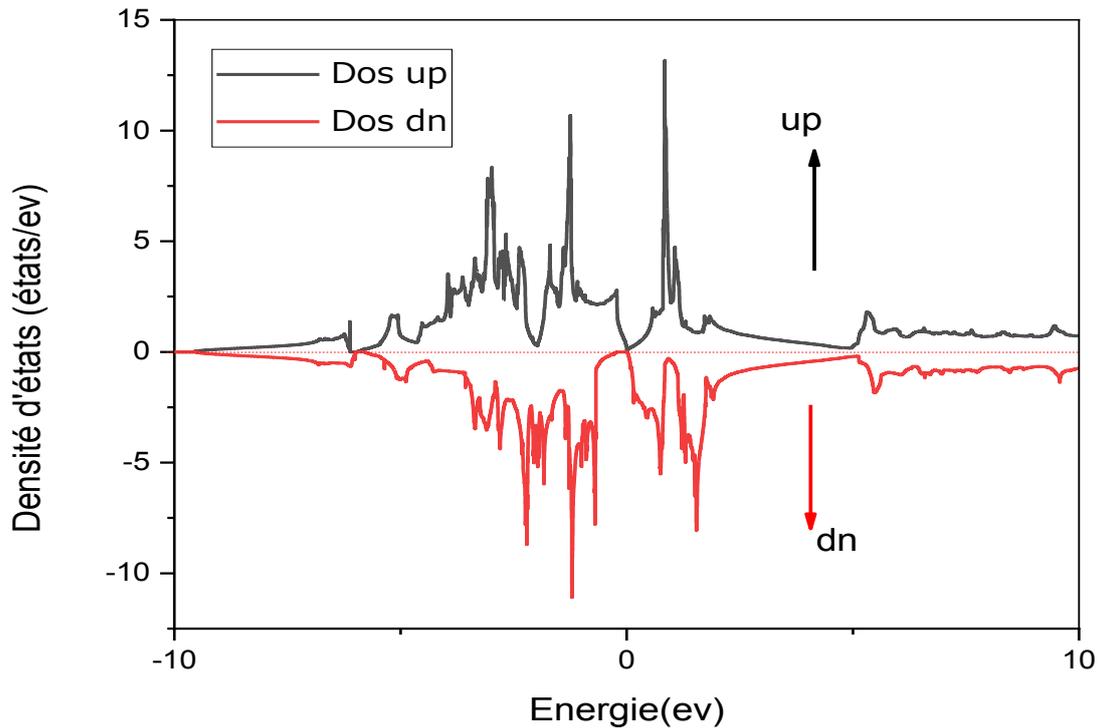


Figure III-9 : Densité d'état électronique partiel et totale pour NiMnCrAl de spin minoritaire



**Figure III-10 :** Densité d'état électronique total pour NiMnCrAl de spin majoritaire (up) de spin minoritaire (dn)

Les Densités d'état qui présentera en **Figure III-8,9et10** 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.

### III-6-3. Propriétés élastiques :

A confirmer la stabilité de notre matériau, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, et la température de Debye.

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles :  $C_{11}$  (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).

$C_{ij}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>Valeur (GPa)</b>	296.3611	98.3813	138.9664

**Tableau III-7 :** Les constantes élastiques du matériau NiMnCrAl

## Résultat et discussion

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 III-8:

<i>Les propriétés mécaniques</i>	<i>L'expression en fonction <math>C_{ij}</math></i>
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	$G = C_{44}$
Le module de cisaillement tétragonal	$G_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2}$
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	$\delta = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B}$
Le facteur d'anisotropie élastique de Zener	$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$

**Tableau III-8:** les relations des différentes propriétés mécaniques

## Résultat et discussion

On utilise les relations cité dans le **Tableau III-8** on trouve les résultats que exprimés dans le **Tableau III-9**:

NiMnCrAl	NOS calculs pour le type 1 FM
$a$ (Å)	5.8134
$C_{11}$ (GPa)	296.3611
$C_{12}$ (GPa)	98.3813
$C_{44}$ (GPa)	138.9664
$B_0$ (GPa)	164.3745
$\beta$	0.00608
$G$ (GPa)	138.9664
$G_0$ (GPa)	98.9899
$CP$ (GPa)	-40.5851
$G_R$ (GPa)	119.64002
$G_V$ (GPa)	122.975
$G_H$ (GPa)	121.3079
$E$ (GPa)	292.073
$\sigma$	0.20385
$A$	1.40384

**Tableau III-9:** 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 ( $CP$ ), module de cisaillement de Reuss ( $G_R$ ), module de cisaillement de Voigt ( $G_V$ ), module de cisaillement de Hill ( $G_H$ ), module de Young ( $E$ ), coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener ( $A$ ) pour le composé **NiMnCrAl**.

D'après les deux tableaux ci-dessus, Il est clair que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

Par conséquent notre composé est mécaniquement stable. On voit clairement que le coefficient  $A$  est supérieure de l'unité ( $A = 1.40384 > 1$ ) pour ce qui nous permet de dire que

## Résultat et discussion

notre composé est un matériau anisotrope ce qui nous permet de classifier notre composé comme un matériau ductile.

### III-6-4. Propriétés magnétique:

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.

