

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

DAHMANI Abir

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales et électroniques des matériaux
Heusler de type Os_2YGa ($Y=Sc, Ti$) : 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

Dédicaces

Je dédie cette thèse à ma famille surtout mes parents Djilali et Fatima, qui ont toujours été là pour moi et qui sont toujours poussé et motivé dans mes études.à mes sœurs Djihane et Ibtissame, et mon frère Mohammed, pour leurs encouragements, et sans oublier mes amis Khadidja, Hamid, Sahraoui, Hanane et Fatima . 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, Djilali et Fatima, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie mes sœurs Djihane et Ibtissame, et mon frère Mohammed, pour leurs encouragements. Enfin, je remercie mes amis Khadidja, Hamid, Sahraoui, hanan et Fatima 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.....	05
Chapitre : I	
Concepts généraux sur les alliages Heusler.....	07
I-Présentation des alliages Heusler.....	07
I.1- Introduction.....	07
I.2.2 Structure cristalline.....	08
I.2.2.1 Alliages demi-Heusler.....	08
I.2.2.2 Alliages Heusler.....	10
I.3. Les Composés Heusler et le magnétisme.....	13
I.4. Semi-métallicité des alliages Heusler.....	15
I.5. Le ferromagnétisme semi-métalique.....	17
I.6. Les applications de la spintronique	18
I.7. Conclusion.....	19
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)....	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'énergie de cohésion.....	69
IV.3. Propriétés électroniques.....	69
IV.3.1. La structure de bande électronique.....	70
IV.3.2. La densité d'états.....	71
Références.....	73
Conclusion Générale.....	74

*Introduction
générale*

Introduction générale

Depuis les débuts de la microélectronique, la fonction de traitement des données est dissociée de la fonction de stockage de l'information. Cette distinction s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. En effet, la fonction de calcul et de traitement des données est assurée par des composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs. Dans ces composants, l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction. La seconde fonction, le stockage des informations, est en revanche réalisée sur des médias magnétiques, où l'information est codée dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d des atomes magnétiques qui les constituent. Si dans les unités de calcul, les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées, de la même façon, dans les matériaux magnétiques utilisés pour le stockage des données, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit [1]. Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un rapprochement de ces deux technologies et de leur physique respective au sein d'une nouvelle discipline : l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vanes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR [2], effet sur lequel sont basées les vanes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin. Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les matériaux semi-conducteurs magnétiques font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère

semiconducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques [3]. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés des ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a simulé un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques [4]. Tels que les matériaux qui sont des métaux pour le spin haut et un semi-conducteurs (ou isolant) pour le spin bas, sont appelés ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) [5, 6]. Déjà en 1983, les composés Heusler ont été considérés comme des bon candidats pour montrer cette propriété. Les calculs théoriques prédisaient une énergie de gap pour les électrons minoritaires pour le composé demi-heusler Ni_2MnSb [5, 7], qui a été discuté controversé plus tard [8-10]. En même temps, Kübler et al. [11] reconnu que la densité d'états de spin

minoritaires sont disparu au voisinage de niveau de fermi (E_F) pour le Co_2MnAl et le Co_2MnSn , les auteurs ont conclu que cela devrait conduire à des propriétés de transport particulières dans ces composés Heusler, parce que seulement les états de spin majoritaires qui contribuent au voisinage de niveau de Fermi (E_F). Généralement, les composés Heusler appartiennent à un groupe de composés ternaires intermétallique avec une composition stœchiométrique X_2YZ avec une structure de type L_{21} . un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques [12]. X et Y sont des métaux de transition et Z est un généralement un élément non magnétique de groupe V. Y peut être également remplacé par un élément des terre rares. La structure L_{21} se compose d'une maille primitive fcc avec à base de quatre atomes. On remarque que le matériau Cu_2MnAl est ferromagnétique même que ses éléments constitutants ne sont pas magnétique [13]. Une classe prometteuse parmi ces matériaux Heusler appelés les alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = \text{Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn}$, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [14-17]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [18]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires. L'objectif de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, et électroniques des composés Heusler Os_2ScGa , et Os_2TiGa . A notre connaissance, il n'existe pas des travaux dans littérature qui ont touché nos les différentes propriétés physiques de nos matériaux sous pression. Les méthodes ab-initio nous permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. Cette

théorie a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [19]. Le principe de cette théorie est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité, on peut donc obtenir la densité de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque ; ainsi, à partir de connaissances fondamentales et grâce à la finesse, la puissance et les performances d'outils récemment développés, exemple : code Wien2k [20], associés à l'évolution foudroyant de la connaissance fondamentale de la matière, la DFT permet de prédire des comportements et de confronter les résultats obtenus à la réalité expérimentale. Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit : 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, électroniques de nos deux composés des alliages "Full Heusler Os_2YGa ($\text{Y}=\text{Sc}, \text{Ti}$,). Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Référence

- [1] J. P. Teter, M. Wun-Fogle, A. E. Clark and K. Mahoney. *J. of App. Phys* **67**, 5004 (1990).
- [2] G. A. Prinz, *Science*, **282** (1998)1660
- [3] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko. *App. Phys. Letters* **80**, 1746 (2002).
- [4] S.J. Youn, Min BI (1995) *Phys Rev B* 51:10436
- [5] D. Ristoiu, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA (2000) *Appl Phys Lett* 76:2349
- [6] D. Ristoiu, J.P.Nozieres, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) *Europhys Lett* 49:624
- [7] W. Zhu, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) *Phys Rev B* 64:R060403
- [8] J. Kübler, Williams AR, Sommers CB (1983) *Phys Rev B* 28:1745
- [9] P.J. Webster, Ziebeck KRA (1973) *J Phys Chem Solids* 34:1647
- [10] F. Heusler (1903) *Verh Dtsch Phys Ges* 5:219
- [11] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745
- [12] T. Block, Wurmehl S, Felser C, Windeln J (2006) *Appl Phys Lett* 88:202504
- [13] K. Inomata, Okamura S, Goto R, Yezuka N (2003) *Jpn J Appl Phys* 42:L419
- [14] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.
- [15] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J.Magn.Magn. Mater.* 320 (2008) 421.
- [16] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6171.
- [17] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jian and H.
- [18] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54 (2001) 39.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital’s, Program for Calculating Crystal Properties”, Vienna University of Technology, Vienna 2001.

*Chapitre I : Concepts
généraux sur les alliages
Heusler*

Chapitre: I

Concepts généraux sur les alliages Heusler

I. Présentation des alliages Heusler

I.1- Introduction

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903 [1-3]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition [4]; Il possède une induction à saturation d'environ 8000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6100 gauss), mais moins que celle du fer (21500 gauss). En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type L_{21} [5]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Ångströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium. L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 C°. Refroidi en-dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En-dessous de 750 C° se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée [4, 6]. Un refroidissement en-dessous de 610 C° provoque la transition vers la structure L_{21} avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous réseaux [4, 7]. Dans les alliages non stoechiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliages ne forme pas de micro-précipités est plus réduite [4, 8, 9]. Oxley mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en-dessous de laquelle il devient ferromagnétique, de 357 C° [10]. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de 3,7 magnétons de Bohr, porté presque uniquement par les atomes de manganèse [4, 11]. Ces atomes étant distants de 4,2 Ångströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins probablement indirect et transmise par les électrons de conduction, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium [10, 12]. Une autre classe utile d'alliages de Heusler sont les alliages ferromagnétiques à

mémoire de forme. Ils sont généralement composés de nickel, de manganèse et de gallium et peuvent voir leur longueur varier de plusieurs pourcents sous l'effet d'un champ magnétique [13].

I.2.2 Structure cristalline

I.2.2.1 Alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C_{1b}) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.1). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [14]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.1.

	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.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b} .

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent

un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [15]. Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [16].

