

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 matériaux**

Par

M^{lle} DRICI Fatima Zahra

Sur le thème

Etude ab-initio de la structure des phases Heusler de type Pd₂YIn (Y=Sc , Ti) : Etude de premiers-principes

Soutenu le : juin 2022 devant le jury composé de :

Mr. AMARA Kadda	Pr	Université de Saida-Dr. Tahar Moulay	Président
Mr. MEBREK Moued	MCA	Centre universitaire ELBAYADH	Encadreur
Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr	Université de Saida-Dr. Tahar Moulay	Co-encadreur
Mr. DOUMI Bendouma	Pr	Université de Saida-Dr. Tahar Moulay	Examineur

Année Universitaire 2021 - 2022

Dédicace

Je dédie cette thèse à ma famille surtout mes parents Boudiaa et messaouda, qui ont toujours été là pour moi et qui sont toujours poussé et motivé dans mes études.à mes sœurs Fawzia et Khadidja, et mon frère Mohammed,Nadji pour leurs encouragements, et sans oublier mes amis Kheira, abir . J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'un fils qui a toujours prié pour le salut de leurs âmes. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde ! Je tiens à présenter mes reconnaissances et mes remerciements à tous mes amis de loin ou de proche . Merci aussi à tous ceux qui ont consacré du temps, de l'énergie et de la patience. “ 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. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !

(Albert Einstein)

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en particulier mon encadreur monsieur M. Mebrek de ses conseils et ses encouragements pour mener à bien ce modeste travail. Que mon co-encadreur le professeur El keurti Mohammed qui ma aidé et encourager. .J'aimerais remercier des gens très spéciaux qui m'ont supportés tout au long de Ce projet, que ce soit en pensé ou en action. Premièrement, ce projet n'aurait pas été réalisé sans la bénédiction du Bon Dieu, qui a partagé ses sciences avec nous et qui a entendu nos prières. Je remercie le Professeur AMARA Kadda de l'université de Saida-Dr. Tahar Moulay bien vouloir me faire l'honneur d'examiner et de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer également ma gratitude au Professeur Doumi Bendouma de l'université de Saida-Dr. Tahar Moulay d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury. Je remercie mes très chers parents, Boudia et messaouda, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie mes sœurs fouzia et khadidja, et mon frère Mohammed, pour leurs encouragements. Enfin, je remercie mes amis kheira, abir qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide. À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Sommaire

Introduction Générale	01
Références	04
Chapitre : I	
Concepts généraux sur les alliages Heusler	05
I-Présentation des alliages Heusler	05
I.1- Introduction	05
I.1.1. Alliages Heusler inverses	06
I.1.2. Alliages Heusler quaternaires	06
I.1.3. Alliages semi-Heusler	07
I.1.4. Alliages Full-Heusler	07
a) structure cristallographique	08
b) Température de Curie	09
c) Paramètre de maille	10
d) Type des phases structurales des alliage Full-Heusler	11
e) Les propriétés magnétiques des Heusler	13
I.2. Semi-métallicité des alliages Heusler	15
I.3. Le ferromagnétisme semi-métallique	17
I.2.5. Les applications de la spintronique	18
I.4. Conclusion	20
Références	20
Chapitre : II	
II- Equation de schrodinger a un électron	23
II-1. Hamiltonien exact du cristal	23
II-1.1. Approximation de Born-oppenheimer	23
II-1.2.Approximation des électrons libres (Hartree)	24
II-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.2.1 Introduction	26
II.2.2 L'évolution de la fonctionnelle de densité	27
II-3.La formulation de la DFT	28
II-4. L'approximation de la densité locale (LDA)	30

II-4-1. L'approximation de Ceperly et Alder.....	33
II-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist	33
II-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	34
II-6. Les caractéristiques de la DFT	35
II-6-1. Généralité	35
II-6.2. Domaine d'application	35
II-6.3. Exactitude	36
II-7. La solution de l'équation de kohn et sham d'une seule particule	36
II-8. La self consistance dans les calculs de la DFT.	37
Références	40
Chapitre : III	
III. Introduction	43
III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)4	43
III.2. La méthode APW.....	43
III.3. Principe de la méthode FP-LAPW.....	46
III.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation. (El)	48
III.4. construction des fonctions radiales	48
III.4.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	49
III.4.2 Les fonctions radiales relativistes.....	51
III.4.3 détermination des coefficients A_{LM} ET B_{LM}	56
III.5. La résolution de l'équation de Poisson	57
III.6. Potentiel d'échange et de corrélation	59
III.7. La méthode de calcul	61
III.8. Le code WIEN2k	63
Références	64
Chapitre IV	
IV. Résultats et discussions	66
IV.1. DETAILS DE CALCUL	66
IV.2. Les propriétés structurales	66
a) Equation d'état :	66
b).L'énergies de cohésions.....	69

IV.3. Propriétés électroniques	70
IV.3.1. Structure de Bandes	70
IV.3.2. Densité d'état électronique.....	71
Références	73
Conclusion Générale	74

*Introduction
générale*

Introduction générale

L'électronique conventionnelle est basée sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. L'électron, en plus sa masse et sa charge, possède aussi un degré de liberté supplémentaire, appelé spin. Pendant longtemps, les charges et les spins ont utilisés séparément. La Spintronique (électronique de spin) est un domaine qui associe le contrôle de courant de spins et de charges. La Spintronique concerne l'étude des spins des électrons de conduction un dans les dispositifs intégrables au contraire des dispositifs électroniques. Aujourd'hui, les applications principales de la Spintronique promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique. Le développement de la Spintronique a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (en anglais giant magnetoresistance, GMR) indépendamment par A. Fert et P. Grünberg. Par la suite, le domaine de la Spintronique a montré une expansion continue où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (en anglais tunnel magnetoresistance, TMR) et le couple de transfert de spin ont été découverts et utilisés dans des appareils et dispositifs commerciaux. Aujourd'hui, la Spintronique est confrontée à une série de défis. La TMR dans les jonctions tunnel magnétiques (en anglais magnetic tunnel junction, MTJ), cellules élémentaires de capteurs et de mémoires magnétiques aléatoires non volatiles (en anglais magnetic random access memory, MRAM), doit être continuellement augmentée pour assurer des rapports signal sur bruit adéquats dans des dispositifs de plus en plus miniaturisés. D'autre part, la densité de courant critique pour le retournement d'aimantation utilisant le couple de transfert de spin (en anglais spin transfer torque, STT), laquelle est proportionnel à la constante d'amortissement de Gilbert et à l'inverse de taux de polarisation en spin, doit être réduite d'avantage. Cela est essentiel pour les applications utilisant le retournement de l'aimantation par couple de transfert de spin, tels que les STT-MRAMs, et pour la conception des oscillateurs de spin à haute efficacité. L'injection et la détection de courants polarisés en spin des matériaux

métalliques ferromagnétiques vers les semi-conducteurs est un autre défi pour la Spintronique en raison de la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux. Ce dernier problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin. Les Alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le CuMnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental. considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs *abinitio*, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Mn, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de Spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie. Sur la base d'une vaste bibliothèque de structures électroniques d'alliages Heusler contenant 236.115 composés prototypes, ils ont filtré ceux qui affichent un ordre magnétique et avons établi qu'ils peuvent être fabriqués à l'équilibre thermodynamique. Plus précisément, ils ont effectué une analyse complète de la stabilité des alliages intermétalliques Heusler fabriqués uniquement en métaux de transition. Parmi les 36.540 prototypes possibles, 248 étaient thermodynamiquement stables, mais seulement 20 étaient magnétiques. La température de commande magnétique, TC, a été estimée par une régression calibrée sur le TC expérimental d'environ 60 composés connus. Les alliages Heusler complets sont décrits par la formule X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe sp. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique chimique ou atomique. Les alliages Heusler de la phase totalement ordonnée L21 se transforment en structure B2 (lorsque les atomes Y et Z sont complètement désordonnés). De plus, ils forment une structure A2, lorsque un ordre complètement aléatoire entre tous les sites X, Y et Z se produit. Ce désordre chimique affecte fortement la plupart de leurs propriétés

physiques. En effet, il est rapporté en 2004 par l'équipe de A. J. Freeman (Northwestern University, Chicago) que certains types de désordre peuvent conduire à des états supplémentaires au niveau de Fermi, réduisant ainsi la polarisation en spin. À notre connaissance, il n'existe pas des travaux dans littérature qui ont touché nos les différentes propriétés physiques de nos matériaux sous pression et même des mesures expérimentales ou théoriques des constantes élastiques pour les alliages "Full Heusler", Ru_2YPb ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$) étudiés. Nous allons utiliser la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1,2] un outil très pointus de la mécanique quantique, faisant partie des méthodes ab-initio, pour calculer les propriétés structurales et électroniques (la structure de bande, la densité d'états) de nos composés .

L'objectif de notre travail est présenté comme suit:

* consiste à étudier les propriétés structurales, et électroniques des composés Pd_2YIn , ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$), qui sont inscrits dans le cadre des alliages "Full Heusler" .

Pour atteindre cet objectif, ce mémoire a été organisée de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous présentons les concepts généraux des alliages "Full Heusler. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été traitée dans le second chapitre. Le troisième chapitre a été porté sur la présentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le dernier chapitre a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à partir du premier principe de la DFT basés sur la méthode FP-LAPW introduite dans le code WIEN2k. Nos discussion et interprétations ont été portés essentiellement sur les propriétés structurales, et électroniques de nos deux composés des alliages "Full Heusler Pd_2YIn ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$),). Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] P. Blaha , K.schwarz, J. Luitz , WIEN 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (1999).
- [2] W .Kohn , L. J. Sam ,self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical review A, 1965, 140: 1133-1165.

*Chapitre I : Concepts
généraux sur les alliages
Heusler*

Chapitre: I

Concepts généraux sur les alliages Heusler

I. Présentation des alliages Heusler

I.1. Introduction

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2]. Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1: 1: 1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler, la figure I.1, représente les différentes structures des composés Heusler.

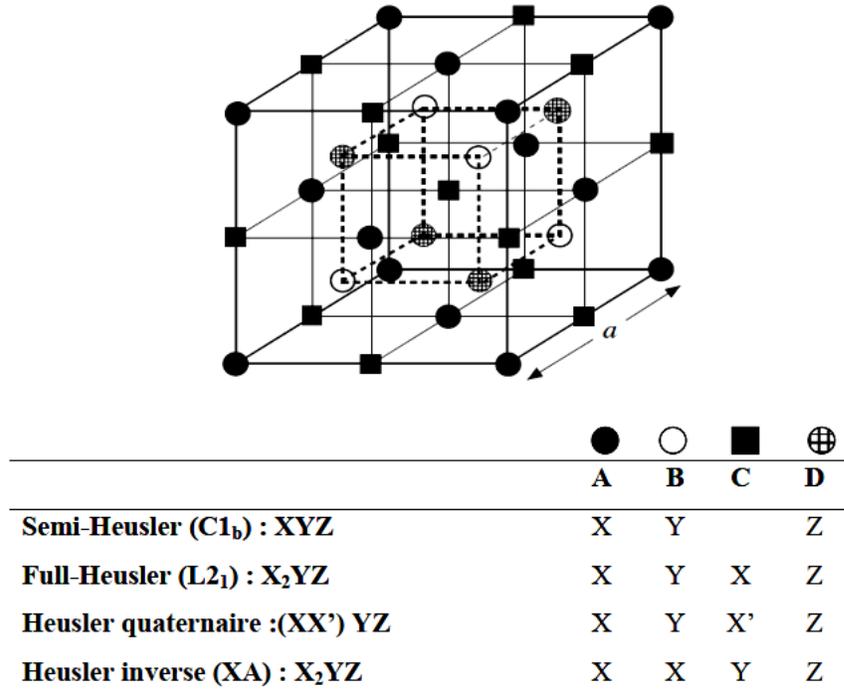


Figure I.1. Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [3].

