

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE 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 rayonnements**

Par

Berrezouk Zeyneb

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques
du composé ternaire NiTiSb**

Soutenu le : 25 /06/2020 devant le jury composé de :

Mme. Temmar Fatma	M.A.A	Université Dr.Tahar Moulay.T.de Saida	Président
Mme. Mokhtari Habiba	M.A.A	Université Dr.Tahar Moulay.T.de Saida	Encadreur
Mr. Abada Ahmed	M.C.B	Université Dr.Tahar Moulay.T.de Saida	Examineur
Mr. Sahabi Toufik	M.C.B	Université Dr.Tahar Moulay.T.de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 – 2020

Dédicaces

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde, pour leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse et leur présence dans les moments les plus difficiles « Dieu les protège ».

Mes frères Abdealrahmane et yousef

Mes sœurs Houria , Hadjer et Kaoutar

*Ma sœur Saadia, son mari Abdealhalime et tous ses enfants
chacun par son nom*

Toute ma famille ; chacun par son nom

*Mes amies Amale , Oureda , Hannaa , Karima , Djihade ,
Nafissa et Hanane merci pour tout le temps.*

Mes chers enseignants

Tous ceux qui aiment le bonheur pour tout le monde.

Zeyneb

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordée la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'étude physicochimiques de l'université de Saïda sous la direction de madame **Mokhtari Habiba**.*

*Il m'est difficile d'exprimer ma gratitude et d'honorer la professeur **Mokhtari Habiba** qui a dirigé ce travail pour m'avoir encadrée et suggérer le sujet comme cool et intéressant, afin de le suivre, pour ses lectures attentives, ses conseils avisés et son soutien continu, elle m'a donnée tout en développant ce travail. Je la remercie également pour la liberté et la confiance qu'elle m'a toujours accordée.*

*Mes sincères remerciements au président du jury madame **Temmar Fatma** et aux membres du jury messieurs **Abada Ahmed** et **Sahabi Toufik**, pour l'honneur qu'ils m'ont rendue en acceptant de juger ce travail.*

Merci également à tous les professeurs du département de physique, pour qui j'ai un grand respect.

Enfin, je remercie ma famille sans oublier de remercier vivement mes amies qui m'ont aidée et soutenue et toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail

Table de matières

Liste des abréviations	1
Liste des figures	2
Liste des tableaux	3
Introduction générale	5
Bibliographie	7
Chapitre I : Les alliages Heusler	
I.1.Introduction.....	9
I.2.La spintronique (Electronique de spin).....	9
1.3.Les alliages Heusler.....	10
I.3.1.Définition.....	10
I.3.2. Les Alliages d’Heusler inverses	11
I.3.3.Les alliages d’Heusler quaternaires.....	11
I .3.4. Les alliages Full-Heusler.....	11
I .3.5. Les alliages Half-Heusler	12
I.4. Le magnétisme.....	12
I .4.1..Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling.....	12
I .4.2 Les différentes formes de magnétisme	13
I .5. Synthèse	14
Conclusion.....	14
Bibliographie	15
CHAPITRE II :Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
II.1. Introduction.....	18
II.2.L’équation de Schrödinger.....	18
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	19

II.4.Approximation de Hartree-Fock.....	20
II.5.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
II.5.1.Origine de la DFT.....	23
II.5.2.Cadre de la DFT	23
II.5.3. Densité électronique	23
II.5.4. L'énergie fonctionnelle de la densité : approche de Thomas-Fermi	24
II.5.5. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn.....	24
II.5.6. Equations de Kohn et Sham	25
II.6. Note sur les équations de Kohn-Sham	26
II.6.1. L'auto-cohérence dans les calculs.....	27
II.7.Approximations de la densité locale :	
II.7.1.Approximation de la densité locale (LDA).....	29
II.7.2. Approximation de la densité locale de spin (LSDA).....	29
II.7.3. Forme mathématique de quelques potentiels de corrélation.....	30
II.8.1.Approximation du gradient généralisé (GGA).....	31
II.8.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol (08)	31
II.9. Conclusion.....	31
Bibliographie.....	33
chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(FP-LAPW)	
III.1. Introduction.....	37
III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	37
III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	40
III.3.1. Principe de la méthode LAPW.....	40
III.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	41
III.5. Construction des fonctions radiales.....	41
III.5.1Les fonctions radiales non relativistes.....	42
III.5.2.Les fonctions radiales relativistes.....	43
III.6. Résolution de l'équation de Poisson.....	46

III.7.Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	48
III.7.1. Les fenêtres d'énergie multiple.....	48
III.7.2. Développement en orbital local.....	49
III.8.Traitement des effets de spin-orbite.....	49
III.9. Propriétés optiques	49
III.9.1. Théorie	49
III.10. Wien2k.....	51
III.10.1. Introduction	51
III.10. 2. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2.....	52
Bibliographie.....	54
 Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1 Introduction.....	57
IV.2 Détails de calculs.....	57
IV.2.1 Tests de convergence.....	57
IV.2.2 Structure cristalline.....	59
IV.3. Propriétés Structurales	62
IV.4 Propriétés électroniques	65
IV.4.1 Structure de bandes d'énergie	65
IV.4 .2 Densité d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) :	67
IV.5.Propriétés magnétiques.....	70
IV.6.Propriétés optiques.....	70
Bibliographie.....	7
Conclusion générale	73

Listes des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

DOS : Densité d'états

APW : Ondes planes augmentées

LAPW : Ondes planes augmentées linéarisées

APW+Lo : Ondes planes augmentées+ local orbital

LAPW+Lo : Ondes planes augmentées linéarisées+ local orbital

FP-LAPW: La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel plein

PM : paramagnétique

FM : Ferromagnétique

CFC : cubique à faces centrées

Liste des figures :

Figure I-1 : Concept d'applications des composants spintroniques.

Figure. I.2 : Tableau périodique des éléments

Figure. I.3 : Les structures cristallines des phases (a) half-Heusler (du type $AlLiSi$, de formule générale XYZ) et (b) full-Heusler (du type Cu_2MnAl , de formule générale X_2YZ) phases

Figure. II.1 : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham

Figure III.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

Figure III.:2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

Figure III.3: Les fenêtres d'énergies multiples

Figure.III.4: L'organigramme des programmes du code Wien2k

Figure IV.1: Convergence de l'énergie en fonction du nombre de points K .

Figure IV.2: Convergence de l'énergie en fonction de $R_{MT} \times K_{max}$.

Figure IV.3 : Structure cristalline du composé demi-Heusler $NiTiSb$ dans les trois phases de positions. Rouge Ni; bleu, Ti; vert, Sb [IV-9] .

Figure IV.4 : Structure cristalline du composé semi-Heusler $NiTiSb$ dessiné avec XCrysDen .

Figure IV.5: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé $NiTiSb$ avec l'approximation GGA-PBE sol pour les états ferromagnétique FM et paramagnétique PM .

Figure IV.6: La Première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de hautes symétries sont indiqués.

Figure IV-7 : La structure de bandes de $NiTiSb$ à spin polarisé "up" (\uparrow)avec l'approximation GGA-PBEsol.

Figure IV-8 : Densités d'états (DOS) totale et partielles du composé $NiTiSb$.

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Résumé des différents types de comportements magnétiques.

Tableau IV.1 : Rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constitutifs de NiTiSb, nombre de points k et l'énergie $R_{MT} * K_{MAX}$

Tableau IV.2 : Les sites occupés par les atomes X, Y et Z dans les α , β et γ phases

Tableau IV.3 : Valeurs du paramètre a (Å) dans la phase paramagnétique (sans spin polarisé) calculées avec les approximations GGA-PBEsol, LSDA, GGA-PBE(96)

Tableau IV-4 : Valeurs des paramètres a (Å), B (GPa), B' calculées avec l'approximation GGA-PBEsol en comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques

Introduction générale

«LE DEBUT EST LE PLUS IMPORTANT

PARTIE DU TRAVAIL »

Platon

Introduction générale :

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées. La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs..... Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et des technologies modernes. Un intérêt particulier est, cependant, porté aux matériaux magnétiques en raison de leur utilisation dans l'industrie de la micro-électronique, l'optoélectronique et récemment dans la spintronique. Ces matériaux sont d'une nécessité avérée en tant que support pour ces technologies de pointe et se révèlent d'une importance capitale pour les industries de ce siècle[1-2].

Le domaine de la spintronique a connu une croissance rapide depuis la découverte de l'effet magnéto-résistif géant en 1988 [3], et l'inclusion d'informations de spin dans l'électronique promet un grand potentiel d'expansion et surpassant les capacités informatiques actuelles [4]. Ajout du degré de liberté de rotation aux dispositifs électroniques présente plusieurs avantages comme la non-volatilité, augmentation de la vitesse de traitement des données, diminution de la consommation d'énergie électrique..... [5]. Les progrès actuels dans les nouveaux matériaux et en particulier dans les demi-métaux sont prometteurs pour l'ingénierie des nouveaux dispositifs spintronic dans un avenir proche [5], ouvrant des voies pour concevoir de nouveaux alliages demi-métalliques avec des propriétés magnétiques. Depuis le groupe de spin majoritaire (référé également en bande montante) montre les caractéristiques semi-conductrices typiques comportement avec un écart au niveau de Fermi, la minorité spin bande (bande spin-down) présente un comportement métallique. Par conséquent, certains demi-métaux sont des ferromagnétiques et peuvent être considérés comme des hybrides entre métaux et semi-conducteurs. La bande interdite semi-métallique change avec sensibilité en fonction du degré de désordre chimique [6]. Dans les demi-métaux, la création d'un courant entièrement polarisé en spin devrait être possible ce que devrait maximiser l'efficacité des dispositifs magnéto électroniques [7]. Cependant, la disponibilité des semi-conducteurs magnétiques, qui sont capables d'exploiter les informations de spin dans le contexte de la technologie des transistors, est cruciale pour la réalisation pratique de ces composants . La famille des demi-phases Heusler comprend plus de 100 phases qui ont été largement étudiées ces dernières années avec la formule générale XYZ, X est un métal de transition lourd, Y est un métal de transition léger ou un métal des terres rares, et Z est un élément tardif du groupe principal (le plus souvent Sb ou Sn). Les propriétés de la phase demi-Heusler varient un peu systématiquement avec l'électron de valence (VEC; note, valences prescrites par le tableau périodique) et se manifestent, par des modifications de la conductivité électronique . Les caractéristiques semi-conductrices sont associé au VEC = 8 et 18, qui représentent hautement des configurations électroniques respectant l'octet ou la règle d'octet développé. On trouve des matériaux ferromagnétiques semi-métalliques (HMF) entre phases avec VEC = 22. Ces phases ont de grand moments magnétiques et dans la structure électronique de ces phases, le canal à spin majoritaire présente des caractéristiques métalliques, alors que le canal à spin minoritaire expose un espace de type semi-conducteur au niveau de Fermi E_F (Les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi). Ce phénomène est d'un grand intérêt dans le

développement des matériaux, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques) [8].

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques ,magnétiques et optiques du composé semi-Heusler NiTiSb en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol, proposé en 2008 par Perdew et al, avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code wien2k .

Ce mémoire a pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique, informatique et d'investir les systèmes de calcul cités précédemment. Ce manuscrit est composé de deux parties, une introduction générale et une conclusion générale.

La première partie présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail et elle est composée de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente les alliages Heusler et semi heusler.
- Le deuxième chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont nous rappelons le principe et les théorèmes qui en découlent.
- Le troisième chapitre présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein « FP-LAPW » .

La deuxième partie présentée par le chapitre quatre est une application directe de la DFT au matériau NiTiSb où nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques optiques et magnétiques, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol ,proposée en 2008 par Perdew et al

Bibliographies

- [1]. Mémoire Présenté par: HADIBEL CHAHINEZ devant le jury Etude ab initio des composés ferromagnétiques X-Polonium (X=Ti, V, Cr).
- [2].Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". Über magnetische Manganlegierungen, 5(219), 1903.
- [3].Magnétorésistance améliorée dans les structures magnétiques en couches avec échange antiferromagnétique entre couches G. Binasch, P.Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989 American Physical Society).
- [4]. Nouvel effet de magnétorésistance dans les structures magnétiques en couches: théorie et expérience J. Barna's, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grunberg, and W. Zinn, Phys. Rev. B 42, 8110 (1990).(journals.aps)
- [5]. Ultrathin Magnetic Structures IV: Applications of Nanomagnetism S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger: Science 294, 1488 (2001); G.A. Prinz: Science 282, 1660 (1998); G.A. Prinz: J. Magn. Mater. 200, 57 (1999)
- [6]. Structural and chemical ordering of Heusler $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ge}_z$ epitaxial films on Ge(111): Quantitative study using traditional and anomalous x-ray diffraction techniques B. A. Collins, Y. S. Chu, L. He, D. Haskel, and F. Tsui, Physical Review B 92, 224108 (2015), (journals.aps).
- [7]. Metallicity Ferromagnetism in Half Heusler RbBaB and RbBaC Compounds: An Ab Initio Calculation D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep and R.K. Thapa . International Journal of Computation Physical Sciences, 1, 0976-5875 (2012)
- [8]. A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 144(852): 340–359, March 1934.