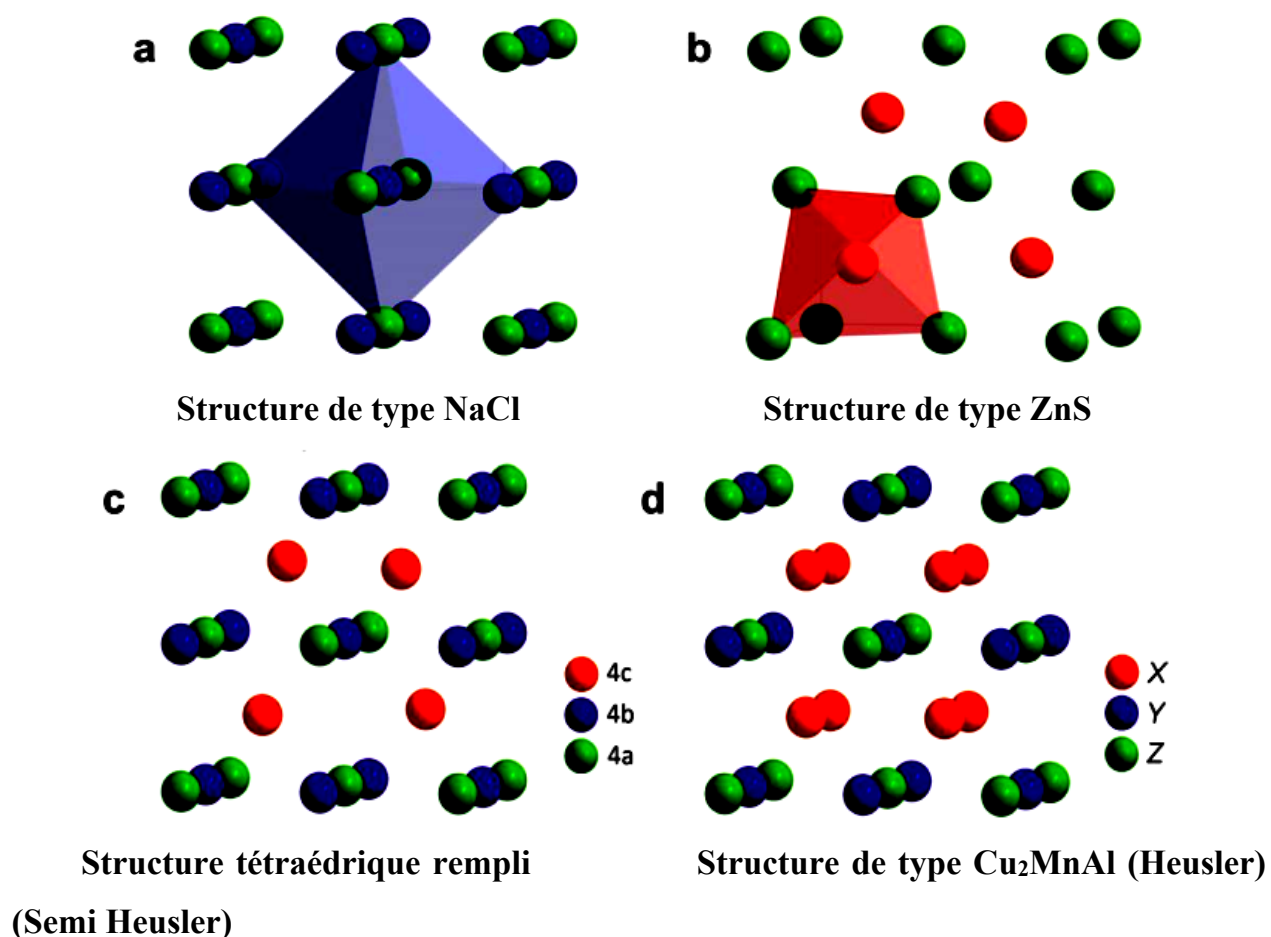


Figure I.1 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception! MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [15,17], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous-réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal. Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions. L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition. Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi [16]. La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs [16], qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

I.2.2.2 Alliages Heusler

Des alliages Heusler ou full-Heusler ont la formule générale X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl (L_{21}) comme prototype [18-21]. Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du

caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure 2. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule Fm-3m. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la Figure I.2. Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [22].

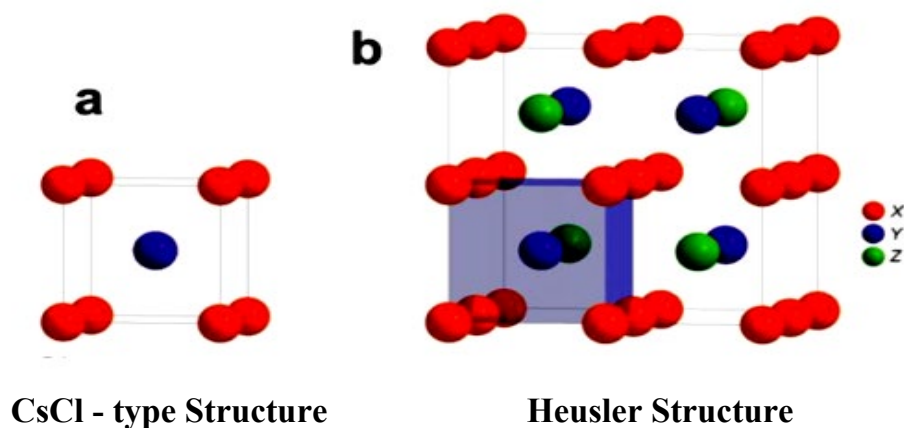


Figure I.2 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

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 [23]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0,0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement.

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY) X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la figure I.3. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [24,25].

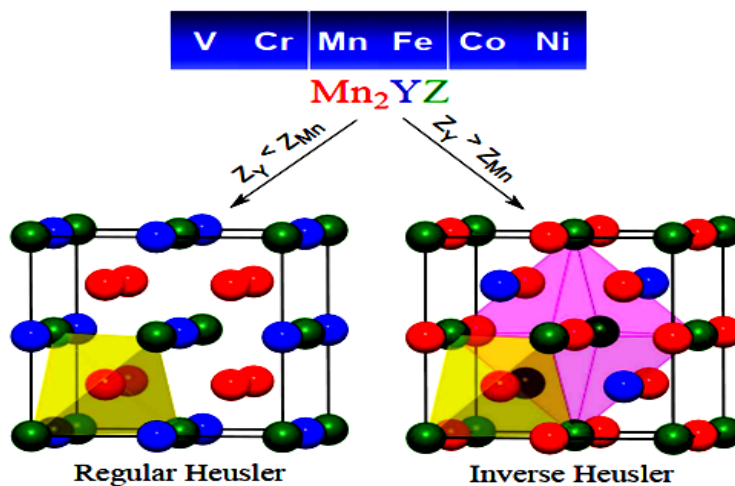


Figure I.3 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b

et Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure I.4.

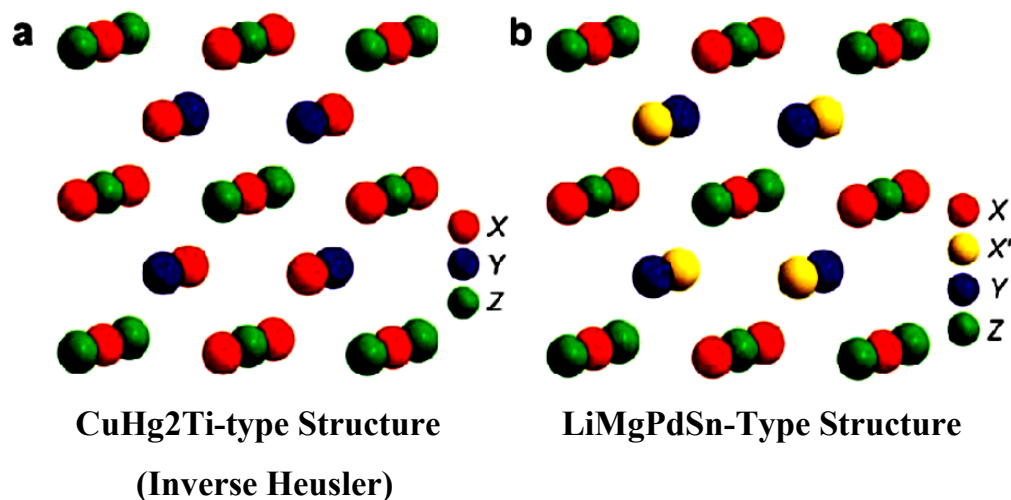


Figure I.4: Structure Heusler inverse CuHg₂Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b)

I.3. Les Composés Heusler et le magnétisme

• La règle 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*. Le moment magnétique d'un métal peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence d'après *Slater* et *Pauling* [26-28]. La figure I.5 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement *Slater-Pauling*). Les alliages situés sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant 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 [29]:

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

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 $m = N_v - 6$ [30,31]. 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)

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 .