Le moment magnétique est l'une des propriétés les plus importantes pour l'étude des matériaux magnétique en générale et les matériaux demi-métallique ferromagnétique en particulier. Ainsi, nous avons effectué les calculs des moments magnétiques total du composé NiMnCrAl et des moments magnétiques partiels des atomes Ni, Mn, Cr, et Al dans les sphères de muffin-tin et dans le site interstitiel. Les résultats de ces calculs sont représentés dans le tableau suivant :

<b>Moments magnétiques totale</b>	
Moment magnétique dans interstitielle	-0.04139
Moment magnétique dans la sphère Ni	0.59761
Moment magnétique dans la sphère Mn	2.83626
Moment magnétique dans la sphère Cr	-1.37411
Moment magnétique dans la sphère Al	-0.01830
Spin moment magnétique dans la cellule	2.00008

**Tableau III-10** : Le moment magnétique total et partiel de NiMnCrAl

- Les résultats du **Tableau III-10** montrent que le **NiMnCrAl** possède un moment magnétique total de  $2\mu_B$  (tel que  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr)
- On remarque également que le moment magnétique total résulte d'une forte contribution des atomes **Mn**. Ce résultat corrobore bien avec les résultats obtenus précédemment.

### III-7. Référence :

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 864 (1964).
- [3] John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, Jianmin Tao, and Gustavo E. Scuseria Phys. Rev. A 78, 052513 (2008).
- [4] A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, Journal of applied physics, Vol 94, No 5, (2003).
- [5] Xinlin Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, M. Palm, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 29, No 6, (2008).
- [6] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [7] F. Heusler, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [8] De Groot, R., RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983). Phys. Rev. Lett., 1983. 50: p. 2024.
- [9] “Molecular Spintronics from Organic Semiconductors to SelfAssembled Monolayers”, First Edition, (2016), ISBN: 978-3-319-22610-1
- [10] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [11] Singh. D. Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method. Boston, Dortrecht, London: Kluwer Academic Publishers , (1994).
- [12] Perdew J. P, Burke S, Ernzerhof , M. Phys Rev Lett 77 (1996) 3865

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale:

Notre travail est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'alliage CrMnNiAl. Nous avons appliqué la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) intégré dans le code Wien2k pour le potentiel d'échange-corrélation.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit :

- **Propriétés structurales :**

Nous avons calculé les paramètres structuraux pour le composé étudié, à savoir le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Pour l'alliage de CrMnNiAl ces propriétés ont été déterminées pour les deux phases (ferromagnétique, paramagnétique) et les trois types considérées (1, 2, 3).

D'après les calculs notre composé est stable dans la phase ferromagnétique de type 1 en raison de l'énergie totale la plus basse.

- **Propriétés élastiques :**

Aussi nous avons calculé les constantes élastiques de notre matériau (CrMnNiAl) et étudié ces propriétés élastiques.

Les constantes élastiques obtenues indiquent la stabilité mécanique de notre composé. Le paramètre anisotrope  $A$  est différent de l'unité pour ce qui nous permet de dire qu'il est anisotrope.

Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson.

- **Propriétés électroniques et magnétiques :**

Et nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre composé en déterminant la structure de bande et la densité d'état électronique (DOS). Ceci nous distingue que notre matériau a un aspect métallique dans l'état spin-up et dans l'état spin-down nous a permis de conclure que ce matériau distingue un comportement semi-métallique.

**Résumé:**

Nous avons effectué les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des alliages quaternaires CrMnNiAl. Les calculs révèlent que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique on utilisant le code de Wien2K et la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé GGA.

D'après les propriétés élastiques il a été constaté que notre matériau est mécaniquement stable. Les propriétés électroniques et magnétiques sont également discutées, d'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale (DOS), nous avons constaté que ce composé présente un gap pour l'état de spin minoritaire (est un demi-métal ferromagnétique).

**Mots clés :** DFT, GGA, FP-LAPW

**Abstract:**

We performed the calculations of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of the quaternary CrMnNiAl alloys. Calculations reveal that our compound is more stable in the ferromagnetic phase using the Wien2K code and the augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on the density functional theory (DFT) in this approach, the approximation of the generalized gradient GGA.

From the elastic properties it has been found that our material is mechanically stable. The electronic and magnetic properties are also discussed, from the calculation of the electronic band structure and the total density of states (DOS), we found that this compound exhibits a gap for the minority spin state (is half a ferromagnetic metal).

**Keywords:** DFT, GGA, FP-LAPW

**ملخص :**

أجرينا حسابات الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية لسبائك CrMnNiAl الرباعية، تكشف الحسابات أن مركبنا أكثر استقراراً في المرحلة المغناطيسية الحديدية باستخدام كود Wien2K وطريقة موجة الطائفة المعززة (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في هذا النهج، تقرب التدرج العام GGA. من خواص المرونة وجد أن مادتنا مستقرة ميكانيكياً. تمت أيضاً مناقشة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية، من حساب بنية النطاق الإلكتروني والكثافة الإجمالية للحالات، وجدنا أن هذا المركب يُظهر فجوة لحالة الدوران الأقلية (تمثل نصف معدن مغناطيسي حديدي).

**كلمات البحث:** LAPW-FP, GGA, DFT