Chapitre I

Les alliages Heusler

« LA CONNAISSANCE DES MOTS CONDUIT A
LA CONNAISSANCE DES CHOSES »

Platon

I.1.Introduction :

Depuis la naissance de la physique de la spintronique (l'électronique de spin), les Heuslers font encore l'objet de recherches et occupent une place intéressantes en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. L'histoire de cette classe des matériaux peut être remontée à l'année 1903 où Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule du type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique [I.1]. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [I.2]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb . Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin. Aujourd'hui, d'innombrables composés Heusler sont connus et présentent une grande variété de propriétés magnétiques [I.3] (plus de 1000 composés identifiés). Les alliages Heusler sont des alliages ternaires composés de deux éléments qui sont des métaux de transition et un élément sp. Il existe deux groupes: les alliages dit demi-Heusler de formule XYZ et ceux dit full-Heusler de formule X_2YZ où, dans les deux cas X et Y sont les métaux de transition et Z est l'élément sp (**Figure I.2**) . Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées du réseau de Bravais .

I.2.La spintronique (Electronique de spin) :

La spintronique est la combinaison de trois grandeurs physiques : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon (**Figure I.1**) [I.4,I.5]. Ces trois grandeurs sont le support de trois branches différentes de la technologie de l'information et de la communication TIC, le traitement des données avec le transport des électrons, le stockage de l'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections des fibres optiques. En outre ; le spin de l'électron peut être reliée à l'optique par l'intermédiaire de l'hélicité du photon qui permet un transfert plus rapide des données. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport de la lumière qui est lié au spin électron [I.6,I.7]. La GMR a déjà été employée dans les têtes des lecteurs de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante découverte bien avant la GMR mais n'a pas été réalisée à température ambiante que récemment [I.8,I.9]. La futur TIC aboutissait à 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 qui est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS utilisé dans les composants magnéto-optiques [I.10].

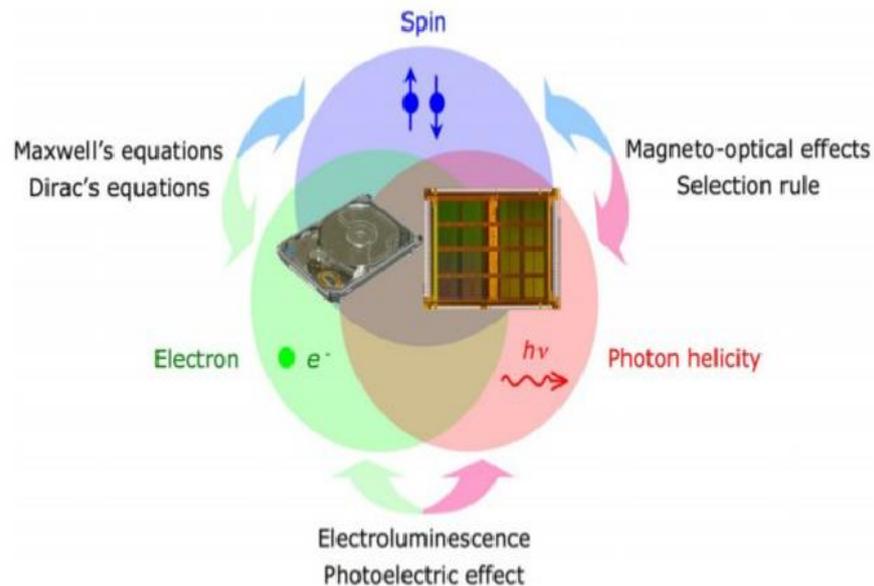


Figure I-1 : Concept d'applications des composants spintroniques [I.11].

I.3. Les alliages Heusler :

I.3.1 Définition :

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques. Ils ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III ou du groupe IV ou V dans le Tableau périodique . Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux [I.12]. La Figure I.1 montre une présentation des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Tableau I.1 : Tableau périodique des éléments

I.3.2. Les Alliages Heusler inverses :

Nous venons de voir que dans la structure full-Heusler, les deux atomes X sont équivalents par symétrie. Pour étudier les deux atomes X séparément, on utilise souvent le groupe d'espace N°216 (F-43m) c'est-à-dire l'un des atomes X occupe le site 4c (1/4, 1/4, 1/4) et l'autre occupe le site 4d (3/4, 3/4, 3/4). Les atomes Y et Z occupent les sites 4a (0, 0, 0) et 4d (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Dans ce cas, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période une autre structure dit structure Heusler inverse est observées. Cette structure présente le prototype Hg₂CuTi, et est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule (XY) XZ. Cette structure d'Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn₂ avec Z (Y) > Z (Mn) [I.13].

Les investigations théoriques aboutissent à la conclusion que les alliages possédant 18 électrons de valence sont des semi-conducteurs (CoTiSb, NiTiSn) ou des semi-métaux (CoNbSn, FeTiSb). Nous pouvons remarquer que la plupart des alliages appartenant à cette dernière catégorie sont prédits demi métalliques et que leur moment magnétique total est relié au nombre d'électrons de valence z_{tot} suivant la loi de Slater-Pauling suivante [I.14] :

$$z_{tot} = (z_{tot} - 18)\mu_B \quad \dots\dots\dots (I.1)$$

analogue à celle présentée en détails ci dessous.

I.3.3. Les alliages Heusler quaternaires :

Une autre famille des alliages d'Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb appelés les alliages d'Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX') YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (fcc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [I.15].

I.3.4. Les alliages Full-Heusler :

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X₂YZ dont X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L2 prototype de cette structure régulière est Cu₂MnAl [I.16,17]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace Fm3m (n°225).

I.3.5. Les alliages Half-Heusler :

Les Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial n°216, Fm3m, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [I.18]. Les positions occupées sont pour Z : 4a (0, 0, 0), pour Y : 4b (1/2, 1/2, 1/2) et pour X : 4c (1/4, 1/4, 1/4)

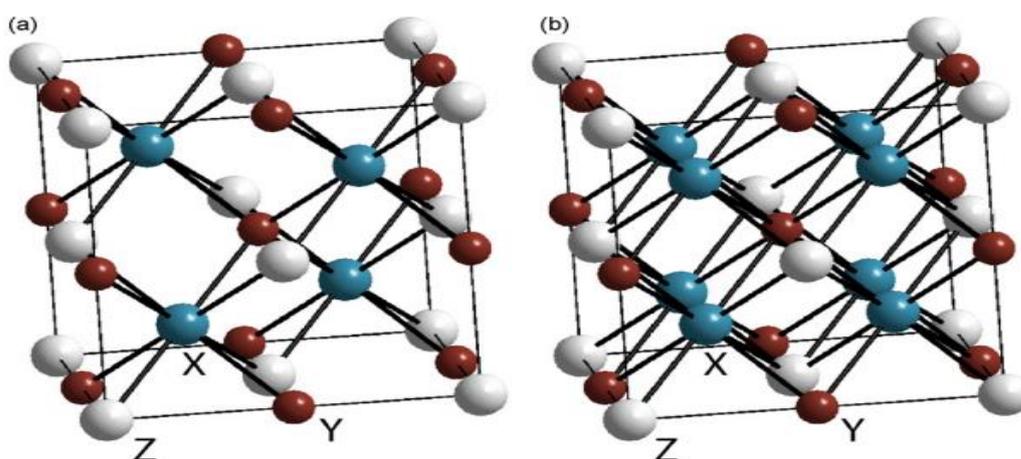


Figure. I.2 : Les structures cristallines des phases (a) half-Heusler (du type AlLiSi , de formule générale XYZ) et (b) full-Heusler (du type Cu₂MnAl , de formule générale X₂YZ)[I.18] phases.

I.4.Le magnétisme :

I.4.1.Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling :

Le moment magnétique est d'une grande importance dans le domaine de la spintronique. Slater et Pauling ont développé une règle empirique liant le moment magnétique par atome des métaux de transition MT et leurs alliages au nombre moyen d'électrons de valence par atome qui est maintenant connu comme la règle Slater-Pauling. Nous allons discuter la façon dont une règle de type Slater-Pauling s'applique aux moments magnétiques dans les alliages Heusler. Si l'on définit $n \uparrow$ ($n \downarrow$) comme le nombre de spin-majoritaires (spin-minoritaires) des électrons de valence par atome, le moment magnétique par atome (en μ_B) est [I.19]:

$$m = n \uparrow - n \downarrow \dots\dots\dots I.2$$

I.4.2. Les différents types de magnétisme :

On peut résumer les différents types de comportements magnétiques dans le tableau suivant :

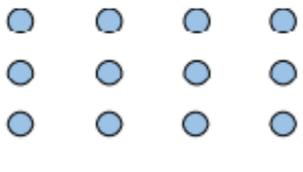
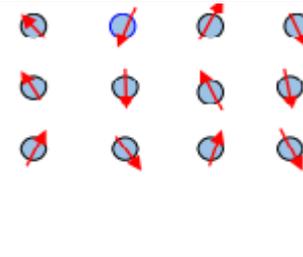
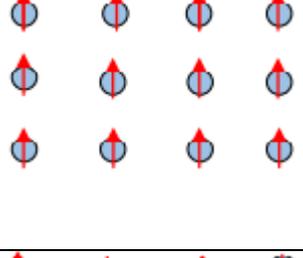
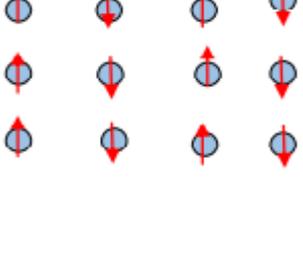
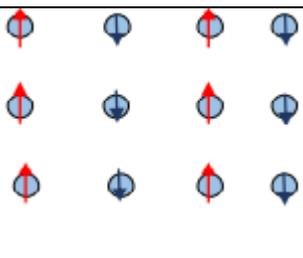
Type	Caractéristique	Comportement	Atomique
Diamagnétique	non magnétique) (pas d'interaction)	Les atomes n'ont pas de moment magnétique. La susceptibilité est petite & négatif, De -10^{-6} à -10^{-5}	
Paramagnétique	(magnétique)(les moments désordonnés dans toutes les directions) (pas d'interaction)	Les atomes ont des moments magnétique orientés au hasard. La susceptibilité est petite & positif, 10^{-5} à 10^{-3}	
Féromagnétique	magnétique) (moments ordonnés parallèlement) (interaction) distance plus grand(FM: $M_{tot} \neq 0$)	Les moments alignés parallèles. La susceptibilité est grande (sous T_c)	
Anti-féromagnétique	magnétique) (moments ordonnés antiparallèlement) (interaction) distance suffisamment petites (AFM ; $M_{tot} = 0$)	les moments magnétiques sont alignés anti-parallèles. La susceptibilité est petite, positif de 10^{-5} à 10^{-3}	
Férrimagnétique	(atomes magnétiques) ayant des Moments différents $M_{tot} \neq 0$ (ordonnés antiparallèlement) (interaction)	moments magnétiques. La susceptibilité est grande (sous T_c)	

Tableau I.2 : Résumé des différents types de comportements magnétiques. [I.20]

L'état magnétique de la matière est contrôlé par quatre facteurs :

- La **nature des atomes**:
 1. Atome magnétique : électrons dans l'orbite externe non appariés
 2. Atome non magnétique: électrons sur une orbite externe appariés
- La **distance** entre les atomes magnétiques : est liée aux interactions de Coulomb (la corrélation de charge et de spin).
- La **direction et la valeur des moments magnétiques** des atomes : (aléatoire, parallèles, non parallèles).
- La **température curie T_c** : (lorsque le matériau atteint la température de Curie , des matériaux perdent leurs propriétés.

I.5. Synthèse :

Les matériaux semi-Heusler sont considérés comme des matériaux potentiellement thermoélectriques en raison de leur grande stabilité en température. De plus, ils offrent la possibilité d'alliage, ce qui peut réduire la conductivité thermique due à la fluctuation de la masse [I.5], l'éléments Ti et Sb ont de haute températures de fusion élevées , le Ti (1668°C) et Sb(631°C) . Les alliages à base de nickel se caractérisent par leurs performances et ont une résistance élevée à la corrosion et à la chaleur aux températures 650°C ~ 1000°C comme (NiTiSb) [I.18].

Conclusion :

Pour comprendre certaines des propriétés physiques de ce composé (NiTiSb), une description détaillée de la structure électronique est nécessaire. Pour fournir une étude comparative des propriétés structurales-électroniques on utilise 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 Wien2k. Les quantités incluant les paramètres du réseau a , le module de compressibilité B et la structure électronique ont aussi été obtenues pour ce composé.