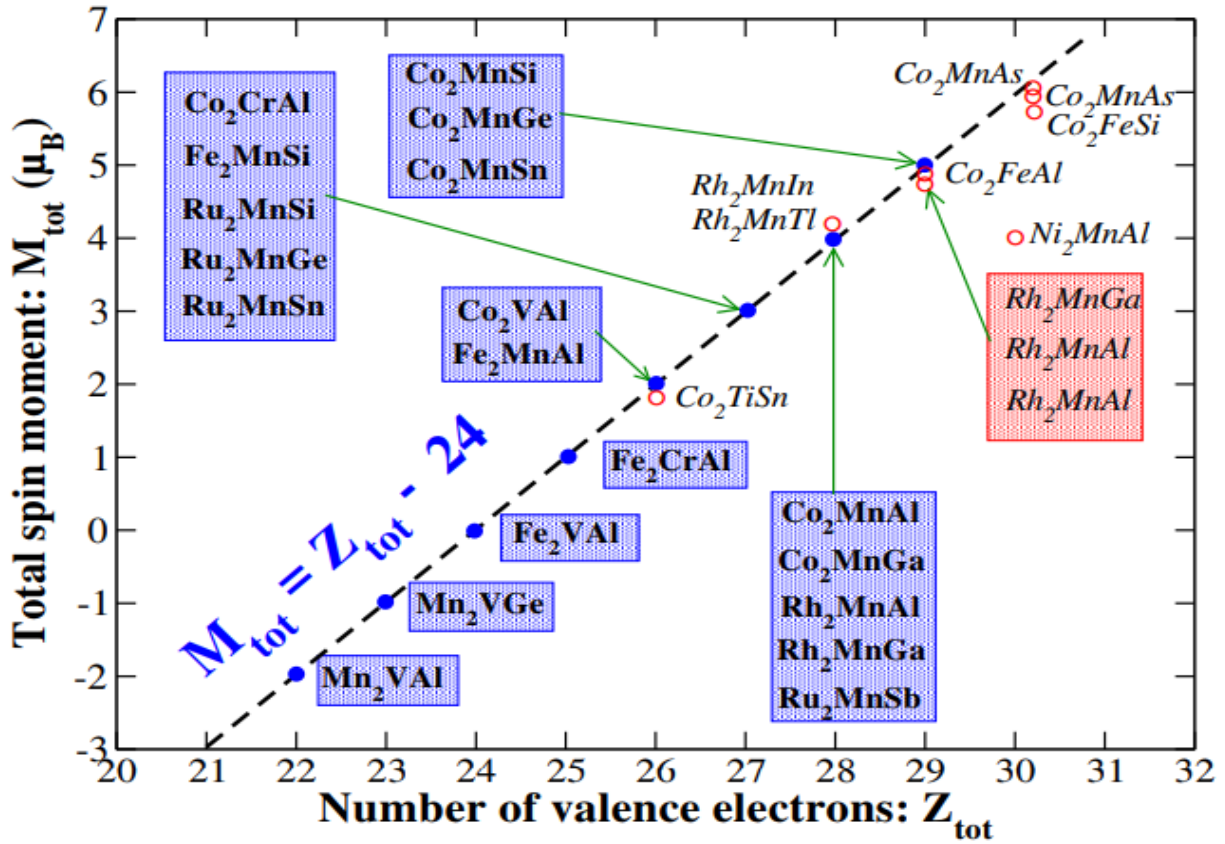


Figure 1.5. La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [32]

I.4. Semi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de semi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [33] en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages semi-Heusler *NiMnSb* [33]. 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 [34]:

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

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.6).

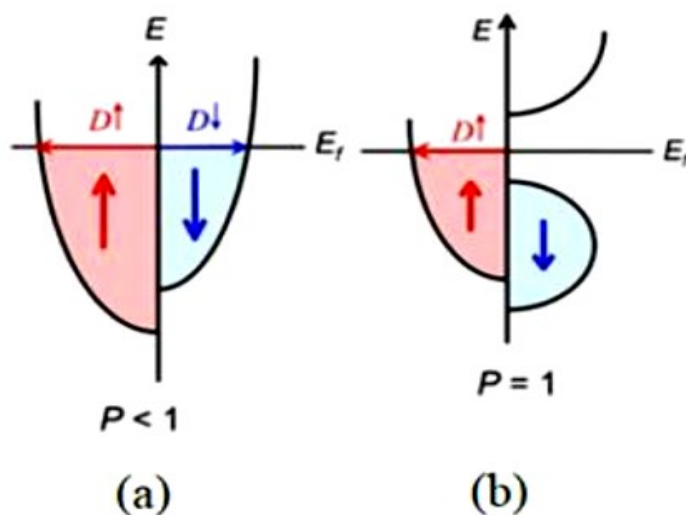


Figure I.6 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique

Cependant, un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [35] ou le graphène [36] sont considérés comme étant des semi-métaux, depuis l'étude de *Groot* [33] 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* [36] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par *Ishida* [37]. Le composé Co_2FeSi [29] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement semi-métallique.

I.5. 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 [33,36]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [38].

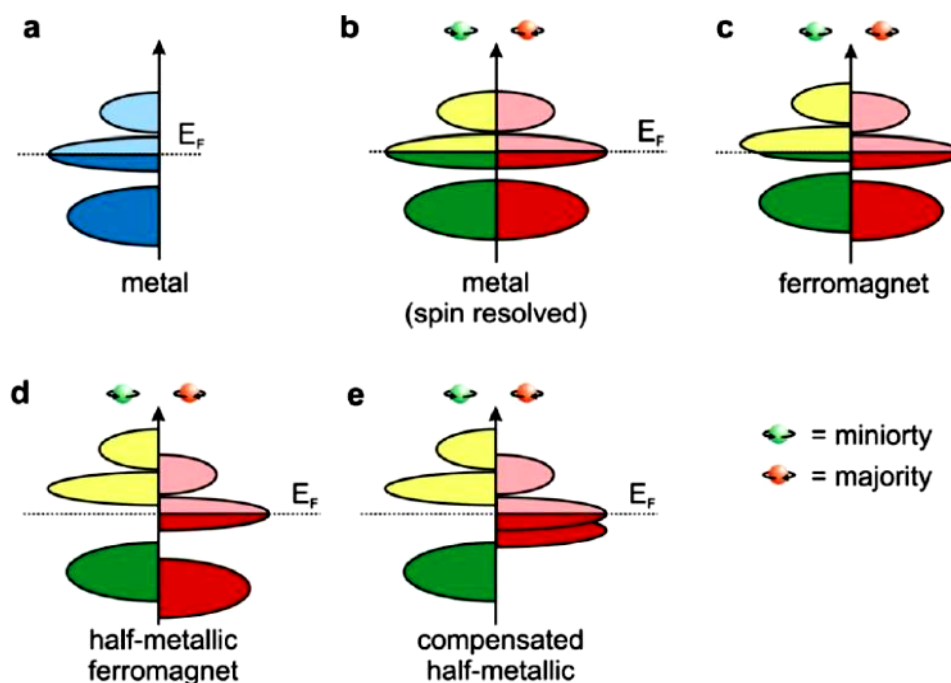


Figure I.7. Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferromagnétique semi-métallique compensé.