I.1.1. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite X_A ou X_α , où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [4]. Dans les composés X_2YZ , si le numéro atomique de Y , Z (Y) est supérieur à celui de X , Z (X), de la même période (Z (Y) > Z (X)), une structure de Heusler inverse (F-43m, groupe d'espace n° 216) est observée. Il peut également apparaître dans des composés contenant des métaux de transition de différentes périodes [5]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [6-7]. Dans tous les cas, la structure X_A est énergétiquement préférée par rapport à la structure L_{21} des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co [8-9], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [10]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les $1000^\circ K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [11]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement *Slater-Pauling* du moment total spin-magnétique.

I.1.2. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom de composés Heusler de type $LiMgPdSb$ [12] appelés 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 centrée (*fcc*) est $X-Y-X'-Z$ qui est énergétiquement la plus stable

[13], (voir Figure I.6).

I.1.3. Alliages semi-Heusler

Alliages semi-Heusler « Half-Heusler » ont une formule chimique, X et Y = métaux de transition, Z = éléments du groupe principal) cristallisent dans une structure cubique non Centro-symétrique (groupe d'espace n ° 216, F-43m, C_{1b}) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure CaF₂ et peuvent être dérivés de la structure de type ZnS tétraédrique en remplissant les sites du réseau octaédrique (Figure 1.6 (b)). Les composés C_{1b} de la composition XYZ sont constitués de trois sous-réseaux fcc s'interpénétrant, chacun occupé par les atomes X, Y et Z [14]. Les positions de Wyckoff occupées correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Le tableau I.2 résume trois arrangements atomiques inéquivalents possibles pour ce type de structure.

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

Tableau I.2. Occupations de sites non équivalentes dans la structure de type C_{1b}. Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupant les trous octaédriques.

I.1.4. Alliages Full-Heusler

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est 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. Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [15]. L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co₂MnSi [16]. Parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple LiCu₂Sb et YPd₂Sb [17]. X₂YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N ° 225) avec Cu₂MnAl (L₂₁) comme prototype.

a) structure cristallographique

Les alliages Full-Heusler, représentent la deuxième famille d'alliages Heusler après les semi Heusler. En particulier les composés contenant du *Co* et du *Mn*, ce sont des alliages Full -Heusler qui ont attiré le plus d'attention. Ils sont tous ferromagnétiques avec hautes températures de Curie (au-dessus de $600^{\circ}K$) [18].

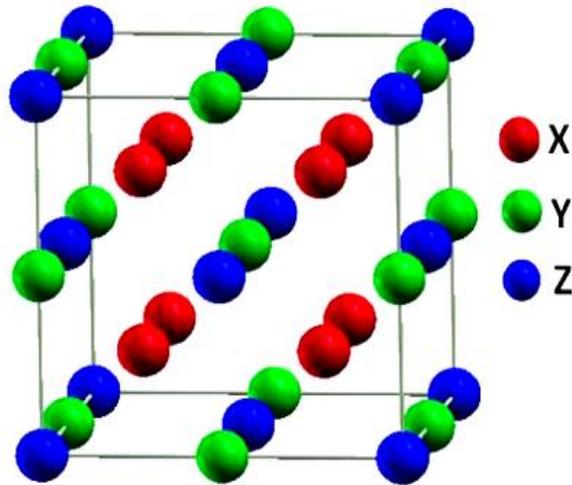


Figure I.3. La structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler.

* Les alliages Full-Heusler de composition chimique X_2YZ se cristallisent théoriquement avec Cu_2MnAl noté souvent L_{21} comme prototype [19, 20, 21], la position $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) est occupée par les atomes X, quant aux positions $4a$ ($0, 0, 0$) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure L_{21} , se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X. Dans ce cas, la structure de type NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques, quant à la structure ZnS, celle-ci est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X. En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de ($1/4, 1/4, 1/4$) par rapport à la cellule $Fm\bar{3}m$, la structure L_{21} , illustrée dans la figure I.3 peut être considérée comme une superstructure CsCl, parfois, il existe les exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaire d'une structure CsCl forme un composé Heusler [22]. La structure L_{21} présente une

phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Full-Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B_2 , DO_3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A_2 . Quand les atomes X occupent leur sites respectives, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z , la structure B_2 est obtenue (voir figure I.6). Dans le cas de la phase DO_3 , il existe un échange de sites entre les atomes X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de X , Y et Z , cette phase est nommée A_2 (voir figure I.6) [23]. En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [5].

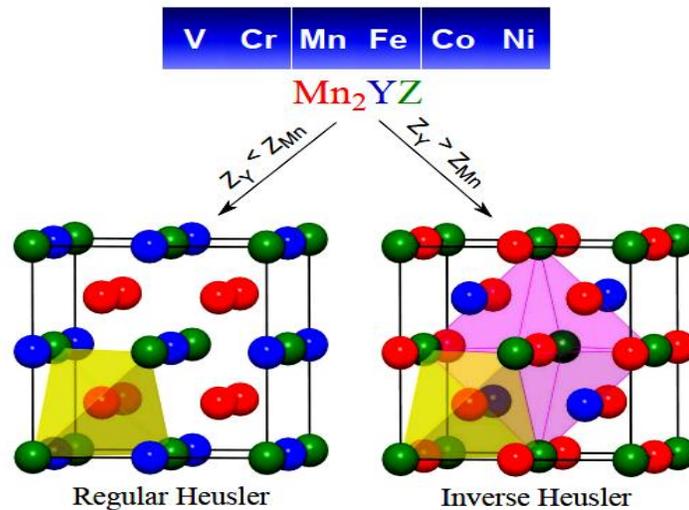


Figure I.4 . Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y .

b) Température de Curie

Il s'agit d'un point crucial dans le développement de matériaux semi-métalliques magnétiques: c'est la température de Curie T_C . Comparés aux semi conducteurs magnétiques dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Néanmoins, il reste nécessaire de prendre

en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions ; en effet, T_C dépend fortement de la composition. La figure I.4 présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection de matériaux Full-Heusler.

c) Paramètre de maille

Un point très important qui est le paramètres de maille de faire croître un alliage Heusler sans altérer ses propriétés cristallines. La figure.I.5 présente les valeurs des paramètres de maille pour une sélection de matériaux avec une structure Full-Heusler.

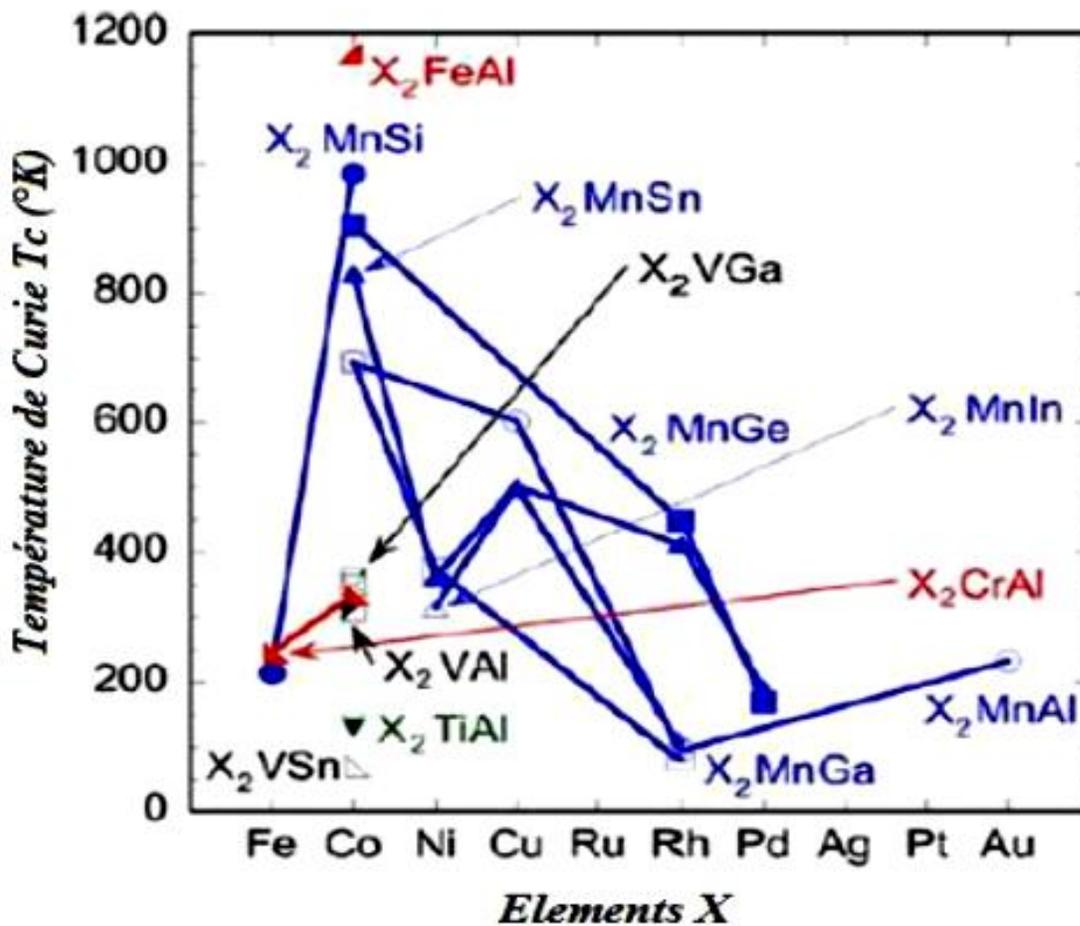


Figure. I.4 .Température de Curie T_C pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [24]

d) Type des phases structurales des alliages Full-Heusler

L'occupation de deux sous-réseaux *fcc* par des atomes de *X* distingue les alliages Full-Heusler avec la structure L_{21} . Bien que dans cette structure, les atomes de *X* sont situés sur les positions des seconds voisins, leur interaction est importante pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés [25]. Ces alliages ordonnés se cristallisent dans la structure L_{21} avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Les atomes X_2 forment un sous-réseau cubique primitif et les cubes adjacents de ce sous-réseau X_2 sont remplis en alternance par des atomes *Y* ou *Z* (voir Figure I.6).