Bibliographie

- [I.1] Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". Über magnetische Manganlegierungen, 5(219), 1903.
- [I.2] A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 144(852): 340–359, March 1934.
- [I.3] Tanja Graf, Stuart S. P. Parkin, and Claudia Felser. "Heusler Compounds-A Material Class With Exceptional Properties". IEEE Trans. Magn, 47(02): 367–373, December 2011.
- [I.4] M. Ziese and M. J. Thornton (Ed) *Spin Electronics* (Berlin: Springer) (2001) page 3.
- [I.5] Magneto-electronics G.A. Prinz; Science 282 (Nov. .1998) 1660-1663.
- [I.6]. Bloch Equations with Diffusion Terms H. C Torrey Phys. Rev. B 104- 563(Nov1956).
- [I.7]. Our current understanding of giant magnetoresistance in transition-metal multilayers P. M Levy Solid State Phys. 47 367 (1994).
- [I.8] Interlayer exchange coupling and magnetoresistance in FM/Os/FM trilayers P.Gronberg, R Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H Sowers.Phys Rev. Lett. 57 2442 (1986).
- [I.9]. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics N. F . Mott. Proc. Phys. Soc. 47 571 (July. 1935).
- [I.10]. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L Chien. Phys. Rev. Lett. 68 3749 (1992).
- [I.11]. Measuring the Spin Polarization of a Metal With a Superconducting Point Contact R.J.Jr. Soulen et al. Science 282 85 (1998).
- [I.12] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de Abou Bake belkaid, Telemcen,(2013).
- [I.13] J. Kübler. "First principle theory of metallic magnetism". Physica B+C, 127(1): 257– 263, December 1984.
- [I.14] Sur les anisotropies de l'aimantation et du transport électronique de Weyl semi-métallique magnétique Co₃Sn₂S₂ D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07 E901 (22/11/2009)
- [I.15] Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev B 83, 184428 (25 May 2011)
- [I.16] Friedrich Heusler. "Verh and lungen der Deutschen Physik alischen Gesellschaft". Über magnetische Manganlegierungen, 5(219), (1903).
- [I.17] A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 144(852): 340–359, (1934).
- [I.18] Prediction of composition for stable half-Heusler phases from electronic-band-structure analyses L. Offernes *, P. Ravindran, C.W. Seim, A. Kjekshus Received 14 March 2007; accepted 3 April 2007 Available online 12 April 2007

- [I.19] M.Guezlane. Contribution a L'etude theorique des proprites electronique et magnetiques materiaux demi metalliques .181Pages. Physique des Matériaux. Université El-Hadj Lakhdar – BATNA.(2017).
- [I.20] L'effet de la structure sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les alliages Heusler BOUGUERRA KHALIL.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de densité

« Il devient donc souhaitable que méthodes pratiques approximatives de l'application de la mécanique quantique devrait être développées, ce qui peut conduire à une explication des principales caractéristiques de systèmes atomiques complexes sans trop beaucoup de calculs. »

Paul Dirac

II.1. Introduction:

Les simulations quantiques permettent aujourd’hui d’explorer les propriétés structurales , électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de faire des calculs ab-initio avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges avec des grandeurs aussi diverses tels que les coefficients élastiques, le spectre d’absorption optique ou encore la caractéristique courant-tension d’une diode moléculaire. L’absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d’explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l’expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l’attente d’une hypothétique synthèse expérimentale. La modélisation ab-initio repose sur les premiers principes de la physique quantique, tels que l’équation de Schrödinger. L’objectif est de résoudre cette équation dans des systèmes contenant un grand nombre d’électrons, cas pour lesquels il n’existe pas de solution analytique. Le principal problème qu’on retrouve dans le calcul de la structure de bandes d’un cristal est l’absence d’une expression analytique du potentiel cristallin, ce qui rend difficile la recherche d’une solution générale à l’équation de Schrödinger qui décrit l’état stationnaire de toutes les particules en interaction, constituant un cristal tels que les électrons et les noyaux atomiques, la résolution d’une telle équation dans sa forme générale ne peut être menée à terme sans l’introduction d’un certain nombre d’approximations. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [II.1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l’utiliserons par conséquent dans cette étude.

II.2.L’équation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d’essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions+électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l’aide de l’équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile d’après Dirac en 1929 [II.2]:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad \dots\dots\dots (II-1)$$

Où **E** est l’énergie de l’état fondamental du cristal décrit par la fonction d’onde **Ψ** du cristal, **H** est l’hamiltonien exact d’un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d’interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\mathbf{H}_{TOT} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{N-N} + \mathbf{V}_{e-N} \quad \dots\dots\dots (II-2)$$

Dans laquelle les termes

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad : \text{ est l'énergie cinétique des électrons} \quad \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

$$\mathbf{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M'} \sum_k^M \Delta_k \quad : \text{ est l'énergie cinétique des noyaux} \quad \dots\dots\dots (\text{II.4})$$

$$\mathbf{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{ interaction répulsive(électron-électron)} \quad \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

$$\mathbf{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_l^M \sum_{l \neq k}^M \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad \text{interaction répulsive (noyau-noyau)} \quad \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

$$\mathbf{V}_{e-N} = -\sum_k^M \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad : \text{ interaction attractive noyaux – électron} \quad \dots\dots\dots (\text{II.7})$$

e : est la charge de l'électron

m : est la masse de l'électron

M' : est la masse de noyau

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

$\mathbf{R}_k, \mathbf{R}_l$: définissant les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

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 de problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation a été publiée par Born-Oppenheimer en 1927 [II.3]. Elle est basée sur le rapport de masse entre le noyau et l'électron [II.4]. Selon **Born** et **Oppenheimer** [II.5], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \mathbf{T}_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \mathbf{V}_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (II-2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [II.5] :

$$\mathbf{H}_{TOT} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-N} \quad \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

$$H_{TOT} = H_e \quad \dots\dots\dots(II.8)$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \dots\dots\dots(II.9)$$

Avec E_e et Ψ_e : l'énergie propre et l'état propre du système de n_e électrons

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système

$$\Psi_{sys}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Où $\chi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position \mathbf{R} . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

E_{totale} : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_N \quad \dots\dots\dots(II.10)$$

L'approximation adiabatique (dite de Born Oppenheimer) est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

II.4.Approximation de Hartree-Fock :

La complexité de résoudre l'équation (II.9) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en n équations électroniques. En 1928, **Hartree** considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [II.5]. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme d' Hamiltoniens qui décrivent chacun le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad \dots\dots\dots(II.11)$$

Avec:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad \dots\dots\dots(II.12)$$

où:

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad \dots\dots\dots(II.13)$$

$U_i(\vec{r}_i)$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

\vec{R}_K^0 : est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

$V_i(\vec{r}_i)$ est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{\text{en}}(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(\text{II.15})$$

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree.

$V_{\text{en}}(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron- noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger.

On trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

où $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ est un potentiel effectif qui vaut la somme de l'interaction du i^{ème} électron avec les autres noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons. La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}) \cdot \phi_2(\mathbf{r}) \dots \phi_N(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots(\text{II.17})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots \dots \dots E_n \quad \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

L'équation (II.17) est bien une solution de l'équation (II-16) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «Hartree-Fock » [II.6, II.7] a été introduite pour prendre en considération le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'interaction d'échange et de corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_n) = - \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_n) \quad \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

Ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_n) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1) & \phi_n(\vec{r}_2) & & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n) \quad \dots\dots (II.20)$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation.

$\phi_i(\vec{r}_i)$: est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons. Suivant une procédure variationnelle, c'est la meilleure fonction satisfaisant les équations de Hartree-Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\mathbf{r}) + V_{en}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \left[\int \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}') \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \dots(II.21)$$

Les équations de Hartree-Fock (II.21) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.[II.8].

Ces dernières méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [II.9] est devenue, au cours des dernières décennies, un outil théorique très important parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes, particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [II.10]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [II.11].

II.5.1. Origine de la DFT :

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par **Llewellyn Thomas** [II.12] et **Enrico Fermi** [II.13; 14]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920 qui stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur malgré le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier, une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche.

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

II.5.2. Cadre de la DFT :

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement. La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [II.15] où l'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{e-e} + V_{\text{ext}} \quad \text{..... (II.22)}$$

Où T est l'énergie cinétique, V_{e-e} : la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur

II.5.3 Densité électronique :

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive qui dépend seulement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}^3$ centré sur la position \vec{r} , et elle est exprimée par [II.16] :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)|^2 \quad \text{.....(II.23)}$$

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut n (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.24})$$

On appelle également densité de paires $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ la probabilité de trouver simultanément deux des n électrons du système dans les éléments de volume $d\vec{r}_1$ et $d\vec{r}_2$ tel que :

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(n - 1) \int \dots \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)|^2 \dots\dots\dots(\text{II.25})$$

II.5.4 L'énergie fonctionnelle de la densité : approche de Thomas-Fermi:

Historiquement, l'idée d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique remonte à Thomas [II.17] et Fermi [II.18]. Dans leur modèle, ils utilisent des expressions classiques pour l'énergie cinétique, le potentiel attractif nucléaire-électronique et le potentiel répulsif électron-électron pour établir l'expression de l'énergie suivante [II.15] :

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \dots\dots\dots(\text{II.26})$$

Dans cette formule, on remarque que l'énergie est fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui elle même est une fonction de la coordonnée \vec{r} , d'où la notion de fonctionnelle. En 1964, Hohenberg et Kohn [II.19] ont repris cette idée pour formuler la théorie de la DFT et ils ont établi leurs deux théorèmes fondamentaux pour décrire tout système de n particules en interactions.

II.5.5 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn :

Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) [II.13] sont applicables pour tout système à n particules en interactions dans un potentiel externe $v_{\text{ext}}(\vec{r})$

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel externe $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'ondes. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F(\rho) + \int v_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \dots\dots\dots(\text{II.27})$$

$$F(\rho) = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \dots\dots\dots(\text{II.28})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur si on fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$\mathbf{F}(\rho) = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \mathbf{G}(\rho). \quad \dots\dots\dots(\text{II.29})$$

$\mathbf{G}(\rho)$: représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $\mathbf{F}(\rho)$ et $\mathbf{G}(\rho)$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \mathbf{MinE}(\rho) \quad \dots\dots\dots(\text{II.30})$$

Les conséquences des deux théorèmes fondamentaux de la DFT impliquent que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité. L'énergie des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \mathbf{F}_{\text{HK}}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3 \mathbf{r} \quad \dots\dots\dots(\text{II.31})$$

La fonctionnelle $\mathbf{F}_{\text{HK}}(\rho)$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $\mathbf{F}_{\text{HK}}(\rho)$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $\mathbf{F}_{\text{HK}}(\rho)$ [II.20],

II.5.6 Equations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham[II.21], publiées en 1965, rendent la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle $\mathbf{F}_{\text{HK}}(\rho)$ comme suit:

$$\mathbf{F}_{\text{HK}}(\rho) = \mathbf{T}_0(\rho) + \mathbf{V}(\rho) + \mathbf{V}_{\text{xc}}(\rho) \quad \dots\dots\dots(\text{II.32})$$

Où \mathbf{T}_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, \mathbf{V}_H désigne le terme de Hartree et $\mathbf{V}_{\text{ext}}(\rho)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Supposant que nous connaissons la fonctionnelle d'échange-corrélation \mathbf{V}_{xc} , nous pouvons maintenant écrire :

$$\mathbf{E}_{\text{V ext}}(\rho) = \mathbf{T}_0(\rho) + \mathbf{V}_H(\rho) + \mathbf{V}_{\text{xc}}(\rho) + \mathbf{V}_{\text{ext}}(\rho) \quad \dots\dots\dots(\text{II.33})$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissant entre elles soumises à deux potentiels extérieurs \mathbf{V}_{xc} , \mathbf{V}_{ext} , avec l'hamiltonien de Kohn et Sham correspondant à :

$$\mathbf{H}_{\text{KS}} = \mathbf{T}_0 + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{\text{xc}} + \mathbf{V}_{\text{ext}} \quad \dots\dots\dots(\text{II.34})$$

Avec

$$\mathbf{V}_{\text{ext}} = \delta \mathbf{E}_{\text{ext}}(\rho) / \delta \rho(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots(\text{II.35})$$

$$\mathbf{V}_{\text{H}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad \dots\dots\dots(\text{II.36})$$

La somme des trois termes ($\mathbf{V}_{\text{H}} + \mathbf{V}_{\text{xc}} + \mathbf{V}_{\text{ext}}$) représente un potentiel effectif local qui est V_{eff} . La densité de l'état fondamental est donnée par la sommation sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{\mathbf{r}})\psi_i(\vec{\mathbf{r}}) . \quad \dots\dots\dots(\text{II.37})$$

Où les fonctions d'onde d'une seule particule $\psi_i(\vec{\mathbf{r}})$ sont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham.

$$\mathbf{H}_{\text{KS}}\psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad \dots\dots\dots(\text{II.38})$$

Pour obtenir la densité de l'état fondamental pour n'importe quel système à plusieurs corps, on utilise le cycle d'auto cohérence.

II.6. Notes sur les équations de Kohn-Sham :

L'objectif atteint après l'utilisation des équations de Kohn-Sham est celui d'avoir substitué le système réel à plusieurs particules en interactions par un autre système modèle où les particules sont sans interactions mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée selon ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (K.S) (II.38) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique:

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) . \quad \dots\dots\dots(\text{II.39})$$

Ce couplage est alors inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées, -en fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation-. Une fois ce choix est fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité au travers d'un cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Cela présente tout de même l'avantage de permettre l'utilisation de transformées de Fourier rapides entre les espaces direct et réciproque. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn –Sham elles mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul.

Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques(LCAO) [II.22]. Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi_i(\vec{\mathbf{k}}, \vec{\mathbf{r}}) = \sum_j c_{ij} \phi_j(\vec{\mathbf{k}}, \vec{\mathbf{r}}) \quad \dots\dots\dots(\text{II.40})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S sont les coefficients dans les orbitales -occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne \mathbf{H} et de chevauchement \mathbf{S} sont construits, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(\mathbf{H} - \phi_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad \dots\dots\dots (\text{II.41})$$

II.6.1 L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II-1**, on commence par une densité ρ_{in} d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations avec les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \dots\dots\dots (\text{II.42})$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après :

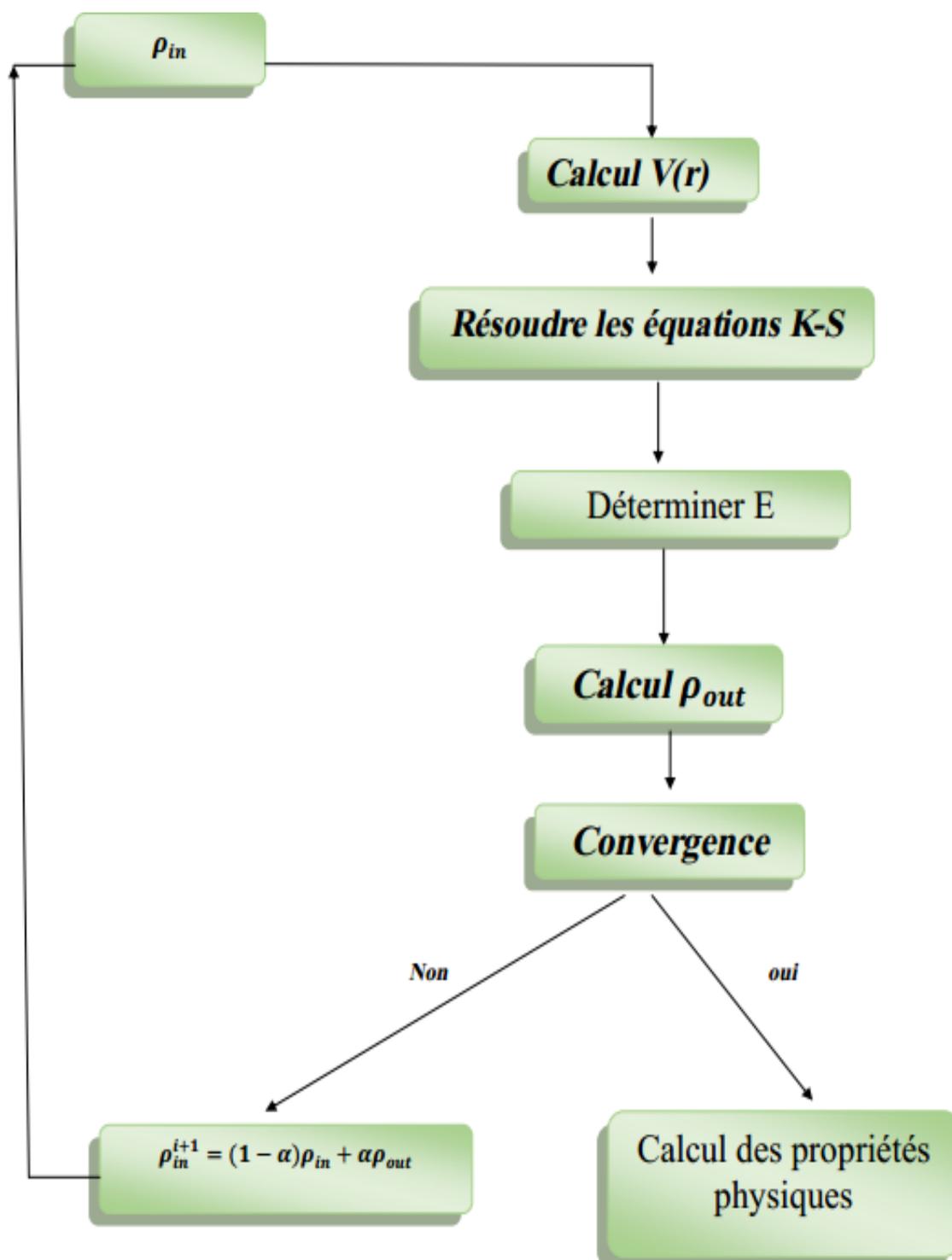


Figure. II.1 : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham[II.22]

II.7.Approximations de la densité locale :

II.7.1.Approximations de la densité locale (LDA) :

La fonctionnelle LDA pour Local Density Approximation [II.23] est l'approximation la plus couramment utilisée en théorie de la fonctionnelle de la densité, notamment dans la communauté des physiciens. Cette approche consiste à effectuer une hypothèse où les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$ qui varie lentement en fonction de la coordonnée \vec{r} . La LDA est l'approximation la plus simple que l'on puisse imaginer parce qu'elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Dans cette approximation la LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \dots\dots\dots(II.43)$$

dans laquelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interactions mutuelles de densité uniforme $n(\vec{r})$. Dans ce cas, la forme de l'énergie d'échange est exactement connue:

$$\epsilon_{xc}^{LDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}[\rho(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} \dots\dots\dots(II.44)$$

On ne connaît pas de solution exacte pour l'énergie de corrélation du gaz uniforme mais on connaît des approximations pour les faibles et les hautes densités électroniques. A partir de ϵ_{xc}^{LDA} le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation:

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial(\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\partial\rho(\vec{r})} \dots\dots\dots(II.45)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA). L'implémentation de cette méthode (LSDA) à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local (LSDFT).

II.7.2 Approximation de la densité locale de spin (LSDA) :

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle; on parle alors d'approximation LSDA pour Local Spin Densité Approximation. Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater [II.25] et permet de résoudre certains problèmes liés à l'approche LDA notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques où les effets

relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle est exprimée comme:

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = (-2)^{1/3} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{4/3} \int \left([\rho_\alpha(\vec{r})]^{4/3} + [\rho_\beta(\vec{r})]^{4/3} \right)^{3/4} d\vec{r} \quad \dots\dots\dots(\text{II.46})$$

où α et β expriment les spins Up et Down, respectivement.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établis par Ceperley [II.24] et par Ceperley et Alder [II.25] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple de Perdew-Zunger [II.26] ou Volko-Wilkes-Nusair [II.27].

II.7.3 Forme mathématique de quelques potentiels de corrélation :

Dans l'approximation LDA ou LSDA, le potentiel de corrélation est défini par:

$$V_c(\mathbf{r}_s) = E_c(\mathbf{r}_s) - \frac{\mathbf{r}_s \cdot d_c(\mathbf{r}_c)}{3 \, dr_s} \quad \dots\dots\dots(\text{II.47})$$

avec, $E_c(\mathbf{r}_s)$ est l'énergie de corrélation et r est un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ .

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad \dots\dots\dots(\text{II.48})$$

La forme décrite par Hedin-Lundqvist est donnée par l'expression suivante:

$$E_c(\mathbf{r}_s)^{HL} = -\frac{Ce^2}{2} \left[\left(1 + x^2\right) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad \dots\dots\dots(\text{II.49})$$

où $A=21$, $C=0.045$ et $x = r_s/A$

$$V_c(\mathbf{r}_s)^{HL} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad \dots\dots\dots(\text{II.50})$$

Ainsi, l'approximation LSDA est une approximation des premiers principes, dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à partir de résultats théoriques ou expérimentaux [II.28].

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LSDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Le relatif succès de cette méthode LSDA du à une sous-estimation de l'énergie d'échange et une surestimation de l'énergie de corrélation, ce qui permet d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

II.8. Approximation du gradient généralisé (GGA) :**II.8.1. Approximation du gradient généralisé (GGA)**

Une amélioration de la LDA est l'approximation du gradient généralisé, GGA (Generalized Gradient Approximation) [II.29, 30]. Dans cette approximation, le gradient de la densité est incorporé dans l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] |\nabla \rho(\mathbf{r})| d^3r \quad \dots\dots\dots(II.51)$$

Où : $\varepsilon[\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient si on tenait compte de spin.

De façon générale, la GGA est améliorée par rapport à la LDA dans plusieurs propriétés, telle que l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique à structure à faces centrée. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montrent que l'état fondamental du fer est ferromagnétique à structure centrée (bcc). Par contre la GGA donne l'état fondamental correct donné expérimentalement [II.31]. Il en existe de très nombreuses formes, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [II.32], Perdew et Wang (PW91) [II.33]

II.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA-PBESol :

Les approximations du gradient généralisé modernes populaires sont biaisées lors de la description des énergies de l'atome libre . La restauration du gradient des premiers principes pour l'échange sur une large gamme de gradients de densité élimine ce biais. Perdew et al. ont introduit une approximation de gradient généralisé de Perdew -Burke-Ernzerof qui améliore les propriétés d'équilibre des solides densément compactés et de leurs surfaces [II.33] [II.34][II.35].

Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal. Dans ce chapitre, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail. De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans de nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est décrite au chapitre suivant .

Bibliographies

- [II.1] Inhomogeneous Electron Gas P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [II.2] Quantisierung als Eigenwertproblem Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [II.3] Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [II.4] Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484
- [II.5] The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods First Principle Electronic Structure Calculations of Ternary alloys. $B\text{N}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{B}_{1-x}$ N and $\text{B}_x\text{In}_{1-x}$ N in zinc blende structure D.Vogel, P.Krueger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B 55, 12 836 (1997).
- [II.6] The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [II.7] Atomic shell structure in Hartree theory V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930);
- [II.8]. DIF, Thèse de master "Les propriétés électroniques et magnétiques des composés YFe_2 et ZrFe_2 dans la phase de Laves : calcul ab-initio", UNIVERSITE DE M'SILA (2012)
- [II.9]. Inhomogeneous Electron Gas P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [II.10]. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [II.11]. L'effet de la pression sur quelques propriétés physiques des semi- conducteurs à base de ZnX . Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [II.12]. The calculation of atomic fields L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [II.13]. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [II.14]. E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann. Phys.(Leipzig) 82 : 265, 1927.
- [II.15]. Parr. R G. and Yang. W. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [II.16] Hohenberg. P. and Kohn. W., Phys. Rev., 136, (1964), B846.
- [II.17] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.

- [II.18] Inhomogeneous Electron Gas Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [II.19] The calculation of atomic fields Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [II.20] Z. SOUADIA, , Thèse de Magister " Modélisation des propriétés thermiques des alliages intermétalliques FeAl, Fe₂AlZr, Fe₂AlNb, Fe₂Zr et Fe₂Nb ", UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE (2012)
- [II.21] Computational materials design and processing: perspectives for atomistic approaches E.Wimme ; J. Computer-Aided. Mat. Des. 1 215 (1993)
- [II.22] The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field D.R. Hartree ; Proc. Cambri. Phil. Soc. 24 89 (1928)
- [II.23] C. Chauvin, Thèse de Doctorat " Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques", Université de Grenoble (2005).
- [II.24] R. M. Dreizler and J. da Provincia. "Density Functional Methods in Physic". Plenum, NewYork, 1985.
- [II.25] J. C. Slater. "A Simplification of the Hartree-Fock Method". Physical Review, 81(3): 385–390, February 1951.
- [II.26] D. Ceperly. "Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions". Physical Review B, 81(7): 3126–3138, October 1978.
- [II.27] D. M. Ceperley and B. J. Alder. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". Physical Review Letters, 45(7): 566, August 1980.
- [II.28] J. P. Perdew and Alex Zunger. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems". Physical Review B, 23(10): 5048–5079, May 1981.
- [II.29] S. H. Vosko and M. Nusair L. Wilk, and. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". Canadian Journal of Physics, 58(8): 1200–1211, May 1980.
- [II.30] John P. Perdew, Kieron Burke, and Yue Wang. "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system". Physical Review B, 54(23): 16533–16539, December 1996
- [II.31] Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation J.P. Perdew et Y. Wang ; Phys. Rev. B 33 8800 (1986)
- [II.32] Generalized Gradient Approximation Made Simple J.P.Perdew, K.Burke et M, Ernzerhof ; Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996)
- [II.33] Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals W. Kohn ; Rev. Mod. Phys. 71 1253 (1999)

- [II.34] Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces
J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys.Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [II.35] Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces
J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 102, 039902 (2009)

Chapitre III

La méthode des ondes planes linéairement augmentées

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi »

Albert Einste

III.1. Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel et par les fonctions d'ondes prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linéarized augmented plane wave), développée par Andersen [III.1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

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

En 1937, Slater [III.2] a proposé comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans les Figures (III.1 et III.2). Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques de rayon r [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$] et est assumé constant à l'extérieur : [$U(r) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad \dots (III.1)$$

Avec : $r = |\vec{r}|$

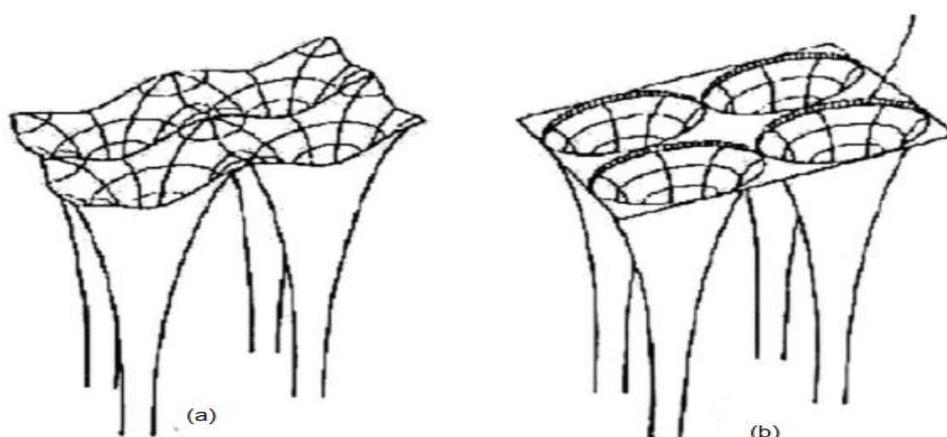


Figure III.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle **Figure (III.2)**.