La figure I.7 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.6. Les applications de la spintronique :

découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1988 par P. Grünberg [39] et A. Fert [40] 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 vanes 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.8, Figure. I.9)

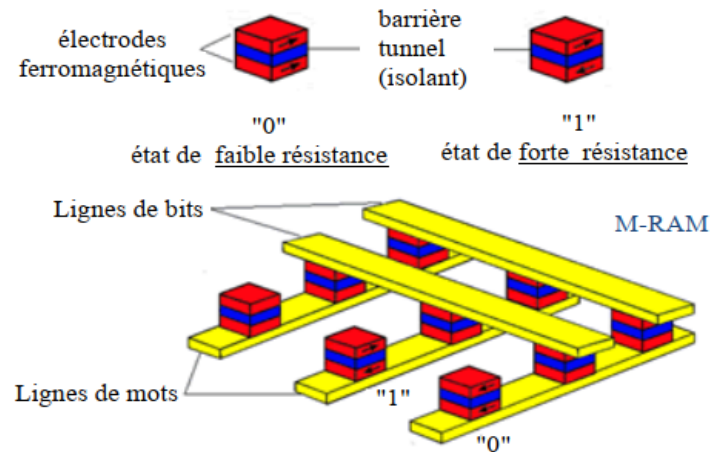


Figure. I.8. schéma d'une MRAM

COMPOSAN

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)

potentiomètre trackball GMR Switch Digital Sensors anners

capteur linéaire codeur capteur GMR somposables

pot. motorisé sensofoil de table et labo sur-mesure

Figure. I.9. Capteurs spintroniques

I.7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel ce mémoire est t'inscrite, notamment, nous avons défini les alliages Heuslers avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs: comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, etc. L'étude des alliages Heuslers est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions théoriques et les analyses expérimentales qui existent dans la littérature, elle est amorcée après plus de cent ans la découverte de ces alliages.

Référence

- [1] F. Heusler , « Über magnetische Manganlegierungen », dans Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, 1903, p. 219
- [2] A.A. Knowlton and O.C. Clifford, « The Heusler alloys », dans Trans. Faraday Soc., vol. 8, 1912, p. 195–206
- [3] M. Richard and Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-VCH, 201 p.
- [4] M. Bouchard, thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- [5] A.J. Bradley and J.W. Rogers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys » vol. A144, no 852, 1934, p. 340–359
- [6] Y.H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, Fiz. Metal. Metalloved., vol. 27, 1969, p. 135
- [7] T. Ohoyama, P.J. Webster and K.C. Williams, J. Phys. D, vol. 1, no 7, 1968, p. 951
- [8] D.R.F. West and D.L. loyd Thomas, Journal of Industrial Metals, vol. 85, 1956, p. 97
- [9] G.B. Johnston and E.O. Hall, J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, no 2, 1968, p. 193-201
- [10] D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams, J. Appl. Phys., vol. 34, no 4, 1963, p. 1362
- [11] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, J. Phys. Soc. Japan, vol. 19, no 8, 1964, p. 1494–1495
- [12] D.J.W. Geldart and P. Ganguly, Physical Review, vol. B1, no 7, 1970, p. 3101
- [13] K. Ramesh Kumar, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 45, 2009, p. 3997

-
- [14] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. [19] C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [15] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [16] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.
- [17] J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628 (2002) 1152.
- [18] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [19] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [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:1103.3855v1.
- [23] M. Puseelj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.
- [24] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.
- [25] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.
- [26] 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.
- [27] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel,|| Phys. Rev., vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr.1936.
- [28] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals,|| Phys. Rev., vol. 54, no. 11,pp. 899–904, Dec. 1938
- [29] 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.
- [30] J. Kübler, Theory of itinerant electron magnetism. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [31] vorgelegt von Vajiheh Alijani Zamani geboren in Tehran/Iran Mainz, 2011

<http://doi.org/10.25358/openscience-1327>

- [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] 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.
- [34] R.J. Soulen, et al., *Science* 282, 85 (1998).
- [35] K. Schwarz, “CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol.16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986
- [36] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745
- [37] 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. 1998.
- [38] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J. Appl Phys* 91 (2002) 8340.
- [39] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [40] 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 :

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

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 Å 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 translation 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 des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [25,26] [Koelling et Arbman, 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 unité 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]

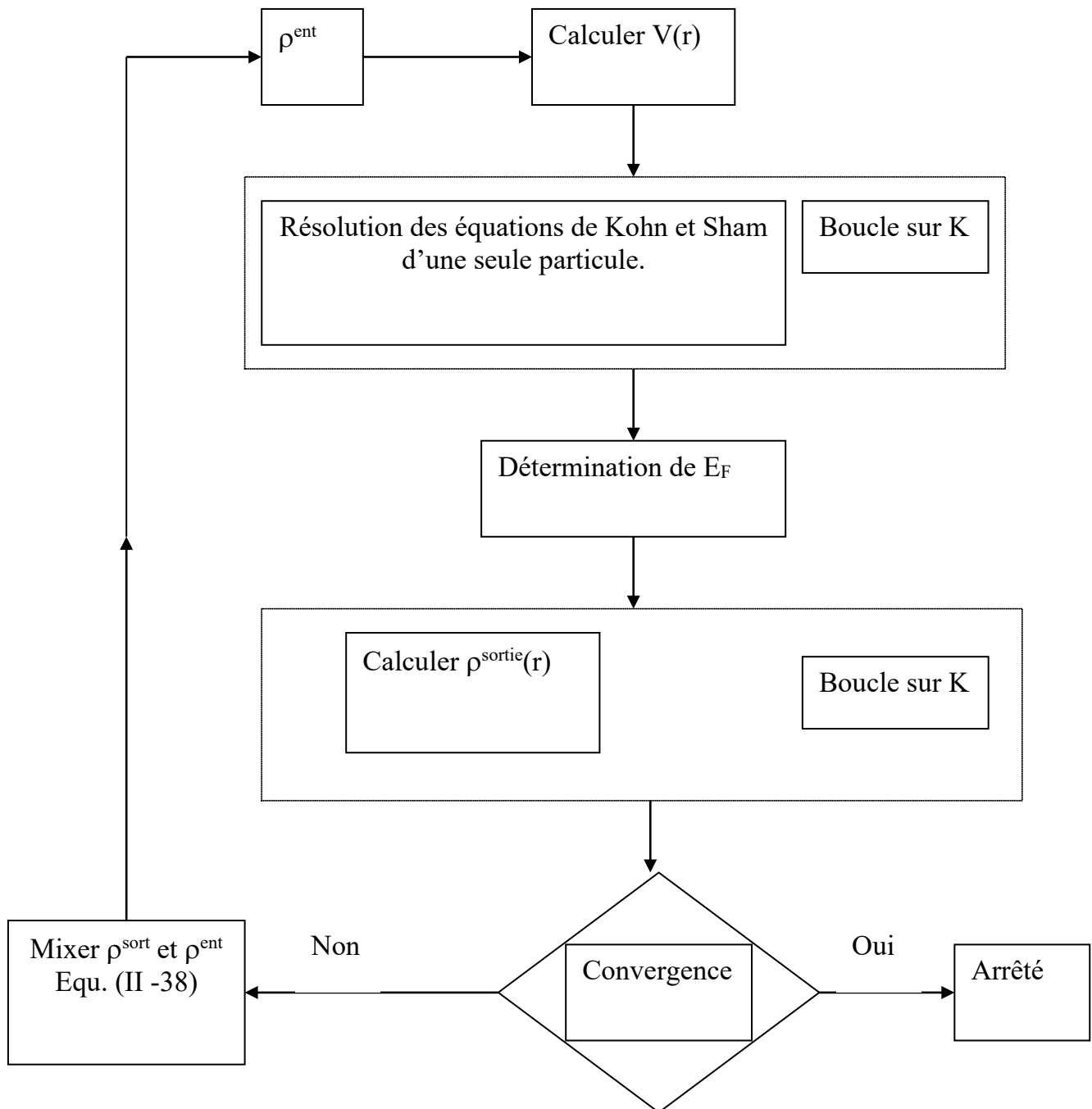


Figure II-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [38]

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).