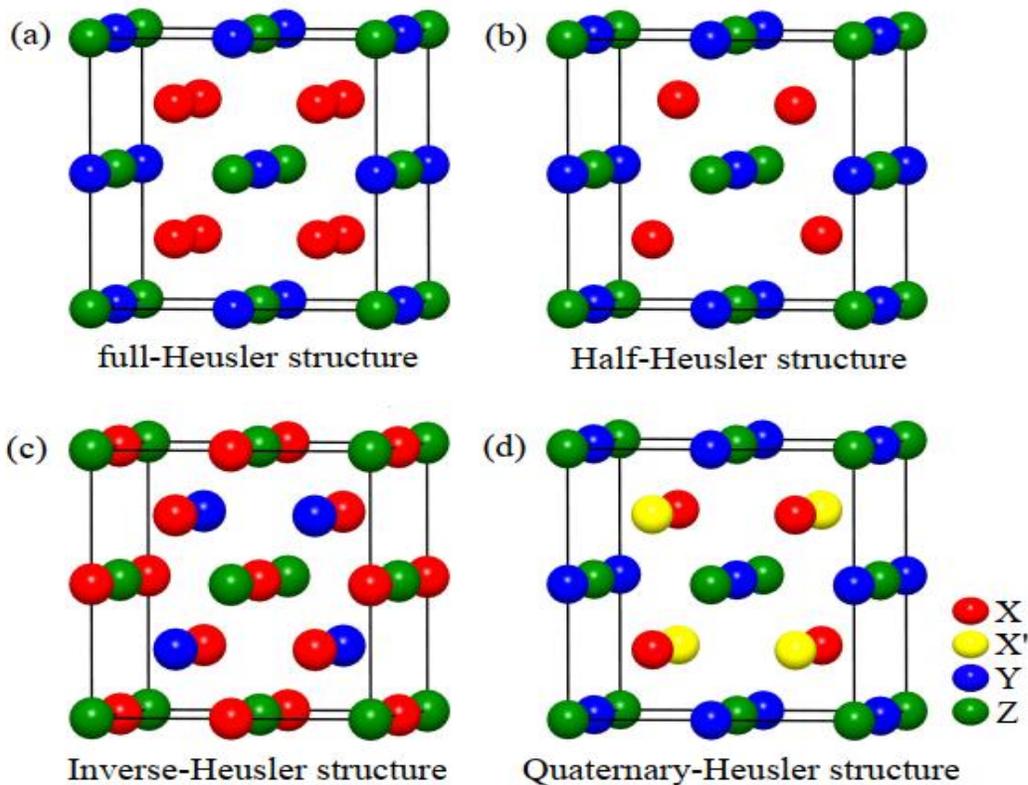


Figure I.6. Différents types de structure des alliages Full-Heusler [26]

* Pour cela on peut distinguer les types de structures les plus courants :

✓ **Structure DO_3**

Le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est conservé mais si les atomes X et Y ou X et Z sont mélangés sur leurs positions cristallographiques, la structure de type DO_3 est obtenue, la notation correspondante est le type de structure BiF_3 .

✓ Structure B_2

Si les atomes Y et Z sont mélangés aléatoirement sur leurs positions cristallographiques, on obtient la structure de type B_2 dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. Cette structure peut être décrite sur la base d'un réseau $CsCl$, et comme résultat de ce mélange, on obtient réseau $CsCl$ avec X sur le centre du cube entouré aléatoirement par les atomes Y et Z (voir la figure I.6).

La symétrie est réduite, le résultat est le groupe d'espace $Pm-3m$, donc c'est une structure de type $CsCl$. Tous les atomes X sont sur la position *Wykhoff 1b* et les atomes Z et Y sont distribués aléatoirement sur la position *1a*.

✓ Structure A_2

Un désordre complet sur la position *Wykhoff 2a*, dont les composés Full-Heusler X_2YZ entre tous les sites donnent la structure de type A_2 avec une symétrie réduite $Im-3m$. Les sites X , Y et Z deviennent équivalents, ce qui conduit à un réseau cubique centré également connu sous le nom de structure en tungstène (W).

✓ Structure $B32a$

Ce type de structure est formé si les atomes X sur les deux réseaux *fcc* se mélangent. Par ailleurs, les atomes X d'un sous réseau *fcc* sont distribués aléatoirement avec les atomes Y , les atomes X dans le second réseau *fcc* entremêlés avec les atomes Z (groupe d'espace $Fd3m$). Cependant, ce type de commande est très rare à réaliser expérimentalement.

✓ Structure X

La structure de type X est aussi parfois appelée structure de Heusler inverse (groupe d'espace $Fm\bar{4}3m$). Ce type de structure est formé si le nombre atomique de l'atome Y est supérieur au nombre atomique de l'atome X . La différence avec la structure L_{21} est mise en évidence en se référant à la structure X en tant que composé $(XY)XZ$.

✓ Structure Y

La structure de type Y est formée si chacun des quatre réseaux fcc interpénétrés de l'ancienne structure de type L_{21} est occupé par un atome différent. Ce type de structure est connu sous le nom $LiMgPdSn$ avec le groupe d'espace $Fm\bar{4}3m$.

e) Les propriétés magnétiques des Heusler

Dans cette partie, on discute les propriétés magnétiques des alliages Heusler en précisant leurs les moments magnétiques et l'interaction d'échange. Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. Divers phénomènes magnétiques peuvent être étudiés dans la même famille d'alliages comme, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de *Pauli*. Ce comportement magnétique reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. A noter que la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques et saturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. Le ferromagnétisme et le caractère semi - métallique dans ces alliages posent de sérieux problèmes et leur explication est très compliquée. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres, par exemple : dans les systèmes à base de Mn (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au Mn , le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn . L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn *via* les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes X portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques contribuant chacune à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages Heusler n'est pas élucidée.

➤ Le comportement de Slater-Pauling

Les alliages Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient selon le nombre d'électrons de valence (N_v) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé *Slater-Pauling* [27-29]. Le moment magnétique d'un métal peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence d'après *Slater* et *Pauling* [30,31]. La figure I.5 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement *Slater-Pauling*). Cette courbe comprend deux parties : la partie positive ($+\mu_B/1e$) et la partie négative ($-\mu_B/1e$)

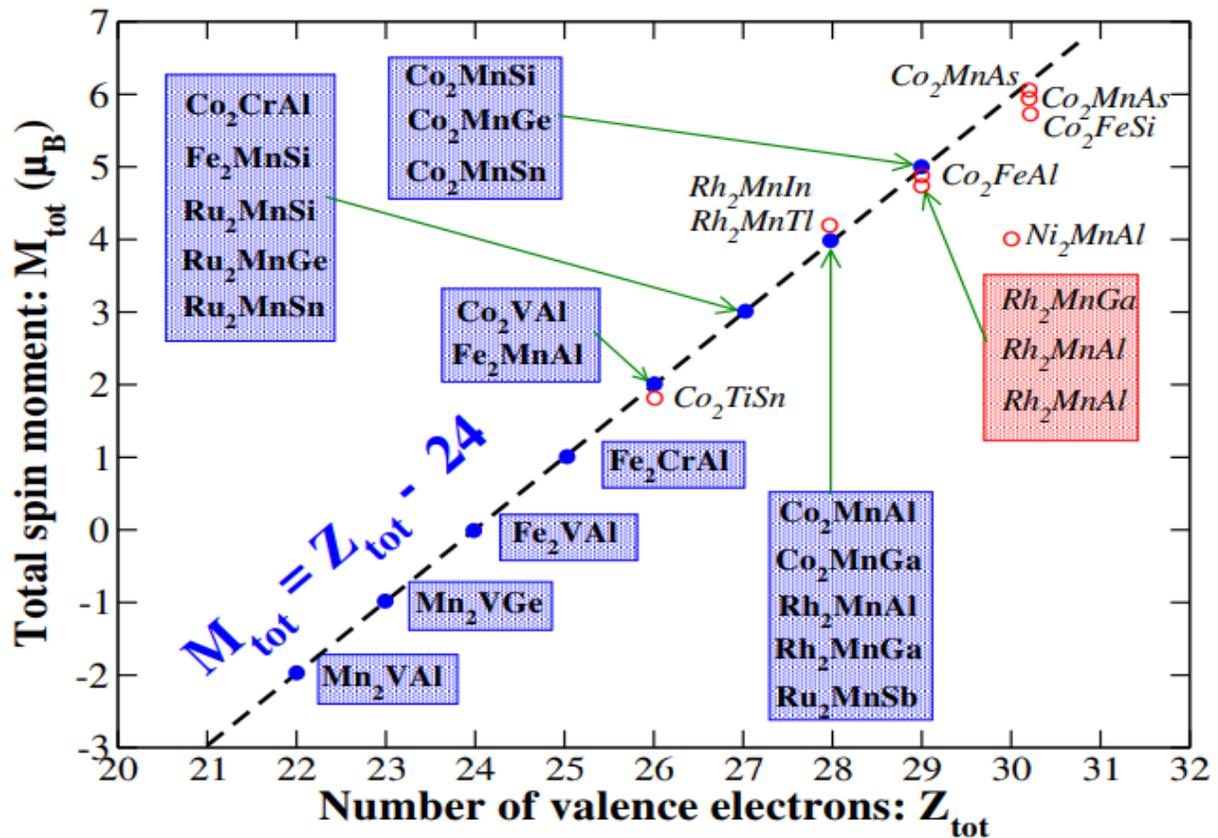


Figure 1.7 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [32]

Les alliages situés sur la courbe négative présentent un magnétisme itinéraire tandis que les composants se trouvant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé.

Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation [33]:

$$m \approx N_v - 6 \quad (\text{I.1})$$

où N_v est le nombre d'électrons de valence Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m = N_v - 6$ [33]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les alliages Full-Heusler X_2YZ on a quatre atomes par maille et la

règle *Slater-Pauling* est donnée par : $m_{X_2YZ} = N_v - 24$ (I.2)

D'après la figure I.8, le moment magnétique des alliages Heusler est également contrôlé par l'atome Z . Par exemple le Si , qui a 4 électrons de valence, possède un moment magnétique plus élevé par rapport aux composés Heusler équivalents contenant Al comme élément Z . Cet effet provient de l'accroissance du nombre d'électrons d associés à l'atome Z . Comme indiqué précédemment, les changements structuraux des alliages Heusler peuvent avoir un effet important sur leurs propriétés magnétiques. Tous les échanges atomiques peuvent changer l'hybridation locale des orbitales. Les moments magnétiques provenant des électrons de valence localisés au niveau des orbitales d peuvent être affectés par cet échange interatomique [4].

I.2. Semi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de semi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [34] en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages semi-Heusler $NiMnSb$ [34]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'état électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N_{\downarrow}(E_F)$). La polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en

spin, peut se définir par l'expression [35]:

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)}$$

Pour ($P=1$), les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin par conséquent, un taux de polarisation en spin de 100% (voir Figure I.8).

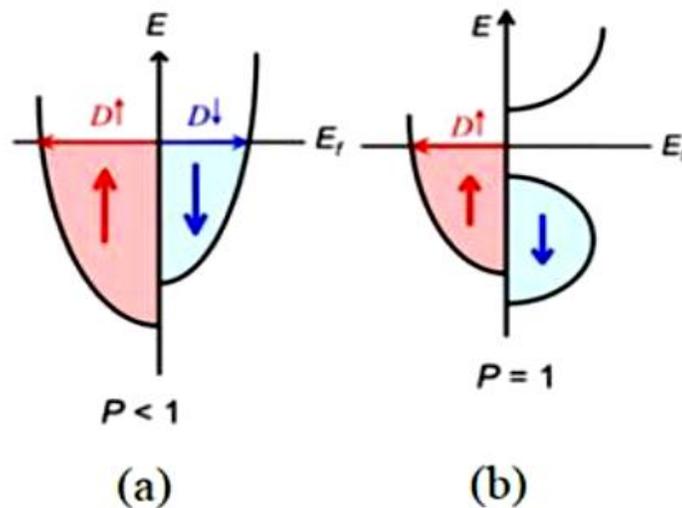


Figure I.8 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique

Cependant, un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [36] ou le graphène [37] sont considérés comme étant des semi-métaux, depuis l'étude de *Groot* [34] et grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, tout en envisageant de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante). La structure électronique joue alors un rôle important dans la détermination des propriétés

magnétiques et de semi-métallicité des alliages Heusler. Après les premières études des alliages Heusler, dans les années 70, les premières indications de semi-métallicité sont menées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler [37] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par Ishida [38]. Le composé Co_2FeSi [39] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement semi-métallique.

I.3. Le ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin; une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [34,37]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [40].

