

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR & DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES
FACULTÉ DES SCIENCES
SIDI BEL ABBÈS

THESE

DE DOCTORAT 3ème cycle

Présentée par

BENNADJI ABDERRAHIM

Spécialité : physique

Option : Modélisation et simulation numérique

Intitulé

Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des alliages $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$, Co_2XSi ($\text{X}=\text{Mn}, \text{Fe}$) et $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ par la méthode de premier principe.

Soutenue le 30 / 06 / 2016

Devant le jury

Président :

Mr. BOUHAFS Bachir

Pr UDL-SBA

Directeur de thèse :

Mr. AMERI Mohammed

Pr UDL-SBA

Examineurs :

Mr. ZAOUI ALI

Pr UDL-SBA

Mr. BENS Aid DJILLALI

M.C.A Ain Temouchent

Mr. ARBOUCHE OMAR

M.C.A SAIDA

Année universitaire : 2015/2016

Dédicaces

Je remercie tous d'abord ALLAH de nous avoir bénies dans nos études, l'aboutissement en est la preuve.

Nous dédions ce modeste travail qui est nous cher de part l'expérience que nous avons acquis et les souvenirs qui nous reste après l'avoir terminé a :

Nos chers parents si compréhensifs et si patients et que remercier est un acte qui ne suffit pas à leur rendre suffisamment hommage.

A nos familles frères et sœurs qui nous ont accompagné même par les bonnes intentions dans la réalisation de ce travail.

A nos amis et nos collègues qui sont la somme de nos souvenirs dans l'université.

A notre encadreur Pr AMERI MOHAMMED

Dr BENSALD DJILLALI, Dr AZZAZ YAHIA, ZAOUI ALI ARBOUCHE OMAR

...Merci beaucoup.

BENNADJI.ABDERRAHIM

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout Puissant de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Lors de la rédaction de cette partie, il nous est vraiment difficile de choisir les mots adéquats pour exprimer notre gratitude, soit en cherchant des termes généraux pour remercier chaque personne en les classant dans un groupe, soit en les citant un par un en s'assurant qu'aucune personne n'ait été oubliée.

Nous remercions très sincèrement Monsieur Pr Mohammed Ameri, notre encadreur, pour nous avoir permis d'effectuer dans d'excellentes conditions ce mémoire de fin d'étude, pour son écoute, son encadrement efficace et son soutien tout au long de ce travail.

Au terme de nos études, il nous est agréable de pouvoir remercier tous nos enseignants (es) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur Djilali LIABES de Sidi Bel Abbes qui ont participé à notre formation scientifique.

Nos vifs remerciements sont adressés particulièrement à Monsieur Pr BOUHAFS Bachir qui a bien voulu honorer et accepter la présidence jury.

Enfin, nous aimerons formuler toute notre reconnaissance aux personnes ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

A. BENNADJI.

Table des matières

Liste des figures	iv
Liste des tableaux	vii
Introduction générale	01
Références	05

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1.Introduction	07
I.2.Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	07
I.2.1 Equation de Schrödinger	08
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	09
I.2.3.Approximation Hartree	09
I.2.4.Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	11
I.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	11
I.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham	12
I.2.4.3 .Traitement de terme d'échange et corrélation	14
I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)	15
I.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	16
I.2.4.3.c Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA)	18
I.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	18
Références	20

Chapitre II : La méthode FP-LAPW et FP-LMTO

II.Introduction	23
II.1.LA Méthode FP-LAPW	23
II.1.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	24
II.1.2. La méthode LAPW et ses propriétés	27
II.1.2. a. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	28
II.1.2. b les fonctions de base de la méthode LAPW	28
II.1.2. c. la représentation du potentiel et de la densité de charge	29

II.1.2. d. Détermination des potentiels	29
II.1.3. Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW	32
II.1.4. Mixage LAPW/APW+lo	33
II.1.5. Le code WIEN2K	34
II. 2 Introduction	36
II.2.1. Approximation de muffin-tin	37
II.2.2. Instruction de base	38
II.2.3. Fonction de base	38
II.2.3.a. Sphères Muffin-tin	40
II.2.3.b. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	41
II.2.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »	43
II.2.4.a. Propriétés de base	44
II.2.4.b. Formalismes des fonctions de Hankel lissées	45
II.2.4.c. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	47
II.2.5. Intégrales analytiques de deux centres	49
II.2.6. Développement autour d'un site	50
II.2.7. Augmentations dans la méthode FP-LMTO	51
II.2.8. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie $M-T$)	52
II.2.9. La contribution d'échange et de corrélation	52
II.2.10. Les fonctions d'ondes	53
II.2.11. Calcul de la densité de charge	54
II.2.12. Harmoniques sphériques	54
II.2.13. Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO	55
II.2.14. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO	56
Références	59

Chapitre III : Généralités sur les alliages heusler et les skutterudites

Introduction	62
III. 1. Les alliages Heusler	62
III.1.1 Nomenclature des alliages Heusler	64
a-Alliages semi-Heusler	64
b-Alliage Heusler	64
III.1.2. structure cristalline	65
III.1.3. Composés semi-Heusler	69
III.1.4. Les Composés Heusler	70
III.2. Les skutterudites	73
III.2.1. Structure Cristalline des skutterudites binaire et remplie	73
a- Structure Cristalline des skutterudites binaire	73
b- Structure Cristalline des skutterudites remplies RM_4X_{12}	74
III.2. 2. Les propriétés thermiques	76
III.2. 3. Les propriétés thermoélectriques	77
Références	78

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. Introduction	82
IV.1. Les alliages Heusler	82
IV.1.1. Détails de calculs	82
IV.1.2. Les propriétés structurales	83
IV.1.3. Les propriétés électroniques	86
IV.1.3.a. Structure de bande	86
IV.1.3.b. Densité d'états	89
IV.1.3.c. Moment magnétique et polarisation de spin	91
IV.2. Les skutterudites	94
IV.2.1. Détails de calculs	94
IV.2.2. Les propriétés structurales du skutterudites $EuFe_4Sb_{12}$	94
IV.2.3. Les propriétés élastiques	98
IV.2.4. Les propriétés thermodynamiques	102
Références	115

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	14
Figure I.2	Le calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	19
Figure II.1	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin	24
Figure II.2	La représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes (APW) et (LAPW)	26
Figure II.3	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	32
Figure II.4	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	45
Figure II.5	La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel	48
Figure II.6	Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW	57
Figure III.1	Tableau périodique des éléments	63
Figure III.2	(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)	66
Figure III.3	(a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard	68
Figure III.4	Structure Heusler inverse CuHg ₂ Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b)	68
Figure III.1	Structure cristalline d'une skutterudite	74
Figure III.2	Structure des skutterudites remplies	75
Figure III.3	La maille de la structure skutterudite remplie	76

Figure IV.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2FeSi en utilisant la GGA et GGA+U	84
Figure IV.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2MnSi en utilisant la GGA et GGA+U	84
Figure IV.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}$ en utilisant la GGA et GGA+U	85
Figure IV.4	Structure de bande pour (a) Co_2FeSi , (b) Co_2MnSi et (c) $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ (avec l'approximation GGA+U)	87
Figure IV.5	Densités partielles des Etats pour a- Co_2FeSi , b- Co_2MnSi et c- $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ avec GGA et GGA+U	90
Figure IV.6	le moment magnetique totale en fonction de composition x	92
Figure IV.7	Structure cristalline du skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$	96
Figure IV.8	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$	96
Figure IV.9	L'énergie en fonction des courbes de volume pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ sein de LDA et LSDA	101
Figure IV.10	La pression et la dépendance de la température du volume par rapport à V/V_0	105
Figure IV.11	La variation du module vrac en tant que fonction de la température à différentes pressions	106
Figure IV.12	Variation de la Capacité calorifique en fonction de la température de $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ à des pressions différentes	107
Figure IV.13	Variation de la capacité thermique C_p du $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ à des différentes pressions	108
Figure IV.14	Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pression pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$	109
Figure IV.15	Variation de la température Debye θ_D en fonction de la température à différentes pression	110
Figure IV.16	Variation de l'enthalpie en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$	111
Figure IV.17	L'énergie de Gibbs calculée en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$	112
Figure IV.18	La variation de l'entropie (S) en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$	113

Figure IV.19 Variation de l'énergie en fonction de la température à des **114**
différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 _b .	65
Tableau III.2	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler.	70
Tableau III.3	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des Composés Heusler.	71
Tableau IV.1	paramètres structuraux, a_0 paramètres réseaux (A°), module de compressibilité B_0 (GPa), la dérivé B' et les moments magnétiques total et partielles (μB) pour les différents composés Co_2FeSi , Co_2MnSi et $Co_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}Si$ en utilisant GGA et GGA+U.	86
Tableau IV.2	Le gap énergétique et les spins de polarisation de l'alliage $Co_2Mn_xFe_{1-x}Si$	89
Tableau IV.3	Le nombre des ondes planes utilisées (NPW), énergie de cut-off (Ryd) et le rayon de la muffin-tin sphère (MTS) (a.u).	95
Tableau IV.4	Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité, sa dérivée première et les paramètres internes y et z du $EuFe_4Sb_{12}$.	97
Tableau IV.5	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le paramètre d'anisotropie A et le rapport de Paugh pour différentes pressions hydrostatique.	100
Tableau IV.6	La vitesse d'onde élastique longitudinal, transversal et moyenne (v_l, v_t et v_m en m/s) et la température de Debye (θ_D en K) du composé $EuFe_4Sb_{12}$.	104

Introduction générale

Introduction générale

La physique est la science qui tente de comprendre, de modéliser et d'avoir expliqué les phénomènes naturels de l'univers. Entre le monde de l'infiniment petit (les particules élémentaires), et celui de l'infiniment grand (le Big Bang et la cosmologie quantique), la physique quantique se déploie dans tous les domaines de la physique atomique, moléculaire et bien sûr nucléaire. Il y a par exemple la chimie quantique, l'optique quantique et la physique de la matière condensée. La mécanique quantique est la théorie fondamentale des particules de matière constituant les objets de l'univers et des champs de force animant ces objets.

Ainsi, les lois de la mécanique quantique expliquent pourquoi les atomes et les molécules sont stables, peuvent émettre et absorber de la lumière, mais aussi se combiner dans les réactions chimiques. Elles rendent compte de phénomènes surprenants que la supraconductivité et la superfluidité de l'hélium et aussi de phénomènes moins exotiques comme le ferromagnétisme des aimants et la conduction électrique des métaux ou l'existence d'isolants.

La compréhension des propriétés physiques des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se font en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux dans le cadre général est fourni par la théorie des bandes. Et avec l'apparition d'ordinateurs puissants, de nouvelles méthodes de simulation ont été développées.

Actuellement, et grâce aux techniques dites de premiers principes, il est possible de calculer les propriétés d'un matériau non encore synthétisé et ceci en connaissant seulement les atomes le constituant. Ces propriétés regroupent aussi bien tout ce qui est structural (constante du réseau, phase fondamentale, transitions de phases, élasticité, module de compressibilité, ...), optoélectronique (spectre énergétique, états quantiques, gaps, constante diélectrique, ...) ou thermodynamique.

Avant tout, il faut que le travail soit justifié car il ne s'agit pas de calculer toutes les combinaisons possibles des atomes, mais d'effectuer un travail ciblé qui réponde soit aux besoins technologiques de l'heure, pour des applications données, pour trancher une question qui reste ouverte ou pour comprendre un phénomène inattendu et qui aurait été découvert dans un matériau donné.

Les règles de l'art veulent que le choix de la méthode de calcul soit justifié mais en général, c'est quasiment impossible car la maîtrise de chaque méthode est très coûteuse en termes de temps et de travail. De ce fait, il y a des équipes qui se sont spécialisées dans l'une ou l'autre méthode. Ceci vaut aussi bien chez nous que dans les pays développés aux traditions

de recherche solidement établies. Le piège à éviter c'est celui de tomber dans la facilité d'utiliser un code source ou un logiciel sans jamais essayer de savoir exactement ce qu'il y a à l'intérieur et la théorie qu'il y a derrière.