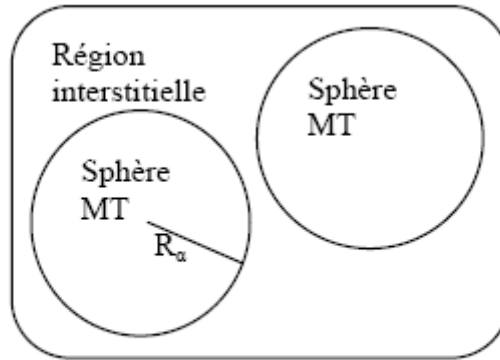


Figure III-1 : Potentiel « Muffin-Tin » [3]

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 :

$$(E_2 - E_1)r.U_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III-4})$$

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_{l_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l_1} proche de E_{l_2} , 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 :

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

La fonction \dot{U}_ℓ est normalisée :

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

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,

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

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 : $\|\dot{U}_\ell\| \cdot |E_1 - E| \leq 1$

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 :

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

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 :

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

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

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

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.

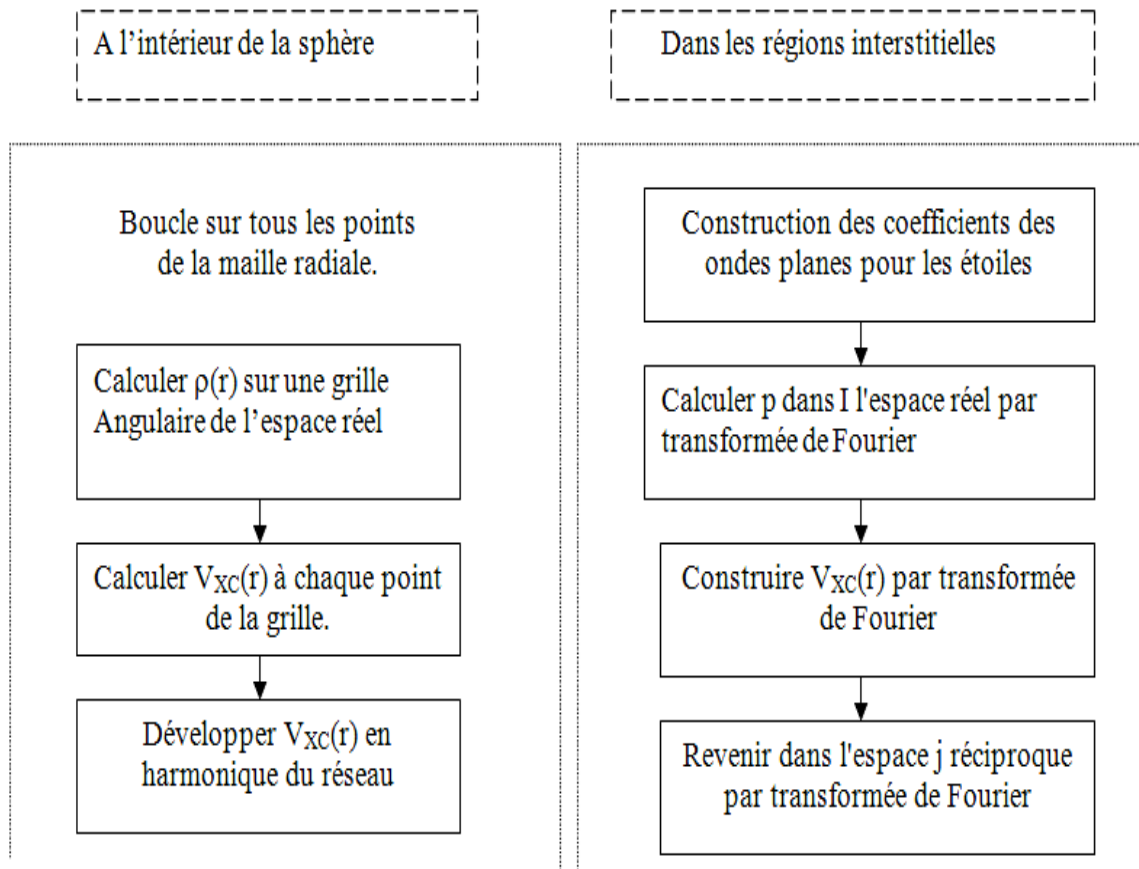
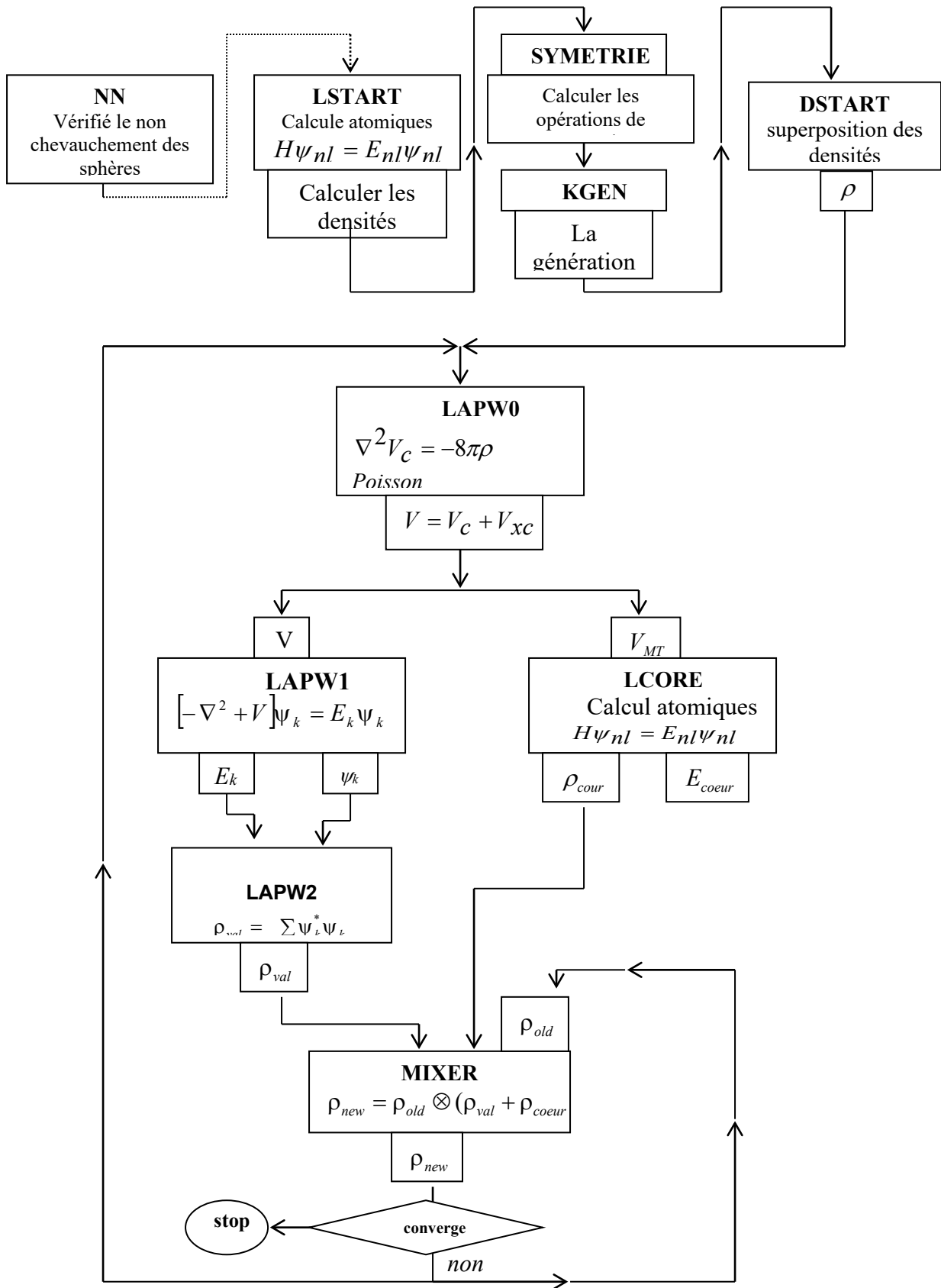