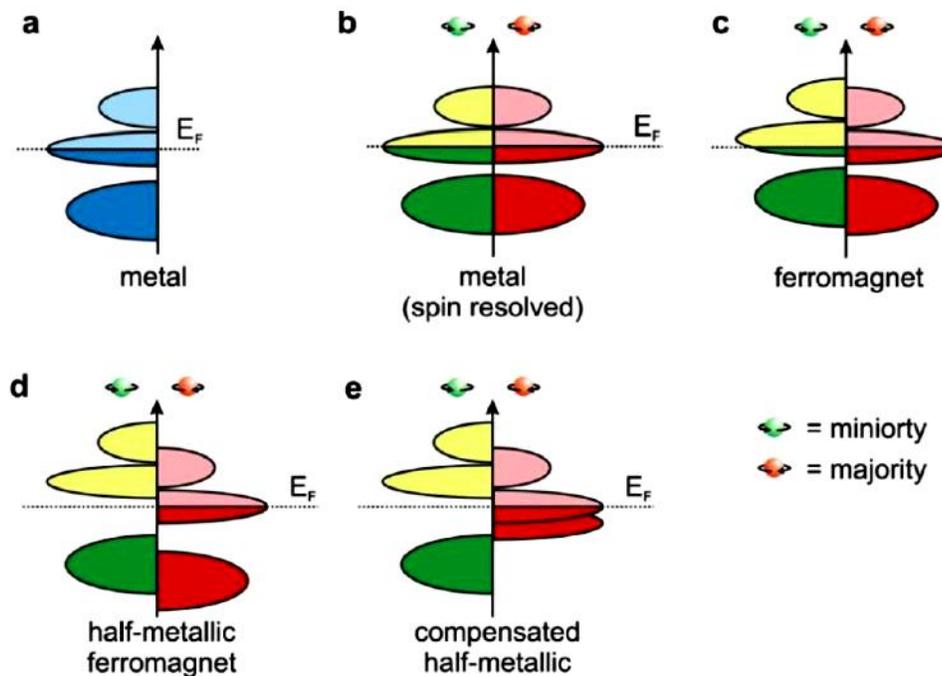


Figure I.9 Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

* La figure I.9 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin .

I.2.5. Les applications de la spintronique :

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [41] et A. Fert [42] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vannes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vanne de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement. Cependant, d'autres applications d'ores et déjà en voie d'industrialisation .La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant .on obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'informations. En général sont utilisés comme : Têtes de lecture de disque dur , Capteurs magnétiques

Mémoires magnétiques MRAM, Oscillateurs RF, Logique reprogrammable (Figure. I.5, Figure. I.6)

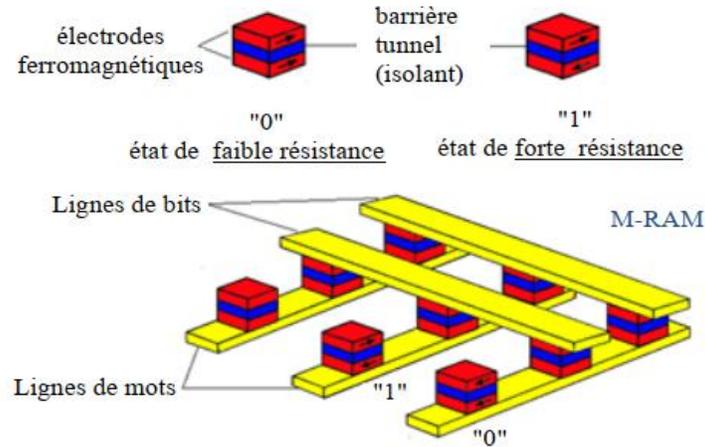


Figure. I.5. schéma d'une MRAM

COMPOSAN

potentiomètre
capteur linéaire
codeur
pot. motorisé

trackball
capteur GMR
sensefoil
de table et labo

**GMR Switch
Digital Sensors**

anniers
sommeables
sur-mesure

Les capteurs GMR sont utilisés dans des applications telles que :

- Détection de position sur des vérins pneumatiques
- Détection de position en robotique
- Mesure de vitesse et position de roulements à billes
- Mesure de vitesse et position de rotor de moteurs électriques
- Détection de champs magnétiques dans de l'appareil médical implanté
- Mesure de vitesse de roue (ABS)
- Chaîne cinématique de boîte de vitesse
- Détection de billets de banque par mesure de l'encre magnétique
- Mesure de courant sans contact dans des pistes de circuits imprimés
- Détection de court circuit électrique (sur batterie par exemple)
- Détection de véhicules (comptage de trafic routier)
- Encodeurs magnétiques à haut niveau de sécurité
- Boucle d'asservissement de systèmes d'absorption de chocs
- Détection de champ magnétique terrestre (comptage de révolutions)

Figure. I.6. Capteurs spintroniques

I.4. Conclusion

L'électronique de spin est encore une science en devenir dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur). L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc...) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée. Dans ce chapitre, on a donné un aperçu général sur les alliages Heusler et plus précisément les alliages Full-Heusler qui sont caractérisés par leurs grandes températures de Curie et un grand moment magnétique intrinsèque, et dont les propriétés physico-chimiques de ces alliages Full Heusler sont traitées par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui sera éclaircie dans le chapitre suivant.

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [4] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [5] M. Puseelj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, 1969.
- [6] K. Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. **321**, L34 (2009)
- [7] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2945 (2011)
- [8] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, Phys. Rev. B **83**, 174448 (2011)
- [9] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. **99**, 222510 (2012)
- [10] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. **42**, 095001 (2009)
- [11] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, Appl. Phys. Lett. **99**, 052509 (2011)

-
- [12] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. **105**, 07E901 (2009)
- [13] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B **83**, 184428 (2011).
- [14] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 1988, pp. 75 184.
- [15] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003) 104330.
- [16] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909
- [17] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
- [18] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol 19c, ed. by H.R.J.Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75-184.
- [19] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [20] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [21] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [22] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol 1 (2011) 3855.
- [23] A. Neggache. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl. Thèse de doctorat : Spécialité Physique. Université Paris Nord-Paris XIII. 168p. (2014)
- [24] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K.Inomata. Current Opinion in Solid State and Material Science 10 (2006) 93-107.
- [25] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [26] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. Rev. Mod. Phys., 76:323, 2004.

-
- [27] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, —Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [28] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel, *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. 1936.
- [29] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938.
- [30] J.C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936)537.
- [31] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [32] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, —Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [33] vorgelegt von Vajiheh Alijani Zamani geboren in Tehran/Iran Mainz, 2011
- [34] R. A. de Groot and F. M. Mueller, —New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [35] R.J. Soulen, et al., *Science* 282, 85 (1998).
- [36] K. Schwarz, “CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986
- [37] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745
- [38] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, —Theoretical search for half-metallic films of Co₂MnZ (Z= Si, Ge), *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan
- [39] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, —Geometric, electronic, and magnetic structure of Co₂FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov. 2005.
- [40] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* 91 (2002) 8340
- [41] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [42] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.

Chapitre II : Cadre général de la DFT

Chapitre : II

II-Equation de schrodinger à un électron

II-1.Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II-1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

II-1.1. Approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [21], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II-1.2.Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (\text{II-4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II-5})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$ avec la correspondance 1 u.a. de longueur=0.529177 Å⁰ et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{II-6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II-6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j

$$U_i(r) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{II-7})$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II-8})$$

Il existe N équations de la forme (II-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7-8], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8-9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11-12] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-2.1. Introduction

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [1], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [2,3]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn* et *Sham* ; 1965). *Slater* [4] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode $X\alpha$. Cette méthode est utilisée dans l'approximation de *Hartree-Fock* [5,6]. La méthode $X\alpha$ est généralement prise comme une forme simplifiée de la *DFT*. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la *DFT* est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la *DFT*, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [14,15] Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [16]. En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont

une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [17,18] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de transition et des molécules

II-2. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité.

L'avantage du développement de la *DFT* [2,3] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématique de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire. La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité,...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation,...etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifier dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par Slater (1937) [21], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) (Slater, 1937) [22] et la méthode de *Korringa-Kohn-Rostoker* (*KKR*) (Korringa, 1947; Kohn et Rostoker, 1954) [23,24]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape

itérative de la procédure self-consistence non linéaire (*les éléments de matrice dépendent de l'énergie*). L'étape majeure dans le développement de ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [25,26] [Koelling et Arbmman, 1975 ; Andersen, 1975] et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [26] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron. Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électronique des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

II-3. La formulation de la DFT.

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] et de LDA [14,15] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II-9})$$

Premièrement, Hohenberg et Kohn [1]. ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II-10})$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint 2\rho(r)\rho(r')drdr' + G[\rho] \quad (\text{II-11})$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [1] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$. Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_S = T + V = \sum_i^N (-\nabla^2) + \sum_I^N V_S(r_I) \quad (\text{II-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_S(r)]\phi(k, r) = E_j\phi_j(k, r) \quad (\text{II-13})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho[r] = \sum_{jk}^{occ} |\phi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II-14})$$

Kohn et Sham [2] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des

particules libres, et ont utilisé la propriété variationnel pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Psi | T | \Psi \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \phi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \phi_j(k, r) dr \quad (\text{II-16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I-11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II-15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie. $E_{xc}[\rho]$

II-4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II-17})$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation ε_{xc} est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposé uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [27], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [28]. Il existe à présent

d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [29], Callaway et March [30], Dreizler et Provincia [31], Parr et Yang [32]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left(\frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right) \rho(r) dr \quad (\text{II-18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [2].

$$\left[-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right] \Psi_j(k-r) = E_j(k) \Psi_j(k,r) \quad (\text{II-19})$$

Où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-21})$$

et où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(r)$. Les estimations les plus utilisées de ε_{xc} et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [33]

.L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les

potentiels utilisés par Slater [4], Gaspar [34] et Kohn & Sham [2] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α

$$V_{ex}\rho(r) = \frac{3}{2}\alpha[-2(\frac{3}{\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{II-22})$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [33] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}\rho(r) = \beta(r_s)[-2(\frac{3}{\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{II-23})$$

$$\text{Avec } \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + BX \log(1 + \frac{1}{X})$$

$$\text{Où } X = \frac{r_s}{A}, A = 21, c = 0.045, B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [35] puis par Moruzzi [36].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut $\rho \uparrow (r)$ et du spin bas $\rho \downarrow (r)$. Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [14,15]:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)] \quad (\text{II-24})$$

Il existe plusieurs formes pour le terme $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$ dans la littérature, on cite par exemple, la forme donnée par *Hedin-lindqvist* (1972) [33] ; *Moruzzi, Janak, et William* (1978) [42] , où celle de *Ceperly et Alder* [43].

II-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par *Perdew et Zunger* :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Ce qui donne : } V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

Pour l'énergie $\varepsilon_C(\rho)$, la condition qui doit être vérifiée est : $(\frac{4\pi}{3}\rho)r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a deux cas :

1- Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II-27})$$

2- Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423[1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2] \quad (\text{II-28})$$

II-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist :

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi \alpha r_s} e^2 \quad (\text{II-29})$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-30})$$

Donc, le potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II-31})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-32})$$

Où $c=0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{II-33})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais dans certains cas on puisse remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc, pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient

II-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [37,38]. Dans cette approximation, une Expression similaire à l'équation (II-21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{XC}[\rho]$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) \quad (\text{II-34})$$

La GGA améliore les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules, des agrégats et des solides composés. Plusieurs propriétés des métaux de transition 3d sont perfectionnées. L'énergie magnétique des métaux de transition 3d peut être sur estimée.

La *GGA* conduit à une augmentation successive pour le paramètre du réseau de quelques matériaux qui contiennent des éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relativement à la *LDA*.