Pour notre part, nous allons choisir la méthode FP-LAPW implanté dans le code Wien2K et la méthode FP-LMTO en utilisant le logiciel Mindlab pour faire une étude sur Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques et les alliages skutterdites.

Une évolution majeure a eu lieu quand Josiah Willard Gibbs (1839-1903), physico-chimiste américain, réussit à démontrer que les propriétés thermodynamiques reliées à la structure atomique avaient un lien direct avec les propriétés physiques d'un matériau. À la suite de cela, la science des matériaux ne s'est plus limitée aux métaux ou aux céramiques et s'est considérablement diversifiée, notamment avec le développement des plastiques, des semi-conducteurs après la seconde Guerre mondiale. Aujourd'hui, le principal moteur de l'innovation de cette science est constitué par le développement de nouvelles technologies destinées à des domaines de pointe tels que les nanotechnologies (l'infiniment petit) ou l'aérospatial.

Les [métaux](#) sont des matériaux dont les éléments chimiques ont la particularité de pouvoir former des [liaisons métalliques](#) et perdre des [électrons](#) pour former des [cations](#) (exemple : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ou Fe^{3+}). Ils peuvent être caractérisés aussi bien de manière physico-chimique que de manière électronique. Les métaux se caractérisent par plusieurs particularités physiques. Ils sont de bons conducteurs électriques, cette caractéristique se mesure soit grâce à la [conductivité](#) soit grâce à son inverse, la [résistivité](#). Ils sont aussi de bons conducteurs thermiques et possèdent un éclat lumineux. Du point de vue mécanique, ils se caractérisent par des propriétés telles que leur [module d'élasticité](#) (généralement élevé, de l'ordre de plusieurs [GPa](#)), leur [dureté](#), leur [ductilité](#).

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.

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 ...). 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 suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux.

Les skutterudites sont également une famille extrêmement riche. Leurs propriétés physiques intéressent à la fois le physicien en raison de la grande diversité des phénomènes qui se manifestent à basse température. En effet, une très large variété d'état magnétique et électronique a pu être mise en évidence dans ces composés : propriétés supraconductrices [1-3], semi-conducteur [4], comportement de fermions lourds [5], non-liquide de Fermi [6], magnétique à longue distance [7-14] mais aussi l'ingénieur en raison du fort potentiel de certaines Skutterudites semi-conductrices pour des applications en génération d'électricité.

Ces dernières années, la recherche autour des composés skutterudites a de nouveaux phénomènes physiques exotiques à basse température. Elle a conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de conduction comme elle a positionné ces matériaux comme des candidats potentiels dans des dispositifs thermoélectriques. Ces résultats ont naturellement favorisé le développement de dispositifs utilisant ces matériaux.

Dans ce contexte, l'objectif de ce mémoire est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaire $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ avec ($x = 0, 0.5, 1$) ainsi que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

La structure du manuscrit comporte quatre chapitres :

- Le premier est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [15-16] formulée par Hohenberg, Kohn et Sham qui ont fourni les fondations pour des calculs précis.

On présente : l'équation de Schrödinger, les différentes approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé utilisées lors de la détermination du terme d'échange et de corrélation de l'énergie et la méthode de la résolution des équations.

- Une description détaillée des méthodes FP-LAPW et FP-LMTO sont représentés dans le deuxième chapitre : L'avantage de ces deux méthodes est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation, sans oublier les codes qui sont mis librement à

la disposition des chercheurs par les auteurs et ils sont écrits d'une manière très pédagogique assez transparente pour permettre aux étudiants de dépasser le stade d'utilisateurs

- Dans le troisième chapitre, nous essayons de fournir un aperçu général sur les alliages Heusler et les skutterudites, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.
- Le quatrième chapitre nous permet de faire une interprétation des résultats obtenus d'après une étude par simulation numérique des alliages ternaires : Co_2FeSi et Co_2MnSi ainsi que les quaternaires : $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ et le skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Enfin nous terminerons cette étude par une conclusion générale.

Références :

- [1] G.P. Meisner.« superconductivity and magnetic order in ternary Rare earth transition metal phosphides».Physica B (1981);108: 763.
- [2] I. Shirovani, T. Uchiyama, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo, T. Yagi.« Superconductivity of Filled Skutterudites $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$ ». Phys. Rev. B (1997); 56:7866.
- [3] E.D. Bauer, N.A. Frederick, P.-C. Ho, V.S. Zapf, M.B. Maple. «Superconductivity and heavy fermion behavior in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ».Phys. Rev. B (2002); 65: 100506.
- [4] I. Shirovani, T. Uchiyama, C. Sekine, M. Hori, S. Kimura, N. Hamaya, J.« Electrical and Magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ and $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$ with the Skutterudite Structure ». Solid State Chem. (1999); 142: 146.

-
- [5] E.D. Bauer, A. Slebarski, E.J. Freeman, C. Siirvent, M.B. Maple.« Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound $CeOs_4Sb_{12}$ ».J. Phys.: Condens. Matter (2001); 13: 4495.
- [6] N. Takeda, M. Ishikawa, J. « The effect of La substitution and magnetic field on non-Fermi-liquid behaviour in $CeRu_4Sb_{12}$ ».Phys: Condens. Matter (2001);13: 5971.
- [7] M.S. Torikachvili, et al., J. Magn. Magn. Mater. (1986) ; 54–57 : 365.
- [8] N.R. Dilley, et al., Phys. Rev. B(1998) ; 58 : 6287.
- [9] M.B. Maple, et al., Physica B(1999) ; 259–261 : 8.
- [10] A.Leithe-Jaspe r, et al., Solid State Commun. (1999) ; 109 : 395.
- [11] D.A. Gajewski, et al., J. Phys. (1998) ; 10 : 6973.
- [12] N.Takeda, M.Ishikawa, Physica B(1999); 259–261: 92.
- [13] E.D. Bauer, et al. J. Phys. (2001); 13: 5183.
- [14] M.E. Danebrock, C.B.H. Evers, and W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids (1996); **57**: 381.
- [15] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B 864, 136 (1964).
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).

Chapitre I

*Théorie de la fonctionnelle de
densité*

Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1. Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mise à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- Les méthodes empiriques qui exigent les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- Les méthodes ab initio (de premiers principes), dont les paramètres sont libres et basées seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons et noyaux

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltoniens modèles (comme Hamiltonien d'Hubbard ou Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les corrélés. Ces paramétrées d'entrés aux Hamiltonien modèles sont introduits comme point de départ des calculs compliqués dans les systèmes à N corps . Les méthodes de premiers principes visent à résoudre les problèmes complique des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique du noyau .comme une première approximation, les noyaux sont considérer fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régis par l'équation de Schrödinger. Premier principe signifient que la seule information d'entée exigée est les nombres atomiques des constituants du système.

I.2. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT :Density Functional Theory) [1] fournit une méthodologie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importantes, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock qui requiert –notamment dans le cas des oxydes de métaux de transitions – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme cet aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

1.2.1. Equation de Schrödinger :

L'Hamiltonien d'un système isolé de particules chargées correspond à la somme des énergies cinétiques de chaque particule, soit M noyaux et N électrons et des énergies potentielles d'interaction coulombienne entre toutes les particules. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad \text{I.1}$$

Avec :

- \hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- \hat{T}_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- \hat{V}_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- \hat{V}_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- \hat{T}_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit

$$H = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2} \quad \text{I.2}$$

Les termes contenant Δ_i représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{I.3}$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron (dernier terme de l'équation). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree [2] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

1.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent

donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \hat{V}_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [I.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{I.3}$$

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

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{I.4}$$

Avec Ψ_e et E : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

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

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad \text{I.5}$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de Ne électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{approchée} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad \text{I.6}$$

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 du système électronique est surestimée. 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:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{I.7}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$ 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 :

$$-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{I.8}$$

Le premier terme potentiel $W(\mathbf{r})$ d'équation (I.8) 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 $U_i(\mathbf{r})$ de l'équation (I.8) 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 :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad \text{I.9}$$

$$\text{Où: } \rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{I.10}$$

Pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' , il existe N équations de la forme (I.8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. 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.

I.2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [5,6] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est

qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [5] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

I.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [7]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E\rho_{fond} = F_{HK}\rho_{fond} + \int V_{en}(r) \rho(r) dr \quad I.11$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad I.12$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E\rho_{fond}(r) = \text{Min } E\rho \quad I.13$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad \text{I.14}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

I.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S)* $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = V_{en}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad \text{I.15}$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}}) = \int \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad \text{I.16}$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{I.17}$$

Dans cette expression (I.18) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}'-\vec{r}|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad \text{I.18}$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$\begin{aligned} H\psi_j &= E\psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) &= \int d^3r_2 \dots \dots \dots d^3r_N |\psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{aligned} \quad \text{I.19}$$

Par le problème plus simple.

$$E' \begin{cases} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad \text{I.20}$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résoud une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des Ne fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules

l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

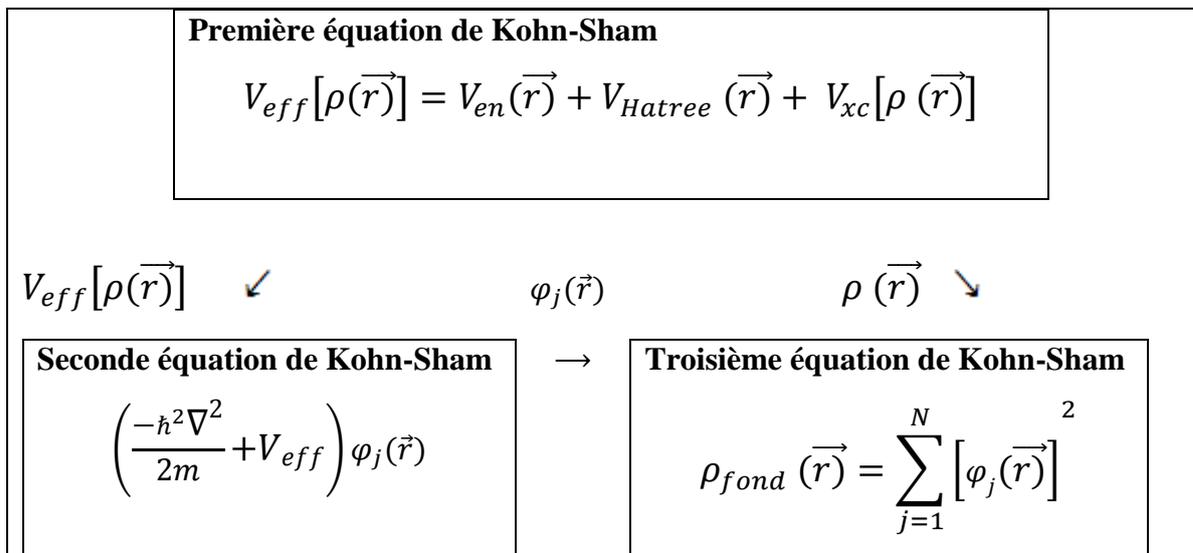


Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.2.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA [9] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \mathbf{r} [10, 11]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un

gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.21}$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{I.22}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [12], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{I.23}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [13]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [14] ou Perdew et al [15].

En utilisant la LDA (I.22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [16,17], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [18].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [19] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{\text{en}} + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{X\alpha}^{\text{LDA}}(\vec{r})\right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad \text{I.24}$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.25}$$

Dans l'équation (I.26), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [20]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} d\mathbf{r} \quad \text{I.26}$$

I.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor

$$E_{xc}^{\text{GAE}}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{GAE}}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad \text{I. 27}$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \text{I.28}$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{I.29}$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad \text{I.30}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [21, 22]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23] de la construction est transparente et libre de paramètres.

I.2.4.3.c. Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA):

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent la polarisation de spin (ρ^σ est différent de $\rho^{-\sigma}$, qui représentent respectivement les densités électroniques de spin positif et négatif). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non (I-23) et (I-24).