Figure III-4 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

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 multipôles, *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.Blahá , 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], cette méthode est l'une des méthodes les plus précises pour l'exécution des calculs de la structure électronique [2], 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 2.2 u.a, 2 u.a, 2.1 u.a et 2 u.a pour les atomes Os, Ti, Sc et Ga respectivement. Les configurations électroniques des ensembles du système étudié sont: Os[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$, Ti [Ar] $3d^2 4s^2$, Sc [Ar] $3d^1 4s^2$, et Ga [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$. Dans nos calculs, nous avons traité les états Os (Xe), Ti (Ar), Sc (Ar) et Ga (Ar) comme étant des états de cœur, et les états Os ($6s^2 4f^{14} 5d^6$), Ti ($3d^2 4s^2$), Sc ($3d^1 4s^2$), et Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) 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. Le schéma Monkhorst-Pack dans la zone Brillouin est réalisé avec 1500 points k spéciaux [6]. La convergence est achevée en utilisant 1500 points spéciaux pour les deux composés Os_2YGa (Y=Sc, Ti), le $R_{MT} * K_{Max}$ est pris égal à 7 (où R_{MT} représente le plus petit rayon Muffin-Tin et L_{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], 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 $L_{Max} = 10$. L'amplitude du plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier de densité de charge était $G_{max} = 14$ (a. u)⁻¹. Nous avons divisé ce chapitre en deux parties: Les propriétés structurales, et électroniques.

IV.2. Propriétés structurales

Les composés Heusler complets sont des intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2:1:1 (X_2YZ) dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est l'élément principal du groupe. Ces composés cristallisent en deux structures prototypes; le type dit « régulier » (Cu_2MnAl , prototype L_{21}) avec groupe d'espace, ($Fm\bar{3}m$, N° .225), et la structure de type Hg_2CuTi (parfois appelée type Heusler « inverse », qui

peut être dérivée du type Heusler « régulier » en échangeant la moitié des atomes en position 8c avec le 4b- élément occupant la position, avec un groupe d'espace($F43m$, N°216 type X_a) [8]. Pour la structure prototype L_{21} , 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 ($0, 0, 0$) [8- 10]. Le type X_a a quatre positions équivalentes dans la cellule unitaire, où les X_1 occupent 4d ($1/4, 1/4, 1/4$), Y dans 4c ($3/4, 3/4, 3/4$), X_2 dans 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et Z dans 4a ($0, 0, 0$) [9 - 11]. La structure de l'état fondamental est présenté dans la figure (IV.1).

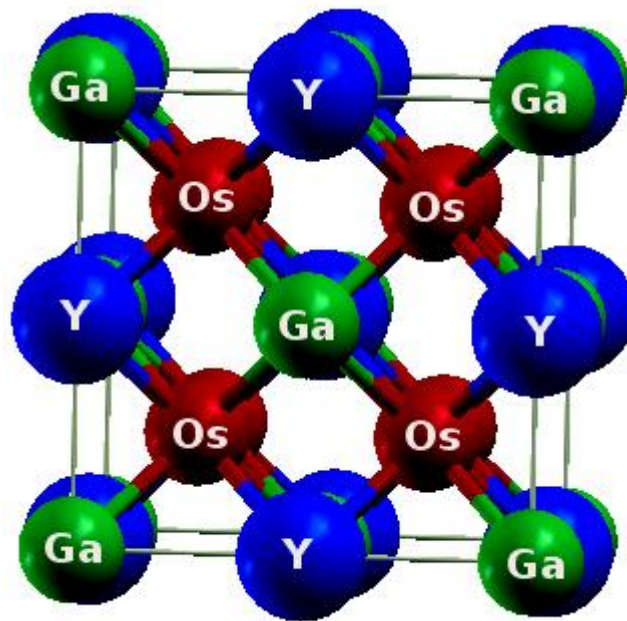


Figure (IV.1) . La maille conventionnelle du Os_2YGa ($Y=Sc,Ti$): la phase cubique L_{21} de type Cu_2MnAl

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[12]. Afin de calculer les propriétés d'état et pour déterminer la structure la plus stable pour les composés Os_2YGa ($y= Sc, Ti$), nous avons utilisé la procédure de minimisation d'énergie. Dans cette procédure, les énergies totales sont calculées pour les phases de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi pour les différents volumes autour du volume cellulaire d'équilibre V_0 , où les tracés des énergies totales calculées en fonction du volume réduit pour ces composés sont donnés sur la Fig. 2. Il ressort de

ces courbes E-V que la phase de type Cu_2MnAl est plus stable que la phase Hg_2CuTi pour les deux composés Os_2ScGa et Os_2TiGa aux conditions ambiantes. Les énergies totales calculées sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [13].

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

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

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

pour déterminer les propriétés de l'état fondamental telles que la constante de réseau d'équilibre a_0 , le module de volume B et la dérivée de pression du module de volume B' . De plus, les paramètres d'équilibre calculés (a_0 , B et B') dans les deux structures sont donnés dans le tableau 1, Dans l'ensemble, nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les résultats de Micheal Gillisen [12].