II-6. Les caractéristiques de la DFT

II-6.1. Généralité

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K.S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique. En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien être décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

II-6.2. Domaine d'application :

Par analogie à la méthode de *Hartree-Fock*, les calculs basés sur la *DFT* fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

II-6-3. Exactitude :

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédits avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparable à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédits avec une exactitude de l'ordre de 10^{-5} cm⁻¹). Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématiques de la précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeur en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision. Les calculs de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible. Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

II-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule

Les méthodes de calcul des structure des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn et Sham*. Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [38,39], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [39], la méthode linéaire de (*LKKR*) [40,41], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II-35})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn et Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle. La solution consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule unique :

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{XC}(\rho) - \int d^3r \rho(r) (V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)) \quad (\text{II-36})$$

où la somme est calculée sur les orbitales occupées, L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément. Dans le schéma figure (II-1), il est nécessaire de déterminer à plusieurs reprises les $C_{i\alpha}$ qui résolvent les équations d'une seule particule .

Pour une densité de charge fixe. En utilisant quelques techniques numériques standard, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-37})$$

II-8. La self-consistance dans les calculs de la DFT.

La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-14) [37], et la densité de charge de la $(i+1)^{\text{ième}}$ itération a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{ent}^i + \alpha \rho_{sort}^i \quad (\text{II-38})$$

Où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unitaire augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [38] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II-1). Ce processus

commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{\text{ent}}(\mathbf{r})$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(\mathbf{r})$ qui est utilisé dans la résolution des équation de *Kohn* et *Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [37,38]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-39})$$

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme $\varepsilon_{xc}(\rho)$ par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (*Perdew* et *Wang* (1992)[38] ; *Singh* et *Ashkenazi* (1992)[41] ; *Korling* et *Haglund* (1992)[34] ; *Perdew*, *Brouke*, et *Ernzerhof* (1996))[44]

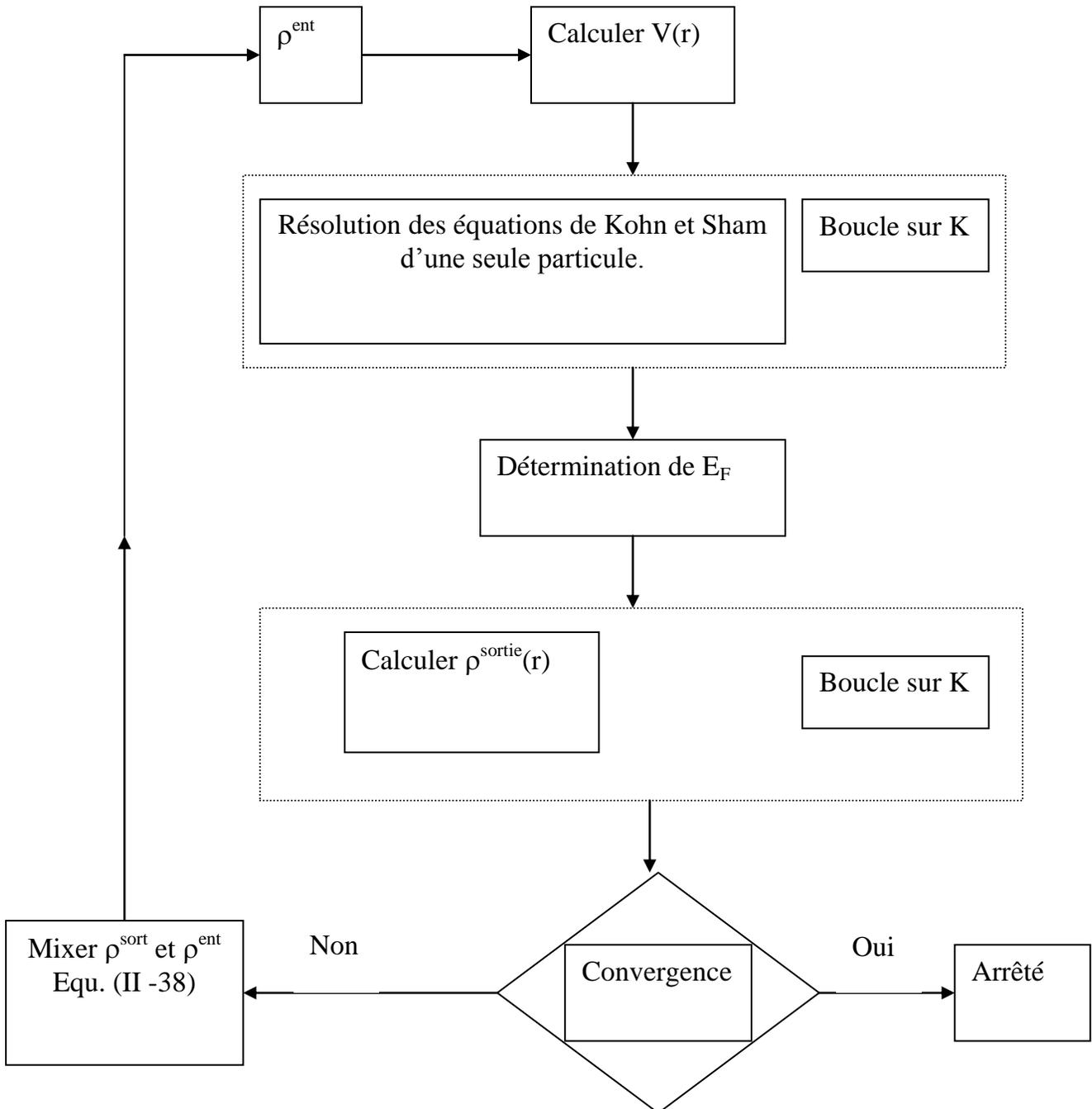


Figure. II.1. Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [38]

Références

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991) ; R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B **30**, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. **8**(1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [11] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B**45**, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S **29**, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B **48** ; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule, J. Chem. Phys. **38**, 550 (1963); doi: 10.1063/1.1733693
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)

-
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [23] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, *physica*, **13**, 392, 1947
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, *Phys. Rev.* **94**,1111,1954.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* **F5**. 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, *Phys. Rev.***B12**, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 5049 (1977)
- [28] Moruzziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **C 4**, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C 5**, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in *elctronic structure of solids 91*, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) *Phys. Rev.* **B28**. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). *Phys. Rev.* **A38**, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) *Phys. Rev.* **B46**,11570

- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996)

*Chapitre III : La méthode
des ondes planes
linéairement
augmentées*

III. Introduction

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes $e^{i(k+G).r}$.

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure.

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2,3].

Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *Muffin tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{K} V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential* LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

III.2. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés

comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure. III-1).

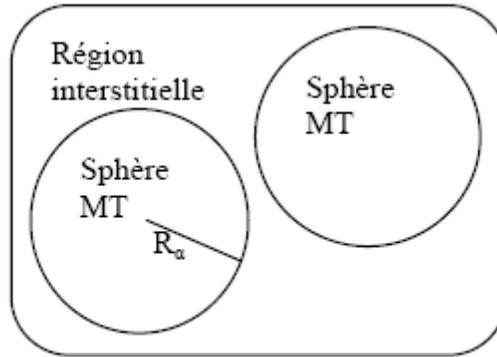


Figure III-1 : Potentiel « Muffin-Tin » [3]

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

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

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. 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 coefficients $A_{\ell m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{III-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G

deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_ℓ . En conséquence, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice G ; Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.3. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW, équation (III-2) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad \text{(III-6)}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_ℓ et \dot{U}_ℓ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r \langle R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

Où les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients $A_{\ell m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_ℓ diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{III-8})$$

Où $O((E - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_\ell)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_\ell)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul 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 FL-LAPW.

Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre $E_{i\ell}$ de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_{ℓ}) :

Les fonctions U_{ℓ} et \dot{U}_{ℓ} sont orthogonales à n'importe quel état de coeur 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 coeur avec le même ℓ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_{ℓ} . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_{ℓ} .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitaux locaux. 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 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, E_{ℓ} doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même ℓ .

III.4. 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 $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- 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 cutoff du moment angulaire ℓ_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = \ell_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

III.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_ℓ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_ℓ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad \text{(III-9)}$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $\ell = 0$.

La condition aux limites $rU_\ell(r) = 0$ ayant été appliquée, et la dérivée par rapport à l'énergie E_ℓ est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad \text{(III-10)}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell^2(r) dr = 1 \quad \text{(III-11)}$$

U_ℓ est une solution homogène de l'équation inhomogène (III-9) de la forme

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E \dot{U}_\ell = U_\ell$$

En utilisant la condition de normalisation (III-10), il apparaît immédiatement que la fonction U_ℓ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad \text{(III-12)}$$

La fonction \dot{U}_ℓ est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad \text{(III-13)}$$

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

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad \text{(III-14)}$$

Avec,

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_\ell(r)$ et $\dot{U}_\ell(r)$.

Avec cette normalisation on peut développer $U_\ell(r)$ sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad \text{(III-15)}$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_\ell(r)$, soit $\|\dot{U}_\ell\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie El .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [4] quand : $\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.

- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique)
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_\ell(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedecker [8].

III.4.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k.

La modification relativiste consiste à remplacer (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring[11], Takeda [12], Macdonald et al [13]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement .

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad \text{(III-16)}$$

Avec les deux matrices α et β :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{(III-17)}$$

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

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{III-18})$$

Φ Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma.p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{III-19})$$

$$c(\sigma.p)\Phi = (\varepsilon - V + 2m.c^2)\chi \quad (\text{III-20})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-21})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \quad (\text{III-22})$$

Avec

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{III-23})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III-24})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-25})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III.10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3.c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2.c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-26})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse. 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 :

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-27})$$

Et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V-E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa-1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{III-28})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa+1)}{r}g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{III-29})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E-V) \quad (\text{II-30})$$

κ , est le numéro quantique relativiste donné par ℓ et j , $\chi_{\kappa\infty}$ l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III-27) et (III-28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_{\kappa}'' + \frac{2}{r}g_{\kappa}' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_{\kappa} \right] - \frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} \frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} = E g_{\kappa} \quad (\text{III-31})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=\ell$ ou $k=-(\ell+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al. [13]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{III-32})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (III-33)

$$f = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mcr}(\kappa + 1)g_\kappa \quad (\text{III-33})$$

A partir de l'équation (III-30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_κ par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_\ell = -\frac{2}{r} + \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_\ell \quad (\text{III-34})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par ℓ . Les équations (III-31) et (III-32) 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-26) devient :

$$\psi_{k\infty} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{k\infty} \\ -i \left(-\phi_\ell + \frac{(k+1)}{2Mcr} \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-35})$$

Et l'équation (III-34) écrite avec les nombres quantiques ℓ et m :

$$\psi_{\ell ms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma.L \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III-36})$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III-32) et (III-33) Louks [14] définit les fonctions suivantes :

$$P_\ell = r g_\ell$$

$$\text{Et} \quad (\text{III-37})$$

$$Q_\ell = r c \phi'_\ell$$

Alors :

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r}P_1 \quad (\text{III-38})$$

$$\dot{Q}_\ell = -\frac{1}{r}Q_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_\ell \quad (\text{III-39})$$

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 suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III-40})$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (\text{III-41})$$

$$\dot{Q}_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (\text{III-42})$$

On détermine les composantes g_ℓ et f_ℓ à partir des solutions de P_ℓ et Q_ℓ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (III-10) par $g_\ell^2 + f_\ell^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_ℓ disparaît et il ne reste plus que la composante g_ℓ et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (\text{III-43})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell \ m \ s | \ell' \ m' \ s' \rangle = \delta_u \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot \mathbf{L} Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{III-44})$$

$$\text{Avec} \quad N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (\text{III-45})$$

$$\text{Et} \quad S_\ell \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (\text{III-46})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III-41) et (III-42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

III.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$:

Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-47})$$

Avec $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{\ell m} U_\ell(E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(E_\ell)] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III-48})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, \mathbf{k} le vecteur d'onde, et \mathbf{k}_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_ℓ est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_ℓ suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^\ell j_\ell(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (\text{III-49})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (\text{III-50})$$

Et, compte tenu de l'équation (III-13), l'équation (III-49) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

Où $j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_\ell(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

III.5. La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel coulombien $V_C(r)$, est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\Delta^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-52})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann à Hamann [15] et Weinert [16] est basée sur deux observations.