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA} |\rho^\sigma \rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} d\vec{r} \quad \text{I-31}$$

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} |\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}, |\nabla\rho^\sigma|, |\nabla\rho^{-\sigma}|) d\vec{r} \quad \text{I-32}$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew et al [24] comme celle de Von Barth et Hedin [25].

I.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham:

La résolution des équations de Kohn-Sham (I.20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad \text{I.33}$$

Où: les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure I.2. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad \text{I.34}$$

Avec : \mathbf{H} représente la matrice Hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad \text{I.35}$$

j représente la $j^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

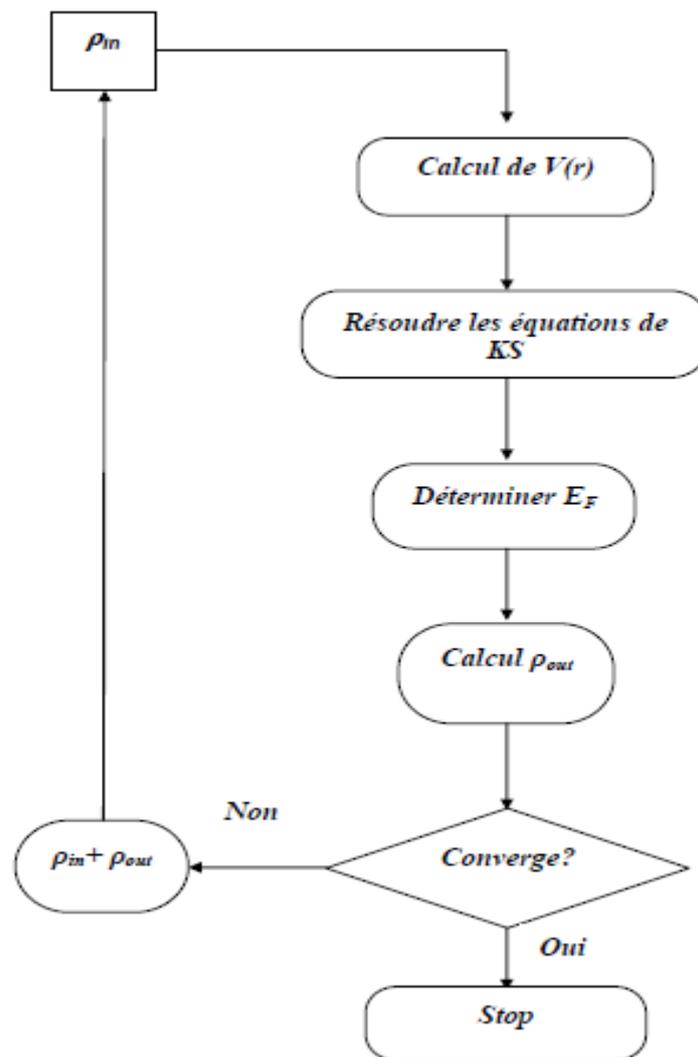


Figure I.2 : Le calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

Référence :

- [1] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France, 2004.
- [2] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules, *Oxford* University Press, New York, 1989.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, 1927.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89, 1928.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864_B871, Nov 1964.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133_A1138, Nov 1965.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [8] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* A1133, 140, 1965.

-
- [9] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, New York), 1985.
- [10] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098, 1988.
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671, 1992.
- [12] P. A. M. Dirac, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 23, 542, 1927.
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, 1980.
- [14] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *Explicit local exchange- correlation potential*, *J. Phys. C* 4, 2064, 1971.
- [15] J. P. Perdew and Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy*, *Phys. Rev. B* 45, 13244, 1992.
- [16] A. Zunger and A. J. freeman, *Phys. Rev. B* 16, 2901, 1977.
- [17] A. Zunger and A. J. freeman, *Phys. Rev. B* 16, 4716, 1977.
- [18] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, *Calculated Electronic Properties of Metal*, Pergamon, New York , 1978.
- [19] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385, 1951.
- [20] C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. *A premire in Densty Fonctinnele Théorei.* Spring, 2003.
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665–1668 , 1985.
- [22] J. P. Perdew, *Physica B* 1, 172, 1991.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 , 1996.
- [24] P. A. M. Dirac, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 23, 542, 1927.
- [25] Von barth, U.et Hedin, L. a *Local exchange-correlation potential for the spin polarized case* *J. Phys. C.: Solid State Phys.*,5,p.1629-1642, 1972.

II. Introduction

Les méthodes ab-initio [1] visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps sans utiliser de variables ajustables. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique Nn noyaux (situés en Rn) (de charge Zn et de masse mn), et de Ne électron (situés en ri) en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger.

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO) utilisables par exemple; pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités OWP, mieux adaptés aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées APW. et la méthode de la fonction de Green Korringa, Kohn et Rostoker applicables à une grande une plus grandes variétés de matériaux.

- Les méthodes alinéarisées mises au point par Anderson: ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitale « muffin-tin » linéarisées (LMTO) permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le calcul.

Parmi les approches importants qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) et la méthode planes augmentées linéarisées (LAPW) qui seront utilisées dans notre travail.

II.1. La méthode FP-LAPW :

Les méthodes basées sur le formalisme de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électron (linéarisées) et les approches dites pseudo-potentielle. Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (full potential) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Sinon il peut être décrit par l'approximation Muffin-Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal. La figure II.1 illustre les deux formes du potentiel cristallin.

Parmi les méthodes tout électron, on cite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), considérée comme la méthode la plus précise à l'heure actuelle. Malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

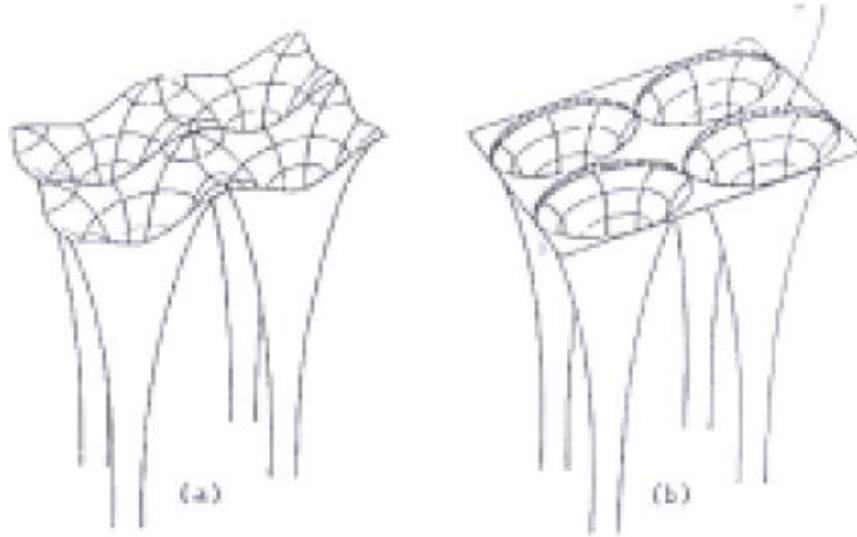


Figure II.1 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin

II.1.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode des ondes planes augmentées APW est une procédure destinée à résoudre les équations de KS et trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons. C'est en 1937 que Slater [1] eu l'idée de développer cette méthode selon laquelle l'espace serait divisé en deux régions : des sphères autour des atomes, appelées aussi les sphères muffin tin et une zone interstitielle entre les atomes figure II.2.

La forme de la fonction de base est adaptée à chaque région. En effet dans la région près du noyau, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement. Le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. Dans la région interstitielle, le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G + K)r] & \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \in S \end{cases} \quad \text{II. 1}$$

Où

$\Psi(r)$ est la fonction d'onde, Ω : volume de la maille unitaire, Y_{lm} sont des harmoniques sphériques, K est un vecteur, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de

Brillouin, C_G et A_{lm} sont des coefficients de développement et $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

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

Où

E_l : est un paramètre d'énergie et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.2) sont automatiquement orthogonales. En introduisant l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, Slater montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Par conséquent, E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (hcp et cfc).

Afin d'assurer la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, les coefficients A_{lm} ont été définis en terme de coefficients C_G à travers le développement des harmoniques en ondes planes. L'expression des coefficients A_{lm} devient alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R) Y_{lm}^\mu(k + G) \quad \text{II. 3}$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère de rayon R .

Les coefficients A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont indicées par G , et qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et celle radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées. La méthode APW ainsi construite, génère quelques difficultés dans son application. En effet, dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est pris fixe plutôt que variationnelle, les bandes d'énergie ne pourront pas être obtenues par une seule diagonalisation, due au manque de liberté vibrationnelle. Par ailleurs, dans l'expression du coefficient A_{lm} , $U_l(r)$ apparait dans le dénominateur, il est donc possible de trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lesquelles, $U_l(r)$ s'annule sur les limites de la sphère. Par conséquent, les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. Ce phénomène est appelé l'asymptote. Si les bandes d'énergie apparaissent près des asymptotes, ceci entrainera des difficultés numériques. Plusieurs modifications ont été alors apportées à la méthode APW. En 1975, Andersen [2] proposa une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues, en étant égales pour un paramètre d'énergie

E_l fixe. Ce choix a permis de résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW. La puissance et l'exactitude de cette nouvelle méthode, dite méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW, ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surface et de structures électroniques.

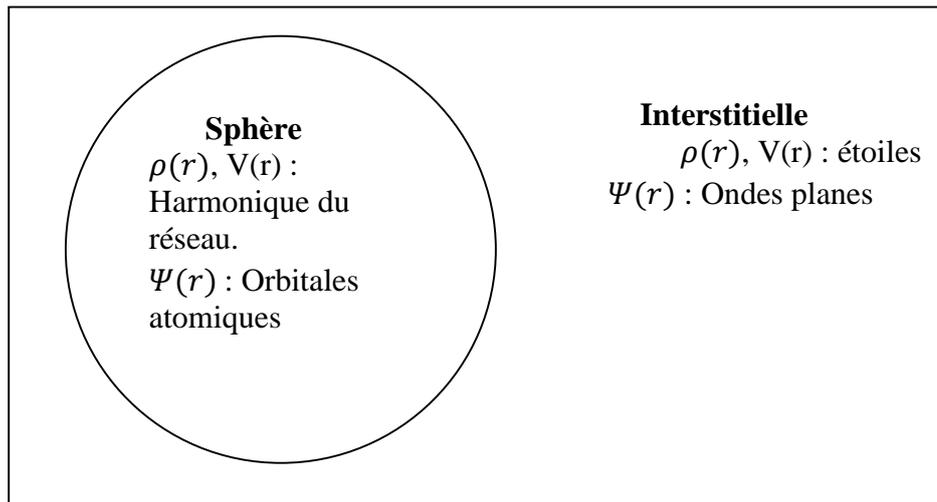


Figure II.2: la représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes (APW) et (LAPW)

II.1.2. La méthode LAPW et ses propriétés :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle, sont toujours des ondes planes comme dans la méthode APW. Tandis qu'à l'intérieur de la sphère, les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r, E_l)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques Y_{lm} . Cette combinaison linéaire des fonctions $U_l(r, E_l)$ et $\dot{U}_l(r, E_l)$ constitue ce qu'on appelle la linéarisation des fonctions radiales. Les fonctions $U_l(r, E_l)$ sont définies de la même façon que dans la méthode APW (équation II.2), avec un terme E_l étant constant. La dérivée de $U_l(r, E_l)$ par rapport à l'énergie satisfait l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad \text{II.4}$$

La fonction d'onde s'écrit alors comme suit :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G + K)r] & \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \in S \end{cases} \quad \text{II. 5}$$

Où

B_{lm} : Analogues aux coefficients A_{lm} , sont plutôt les coefficients de la dérivée $\dot{U}_l(r, E_l)$.

Par ailleurs, la fonction radiale, solution régulière de l'équation de Schrödinger, peut être développée au voisinage de E_l suivant l'équation :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(\varepsilon, E_l) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad \text{II. 6}$$

Où

$O((\varepsilon - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique commise.

Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égale à la valeur de l'énergie de bande ε , la méthode LAPW sera réduite alors à la méthode APW. Donc LAPW donne des avantages par rapport à APW tel que la convergence des calculs devient plus rapide, le temps de calcul est réduit et les résultats sont de meilleure qualité. Cependant, la valeur choisie est celle qui correspond à l'énergie la plus faible.

L'utilisation des ondes planes linéairement augmentées permet l'obtention des énergies de bandes, à un point K donné, avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

D'autre part, les fonctions de base dans la LAPW possèdent plus de liberté variationnelle que celles dans la méthode APW, ceci est lié à la présence de deux fonctions radiales dans la sphère au lieu d'une seule, d'où la grande flexibilité de la méthode LAPW. L'introduction de la dérivée de la fonction radiale assure aussi le non découlement des ondes planes. Le problème de l'asymptote est alors résolu. Aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (le potentiel est pris total), de ce fait, cette méthode est connue aussi sous le nom de la FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves).

II.1.2.a. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur 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 orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers 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 .

II.1.2.b. Les fonctions de base de la méthode LAPW :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont les ondes planes linéairement augmentées. D'une part, elles représentent les ondes planes dans la zone interstitielle et d'autre part, elles sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères. La condition aux limites selon laquelle les fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs premières dérivées $\dot{U}_l(r, E_l)$ sont continues à la limite de la sphère, doit nécessairement être satisfaite. Par conséquent, la synthèse des fonctions de base de LAPW consiste à déterminer les fonctions radiales et leurs dérivées ainsi que les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont la condition aux limites. Cette dernière permet aussi de déterminer les moments angulaires de coupure (cut off) l_{max} pour la représentation de la sphère, en termes de vecteur de coupure des ondes planes G_{max} . Pour cela, il suffit de régler ces paramètres de telle façon que les deux coupures s'égalent, d'où le critère suggéré $R_{MT}G_{max} = l_{max}$, avec R_{MT} étant le rayon de la sphère.

II.1.2.c. la représentation du potentiel et de la densité de charge

Le succès de la méthode LAPW réside dans la représentation des fonctions d'ondes dans les deux régions, et de sa flexibilité dans le fait que ces fonctions d'ondes ont une variation rapide. Par conséquent, la densité de charge et le potentiel doivent avoir la même flexibilité. Cependant, une application directe fournit un nombre excessif de paramètres à stocker.

L'utilisation de la symétrie réduit ces conditions de stockage et elle est exploitée suivant trois manières :

1. Dans la sphère la densité a la symétrie des sites atomiques. Par conséquent, les densités dans les atomes reliées par une opération de symétrie sont identiques.
2. En dehors de la sphère la densité a la symétrie du groupe spatial.
3. La densité est une quantité réelle.

II.1.2.d. Détermination des potentiels :

➤ **La résolution de l'équation de Poisson :**

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{II.7}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [3] et Weinert [4] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad \text{II.8}$$

et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad \text{II.9}$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad \text{II.10}$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{II.11}$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de l'équation (II.10)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{II.12}$$

soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad \text{II.13}$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{II.14}$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l \quad \text{II.15}$$

$$+ \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\}$$

Où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

➤ 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 II.3. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [5, 6].

Mattheiss [7] a utilisé la formule de Wigner [8] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{II.16}$$

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

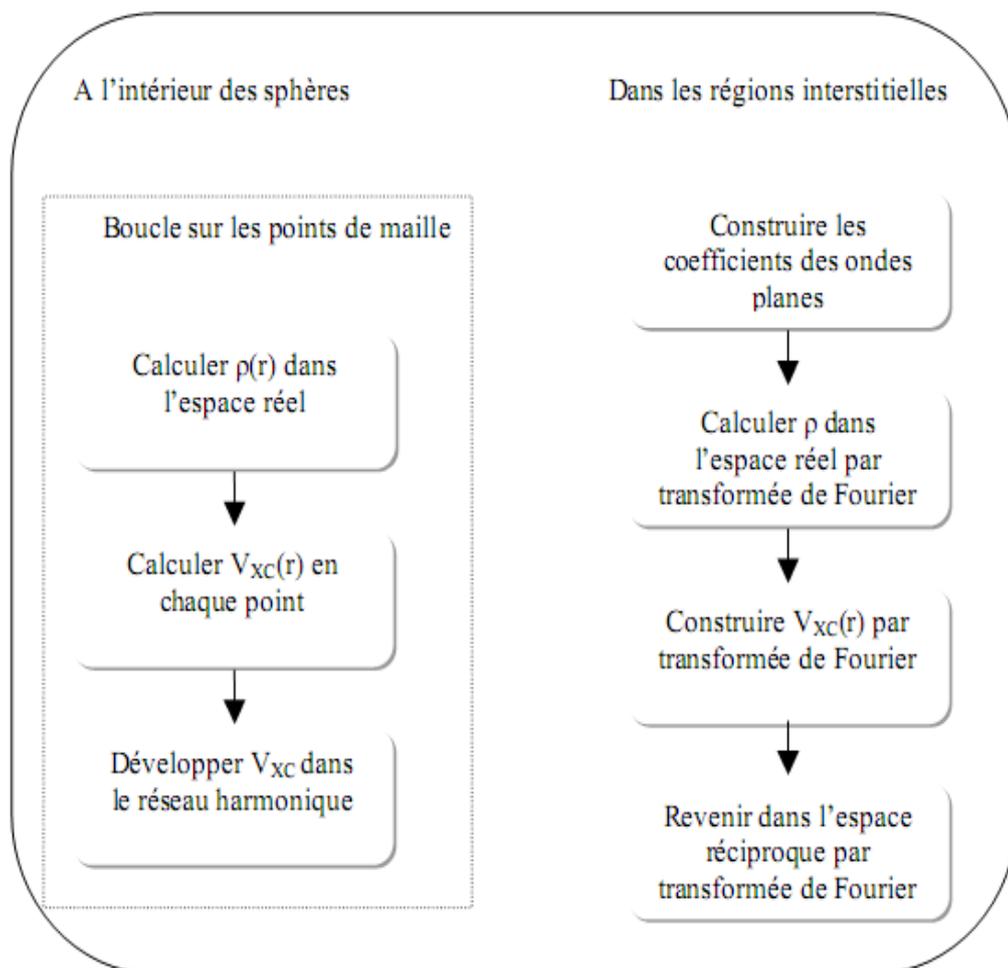


Figure II.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II.1.3. Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les électrons de cœur et de valence ne sont pas traités de la même manière. Les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et ne participent pas aux liaisons chimiques entre les atomes. Ils sont complètement confinés dans la sphère muffin-tin et sont traités comme les électrons d'un atome isolé. Les électrons de valence, qui par définition interviennent dans les liaisons chimiques, sont traités par la méthode LAPW.

Cependant, certains électrons peuvent occuper à la fois les états de cœur et de valence. Ils sont surnommés les électrons du semi-cœur. On les retrouve dans plusieurs éléments, particulièrement les métaux alcalins, les terres rares, les actinides et certains métaux de transitions. Ces états sont difficilement traités par la méthode LAPW, en effet, dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les fonctions de base de la LAPW et les fonctions d'ondes du semi-cœur. Ce phénomène conduit à l'apparition de faux états de cœur dans le spectre d'énergie. Ces états, connus sous le nom de bandes fantômes, sont facilement identifiables, ils ont une très faible dispersion et sont hautement localisés dans la sphère. Pour éliminer ces bandes, il a fallu utiliser une extension d'orbitales locales. Cette idée a permis un traitement précis des états de cœur et de valences dans une seule fenêtre d'énergie. Ainsi, une nouvelle fonction de base a été introduite dans l'ensemble des bases de LAPW. Elle est exprimée par :

$$\vec{\psi}_{\vec{r},LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} \ddot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\vec{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.17}$$

Une orbitale locale est définie pour des nombres quantiques particulier de l et m ainsi que pour un atome particulier α . Le prime indique que tous les atomes de la cellule unitaire sont pris en considération et pas seulement les atomes non équivalents. D'autre part, l'orbitale locale s'annule dans la zone interstitielle et dans les sphères muffin-tin des autres atomes ; d'où son nom orbital locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés en tenant compte de la normalisation de l'orbitale locale et de son annulation à la limite de la sphère.

II.1.4. Mixage LAPW/APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW, réside dans la dépendance en énergie de l'ensemble de bases utilisées dans la méthode. Ce problème est surmonté dans la méthode

LAPW+L_o. Cependant, la taille des fonctions de base devient plus importante que celle des fonctions utilisées dans la méthode LAPW seule. Par ailleurs, l'introduction des orbitales locales dans la méthode APW présente plus d'avantage comparant à celle LAPW + L_o. En effet, l'ensemble de base ne dépend plus de l'énergie et la taille des fonctions reste identique à celles utilisées dans la méthode APW.

Dans la méthode APW+lo, l'orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\vec{\epsilon}, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, lo} \ddot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\vec{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II. 18}$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha, lo}$ et $B_{lm}^{\alpha, lo}$ sont déterminés par normalisation en considérant l'orbitale locale nulle à la limite de la sphère. Dans cette méthode, les ondes planes augmentées et l'orbitale sont continues à la limite de la sphère et leurs premières dérivées sont discontinues.

Les états de valence d et f sont difficilement traités par la méthode LAPW, il est aussi difficile de traiter les états confinés dans des sphères muffin-tin de faibles rayons comparant aux autres sphères dans la cellule unitaire. Dans tous ces cas, la méthode LAPW nécessite l'utilisation d'un G_{\max} supérieur à celui utilisé dans la méthode APW+lo. Il serait donc judicieux de traiter ces états particuliers par la méthode APW+lo et les autres états par la méthode LAPW, d'où le mixage LAPW/APW+lo. Ce choix permet d'obtenir des résultats avec une meilleure précision. Actuellement, cette nouvelle approche de la méthode LAPW est implémentée dans le code WIEN2K.

II.1.5. Le code WIEN2K :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN qui se présente sous la forme d'un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [9]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [10], les minéraux [11], les surfaces des métaux de transitions [12], les oxydes non ferromagnétiques [13], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [14].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN2K [15], est une version améliorée du Wien97 [16], Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1-L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous programme permet de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon ce dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSART : génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Exécution d'un calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

LAPW2 : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

3- Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, structure de bandes, propriétés optique... etc.) sont alors déterminées.

II. 2. La méthode (FP-LMTO) :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [17-24] est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [25] pour un système électronique dans le domaine de matière condensée. Pour augmenter le nombre de système auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une base symétrie, un certains nombre de techniques ont été développées [26-31], Parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (potentiel total-linéaire des orbitales muffin tin). Cette approche est caractérisée par deux points :

L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche et de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiel sphérique à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à bases symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base

de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le Développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [24] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov [32] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitiel.

De façons générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II.2.1. Approximation de muffin-tin :

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à coté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (potentiel total-linéaire des ondes planes augmentées) [33] qui, malgré sa grande précision, reste très couteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

Le potentiel de muffin-tin est pris pour présenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0 autour de chaque nœud du réseau, et pris égal à zéro (c'est-à-dire constant) ailleurs (r_0 étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recourent pas).

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini pour tout (r) par :

$$\begin{aligned}
 U(r) &= V(|r-R|), & \text{lorseque } |r-R| < r_0 & \quad (\text{région de coeur ou atomique}) \\
 &= V(r_0) = 0, & \text{lorseque } |r-R| > r_0 & \quad (\text{région interstitielle})
 \end{aligned}
 \tag{II.19}$$

Où r_0 est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin ; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de weigner-Seitz. Dans ce cas, il ya quelques complications techniques mineurs qu'on évite en imposant à r_0 d'être plus petit que cette distance.

Si nous acceptons que la fonction $V(r)$ s'annule lorsque son argument dépasse r_0 , alors nous pouvons écrire $U(r)$ très simplement comme :

$$U(r) = \sum_R V(|r - R|) \quad \text{II.20}$$

Dans ce qui suit, nous allons exposer le développement de la méthode FP-LMTO puis on va montrer la différence avec d'autres méthodes telles que la méthode FP-LAPW.