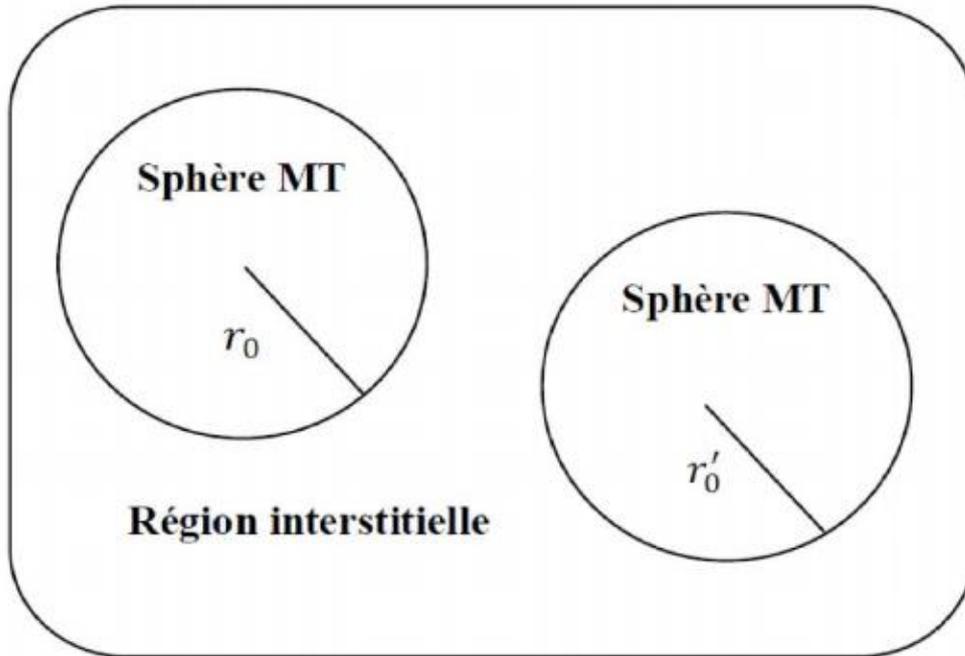


Figure III.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \text{ (I)} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \text{ (MT)} \end{cases} \dots\dots\dots \text{(III.2)}$$

où

r₀: Représente le rayon de la sphère muffin-tin R_{MT}.

Ω: est le volume de la cellule élémentaire.

G: est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et **A_{lm}** les coefficients du développement en harmonique sphériques **Y_{lm}**

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{..... (III.3)}$$

Où

E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [III.3] comme le montre l'équation suivante:

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

U_1 et U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_2 et E_1 respectivement.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier des fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas d'un potentiel sphérique et il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les A_{lm} coefficients doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [III.4], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G| r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{.....(III.5)}$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère de rayon r_0 . Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationales dans la méthode (APW). 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. A l'énergie E_l , correspondent les fonctions APWs qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l égale à la bande d'énergie indiquée par G, ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (III.4) 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 tel que le travail d'Anderson [III.4], ainsi que celui de Koelling [III.5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

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

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales dans les sphères.

III.3.1. Principe de la méthode LAPW :

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et elles doivent satisfaire la condition suivante :

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{r}_0(\mathbf{I}) \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{r}_0(\mathbf{MT}) \end{cases} \quad \dots (III.7)$$

Où:

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [III.4] comme suit :

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)\dot{U}_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + \mathcal{O}((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2) \quad \text{.....(III.8)}$$

Où: $\mathcal{O}((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure, la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2$, $(\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^4$ respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul \mathbf{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 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 \dot{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.

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation \mathbf{E}_l

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de \mathbf{E}_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier \mathbf{E}_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers \mathbf{E}_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, \mathbf{E}_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.5. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cut-off G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_s . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels

que $R_s G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_s G_{\max}$ compris entre 7 et 9. On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes

III.5.1 Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un

potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{.....(III.9)}$$

où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l donne l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{.....(III.10)}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{r_0} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{.....(III.11)}$$

U_l est une solution homogène de l'équation (III. 11) de la forme:

$$h \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (Eq (III. 11)), il apparait immédiatement que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales :

$$\int_0^{r_0} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{.....(III.12)}$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N_l = \int_0^{r_0} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{.....(III.13)}$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$r_0^2 [U'_l(R_s) \dot{U}_l(R_s) - U_l(R_s) \dot{U}'_l(R_s)] = 1 \quad \text{.....(III.14)}$$

Avec

$$U'_l(E,r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E,r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E,r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E,r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer $U_l(r)$ sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \tag{III.15}$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit ($\|\dot{U}_l(r)\|$) indique l'ordre de la grandeur de l'énergie E_l . En particulier, selon Anderson [III.6] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1 \tag{III.16}$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère, donc, on réduit la norme de la dérivée. Les deux premières options sont les plus utilisées $\dot{U}_l(r)$.

III.5.2. Les fonctions radiales relativistes:

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [III.7] ont trouvé un processus qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [III.8], Wood et Boring [III.9], Tekeda [III.10], Macdonald et al [III.11]). L'Hamiltonien de Dirac pour une seule particule est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \tag{III.17}$$

où C ; est la vitesse de la lumière, p est l'impulsion, $v(r)$ est la partie sphérique du potentiel, m est la masse de l'électron α et β , les deux matrices sont données par :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{III.18}$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ

$$\psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \tag{III.19}$$

ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite. L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad \dots\dots\dots(\text{III.20})$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad \dots\dots\dots(\text{III.21})$$

A partir de ces deux équations, on peut déduire :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad \dots\dots\dots(\text{III.22})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad \dots\dots\dots(\text{III.23})$$

Avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad \dots(\text{III.24})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad \dots(\text{III.25})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad \dots(\text{III.26})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{8m^3c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L} \cdot \vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad \dots(\text{III.27})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, les deux derniers proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, Ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k & \chi_{k\mu} \\ -i f_k \sigma_r & \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots(\text{III.28})$$

et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad \dots(\text{III.29})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mcf_k \quad \dots(\text{III.30})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad \dots(\text{III.31})$$

k: le nombre quantique relativiste.

ⓧ ⓧ

$\chi_{k\mu}$: représente les deux composantes spin-orbite.

m et c, la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III.29) et (III.30) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' g_k' / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g_k' / 4M^4 c^2 = E g_k \quad \dots(\text{III.32})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k (k= l) ou k= -(l+1)) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al [III.12]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g_k' \quad \dots\dots\dots(\text{III.33})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (III.30):

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mcr} (k + 1) g_k \quad \dots\dots\dots(\text{III.34})$$

A partir de l'équation (III.34), on négligeant le dernier terme et en remplaçant ϕ_1' par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_1' = -\frac{2}{r} \phi_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l \quad \dots\dots\dots(\text{III.35})$$

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l. Les équations (III.33) et (III.34) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III.28) devient alors:

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_1 + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots(\text{III.36})$$

et l'équation (III.36) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots(\text{III.37})$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas). Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III.34) (III.36) Louks [III.4] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} p_l = r g_l \\ Q_l = r C \phi_l \end{cases} \quad \text{.....(III.38)}$$

Ce qui donne

$$p'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} p_l \quad \text{.....(III.39)}$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] p_l \quad \text{.....(III.40)}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivantes:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = c \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad \text{.....(III.41)}$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2 C^2} \right) (k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (III.40). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{p}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{p}_l \quad \text{.....(III.42)}$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{p}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2 r^2} + 1 \right] p_l \quad \text{.....(III.43)}$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de p_l, Q_l et ϕ_l . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge avec l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (III.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

III.6. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham. le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson (III.44). On peut déterminer le potentiel coulombien.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{.....(III.44)}$$

Pour résoudre cette équation dans le réseau réciproque, Hamann [III.14] et Weinert [III.15] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge" qui est essentiellement basée sur les deux observations suivantes :

1- la densité de charge est continue et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur. La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(G) e^{iG.r} \quad \dots(\text{III.45})$$

Et les ondes planes $e^{iG.r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel ;

$$J_l \cdot \int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & \mathbf{G} \neq \mathbf{0} \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & \mathbf{G} = \mathbf{0} \end{cases} \quad \dots(\text{III.46})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad \dots\dots(\text{III.47})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \dots\dots(\text{III.48})$$

avec V_{PW} :Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_v(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r)$$

Donc

$$V_{PM}(r) = \sum_{lm} C_{lm} T_{lm}(r)$$

$$V_v(r) = V_{lm}^{PM}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^r dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad \dots\dots\dots(\text{III.49})$$

où $\rho_v(r')$: sont les parties radiales de la densité de charge.

III.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie comme c'est le cas des matériaux avec des orbitales 4f [III.16, 17] et les éléments des métaux de transition [III.18,19]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

III.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [III.13]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure.III.3**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

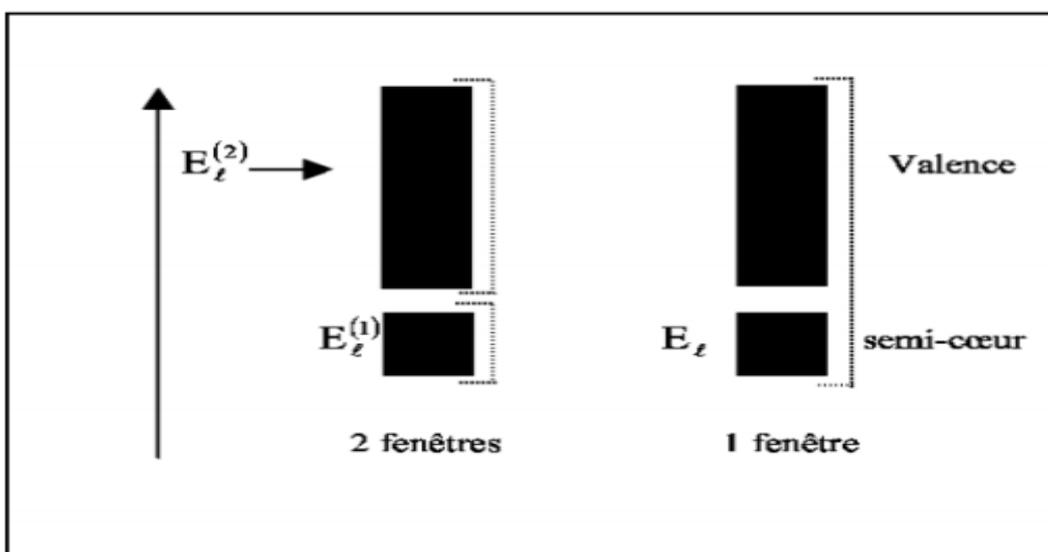


Figure III.3: Les fenêtres d'énergies multiples

III.7.2. Développement en orbitale locale

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie [III.20- III.21] Tekeda propose une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,L}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})] \dots\dots(III.50)$$

Avec C_{lm} coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

III.8. Traitement des effets de spin-orbite :

Dans l'étude non relativiste le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques de matériaux tels que les éléments lourds ou les substances magnétiques. On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [III.24]:

$$\begin{aligned} \langle \phi_G^\sigma | H^{SO} | \phi_{G'}^{\sigma'} \rangle &= \sum_{lm l' m'} [A_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle] \\ &+ B_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \\ &+ B_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \dots\dots\dots(III.51) \end{aligned}$$

Avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l' m'} \chi_{\sigma'} \int dr r p_l p_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \dots\dots\dots(III.52)$$

Où p_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

III.9. Propriétés optiques :

III.9.1. Théorie :

La conductivité optique peut être calculée à partir de l'énergie des structures de bandes par le biais de l'expression de la réponse linéaire

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{-i e^2}{m^2 \hbar V_u c} \times \sum_k \frac{\sum_{nn'} f(E_{n'k})}{\omega_{nn'}} \frac{\Pi_{nn'}^\alpha(k) \Pi_{nn'}^\beta}{\omega - \omega_{nn'}(k) + \frac{i}{\tau}} \dots\dots\dots(III.53)$$

Où $f(E_{nk})$ est la fonction de Fermi et $\omega_{nn'}(k) = E_{nk} - E_{n'k}$ est la différence des énergies de Kohn-Sham E_{nk} et $E_{n'k}$ pour les deux bandes n et n' , respectivement, au point k . $g = \tau^{-1}$ est le paramètre de durée de vie qui est inclus pour simuler la durée de vie limitée des états d'électrons excités de Bloch. $A(k)_{nn}$ présente les éléments de la matrice de transition optique, dans une description complètement relativiste donnée par :

$$\Pi_{nn'}(k) = \langle \psi_{nk} | c\alpha | \psi_{n'k} \rangle \quad \dots\dots(III.54)$$

Avec ψ_{nk} a quatre composantes de la fonction d'onde des électrons de Bloch.