1/- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

2/- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III-53})$$

Avec G : est le vecteur du réseau réciproque.

et les ondes planes e^{iGr} sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-54})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-55})$$

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

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-56})$$

Le potentiel interstitiel V_{Pm} a été trouvé directement par intégration de (III-55)

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(\hat{r}) K_{\nu}(r) \quad (\text{III-57})$$

soit

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-58})$$

$$\text{Donc} \quad V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_m C_{\nu, m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-59})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right] \quad (\text{III-60})$$

où les $\rho_{\nu}(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge, R dénote le rayon de la sphère, $\rho_{\nu}(r)$ est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour $\ell=0$, la charge du noyau est incluse dans ρ_0 . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

III.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III-4). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-62})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de p et un potentiel à symétrie sphérique.

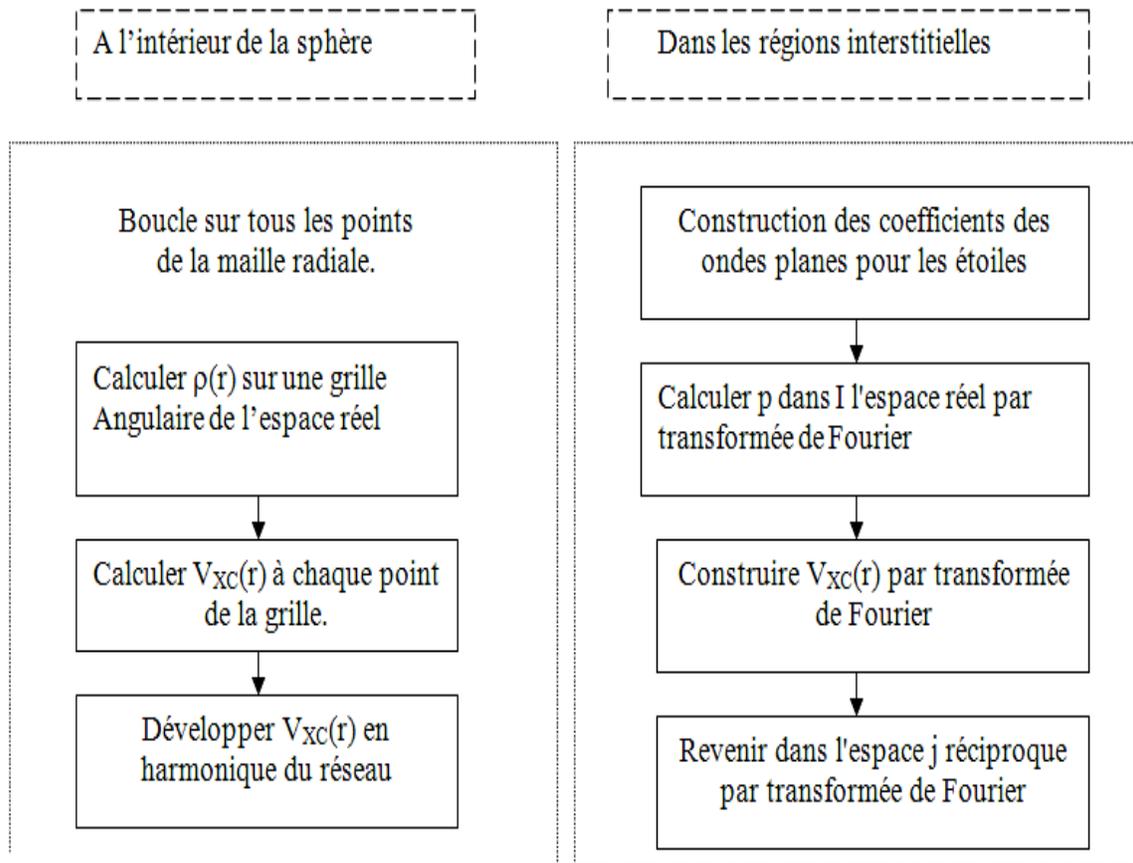
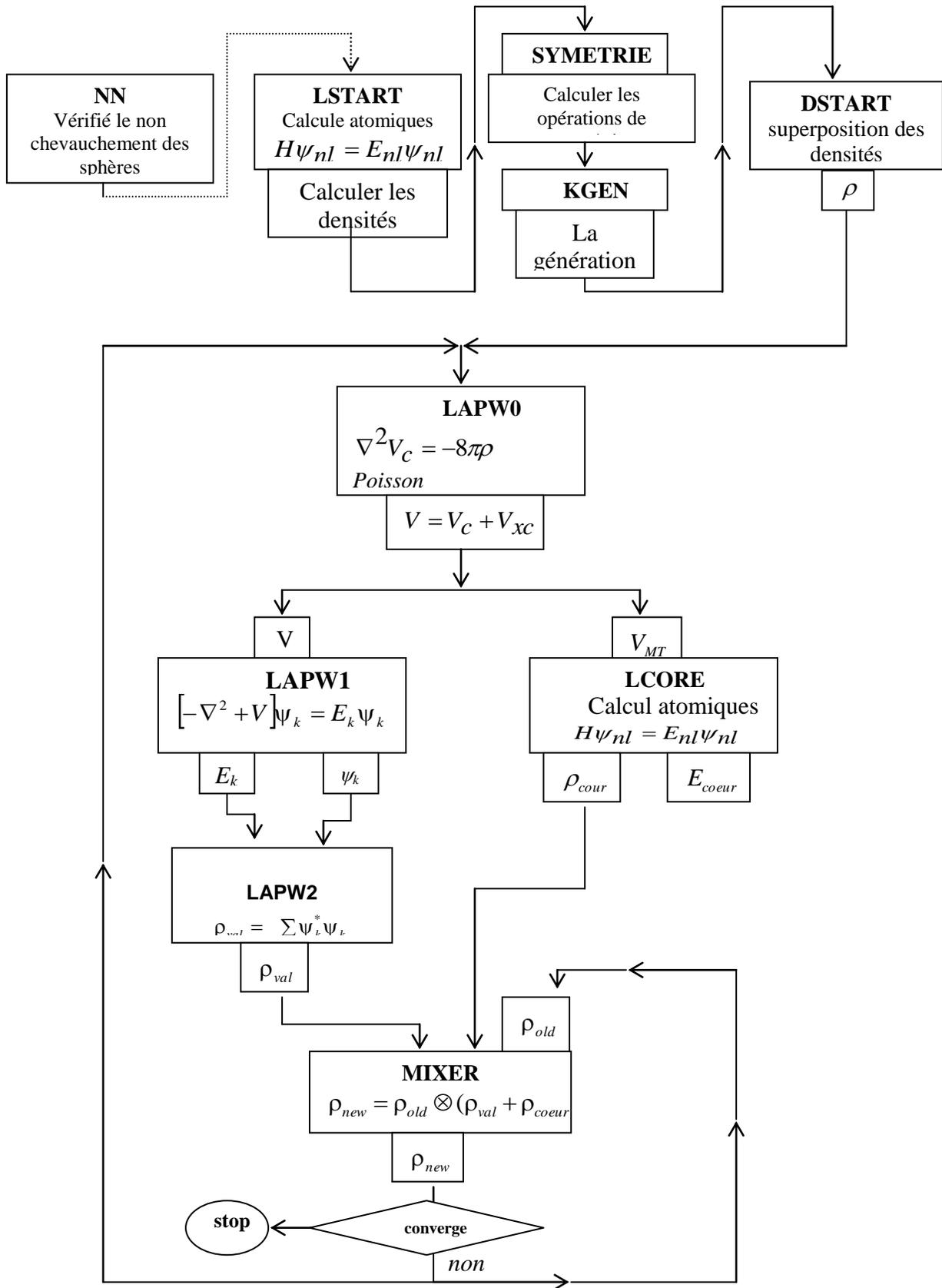


Figure. III.4 . Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

III.7. LA METHODE DE CALCUL :

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipoles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).



• Figure III-5 : Organigramme du code Wien2k [21]

III.8. Le code WIEN2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [21,22]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [23,24], les systèmes supraconducteurs à haute température [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29]. WIEN2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la figure (III-5). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

- **NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Références

- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev B**12** (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater ,(1937). Phys. Rev **51**, 846.
- [3] J. C. Slater. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [9] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [11] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [13] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [14] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [16] Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [21] P.Blaha , K.schwarzP, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties,Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. 2813, P. I.Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399, 1990].
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153, 1989.
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545, 1995.

- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051,1990.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist **81**, 545, 1996.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387, 1995.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038, 1998.
- [29] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl,
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).Comp. Phys. Commun. 94, 31, 1996.

*Chapitre IV : Résultats
et discussions*

IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :

IV.1. DETAILS DE CALCUL :

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1,2], cette méthode est l'une des méthodes les plus précises pour l'exécution des calculs de la structure électronique, elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3], le traitement du potentiel d'échange et de corrélation avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4]. Ce dernier calcule la solution self-consistante des équations de Kohn et Sham [5]. Dans ces calculs, nous avons choisis des rayons R_{MT} de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin, les valeurs utilisées sont 2.4 u.a, 1.54 u.a, 1.53 u.a et 2.2 u.a pour les atomes Pd, Ti, Sc et In respectivement. Les configurations électroniques des ensembles du système étudié sont: Pd [Kr]4d¹⁰, Ti [Ar] 3d² 4s², Sc [Ar] 3d¹ 4s², et In [Kr] 5s²4d¹⁰5p¹. Dans nos calculs, nous avons traité les états Pd (Kr), Ti (Ar), Sc (Ar) et In (Kr) comme étant des états de cœur, et les états Pd (4d¹⁰), Ti (3d² 4s²), Sc (3d¹ 4s²), comme étant des états de valence. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [6]. La convergence est achevée en utilisant 1500 points spéciaux pour les deux composés, le $R_{MT} * K_{Max}$ est pris égal à 7 (où R_{MT} représente le plus petit rayon Muffin-Tin et K_{Max} le cutoff des ondes planes), ce produit varie entre 5 et 9 dans la base APW et entre 6 et 12 dans la base LAPW [7]. L'amplitude du plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier de densité de charge était $G_{max} = 14$ (a. u)⁻¹. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères atomiques avec un cutoff $L_{Max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons divisé ce chapitre en trois parties: Les propriétés structurales, électroniques et élastiques

IV.2. Propriétés structurales

a) Equation d'état :

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par l'équation d'état. Le module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' sont évalués expérimentalement par l'ajustement d'une équation d'état $P(V)$ (l'indice 0 indique

que B_0 et B_0 doivent être pris au volume d'équilibre V_0). Avec les résultats ab-initio, nous pouvons de la même manière déterminer B_0 et B_0' en ajustant l'équation de Murnaghan (IV-1) [8]

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-1})$$

Avec E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation (IV.2)

$$\text{Où ;} \quad B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

$$\text{Et} \quad V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV-3})$$

pour les propriétés statiques d'équilibre, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseaux "a" au voisinage du paramètre de réseau de Micheal Gillisen [9] . Le paquet XCRYSDEN [10] a été utilisé pour tracer la structures cristalline de Pd_2YIn ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$) de la phase cubique L_{21} de type Cu_2MnAl qui est illustré à la figure (IV.1).