II.2.2. Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères:

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(r) \quad \text{II.21}$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(r) \quad \text{II.22}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad \text{II.23}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad \text{II.24}$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad \text{II.25}$$

II.2.3. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de L'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des Harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = K_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique

(ASA), la valeur choisie de $K_V^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté vibrationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe vibrationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, la technique (linear-response LMTO) est développée en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \langle S_\tau \quad \text{II.26}$$

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \rangle S_\tau \quad \text{II.27}$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.2.3.a. Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau) \quad \text{II.28}$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.29}$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de

$$\gamma_{r\tau'} = \frac{1}{S_{\tau}(2l+1)},$$

Alors la relation (II.26) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \quad \text{II.30}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(r\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de ϕ_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère

Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \quad \text{II.31}$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit.

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \quad \text{II.32}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad \text{II.33}$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad \text{II.34}$$

Où :

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.35}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.36}$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.37}$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.38}$$

Avec $W_{fg} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{Lk\tau}$.

Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu l k \tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu l k \tau} \phi_{\nu l k \tau} \right\} = 1 \quad \text{II.39}$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{\nu l k \tau}(r_\tau) \phi_{\nu l k \tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad \text{II.40}$$

II.2.3.b. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieure des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R \langle S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL} . La représentation du pseudo LMTO $\left| \tilde{\chi}_{kRL} \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - \mathbf{R}) = \sum_G \tilde{\chi}_{l k \tau}(k + G) e^{i(K+G)r} \quad \text{II.41}$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier cette fonction $H_{kL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{lk}(r)$ doit être remplacé à l'intérieure de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement.

Dans la méthode FP-LMTO de Weyrich [34], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} est la dérivée de son énergie J_{kL} insi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n .

Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de poisson [35]. La transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)!$ Et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [24]. Par contre S.Savrasov [32] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard [36].

Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r \langle s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kL}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{s} \right)^l e^{-r^2 \eta^2 + k^2 / \eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad \text{II.42}$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre A_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$. Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r \gg s$, la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . la solution $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . la fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculé suivant l'erreur comme d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} r^l \int_0^\eta \xi^{2l} e^{-r^2 \xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi. \quad \text{II.43}$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Founie $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad \text{II.44}$$

Les pseudos LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRI}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRI}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|k + \mathbf{G}|^l}{|k + \mathbf{G}|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |k + \mathbf{G}|^2)/4\eta^2} Y_L(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{R}} \quad \text{II.45}$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire $\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta$ l'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur (0.03) qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$ nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p, ce nombre est de deux à trois fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.2.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II.2.4.a. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [37-38] peut être prise de la figure (II.4). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$ spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^1 près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. IL s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r \gg 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes.

Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée.

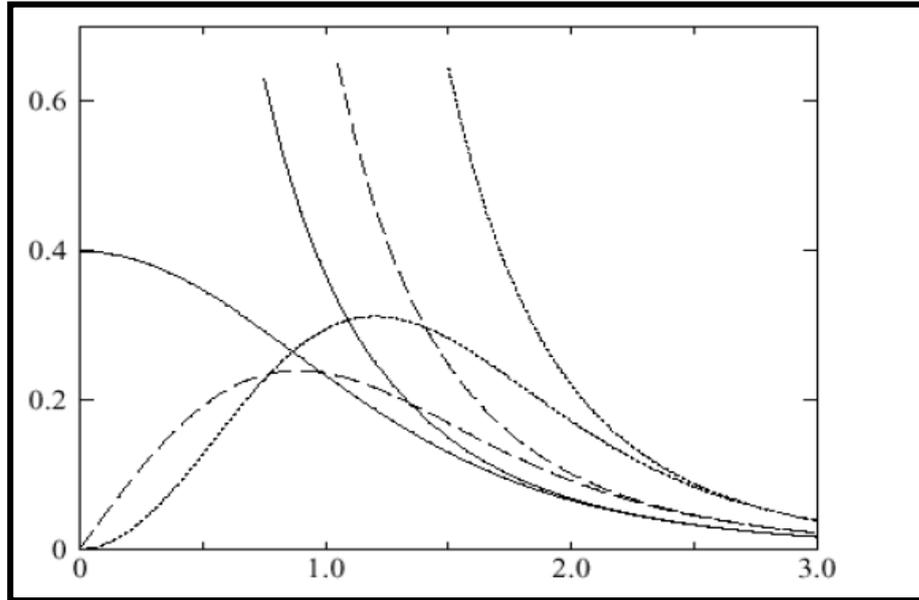


Figure II.4 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -l$ et le rayon Lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^1 tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II.2.4.b. Formalismes des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r) = e^{-kr}$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi \delta(r) \quad \text{II.46}$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative.

Ainsi, la valeur $\Delta + \varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r = 0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{II.47}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(-\frac{r^2}{R_{sm}^2})$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante $\frac{1}{r}$ pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s, p, d etc. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$ défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y_L(r) = r^L Y_L$ est un polynôme en x, y, z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles ∂_x, ∂_y et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle:

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{II.48}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [38].

II.2.4.c. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (II.5), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées.

On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad \text{II.49}$$

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible.

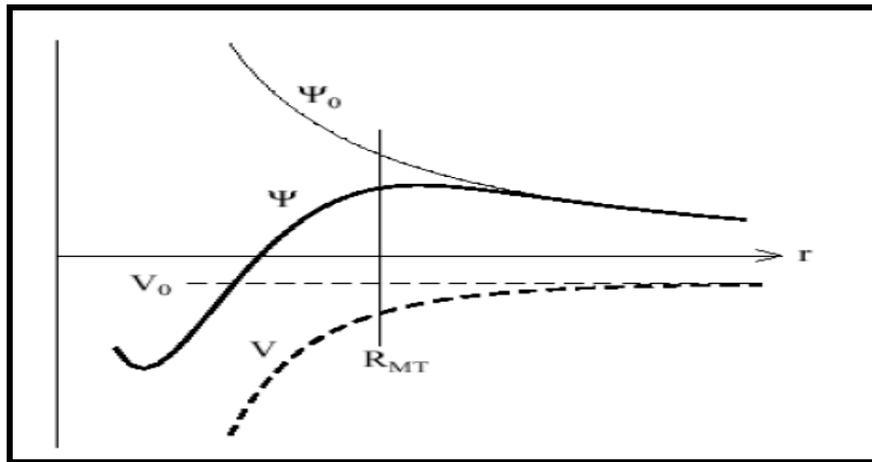


Figure II-5 : La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul est divisé par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.2.5. Intégrales analytiques de deux centres :

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales de chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de

deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval.

$$\int \hat{f}(r)^* \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}^*(q) \hat{f}_2(q) dq \quad \text{II.50}$$

Et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iq.R} \quad \text{II.51}$$

Où $\gamma = R_{sm}^2/4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq)y_L^*(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $\exp[iq(R_1 - R_2)]$, Le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions ΔH_L , $\Delta^2 H_L$... ont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II.2.6. Développement autour d'un site :

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employées est bien pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{kl}(r)$ appliquant des opérateurs différentiels à la fonction $g_0(r) = C \exp \frac{-r}{R_{SM}^2}$.

$$G_{kl}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \quad \text{II.52}$$

Il faut construire des polynômes bi-orthogonaux à ces fonctions, c'est-à-dire, un ensemble de polynômes $P_{KL}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{KL}(r) P_{K'L'}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{LL'}$$

II.53

En fait, il s'avère que $P_{KL}(r)$ est juste G_{KL} divisé par $G_{KL}(r)$ multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(\mathbf{r})$ (r) comme une somme de P_{KL} chaque coefficient doit être calculé par l'intégral de $f(\mathbf{r})$ avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{KL} A_{KL} P_{KL}(\mathbf{r}) \quad \text{II.54}$$

Où

$$A_{KL} = \int f(\mathbf{r}) G_{KL}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.55}$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de k, est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(r)$ dans la rangée où $g_0(r)$ st plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissent les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement locale désiré.

Le développement utilisé dans différentes étapes est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure p_{\max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre p_{\max} . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte et déterminer en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussienne G_{KL} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de p_{\max} . Choississant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin.

II.2.7. Augmentations dans la méthode FP-LMTO :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée,

les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [19], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo-potentiel [39] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.2.8. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie $M-T$) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.56}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.57}$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.58}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\nu}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^k \parallel \chi_{Lk\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.59}$$

II.2.9. La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II.60}$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad \text{II.61}$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad \text{II.62}$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad \text{II.63}$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad \text{II.64}$$

II.2.10. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.59) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad \text{II.65}$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \mathbf{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \mathbf{J}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad \text{II.66}$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients vibrationnel du problème de la valeur propre de la méthode

LMTO et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad \text{II.67}$$

II.2.11. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{l''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad \text{II.68}$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad \text{II.69}$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad \text{II.70}$$

II.2.12. Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{II.71}$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l'} \delta_{m'm} \quad \text{II.72}$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{II.73}$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad \text{II.74}$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l'' = |l-l'|, |l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m-m'} \quad \text{II.75}$$

II.2.13. Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})$ se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (II -3).

II.15. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire,

sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

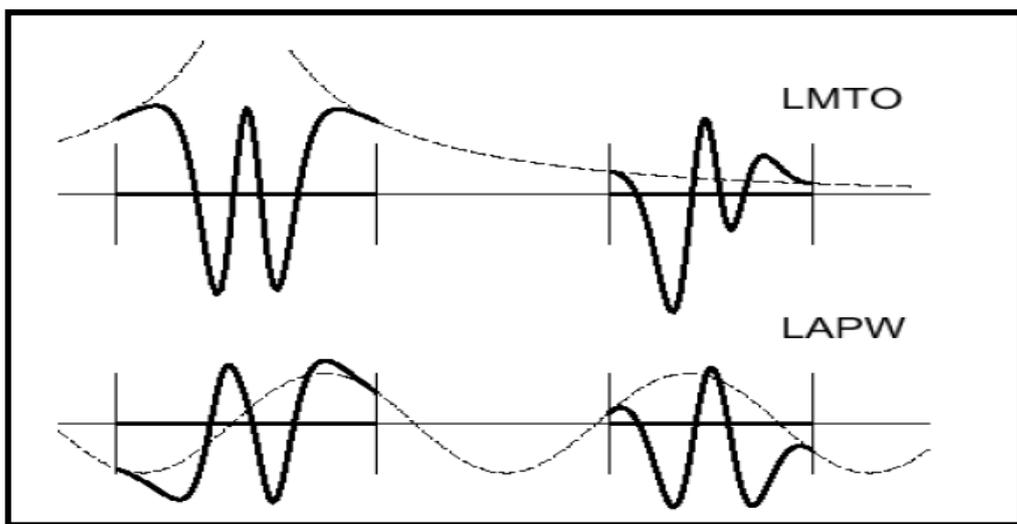


Figure II.6: Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour

chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Références :

- [1] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential", Phys. Rev, 51, 846, 1937.
- [2] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory", Phys. Rev. B, 12, 3060, 1975.
- [3] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662, 1979.
- [4] M. Weinert, J. Math. Phys, 22, 2433, 1981.
- [5] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93, 1969.
- [6] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361, 1963.
- [7] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823, 1986.
- [8] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002, 1934.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code Wien 93, Technical University
- [10] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO", Phys. Rev. B, 42, 2051, 1990.
- [11] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", Am. Mineralogist, 81, 545, 1996.
- [12] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)", Phys. Rev. Lett., 74, 1387, 1995.
- [13] X. G. Wang, Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlogl and M. Scheffler, "The hematite(α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry", Phys. Rev. Lett, 81, 1038, 1998.
- [14] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe", Phys. Rev. Lett., 75, 3545, 1995.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Vienna Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN 97, (Technical University, Vienna, 1997.
- [17] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133, 1973.
- [18] O. K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys. 26, 905, 1973.