L'expression (III.52) de la conductivité optique contient une double somme sur toutes les bandes d'énergie, qui se divise naturellement dans la contribution que l'on appelle inter-bande, à savoir $n \neq n'$, et la contribution intra-bande c.a.d $n = n'$. La contribution intra-bande aux composantes diagonales de σ peut être réécrite à la température zéro comme suit :

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{(\omega_{P,\alpha})^2}{4\pi} \frac{i}{\omega + iY_D} \quad \dots\dots(III.55)$$

Où Y_D est l'inverse du temps de relaxation pour la transition inter-bande indirecte et $\omega_{P,\alpha}$ sont les composantes de la fréquence du plasma, qui sont données par:

$$(\omega_{P,\alpha})^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{m^2 V_{uc}} \sum_{nk} \delta(E_{nk} - E_F) |\Pi_{(nn')}^\alpha|^2 \quad \dots\dots(III.56)$$

E_F est l'énergie de Fermi et V_{uc} est l'unité de volume cellulaire. Les composantes du tenseur de conductivité σ sont liées à ceux du tenseur diélectrique ϵ par la relation

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{\alpha\beta} \quad \dots\dots(III.57)$$

La partie imaginaire des éléments non-diagonaux du tenseur de conductivité décrit l'absorption magnéto-optique. Cette partie d'absorption est directement proportionnelle à la différence entre l'absorption de gauche (-) et droite (+) de la lumière polarisée circulairement (LCP et RCP) et son signe est directement lié à la polarisation des spins des états responsables de transitions inter-bandes. C'est la méthode de cette géométrie, la plus étudiée expérimentalement et est aussi celle qui est connue pour donner le plus grand signal de Kerr. L'indice de réfraction n_{\pm} pour des ondes polarisées circulairement, est directement liées au tenseur diélectrique ou au tenseur de conductivité, par :

$$n_{\pm}^2 \epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} (\sigma_{xx} + \sigma_{xy}) \quad \dots\dots\dots(III.58)$$

L'expression pour de petites valeurs de Kerr est donnée à titre d'exemples par angle [III.22].

$$\theta_k + i\epsilon_k = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} \sqrt{1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{xx}}} \quad \dots\dots\dots(III.59)$$

Où ε_k et θ_k sont l'angle de Kerr et l'ellipticité de Kerr, respectivement.

III.10. WIEN2k :

III.10.1. Introduction :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées, l'une des méthodes les plus précises de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Le code FP-LAPW a été développé pour les solides cristallin et incorporé dans un programme appelé Wien [III.23]. Ce programme a été développé plusieurs fois, et a ajouté plusieurs améliorations jusqu'à atteindre la dernière version qui s'appelle WIEN2k et qui est utilisée dans ce mémoire .

Le code WIEN2k est un programme de calcul des propriétés des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et employant la méthode FP-LAPW . Il est utilisé dans de nombreuses applications, telles que le gradient du champ électrique [III.24, III.25], les systèmes supraconducteurs à haute température [III.26], les minéraux [III.27], les surfaces des métaux de transition [III.28], les oxydes non ferromagnétiques [III.29] et les molécules [III.30]. Ce programme a été conçu par P. Blaha et al de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche) et a été diffusé pour la première fois en 1990 [III.31].

Par la suite, des versions du code WIEN original ont vu le jour successivement sous UNIX, en commençant par le WIEN93 puis le WIEN95 ensuite le WIEN97. Actuellement, une nouvelle version, WIEN2k (année 2000), est rendue disponible. Elle est basée sur un ensemble alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi d'utilisation . Dans la littérature, on s'aperçoit que le code WIEN2k, est capable d'explorer plusieurs propriétés des matériaux, parmi lesquelles on peut citer :

- Les calculs de structures de bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques et les champs hyperfins [III.32] .
- La polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

III.10. 2. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2K

Les principaux programmes nécessaires pour faire ce calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, 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 Brillouin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

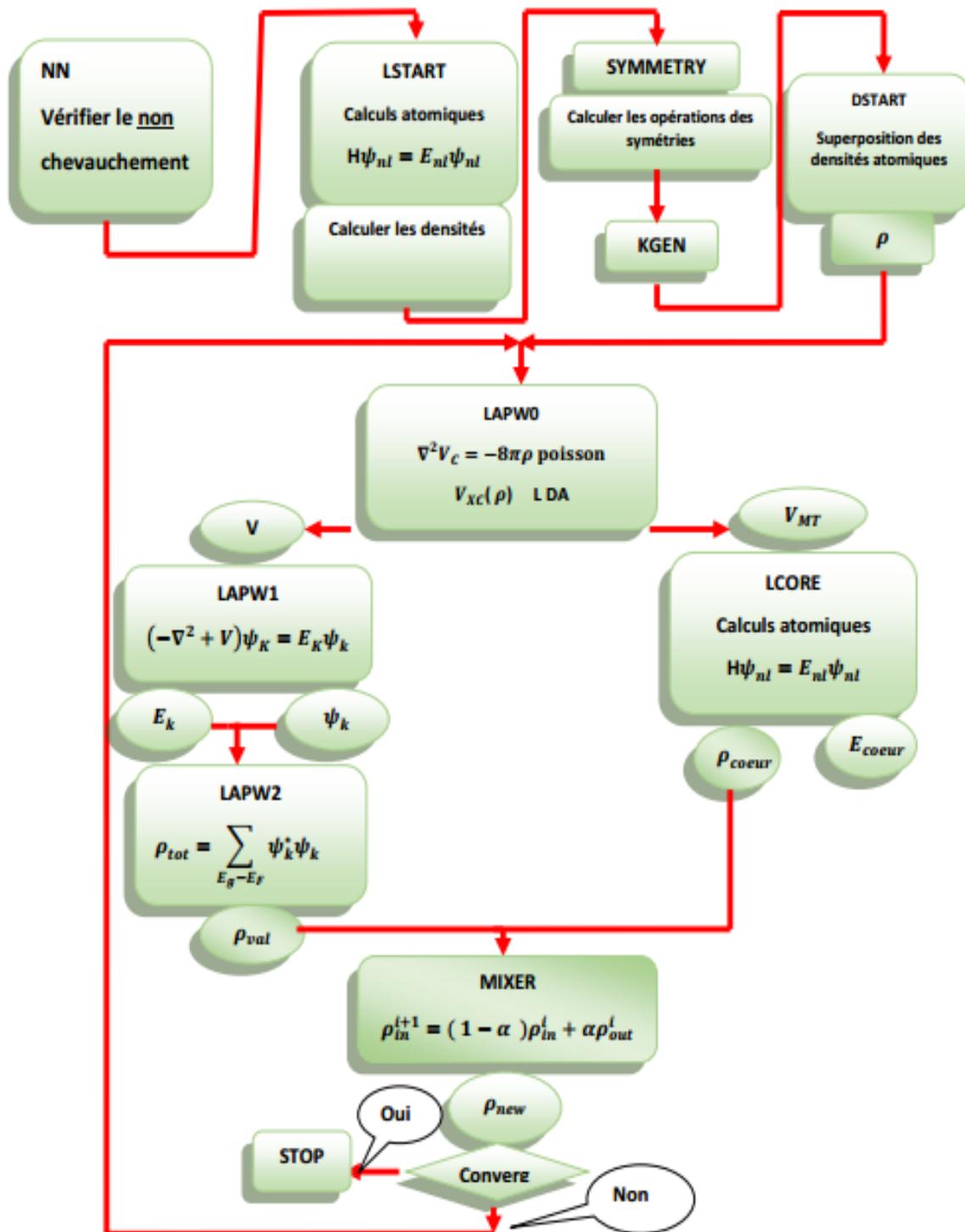


Figure.III.4: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Bibliographie

- [III.1] Linear methods in band theory O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [III.2] Wave Functions in a Periodic Potential J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [III.3] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [III.4] Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [III.5] Electronic Structure Methods for Complex Materials M.Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).
- [III.6] Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [III.7] Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [III.8] Etude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$. F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [III.9] Relativistic calculation of the electronic structure of $IrCl_6^{3-}$ J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B 18, 2701 (1978).
- [III.10] Linear methods for fully relativistic energy-band calculations T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [III.11] The Augmented Spherical Wave Method: A Comprehensive Treatment A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [III.12] A technique for relativistic spin-polarised calculations D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [III.13] Augmented plane wave method : a guide to performing electronic structure calculations T. L. Loucks, «The augmented Plane Wave Method» Benjamin, New York (1967).
- [III.14] Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [III.15] Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [III.16] Variational Methods in Nuclear Collision Problems W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [III.17] Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [III.18] Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).

- [III.19] All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [III.20] Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [III.21] Etude des propriétés structurales, des matériaux GdX G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [III.23] Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [III.24] Hartree Fock Slater self consistent field calculations J.P.Desclaux January 1970, Pages 216-222.
- [III.25] Solid state calculations using WIEN2k Karlheinz Schwarz and Peter Blaha, Computational Materials Science, Volume 28, Issue 2, October 2003, Pages 259-273.
- [III.26] Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations B.P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [III.27] Half-metallic Materials And Their Properties D.D. Koelling and G.O. Arbman 1975 J.Phys. F: Met. Phys. 5, 2041.
- [III.28] First principles calculations of structural, electronic and optical properties of BAs_{1-x}P_x alloy G. K.H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström 2001, Phys.Rev.B64,195134.
- [III.29] Calculated magneto-optical properties of cubic and tetragonal Fe, Co, and Ni Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, Phys. Rev. B 60, 14105(1999).
- [III.30] Calculated magneto-optical properties of cubic and tetragonal Fe, Co, and Ni T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, Phys. Rev. B 53, 296 (1996).
- [III.31] A multiconfiguration relativistic DIRAC-FOCK program J.P Desclaux,1975 Comput. Phys. Commun. 9, 31
- [III.32] Molecular Spintronics From Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers Marta Galbiati, “Molecular Spintronics From Organic Semiconductors to SelfAssembled Monolayers”, First Edition, (2016), ISBN: 978-3-319-22610-1.

Chapitre IV

Résultats et discussions

*« L'attribution d'une réalité physique
quelconque aux calculs de l'histoire passée
de l'électron est pure affaire de goût »*

Werner Heisenberg

IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la théorie de la DFT [VI.1] dans le cadre de la méthode FP-LAPW [VI.2] qui semble être un outil bien approprié et très performant pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins. Dans notre cas, il s'agit du composé semi-Heusler NiTiSb dont nous allons nous intéresser à ses propriétés structurales, électroniques (structure des bandes, densités d'états), magnétiques et optiques.

IV.2 Détails des calculs :

Tous les calculs sont effectués moyennant le code wien2k [VI.3] avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol [VI.4], pour le potentiel de corrélation et d'échange dont les calculs sont plus proches de l'expérimental que les autres approximations de calcul connues telle que (LDA, GGA(96),.....).

Pour débiter la simulation, l'étape d'initialisation de calcul est nécessaire pour lancer une série de programmes qui sont générés par des fichiers d'entrées pour déterminer la densité électronique de départ. Cette densité est utile pour déterminer le potentiel, et par conséquent la résolution de l'équation de Schrödinger. Les vecteurs propres et les valeurs propres ainsi obtenus sont réutilisés pour former une nouvelle densité et un nouveau potentiel et résoudre de nouveau l'équation de Schrödinger, c'est ce qu'on appelle un cycle auto-cohérent (cycle self consistent). Ce cycle est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent (la convergence)

IV.2.1 Tests de convergence :

Avant chaque étude, il est recommandé d'optimiser les paramètres numériques pour réaliser un bon compromis précision/temps de calcul. Pour cela, nous avons commencé cette étude par l'optimisation des paramètres théoriques par le code WIEN2k, cette optimisation qui est l'étude de la variation l'énergie E pour des volumes différents [IV.5] est précédée par un test de convergence où nous avons fixé le $R_{MT} \times k_{MAX}$ (énergie de coupure, R_{MT} est le rayon minimum des sphères muffin-tin MT et K_{max} le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et le nombre de points K (maillage dans la zone de Brillouin) l'échantillonnage de la zone de Brillouin à été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [IV.6-IV.7].