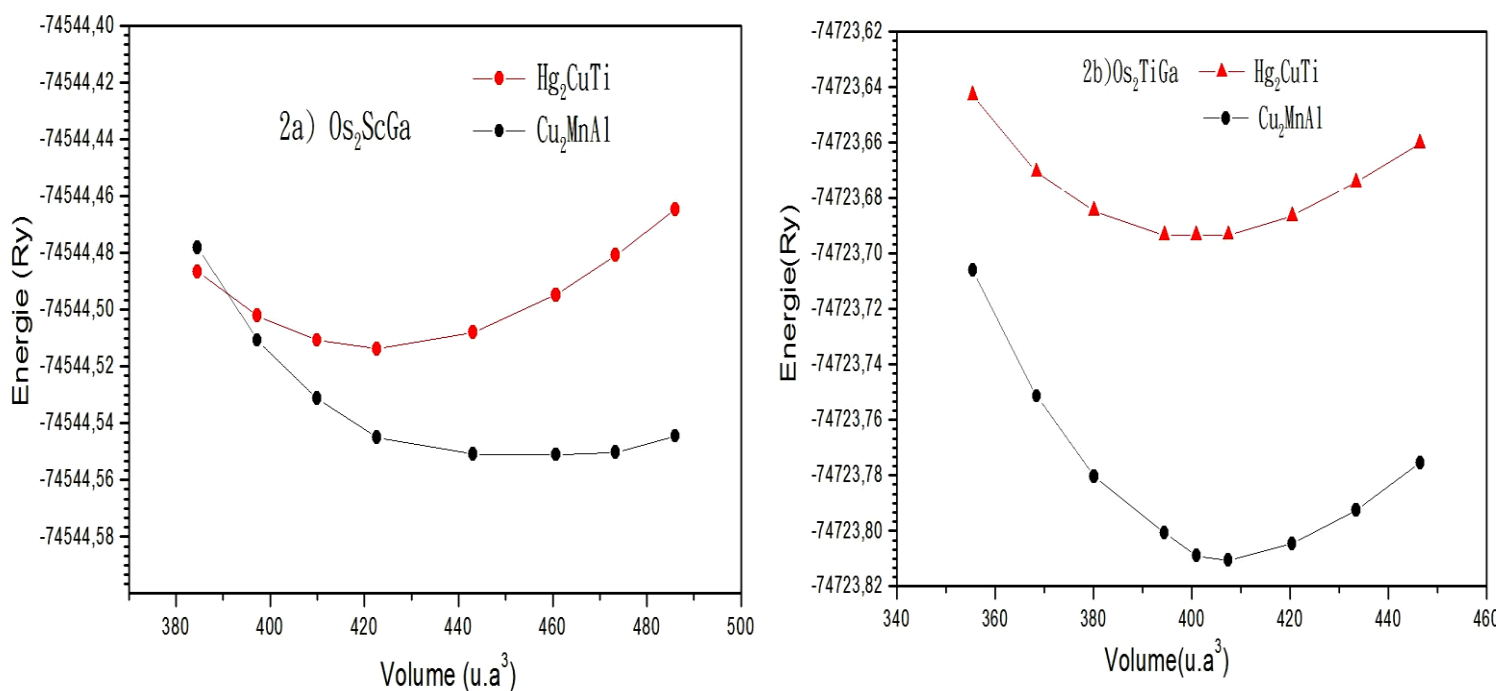


Figure: (IV-2) La Variation de l'énergie totale des composés: 2a) Os_2ScGa , 2b) Os_2TiGa , en fonction du volume.

Composé	Structure	a (Å)	B (GPa)	B'	E_{coh} (ev)	$E_{\text{d'équi}}$ (Ry)
Os ₂ ScGa	Cu ₂ MnAl	6.267 6.265 [12]	195.4	4.86	-11.27	-74544.551020
	Hg ₂ CuTi	6.32	193.41	4.84	-11.24	-74544.513653
Os ₂ TiGa	Cu ₂ MnAl	6.158 6.169 [12]	246.5	4.04	-11.72	-74723.810861
	Hg ₂ CuTi	6.204	230.3	4.93	-11.6	-74723.693515

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 Os₂YGa, Y = (Sc, 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) pour les deux composés [14]. L'énergie de cohésion E_{coh} de Os₂YGa (Y=Sc, Ti), est connue comme l'énergie totale des atomes constitutifs moins l'énergie totale du composé est donnée par l'équation (IV-4) [15].

$$E_{\text{coh}}(\text{Os}_2\text{YGa}) = E_{\text{Total}}(\text{Os}_2\text{YGa}) - [x E_{\text{coh}}(\text{Os}) + y E_{\text{coh}}(\text{Y}) + z E_{\text{coh}}(\text{Ga})] \quad (\text{IV-4})$$

Où $E_{\text{Total}}(\text{Os}_2\text{YGa})$ est l'énergie totale de la cellule unité utilisée dans le présent calcul, x , y et z sont les nombres d'atomes Os, Ti, Ga dans la cellule unité respectivement, $E_{\text{coh}}(\text{Os})$, $E_{\text{coh}}(\text{Sc})$, $E_{\text{coh}}(\text{Ti})$ et $E_{\text{coh}}(\text{Ga})$, sont les énergies atomiques isolées des constituants purs. Les énergies de cohésion sont également indiquées dans le tableau (IV-1), On trouve que la structure Cu₂MnAl est plus stable pour les deux composés. À partir de ce résultat, on peut dire que le composé Os₂TiGa présente la plus grande stabilité structurale que le composé Os₂ScGa, 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-3. (a ,b)) 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 [16].

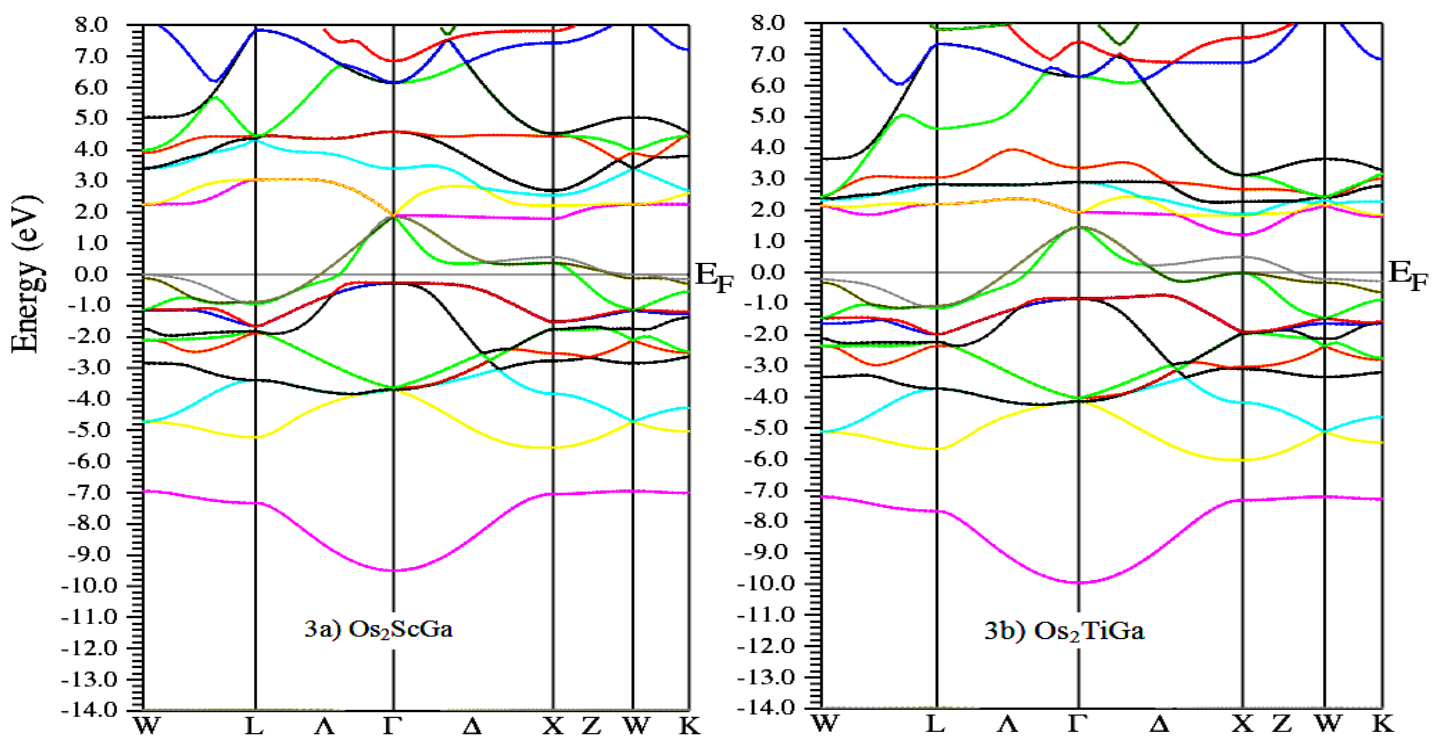


Figure . (IV-(3a,3b)). Structure de bande calculée des composés : 3a) Os_2ScGa , 3b) Os_2TiGa

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 Os_2ScGa et Os_2TiGa , 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 54,4 et 40.8 états par unité de cellule par eV, respectivement pour Os_2ScGa et Os_2TiGa . Par conséquent il y a une disposition à la baisse a conclu qui fait que Os_2ScGa est plus conducteur que Os_2TiGa . Nous trouvons que les TDOS autour du niveau de Fermi proviennent principalement d'électrons (Ti -d) et (Os -d), les états d des éléments Ga occupent la partie la plus basse des états de valence et ont une petite contribution autour du niveau de Fermi. Malgré il y'a deux atomes de Os est un seule atome de Sc mais la contribution de l' atome de Sc est plus efficace que l'atome de Os. L'hybridation entre les états Os (d), Ti (d) et Ga (d) devient plus faible quand le paramètre de réseau diminué 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 résultats de la même famille [16].