-
- [19] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060, 1975.
- [20] A. R. William, J. Kübler, and C. D. Gelatt, Phys. Rev. B19, 6094, 1979.
- [21] H. L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [22] O. K. Andersen and O.Jespen, Phys.Rev. Lett.53, 2571, 1984.
- [23] O. K. Andersen and O.Jespen, and D. Glotzel, in Highlights of Condensed-Matter
- [24] Theory, editd by F.bassani, F. Funmi, and M. P.Tosi (North Holland, New york, 1985.
- [25] W. R. L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439, 1986.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. 136, B 864, 1964.
- [27] G. W. Fernando, B.R.Cooper,M. V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys. Rev. Lett. 56, 2299, 1986.
- [28] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B 36, 3809 , 1987.
- [29] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys.87, 7125, 1987.
- [30] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38. 1537, 1988.
- [31] M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B40, 2009, 1989.
- [32] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181, 1992.
- [33] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470, 1996.
- [34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid state physics, Copyright© 1976 by harcrou, Inc.
- [35] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B37, 10269, 1987.
- [36] M. Methfessel, Mark Van Shilfgraade, and R. A. Casali, « A full-potential LMTO method baesd on smooth functions », lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [37] E.Bott,Diplomarbiet, Technical University Darmstadt, 1997.
- [38] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199, 1982.
- [39] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199, 1982.

Introduction :

En 1835 le physicien Jean Charles Peltier a mit en évidence une absorption de chaleur aux Jonctions de deux matériaux différents traversés par un courant électrique [1], quelques années plus tard Thomson (Lord Kelvin) démontra une théorie basé sur la thermodynamique classique, il a prouvé qu'un matériau est soumis à une variation de température est parcouru par un courant électrique, une partie de la chaleur est dissipée irréversiblement par le matériau [2-3]. En suite à la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle améliorée une connaissance des phénomènes à l'échelle microscopique et où ont été découvert et optimisé la plupart des matériaux semi-conducteurs ou bien semi-métalliques utilisées à l'heure actuelle.

Le but de ce chapitre est de présenter les propriétés générales de deux types des matériaux qui ont un grand intérêt dans le développement des matériaux magnétiques et thermoélectriques : Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques et les alliages de structure skutterdites.

III. 1. Les alliages Heusler :

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [4]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [5]. Une classe prometteuse parmi ces matériaux sont les alliages Heusler et plus précisément Celle des alliages Heusler à base de Co_2 qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Co_2YZ , où $\text{Y} = \text{Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn}$, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableaupériodique [6-9]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [10].

Parmi les alliages Heusler de type Co_2YZ , nous avons Co_2FeSi et Co_2MnSi qui fut les premiers à être proposé comme des semi-métaux et ont été étudiés en détail expérimentalement [11].

La classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques de type 01 ; 01 ; 01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01. La figure III.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure III.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être Formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 Combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de L'énergie. Ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

Une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [12-13].

La grande classe de composés X₂YZ magnétiques montre tous les types de comportement magnétiques et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [14], magnétocaloriques [15] et magnéto-structurales [16].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos de alliages Heusler et nous fournir un aperçu général de cette classe exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.

III.1.1 Nomenclature des alliages Heusler :

a) Alliages semi-Heusler :

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

b) Alliage Heusler :

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [17-18]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans

lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple LiCu₂Sb et YPd₂Sb [19].

III.1.2. Structure cristalline :

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau Figure III.2. 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 [20]. 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 sont résumés dans le Tableau III.1.

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Tableau III.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

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.

L'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau III.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 [21].

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 [22].

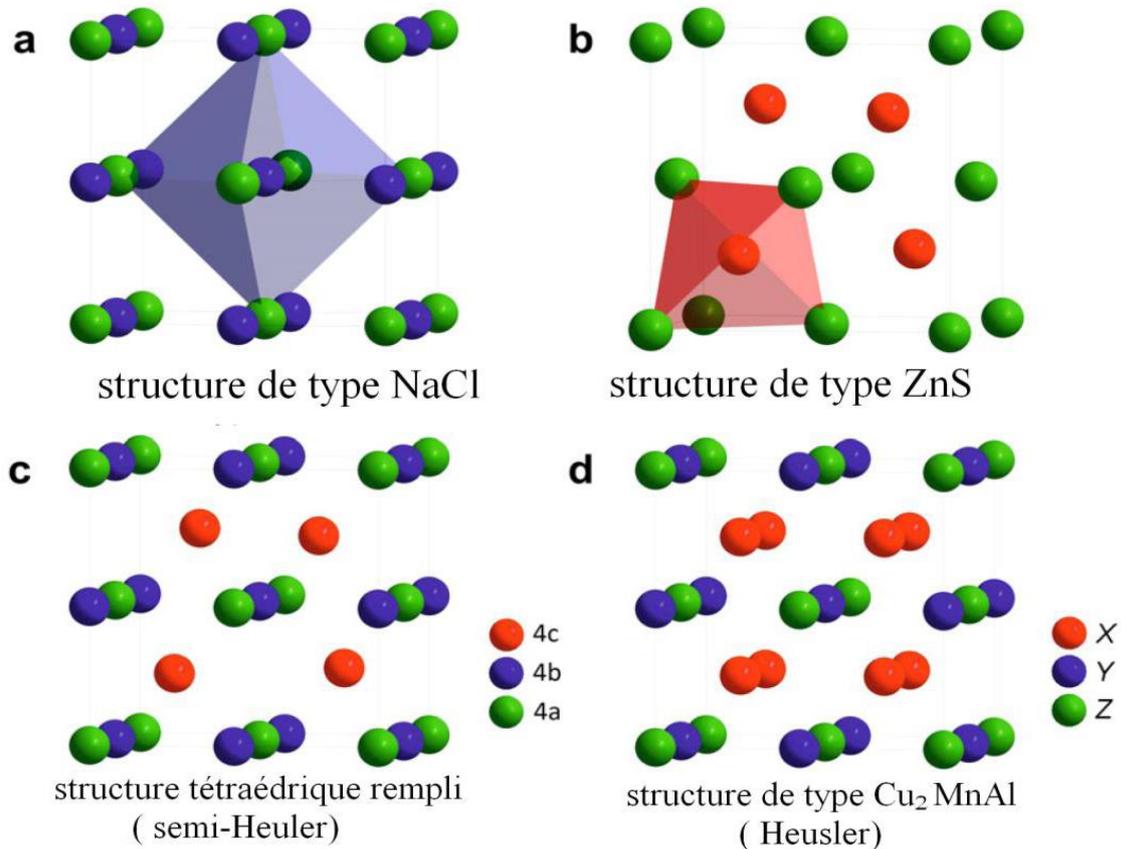


Figure III.2 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la Structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS si ces éléments sont contenus dans les composés.

La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs[22], qui est en fait inexact. 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.

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler de type X₂YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225).

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 III.3.

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 [23].

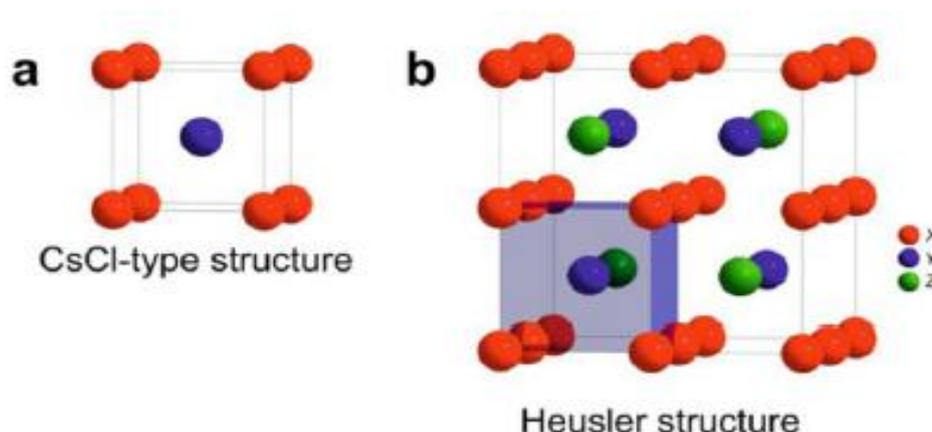


Figure III.3 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

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 III.4](#).

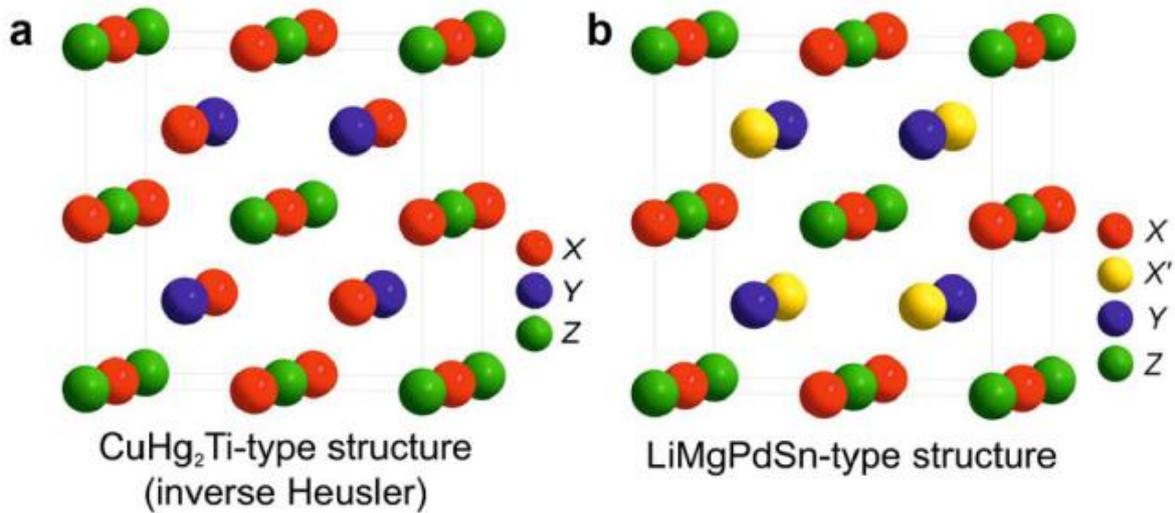


Figure III.4: Structure Heusler inverse CuHg₂Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).

III.1.3. Composés semi-Heusler :

En plus des ternaires proches des semi-conducteurs binaires classiques, les composés Heusler intègrent également un impressionnant groupe de semi-conducteurs non conventionnels étant constitués de métaux et contenant au moins un métal de transition. Jusqu'à présent, les propriétés de ces matériaux exceptionnels sont quasiment inexplorées.

Plusieurs investigations sur la structure électronique des composés semi-Heusler ont été réalisées afin d'acquérir une compréhension de leurs propriétés physiques. En effet, Pierre et al. ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du nombre d'électrons de valence dans ces composés [24].

Jung et al. ont appliqué la méthode des liaisons fortes pour étudier la structure électronique non spin-polarisée et ils ont décrit l'interaction de liaison basée sur des arguments ioniques [25]. L'élément X est l'élément le plus électropositif dans XYZ, les auteurs formulent un

modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments Y et Z les électronégatifs.

La relation entre la stabilité et la conformité des règles des électrons de valence connues pour les composés ioniques ou covalents a été mentionné par Jeitschko dans les années 70 [26].

La taille du gap est liée à la différence d'énergie entre les états liants et les états antiliants[27].

Cette largeur est la fonction des différences d'électronégativité entre les métaux, qui déterminent également la force de liaison entre eux.

Il est intéressant d'introduire des terres rares dans un matériau semi-Heusler semi-conducteur, ceci ne modifie pas la structure et les propriétés électroniques de manière significative. La raison à cela est le fait que les états f de ces terres rares sont fortement localisés et ne contribuent pas à la densité d'états au niveau de Fermi E_f .