En effet, nous avons calculé dans un premier temps la différence d'énergie totale en fixant le nombre de coupure de l'énergie $R_{MT} \times K_{max}$ à la valeur 7 et varions le nombre de points K dans l'intervalle [200, 2200] on choisit le k point où on la convergence de cette énergie. A la deuxième étape, nous avons fixé le K_{max} à la valeur optimale obtenue, qui vaut 1000 et nous avons fait varier le nombre de $R_{MT} \times K_{max}$ de 5 à 9 avec un pas de 1, à la convergence de l'énergie on prend en considération le $R_{MT} \times K_{max}$ choisi. Les résultats de cette étude sont reportés sur les **Figure IV.1** et **Figure IV.2** En examinant ces deux courbes, nous remarquons que les valeurs optimales obtenues pour le $R_{MT} \times k_{max}$ et le nombre de points K sont égaux aux valeurs 9 et 1000 respectivement. Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans notre optimisation.

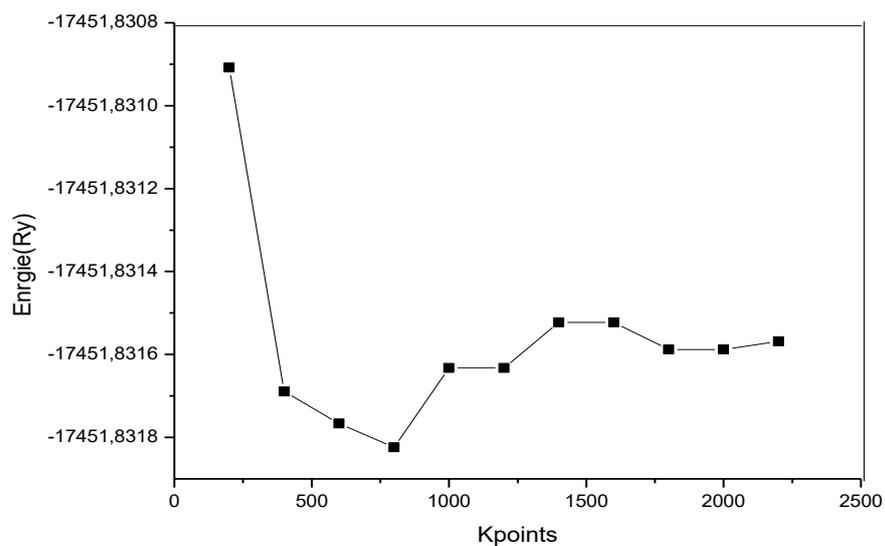


Figure IV.1: Convergence de l'énergie en fonction du nombre de points K.

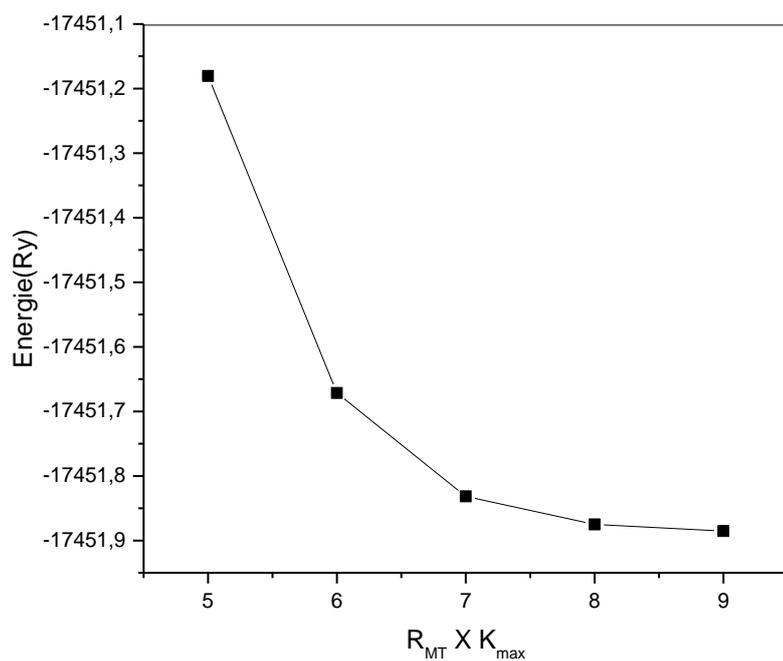


Figure IV.2: Convergence de l'énergie en fonction de $R_{MT} \times K_{max}$.

Cette optimisation a été lancée après avoir entré un input qui est la première étape du menu de Wien2k :STRUCTUREGEN où on a mis les paramètres expérimentaux [VI.8] du composé NiTiSb tels que le paramètre du réseau $a(A^\circ)$, les positions des atomes formant le composé Ni $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, Ti $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, Sb (0,0,0), le numéros atomique Z de chaque atome :

Ti²²: ([Ar]4s² 3d²), Ni²⁸: ([Ar]4s² 3d⁸) et Sb⁵¹: ([kr] 5s² 4d¹⁰ 5p³) et le groupe spatial du composé tel que pour NiTiSb c'est F-43m(N°216)..

Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) suggérés par le code WIEN2k pour cette configuration, le nombre de Kpoints et l'énergie de coupure (cut-off) $R_{MT} * K_{MAX}$ sont fixés tel que le tableau suivant :

$R_{mt}^{min} * K_{MAX}$	K points	R_{mt} de Ti	R_{mt} de Ni	R_{mt} de Sb
9	1000	2.17	2.22	2.22

Tableau IV.1 : Rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constitutifs de NiTiSb, nombre de points k et l'énergie $R_{MT} * K_{MAX}$

IV.2.2. Structure cristalline :

Le composé semi-Heusler NiTiSb cristallise dans la structure cubique à faces centrées (fcc) dans l'espace groupe F-43m (n°216) [VI.8]. En général, trois arrangements atomiques différents (phases) sont possibles [VI.9], ces phases sont indiquées dans le **Tableau IV.2** et la **Figure IV.3** :

	Ni	Ti	Sb
α phase	4a (0, 0, 0)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4d (3/4, 3/4, 3/4)
β phase	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0, 0, 0)	4d (3/4, 3/4, 3/4)
γ phase	4a (0, 0, 0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4d (3/4, 3/4, 3/4)

Tableau IV.2 : Les sites occupés par les atomes X, Y et Z dans les phases α , β et γ [VI.9]

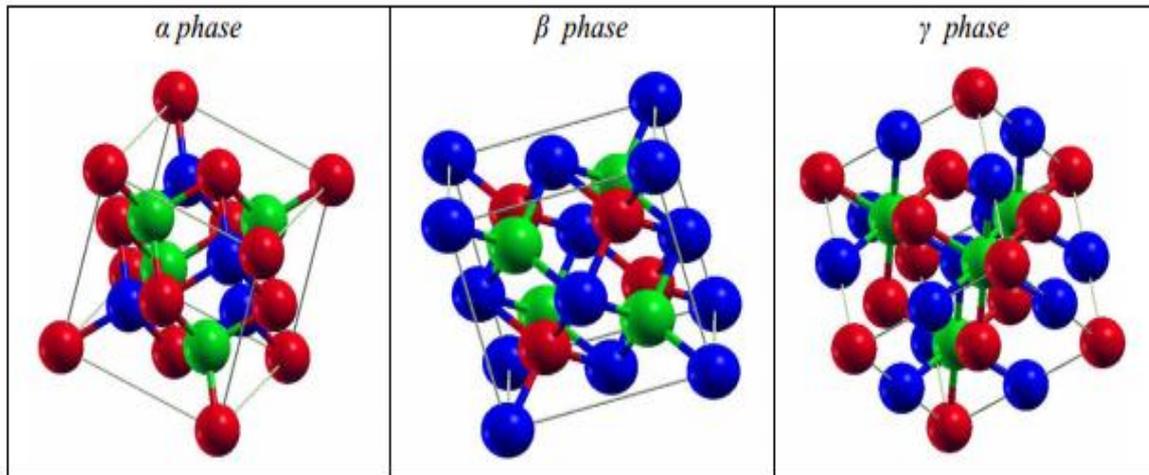


Figure IV.3 : Structure cristalline du composé demi-Heusler NiTiSb dans les trois phases de positions. Rouge Ni; bleu, Ti; vert, Sb [VI.9]

Dans ce travail, nous avons travaillé avec une *phase* [VI.8] où les positions des atomes sont les suivantes Ni $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, Ti $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, Sb $(0,0,0)$ **Figure IV.4**, cette structure de phase est équivalente par symétrie de translation de module 1/4 selon la diagonale principale à la phase α (tableau IV.2) .

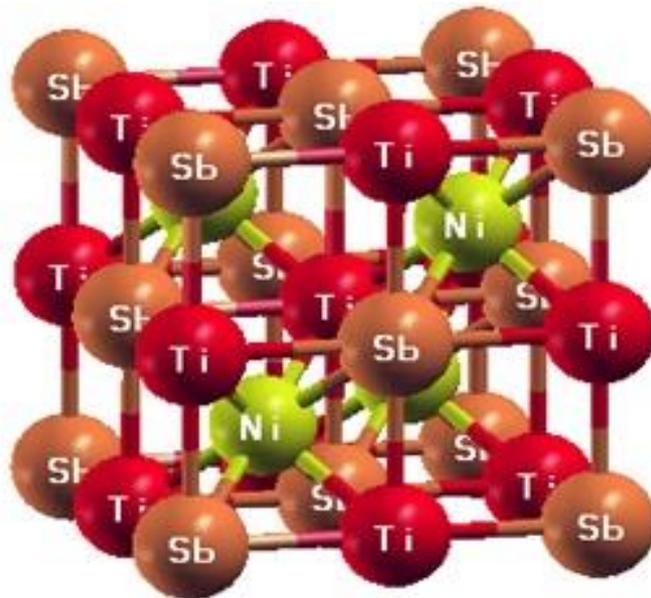


Figure IV.4 : Structure cristalline du composé semi-Heusler NiTiSb dessiné avec XCrysDen

IV.3. Les Propriétés Structurales :

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T = 0^\circ\text{K}$) à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [VI.10]

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9}{16}\right) \left(\frac{B}{14703.6}\right) V_0 \left[\left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \dots\dots(IV.1)$$

B_0 : Est le module de compressibilité.

B'_0 : Est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : volume de la maille.

E : énergie totale

E_0, V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de la fonction $E(V)$ au minimum V_0 :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots(IV.2)$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \dots\dots\dots(IV.3)$$

Le tableau IV.4 représente les valeurs du paramètre $a(\text{\AA})$ du composé NiTiSb à la phase paramagnétique (non Spin polarisé) calculées avec les approximations GGA-PBEsol, LSDA, GGA-PBE(96). Nous constatons que la valeur trouvée avec l'approximation GGA-PBEsol est plus proche de l'expérimental que celles trouvées avec LSDA qui sous estime le paramètre a et GGA-PBE96 qui le surestime, pour cette raison nous avons choisi l'approximation GGA-PBEsol pour étudier toutes nos propriétés structurales et électroniques.

<i>Valeurs</i>	<i>approximation</i>	<i>Le paramètre a(Å) dans la phase paramagnétique</i>
Notre travail	GGA-PBEsol	5.8798
//	LSDA	5.8268
//	GGA-PBE(96)	5.9588
Autres travaux Théoriques	[VI. 7]	5.8709
Expérimental	[VI. 6]	5.872

Tableau IV.3 : Valeurs du paramètre a (Å) dans la phase paramagnétique (sans spin polarisé) calculées avec les approximations GGA-PBEsol, LSDA, GGA-PBE(96)

La figure (IV.5) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé NiTiSb pour les phases magnétique (Spin polarisé) et non magnétique (Spin non polarisé), cette énergie est tracée, à la température ($T=0^\circ\text{K}$), à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. La phase la plus stable de NiTiSb reste presque la même dans les deux états magnétique et non-magnétique. Nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné. Le paramètre de maille optimisé a ainsi que le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre B' sont obtenus par optimisation, ainsi que la stabilité de la phase magnétique obtenue pour le composé NiTiSb est la phase paramagnétique.

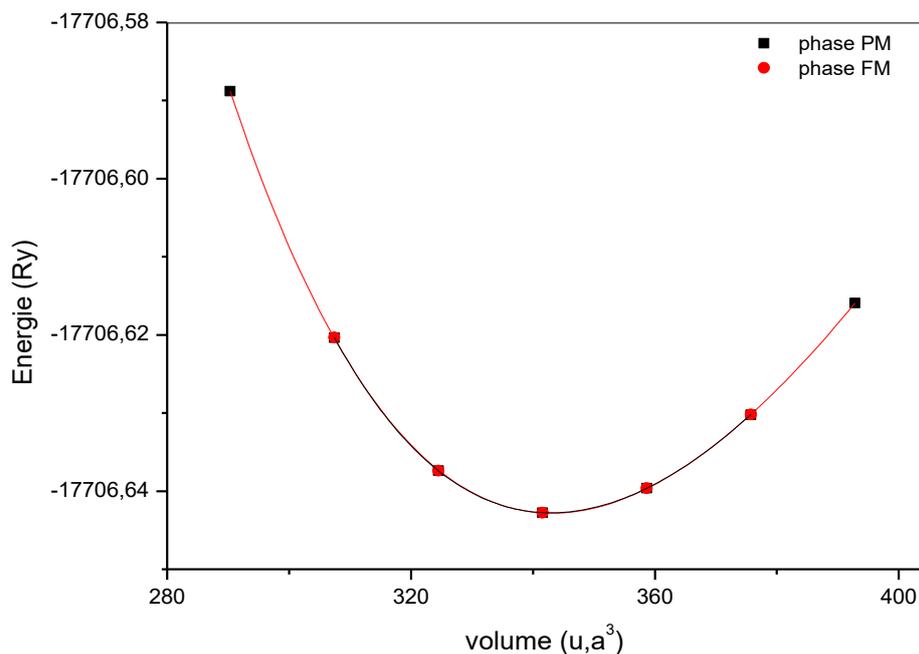


Figure IV.5: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé NiTiSb avec l'approximation GGA-PBE sol pour les états ferromagnétique FM et paramagnétique PM

Nous valeurs calculées avec GGA-PBEsol de la constante du réseau à l'équilibre $a(\text{\AA})$, du module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 , sont reportées dans le tableau (IV-4).