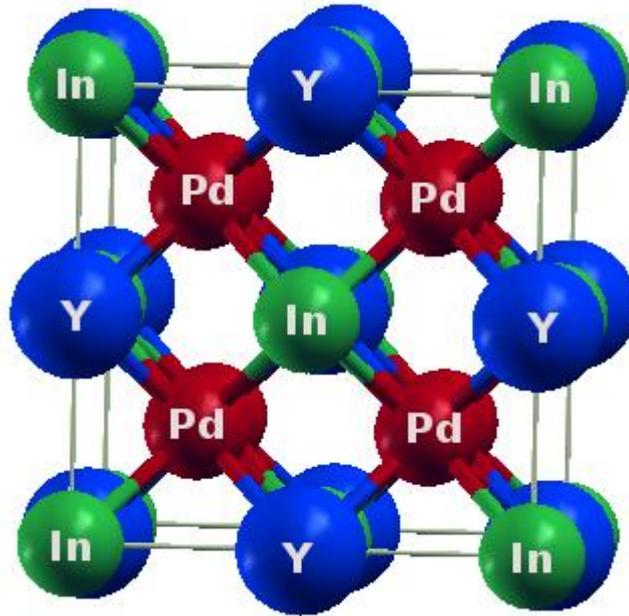


Figure (IV.1) . La maille conventionnelle du Pd_2YIn ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$): la phase cubique L_{21} de type Cu_2MnAl

Les composés Pd_2YIn , $\text{Y} = (\text{Sc}, \text{Ti})$ comme la plupart des alliages dits "Full Heusler" cristallisent, généralement, dans la structure L_{21} ($Fm\bar{3}m$, groupe spatial n° 225) avec Cu_2MnAl comme prototype. Ils ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique [11]. l'élément le plus électronégatif X occupe la position de la position de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), Y est à 4b (1/2, 1/2, 1/2), et Z est à 4a (0, 0, 0) [12]. Comme le paramètre de réseau expérimental n'étant pas disponible, nous avons utilisé le paramètre de la prédiction de Micheal Gillisen avec un moment magnétique égal à zéro [9]. Un fichier de structure a été généré pour les composés Pd_2YIn , $\text{Y} = (\text{Sc}, \text{Ti})$ avec le paramètre de réseau indiqué [9]. L'optimisation du volume a été réalisée afin d'obtenir l'énergie totale minimale à l'aide de SCF avec convergence d'énergie de 10^{-4} Ry. Les énergies totales calculées sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [8]. La courbe optimisée du volume est présentée à la figure 2. Le paramètre de réseau optimisé correspond bien à ce qui a déjà été rapporté [9]. Les résultats concernant la stabilité de ces matériaux Pd_2YIn , $\text{Y} = (\text{Sc}, \text{Ti})$, (Les paramètres de maille, les modules de compressibilités et leurs dérivées et les énergies d'équilibres, avec la GGA) sont regroupés dans le tableau (IV-1).

d'après le tableau. (IV-1), on peut dire que le composé Pd_2TiIn est plus stable est plus dur que le composé Pd_2ScIn en raison la plus faible valeur de l'énergie d'équilibre et de la grande valeur du module de compressibilité.

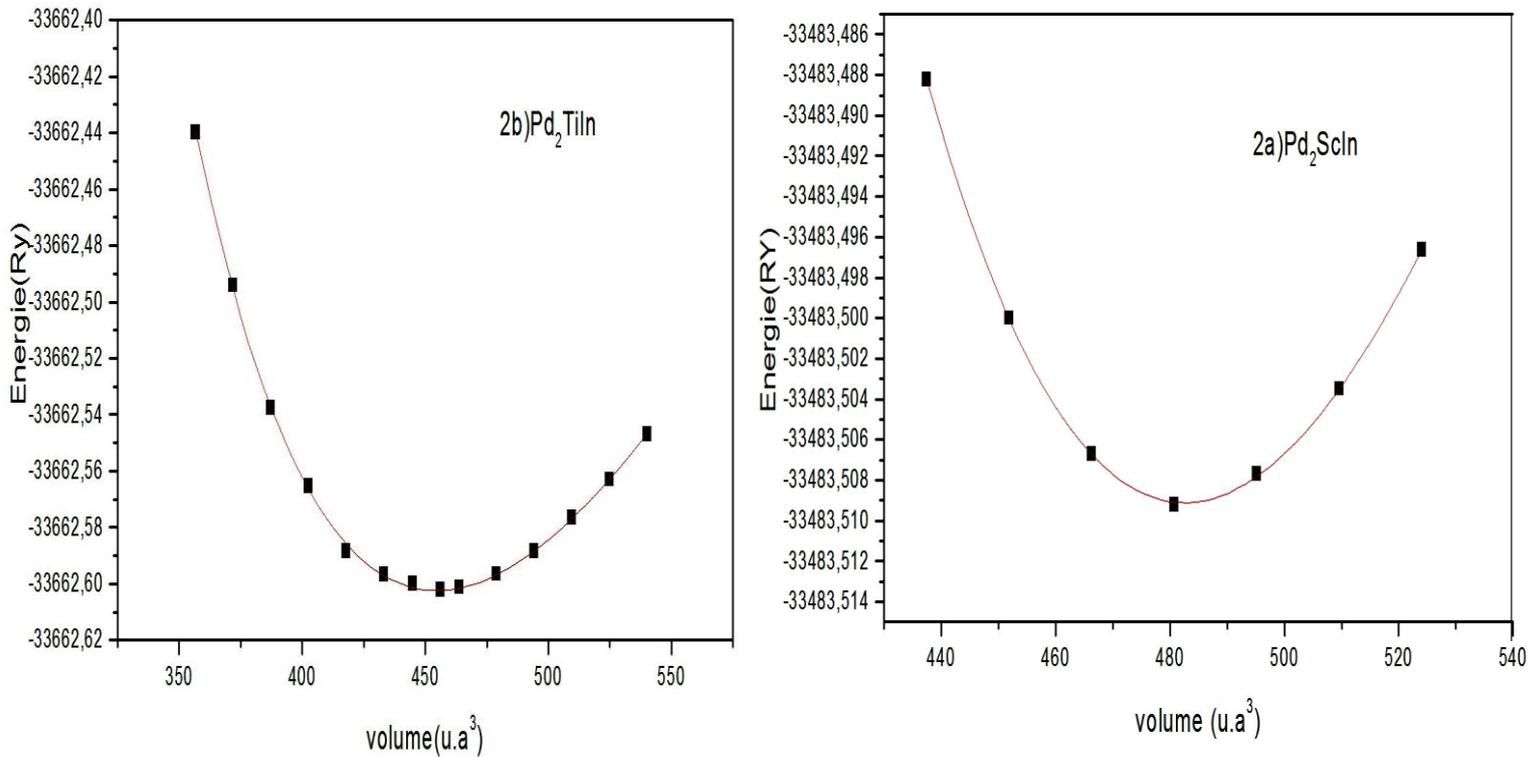


Figure: (IV-2) La Variation de l'énergie totale des composés: a) Pd_2ScIn , b) Pd_2TiIn , en fonction du volume.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	E_{coh}	$E_{(\text{d'équi})}$ (Ry)
Pd_2ScIn	6.59 6.576 [22]	136.21	4.81	-15.33	-33483.50912
Pd_2TiIn	6.44 6.454 [22]	139.92	4.70	-15.61	-33662.60237

Tableau. (IV-1). Paramètres du réseau d'équilibre (a), module de compressibilité B et la première dérivée (B'), E (énergie d'équilibre), énergie de cohésion E_{coh} , pour Pd_2YIn , $Y = (\text{Sc}, \text{Ti})$

b) énergie de cohésion

L'énergie de cohésion est l'énergie minimum dont il faut disposer pour dissocier les atomes qui la composent et les éloigner suffisamment les uns des autres pour

qu'ils ne soient plus en interaction. Nous avons calculé les énergies des atomes individuels en augmentant la cellule unitaire d'une structure cubique à faces centrées allant jusqu'à 30 Bohr (environ 16 Å), [13] pour les deux composés. L'énergie de cohésion E_{coh} de Pd_2YIn ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$), est connue comme l'énergie totale des atomes constitutifs moins l'énergie totale du composé est donnée par l'équation (IV-4) [14]

$$E_{\text{coh}}(\text{Pd}_2\text{YIn}) = E_{\text{Total}}(\text{Pd}_2\text{YIn}) - [x E_{\text{coh}}(\text{Pd}) + y E_{\text{coh}}(\text{Y}) + z E_{\text{coh}}(\text{In})] \quad (\text{IV-4})$$

Où $E_{\text{Total}}(\text{Pd}_2\text{YIn})$ est l'énergie totale de la cellule unité utilisée dans le présent calcul, x , y et z sont les nombres d'atomes Pd, Ti, In dans la cellule unité respectivement, $E_{\text{coh}}(\text{Pd})$, $E_{\text{coh}}(\text{Sc})$, $E_{\text{coh}}(\text{Ti})$ et $E_{\text{coh}}(\text{In})$, sont les énergies atomiques isolées des constituants purs. Les énergies de cohésion sont également indiquées dans le tableau (IV-1), On trouve que les énergies de cohésion de Pd_2ScIn et Pd_2TiIn , sont -15.33 eV / atome et -15.61 eV / atome, respectivement. À partir de ce résultat, on peut dire que le composé Pd_2TiIn présente la plus grande stabilité structurelle que le composé Pd_2ScIn . Ce résultat confirme la partie de l'optimisation.

IV.3. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'il nous informe à propos de la conductivité électronique et thermique, ils permettent également d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau; ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

IV.3.1. La structure de bande électronique

La figure (IV. (3a, 3b)) montre la structure de bande des systèmes étudiés calculées à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin. Les bandes de valence traversent le niveau de Fermi et entrent dans la bande de conduction, pour les deux composés, et l'absence d'une bande interdite ce qui indique clairement le caractère métallique. Ces résultats sont comparables avec d'autres résultats de la même famille [15].