Dans la structure semi-Heusler différents types de désordre atomique sont possibles (tableau III.2). Un aperçu des types potentiels de désordre apparaît dans la Figure III.1, et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler peut être trouvée dans Référence [28].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs) ^a	C1 _b	cF16	F-43m(N°.216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m(N°.225)
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m(N°.225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°.221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°.227)

4a= 4b=4c=4d X W A2 cI2 Im-3m(N°.229)

Tableau III.2 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des Composés semi Heusler.

III.1.4. Les Composés Heusler :

La famille des composés Heusler contenant plus d'un métal de transition, à savoir les composés avec 24 électrons de valence sont semi- conducteurs. Les propriétés des composés Heusler sont fortement dépendantes de l'ordre atomique. Les calculs de structure de bande montrent que de petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés magnétiques et de transport [29-31]. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés Heusler.

Le tableau III.3 résume les différentes structures des composés Heusler. Le taux d'occupation des sites est corrélé à la formule générale correspondante.

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m(N°.216)
X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF12	Fm-3m(N°.225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m(N°.216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Pm-3m(N°.221)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°.227)
X=Y, X'=Z	X ₂ X ₂	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°.227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m(N°.229)

Tableau III.3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des Composés Heusler.

Les skutterudites

III.2. Les skutterudites :

Les Skutterudites sont des matériaux dont le nom dérive de l'endroit où ils ont été découverts la première fois, Skutterd en Norvège. Ils ont été identifiés par Oftedal en 1928. L'intérêt initial pour le système des Skutterudites comme matériau thermoélectrique a commencé dans les années 50 où les scientifiques de l'Union Soviétique ont examinés un grand nombre de ces matériaux.

Les premiers travaux portant sur les propriétés de transport des skutterudites remontent aux travaux de Dudkin et al. En 1956 sur le composé binaire CoSb_3 , mais ce n'est véritablement que trente ans plus tard que ces matériaux ont pris leur essor lorsque l'on a mis en évidence la possibilité d'insérer des atomes dans les cages de la structure du CoSb_3 . Cette découverte a alors ouvert la voie à de nombreuses études en raison des multiples possibilités d'insertion, mais aussi de substitutions des atomes constitutifs de la matrice. Ces résultats ont naturellement favorisé le développement de dispositifs utilisant ces matériaux.

III.2.1. Structure Cristalline des skutterudites binaire et remplie :

a) Structure Cristalline des skutterudites binaire :

Les skutterudites tiennent leur nom d'un minéral naturel, le tri arsénure de cobalt CoAs_3 encore appelé skutterudite, qui a été identifié pour la première fois en 1845 en Norvège. La structure cristalline des Skutterudites binaires TrPn_3 ($\text{Tr} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{ou Ir}, \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{ou Sb}$), a été établie en 1928 par Oftedal [32].

La famille des composés binaires de structure skutterudite comporte neuf composés de formule MX_3 où M (metal de transition) = Co, Rh et Ir ou X (Pnictogène) = P, As ou Sb.

Ces composés cristallisent dans le groupe spécial $\text{Im}\bar{3}$ [33]. La maille élémentaire cristallographique représentée à la figure III.1 comporte 32 atomes. Cette maille consiste en huit unités MX_3 , avec les 8 atomes M occupant les sites cristallographiques C ($a/4, a/4, a/4$) et les 24 atomes X situés sur les sites g ($0, ay, az$). Cette structure peut ainsi être représentée de

façon univoque par la donnée du paramètre de maille a et des deux paramètres de position y et z qui précisent la configuration du site g .

Dans un premier lieu, en plaçant l'atome Tr (site 8c) à l'origine de la maille, l'ensemble des positions prise par le métal de transition Tr constitue un réseau cubique simple. Au centre des six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes. Ces anneaux sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100), (010), (001). Les deux derniers cubes sont occupé et correspondant aux sites cristallographique 2a. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons Pn-Pn.

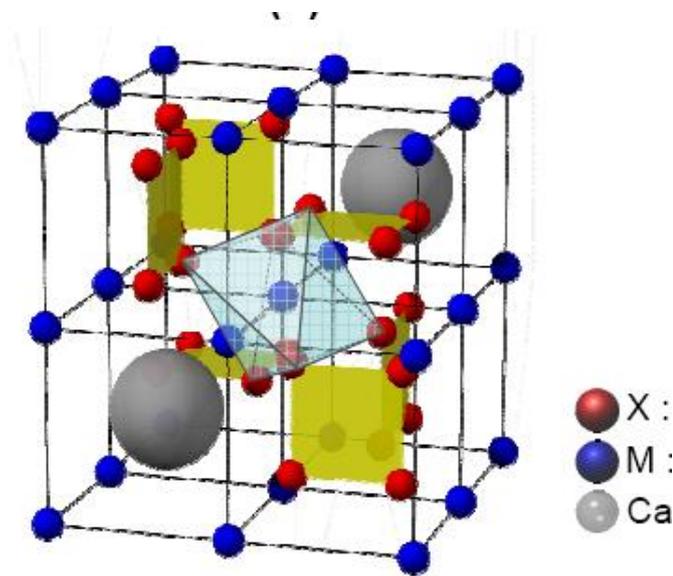


Figure III.1 : Structure cristalline d'une skutterudite, les atomes M forment huit sous réseaux cubiques (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux. Viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restant sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique.

b) Structure Cristalline des skutterudites remplies RM_4X_{12} :

Jeitschko et Braun [34] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres MX_6) pour former une skutterudite ternaire de type {filledskutterudite} ou {skutterudite remplie}.

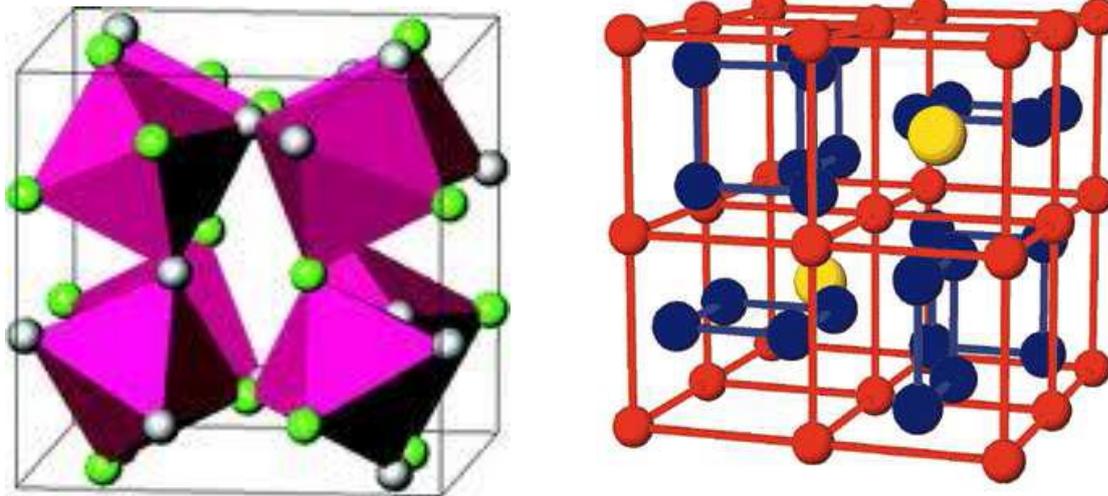


Figure III.2 : Structure des skutterudites remplies.

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires : elles cristallisent dans le groupe d'espace $Im\bar{3}$ avec l'ion électropositif en site 2a du groupe d'espace occupant la position $(0,0,0)$; les quatre atomes du métal de transition M en site 8c avec les positions $(1/4,1/4,1/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$; $(1/4,1/4,3/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$ et les douze pnictogène en site 24g avec les positions : $0 y z$; $0 y -z$; $z 0 y$; $-z 0 y$; $y z 0$; $y -z 0$; $0 -y -z$; $0 -y z$; $-z 0 -y$; $z 0 -y$; $-y -z 0$; $-y z 0$. ces positions varient en fonction de y et z avec $y=0.35$, $z=0.16$.

La maille élémentaire des skutterudites remplies contient 34 atomes avec une structure cubique de la forme cubique centrée ; chaque ion R est entouré par douze atomes de X et huit atomes de M.

Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure : alcalino-terreux [35-36], thorium [37], uranium [38], sodium ou potassium [39], thallium [40]. Il a été montré que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution de réseau à la conductivité thermique [41] due au mouvement local dit de « rattling » des ions dans leurs cages de X_{12} [42].

La figure III.4 représente la structure cristalline des skutterudites remplies de forme RM_4X_{12} .

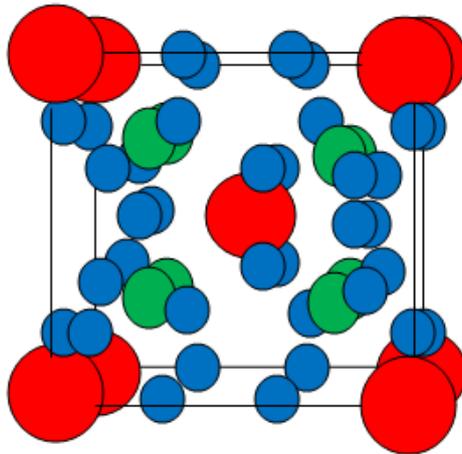


Figure III-3 : Lamaille de la structure skutterudite remplie. La terre rare est représentée en rouge, le métal de transition vert et le pnictogène en bleu.

Le paramètre de réseau augmente de (7.8 \AA) pour RFe_4P_{12} à (9.13 \AA) pour ROs_4Sb_{12} , la taille de cette cage augmente. Pour confirmer ceci, Jietschko et Braun [40] ont considérés les grands paramètres de développement thermiques pour les atomes RE, les grands longueurs de liaison R-X et la contraction faible de lanthanide pour antimonides comparés aux skutterudites remplis du phosphore et d'arséniure. Les grands paramètres de déplacement thermique des atomes R sont dus à la grande taille de la cage icosaèdre, qui empêche la liaison forte avec les atomes R de vibrer efficacement « rattling » dans la cage icosaèdre, alors que le sublattice MX_3 reste rigide.

III.2. 2. Les propriétés thermiques :

Les skutterudites remplies possèdent une [conductivité thermique](#) sensiblement plus faible que les skutterudites binaires. En effet, l'[ion électropositif](#) étant inséré dans une cage beaucoup plus grande que lui, il peut vibrer de manière incohérente avec une grande amplitude autour de sa position d'équilibre. Ces vibrations empêchent la propagation des [phonons](#), par un mécanisme qui n'est pas compris à l'heure actuelle.

III.2.3. Les propriétés thermoélectriques :

Les skutterudites remplies sont des composés prometteurs pour des applications de génération d'électricité par [effet thermoélectrique](#). Elles possèdent en effet des facteurs de

mérite thermoélectrique élevés. Ceux-ci peuvent par ailleurs être très nettement augmenter en effectuant des substitutions ([dopage](#)) sur les sites M et X, ce qui permet d'optimiser les propriétés électriques ([conductivité électrique](#) et [coefficient Seebeck](#)). Il est également possible de diminuer le taux de remplissage de la cage, ce qui permet d'augmenter le désordre de la structure et de diminuer la [conductivité électrique](#). Ces skuttérudites, dites alors partiellement remplies, figurent parmi les matériaux les plus prometteurs étudiés actuellement en laboratoires pour des applications dans un domaine de température de l'ordre de 300 à 500 °C.

Références :

- [1] J. C. Peltier, Annale de chimie, vol1, 371, 1834.
- [2] B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, Science 272, 1325, 1996.
- [3] C. Uher, Chap Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics. In Semiconductorss and Semimetals: Recent trends in Thermoelectric Materials research I ; Tritt, T., Ed. ; Academic press : New York, (2001) ; Vol, 69 : pp 139.
- [4] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, ApplPhys Lett 88 (2006) 032503.
- [5] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, PhysRev B 81, 140402, 2010.
- [6] F. Heusler, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [7] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [8] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 (2005) 082105.