	Les paramètres	Le composé NiTiSb	
		Phase ferromagnétique	Phase paramagnétique
Ce travail Avec l'approximation GGA-PBEsol	a(Å)	5.8798	5.8817
	B(GPa)	143.0784	142.2780
	B' ₀	5.2135	4.6038
	E _{min} (Ry)	-17706.642803	-17706.642775
Expérimental	a(Å)	5.872 [IV.6]	5.872 [IV.6]
Autres travaux	a(Å), B(GPa)	5.893, 155.59, phase β [IV.10]	5.892, 155.30 [IV.10]
		5.89, 155.59 [IV.9] [phase α]	5.89 [IV.9]
		5.8709, 157.6372 [phase α] [IV.7]	5.8709 [IV.7]

Tableau IV-4 : Valeurs des paramètres a(Å), B(GPa) , B' calculées avec l'approximation GGA-PBEsol en comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques

IV.4 Propriétés électroniques :

IV.4.1 Structure de bandes d'énergie :

La structure de bandes d'énergie est la représentation des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque. Pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées [IV.11]. **Figure IV.6**

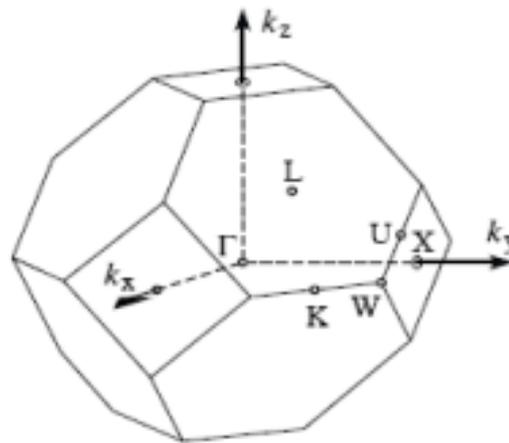


Figure IV.6: La Première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de hautes symétries sont indiqués.

Nous avons calculé la structure de bandes d'énergie du composé Semi-Heusler NiTiSb le long des lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Les résultats obtenus avec l'approximation GGA-PBEsol sont illustrés sur la **Figure (IV-7)**. Nous pouvons remarquer qu'il y a un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence. Les courbes de la structure de bande de NiTiSb avec spin polarisé (spin "up" et "down") ne sont pas semblables surtout au niveau de la bande de valence où on remarque bande d'énergie à électron à spin haut (spin up), présente des niveaux d'énergie jusqu'à -7 eV dans la direction W à gauche de Γ et un encombrement de niveaux de -3 eV jusqu'à -5 eV à partir de la direction X à droite de Γ . Le chevauchement présent au niveau de Fermi et l'absence d'un gap d'énergie même faible nous mène à conclure que le composé NiTiSb est un métal.

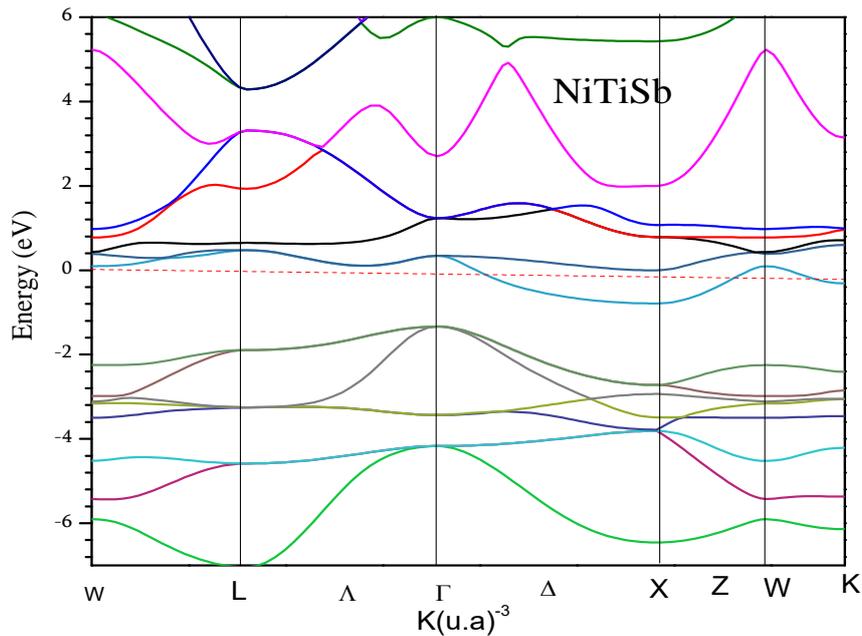


Figure IV-7 : La structure de bandes de NiTiSb avec l'approximation GGA-PBEsol

IV.4.2 Densité d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) :

La **Figure IV-8** montre les densités d'états partielles de NiTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow). Dans l'intervalle d'énergie de $[-3.75, -1]$ eV et Après analyse par PDOS on constate que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome Ni avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome Ti. Tandis que dans la région bande de conduction CB, dans l'intervalle d'énergie de $[-0.75, 2,75]$ eV, les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome Ti.

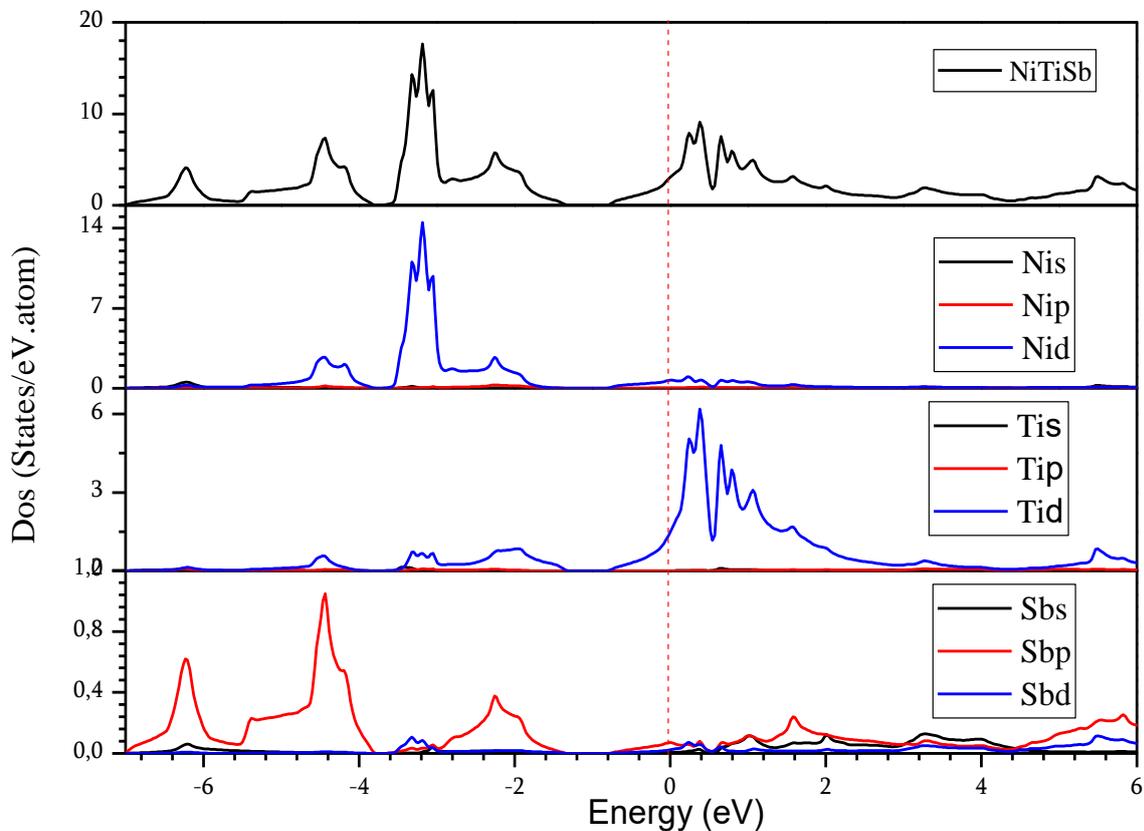


Figure IV-8 : Densités d'états (DOS) totale et partielles du composé NiTiSb .

D'après la stabilité du matériau dans la phase paramagnétique . Le moment total du matériau est nul.

IV.6. Propriétés optiques :

Conservant les propriétés optiques tel que le coefficient d'absorption α , qui se basent sur la présence du gap d'énergie interdite E_g il nous a été impossible de les calculer vu que le matériau NiTiSb a une nature métallique et il n'a pas la nature semi-conductrice où le gap E_g est existant.

Bibliographie

- [IV.1].P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.136,B864(1964).
- [IV.2].J.C.Slater,Advancesin Quantum Chemistry1,35(1964).
- [IV.3].Karlheinz Schwarz, Peter Blaha, and Georg KH Madsen, "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences," Computer Physics Communications **147** (1-2), 71-76 (2002).
- [IV.4].J. P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," Physical Review Letters **100** (13), 136406 (2008).
- [IV.5].Cottenier S, "Density Functional Theory and the family of LAPW-methods: a step-by-step introduction"(K.U. Leuven, Belgium,(2002)), ISBN:90-807215-1-4.
- [IV.6].J. D. Pack et H. J. Monkhorst ; Phys. Rev. **B 16** 1748 (1977)
- [IV.7].H.J.Monkhorst.J.D.Pack.Phys.Rev.B13(1976)5188.
- [IV.8].L. Offernes *, P. Ravindran, C.W. Seim, A. Kjekshus Prediction of composition for stable half-Heusler phases from electronic-band-structure analyses; journal of alloys and compounds, 458(2008) 47-60
- [IV.9].M.Mokhtari1, F.Dahmane, L.Zekri; S. Benalia, N. Zekri; Ab Initio Investigation of Structural Stability and Electronic and Magnetic Properties of the Half-Heusler Alloys: MTiSb (M = Fe, Co, and Ni) Springer Science+Business Media, LLC, Springer Nature 2018
- [IV.10] Francis Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals," Physical review **71** (11), 809 (1947).
- [IV.11].Tobola, J., Pierre, J.: Electronic phase diagram of the XTZ (X= Fe, Co, Ni, T=Ti, V, Zr, Nb, Mn and Z=Sn, Sb) semi-Heusler compounds. J. Alloys Compd. 296, 243–252 (2000)
- [IV.12].M.Ibrir, S.Berri, S Berra, Journal of science and technologyA 83-88(2015)

Conclusion

Générale

Conclusion générale :

Dans le cadre de ce mémoire on a étudié les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du composé NiTiSb à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein FP-LAPW qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT implémentée dans le code Wien2K. Les effets d'échange-corrélation quant à eux ont été traités dans le cadre de l'approximation GGA-PBEsol. Pour ce fait, nous nous sommes intéressés à étudier les alliages semi-Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

L'optimisation du paramètre de maille a du matériau NiTiSb était en bon accord avec le résultat expérimental. Le module de compressibilité B et de sa dérivée par rapport à la pression B_0 au voisinage de l'équilibre ont été aussi calculés ils sont peu différents de ceux trouvés dans les autres phases cristallines du matériau et avec les autres approximations. Aussi on a pu déduire que le matériau est stable dans la phase

De l'étude des propriétés électroniques et magnétiques on a pu constater que notre matériau a un comportement métallique.

L'absence d'un gap d'énergie interdite dans la structure des bandes d'énergie nous mène à conclure que le matériau n'est pas bon optiquement

ملخص:

تم حساب الخواص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية لمركب NiTiSb باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة (FP-LAPW) التي يتم تنفيذها في كود Wien2K والتي تستند إلى نظرية وظيفية الكثافة (DFT). سنستخدم تقريب GGA-PBEsol التدرج GGA لتحديد هذه الخصائص.

Abstract:

The structural, electronic magnetic and optical properties of NiTiSb compound were calculated with the augmented plane wave method (FP-LAPW) which is implemented in the Wien2K code and which is based on the theory of the functional of the density (DFT). We used the approximation of the GGA gradient GGA-PBEsol in order to determine these properties.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques magnétiques et optiques du composé NiTiSb ont été calculées avec la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code Wien2K et qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation du gradient GGA GGA-PBEsol afin de déterminer ces propriétés.