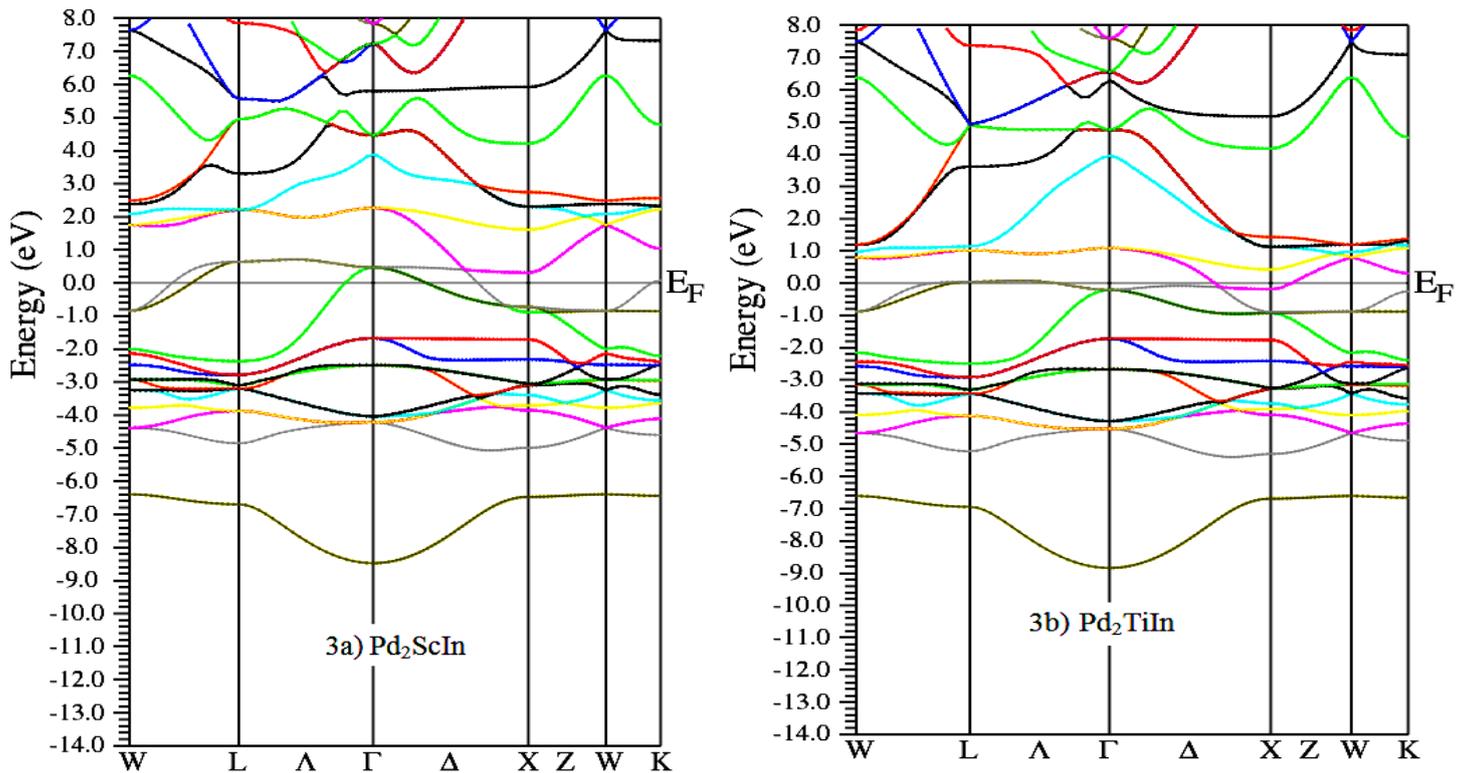
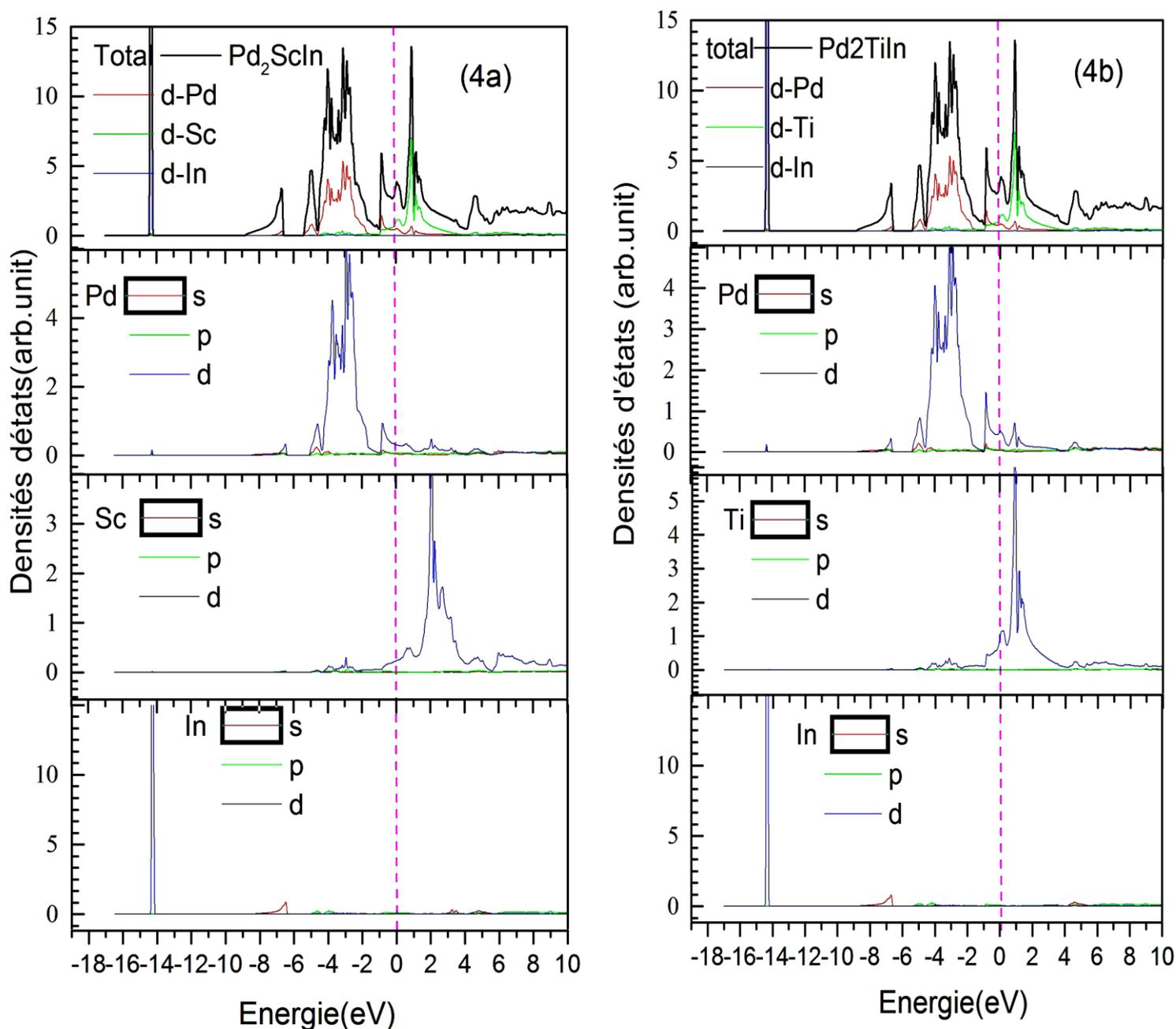


Figure .(IV-(a3,3b)). Structure de bande calculée des composés : 3a) Pd₂ScIn, 3b) Pd₂TiIn

IV.3.2.La densité d'états

Les densités d'états (DOST) totales et partielles (DOSP) projetées, entre -18 et 10 sont illustrées respectivement dans les figures (IV-4(a, b)), et le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. L'analyse des figures de la densité d'état totale et partielle du Pd₂ScIn et Pd₂TiIn, indique une densité non nulle au niveau de Fermi et l'absence de la bande interdite E_g qui permet de déduire que ces matériaux ont une nature métallique (puisque le DOS a une grande valeur finie au niveau de Fermi). Au niveau de Fermi, le DOS est de 34 et 40.8 états par unité de cellule par eV pour Pd₂ScIn et Pd₂TiIn respectivement. Par conséquent il y a une disposition à la baisse à conclure qui fait que Pd₂TiIn est plus conducteur que Pd₂ScIn. Nous trouvons que les TDOS autour du niveau de Fermi proviennent principalement d'électrons (Ti -d) et (Pd -d), les états (d) des éléments In occupent la partie la plus basse des états de valence et ont une petite contribution autour du niveau de Fermi. L'hybridation entre les états Pd (d), Ti (d) et In (d) devient plus forte quand le paramètre de réseau augmente avec le numéro

atomique des éléments (Y= Sc, Ti). Nous pouvons également voir que les DOS partiels des orbitales Y (3d), dans les deux matériaux, présentent le même comportement .ces résultats sont similaires avec d'autres matériaux de la même classe [15].



References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, wien 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140, 1965.
- [4] Perdew, J.P. Chevary, J.A. Vosko, S.H., Jackson, K.A., Perderson, M.R., D.J. Singh,
- [5] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, 737, 1986.
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976.
- [7] An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz. (2008)
- [8] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, No. 9, 1944, pp. 244-247.
- [09] Gillessen Michael, Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz, aus Aachen
- [10] A. Kokalj, Comp. Mater. Sci., Vol. 28, p. 155, 2003. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.
- [11] D. P. Rai, A Shankar, Sandeep, M P Ghimire and R .K. Thapa, Journal of Theoretical and Applied Physics 2013, 7:3
- [12] M. Mebrek, A. Mokaddem, F. Bouasria , B. Doumi , A. Mir , A. Yakoubi , and A. Boudali , Vol. 136 (2019) ACTA PHYSICA POLONICA A
- [13] M. Leitner, Crystal Lattice Structures: Index by Space Group.
- [14] O. Canko , F. Taskın , M. Atis, N. Kervan, S. Kervan, J. Supercond Nov Magn, 2016, vol. 29, no 10, p. 2573-2578
- [15] N Arıkan, HY Ocak, G Dikici Yıldız, YG Yıldız, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 76, No. 10, May 2020, pp. 916-922.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Notre travail est consacré à l'étude des alliages dites "Full Heusler" de type Pd_2YIn , ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$). Nous avons utilisé des méthodes des premiers principes basées sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2k, en utilisant l'approximation de la densité locale (GGA) définie par Perdew et Wang .

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales des matériaux choisis. Les paramètres de réseau calculés avec la GGA, sont en bon accord avec les travaux théoriques . nous avons déduit que Pd_2TiIn est plus dur et plus stable que le composé Pd_2ScIn . Nous avons étudié les propriétés électroniques en déterminant les structures de bandes, les densités d'états. Les résultats ont montré que le composé Pd_2TiIn est le plus conducteur, nous avons conclu que, la structure de bandes de nos matériaux, prédit que tous nos matériaux sont à caractères métalliques. L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. La méthode FP -LAPW a montré sa puissance de calcul, pour l'étude des nouveaux matériaux en particulier les alliages dites "Full Heusler" de type Pd_2YIn , ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$). car c'est une méthode « tout électron » qui ne fait aucune forme d'approximation pour le potentiel. Les résultats obtenus nous encouragent d'étendre nos travaux sur ce type de matériaux et d'étudier les propriétés élastiques ,optiques et thermodynamique de ces composés.

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude d'une nouvelle série des alliages dites "Full Heusler". La première partie de ce travail représente une étude bibliographique général sur les alliages dites "Full Heusler". Le présent travail est basé sur le code *Wien2k* utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation GGA. Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés structurales, et électroniques des composés Pd_2YIn , ($Y=Sc, Ti$). Les résultats ont montré que Pd_2TiIn était plus stable et plus dur que Pd_2ScIn .

Mots clés : Fp-LAPW, DFT, LDA, Pd_2YIn , ($y = Sc, Ti$).

Abstract

This work is devoted to the study of a new series of so-called "Full Heusler" alloys. The first part of this work represents a general bibliographical study on the so-called "Full Heusler" alloys. The present work is based on the *Wien2k* code using the functional theory of density (DFT). The exchange and correlation energy is evaluated using the GGA approximation. Secondly, we studied the structural, and electronic properties of Pd_2YIn compounds ($Y = Sc, Ti$). The results showed that Pd_2TiIn was more stable and harder than Pd_2ScIn .

Key words: Fp-LAPW, DFT, GGA, Pd_2YIn , ($y = Sc, Ti$).

الملخص

تم تخصيص هذا العمل لدراسة سلسلة جديدة من سبائك " Heusler الكاملة". يمثل الجزء الأول من هذا العمل دراسة ببيولوجرافية عامة لما يسمى سبائك " Heusler الكاملة"، ويستند العمل الحالي على كود *Wien2k* باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة (DFT). يتم تقييم طاقة التبادل والارتباط باستخدام تقريب GGA.

ثانياً، قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية لمركبات Pd_2YIn ($Y = Ti, Sc$) وأظهرت النتائج أن Pd_2TiIn أكثر ثباتاً وأصعب من Pd_2ScIn .

كلمات البحث:

(FP-LAPW)، GGA، DFT- Pd_2YIn , ($Y=Sc, Ti$)