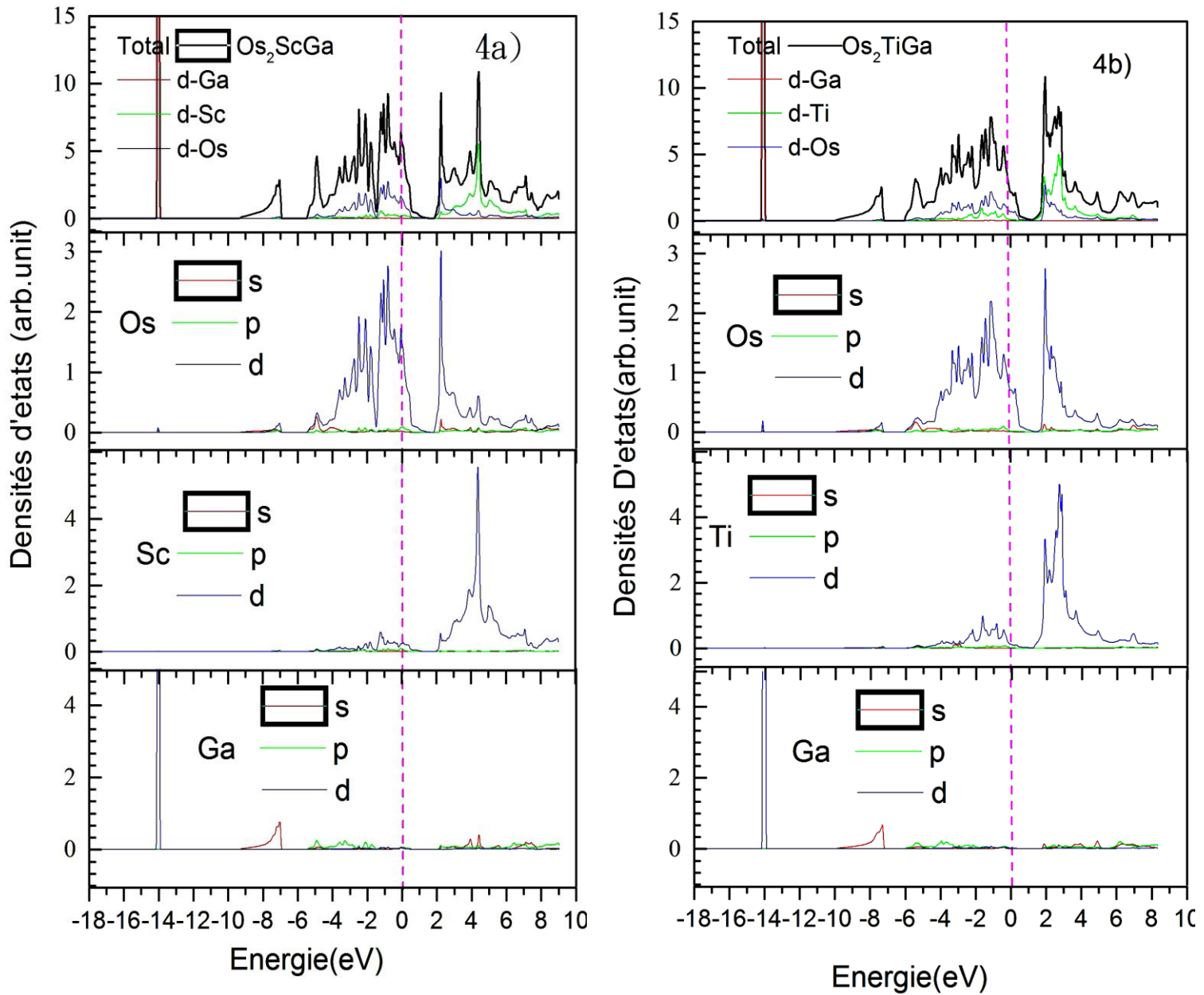


Figure (IV(4a, 4b)). Densité d'état totale et partielle des composés 4a) Os_2ScGa ,
4b) Os_2TiGa

References

- [01] 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).
- [02] 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.
- [03] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140, 1965.
- [04] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996).
- [05] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, 737, 1986.
- [06] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976.
- [07] An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz.(2008)
- [08] J.M. Khalaf Al-Zyadi, G.Y. Gao, K.L. Yao, J. Alloys Comp. 565, 17 (2013).
- [09] M. Chehrouri, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, M. Berber, A. Boudali, J. Alloys Comp. 722, 564 (2017).
- [10] J.L. Morán-López, R. Rodríguez-Alba, F. AguileraGranja, J. Magn. Magn. Mater. 131, 417 (1994).
- [11] L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, C. Felser, Phys. Rev. B 90, 214420 (2014).
- [12] Gi llessen Michael, Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz, aus Aachen
- [13] 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.
- [14] M. Leitner, Crystal Lattice Structures: Index by Space Group.
- [15] A. Asadi Mohammad Abadi ,G.Forozani ,S. Mahdy Baizae ,A. Gharaati ,Journal of Superconductivity and Novel Magnetism le volume 32, (2019).
- [16] N Arikan, 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

Au cours de cette approche, nous faisons des investigations sur les différentes propriétés physiques des matériaux étudiés à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) . Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques, des alliages dites "Full Heusler" de type Os_2YGa ,(Y=Sc,Ti).

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 . les résultats obtenues montrent que la structure Cu_2MnAl est plus stable que la structure Hg_2CuTi pour les deux composés. cette résultats a été confirmé par le calcul de l'énergie de cohésion. Au même temps en peut dire que le matériau Os_2TiGa est plus stable et plus dur que le composé Os_2ScGa . Nous avons étudié les propriétés électroniques en déterminant les structures de bandes, les densités d'états, les résultats ont montré que le composé Os_2ScGa 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 composés dites "Full Heusler" de type Os_2YGa (Y=Sc, 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 optiques et thermodynamique du ces composés.

Résumé

En utilisant les calculs fonctionnels de densité de premier principe, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Os_2YGa , ($Y=Sc, Ti$) dans les types Hg_2CuTi et Cu_2MnAl . les structures ont été étudiées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation à gradient généralisé (GGA) où les résultats montrent que la structure de type Cu_2MnAl est énergétiquement plus stable que la structure de type Hg_2CuTi pour les composés Os_2YGa , ($Y=Sc, Ti$) au volume d'équilibre. Les composés complets de Heusler Os_2YGa , ($Y=Sc, Ti$) sont métalliques dans le Structure de type Cu_2MnAl .

Mots clés : Fp-LAPW, DFT, GGA, Os_2YGa , ($y = Sc, Ti$).

Abstract

Using first principle density functional calculations, structural, electronic and magnetic properties of Os_2YGa , ($Y = Sc, Ti$) compounds in Hg_2CuTi and Cu_2MnAl types. The structures were studied by the method of full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW). The exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (GGA) where the results show that the Cu_2MnAl type structure is energetically more stable than the Hg_2CuTi type structure for the Os_2YGa compounds, ($Y = Sc, Ti$) at equilibrium volume. Heusler's complete compounds Os_2YGa , ($Y = Sc, Ti$) are metallic in the Cu_2MnAl type structure.

Key words: Fp-LAPW, DFT, GGA, Os_2YGa , ($y = Sc, Ti$).

الملخص

باستخدام الحسابات الوظيفية الأولية للكثافة ، الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات Os_2YGa ، ($Y = Sc, Ti$) في أنواع Hg_2CuTi و Cu_2MnAl . ، ويستند العمل الحالي إلى شفرة Wien2k باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم تقييم طاقة التبادل والارتباط كجزء من تقريب GGA. حيث تظهر النتائج أن بنية نوع Cu_2MnAl أكثر استقرارًا من هيكل نوع Hg_2CuTi لمركبات Os_2YGa ، ($Y = Sc, Ti$) عند حجم التوازن. مركبات Heusler الكاملة Os_2YGa ، ($Y = Sc, Ti$) معدنية في هيكل نوع Cu_2MnAl .