-
- [9] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [10] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* 9 (2010)541.
- [11] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys. Soc. Jap.* 53 (1984) 2718.
- [12] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* 9 (2010)541.
- [13] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, *Nat Mat* 9 (2010)546.
- [14] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, *ApplPhysLett* 42 (1983)202.
- [15] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, *Nat Mat* 4 (2005)450.
- [16] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, *Nature* 439 (2006)957.
- [17] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 (2003)104330.
- [18] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *PhysRevLett* 79 (1997) 1909.
- [19] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* 52 (2007) 5339.
- [20] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C.Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [21] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391.
- [22] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*.American Society of Metals; 1991.
- [23] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
- [24] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, *J Alloy Compd* 262-263 (1997) 101.
- [25] D. Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, *J MolStructTheochem* 527 (2000) 113.
- [26] W. Jeitschko, *Met Trans* 1 (1970) 315
- [27] J. Tobola, J. Pierre, *J AlloyCompd* 296 (2000) 243.
- [28] G.E. Bacon, J.S. Plant, *J Phys F Met Phys* 1 (1971) 524.
- [29] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* 69 (2004) 144413.
- [30] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D ApplPhys* 40(2007) 1587.

-
- [31] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Phys Rev B 69 (2004) 094423.
- [32] Oftedal, I, The cristal structure of skutterudites and smaltite-chlonthite, Z.Kristallogr.A66, 517, (1928).
- [33] W. Jeitschko and D. J. Braun, LaFe₄P₁₂ with filled CoAs type structure and isotypicLn_xMyPz, ActaCrystallographica, Vol. 33 (1977), 3401.
- [34] B.C.Sales, in Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth,edited by K.A.Gschneider,Jr.,J.C.Bunzli,andU.A.Pecharsky(Elsevier Science, Amsterdam ,Netherlands , 2002).
- [35] N.T. Stetson, S. M. Kauzlarich and hope, The synthesis and structure of two filled skutterudite compound BaFe₄Sb₁₂ and BaRu₄Sb₁₂, journal of solid state chemistry, Vol.91 (1991), pp.140.
- [36] C. B. H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, Alkaline earth trasion metal antimonides AT₄Sb₁₂ with LaFe₄Sb₁₂ structure, ZeitschriftfuerAnorganische und AllgemeineChemie, Vol 620 (1994), pp.1028.
- [37] D. J. Braun and W. Jeitschko, Thorium containing pnictides with the LaFe₄P₁₂ structure, Journal of the Less-Common Metals, Vol. 76 (1980), pp. 33.
- [38] G. P. Meisner, M.S. Torikachvili, K. N. Yang et coll., UFe₄P₁₂ and CeFe₄P₁₂ : Nonmetallic isotypes of superconducting LaFe₄P₁₂, Journal Of Applied Physics, Vol. 57, No.8 (1985), pp.3073.
- [39] A. Leithe-jasper, W.Schnelle, H. Rosner et coll., Ferromagnetic ordering in Alkali-Metal Iron antimonides : NaFe₄Sb₁₂ and KFe₄Sb₁₂ ; Physical Review Letters, Vol.91 (2003), pp.037028.
- [40] B.C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites, Physical Review B, Vol. 61 (200), pp.2475.
- [41] D. T. Morelli and G.P.Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe₄Sb₁₂, Journal of Applied Physics, Vol. 77 (1995). Pp.3777.
- [42] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, Filled SkutteruditeAntimonides : A New Class of Thermoelectric Materials, Science 272 (1996) 1325.

IV. Introduction :

Ab initio, vient de la signification latine des premiers principes ; est un groupe de méthodes permettant de calculer les propriétés des matériaux en n'utilisant rien d'autre que l'équation de Schrödinger et les valeurs des constantes fondamentales. On prend par exemple les méthodes FP-LAPW et FP-LMTO.

Dans ce contexte, le chapitre IV est consacré à l'application de ces deux méthodes de calcul dans une simulation numérique qui permet d'étudier les différentes propriétés pour deux types d'alliages : alliages Heusler et skutterudites.

IV.1. Les alliages Heusler :

IV.1.1. Détails de calculs :

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs non relativistes en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implanté dans le code Wien2K développé par Blaha, Schwartz et leurs collaborateurs [1] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Co_2FeSi , Co_2MnSi et $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et (GGA+U) paramétrisées par Perdew et al. [4].

Les fonctions de base sont développées avec des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région muffin-tin ; le développement radial en ℓ du potentiel non sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $\ell_{\text{max}} = 10$. L'énergie de coupure a été choisie comme -8 Ryd, qui définit la séparation des états de valence et l'état du noyau. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec un $25 \times 25 \times 25$ maillé dans lequel l'auto convergence cohérente de l'énergie total été à 10^{-5} Ryd.

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure $K_{\text{max}} = 7/R_{\text{mt}}$ ou R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin. Dans ces calculs, nous avons utilisé des rayons muffin-tin de 2.0, 2.04, 2.05 et 1.93 Bohr, respectivement, pour Co, Fe, Mn, Si.

Les alliages Heusler de type X_2YZ cristallisent dans la structure cubique ordonné $L2_1$ de l'espace groupe $\text{Fm-3m}(225)$ [voir figure IV.1], où les atomes X et Y sont des métaux de transitions comme (Mn,Co,Fe,...) qui s'occupent la position Wyckoff $x(0,0,0)$, $y(1/2,1/2,1/2)$ respectivement et z un élément de groupe III-V comme (Ge,Si,...) occupe la position $(1/4,1/4,1/4)$.

IV.1.2. Les propriétés structurales :

Les paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée B' , sont calculés en ajustant $E_{\text{tot}}(a)$ par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par la formule suivante :

$$E(v) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cst \quad \text{IV.1}$$

V_0 est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la fonction de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$, par l'équation :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad \text{IV.2}$$

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.3}$$

Et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV.4}$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Co_2FeSi , Co_2MnSi et $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}$ sont données dans la figure IV.1, figure IV.2 et figure IV.3 respectivement.

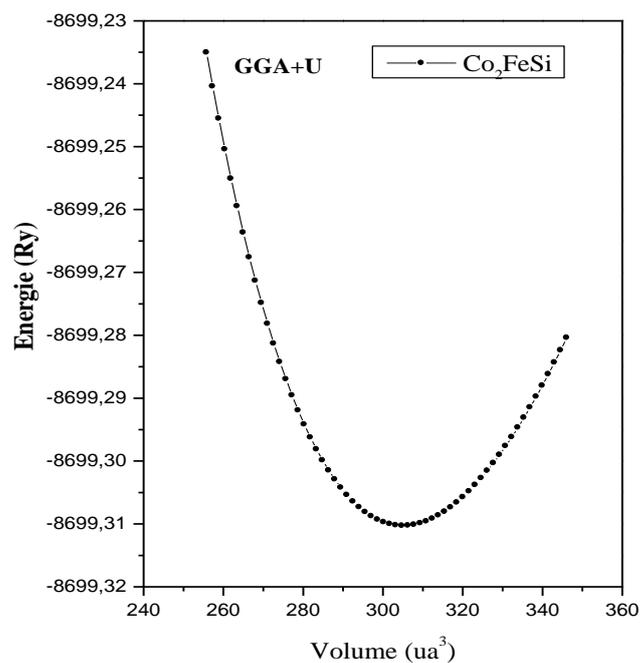


Figure IV.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2FeSi en utilisant GGA+U

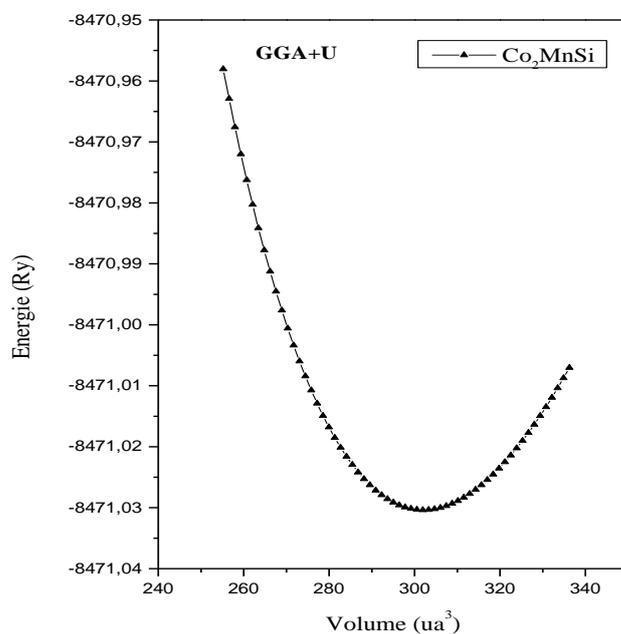


Figure IV.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2MnSi en utilisant GGA+U

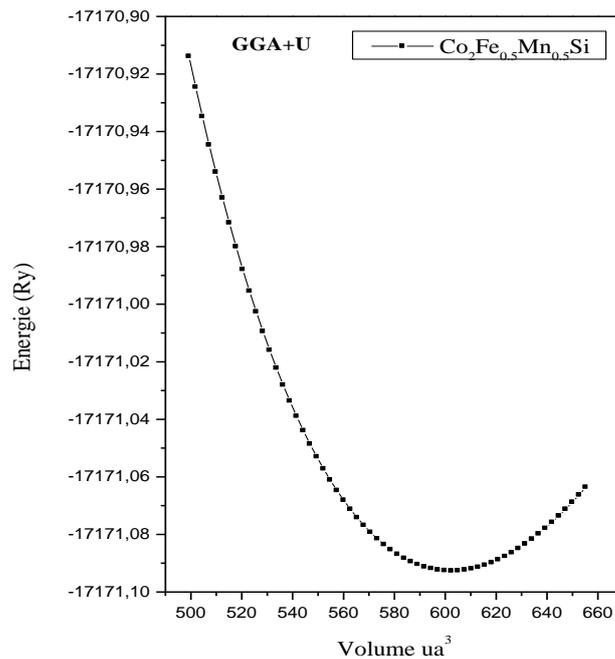


Figure IV.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $\text{Co}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ en utilisant GGA+U

L'équilibre des paramètres structuraux et module vrac de la structure cubique $L2_1$ ordonnée sont étudiés par l'équation d'état de Murnaghan [5]. Le tableau V.1 résume nos résultats calculés (paramètre de maille, module de compressibilité, le moment magnétique totale et par atome) pour les matériaux Co_2FeSi , Co_2MnSi et $\text{Co}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}$ avec les approximations GGA et GGA+U ; en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentales.

Nos valeurs calculées avec GGA+U sont en excellent accord avec l'expérience par rapport à la GGA.

a (Å)	B (GPa)	m_{Total}	m_{Co}	m_{Fe}	m_{Mn}	m_{Si}	$m_{interstitial}$
---------	-----------	-------------	----------	----------	----------	----------	--------------------

		Composants							
<i>Co₂MnSi</i>	présent GGA	5.624	220.15	5.01	1.081	2.67	-0.015	0.194	
	GGA+U	5.636	215.48	5.02	2.73	1.14	-0.03	0.023	
			Exp	5.654 ^a		4.9 ^a			
	Autre cal	5.643 ^b	214 ^c	5.00 ^b , 4.997 ^d	3.29 ^b		0.979 ^b	-0.05 ^d	
<i>Co₂FeSi</i>	présent GGA	5.622	209.26	5.473	1.357	2.656	0.004	0.097	
	GGA+U	5.655	204.53	5.998	2.996	1.53	-0.001	-0.055	
			Exp	5.66 ^e , 5.658 ^f , 5.64 ^g		6.0 ^h , 5.97 ^e			
	Autre cal	5.634 ^b		5.59 ^h , 6.00 ^b	3.14 ^b	1.15 ^b			
<i>Co₂Mn_{0.5}Fe_{0.5}Si</i>									
Présent	GGA	5.621		5.436	1.25	1.37	1.395	-0.08	0.034
	GGA+U	5.651		5.5015	0.63	1.66	1.53	-0.07	-0.15
			Exp	5.667 ^k		≈5.54 ^l , 4.62 ^k (500°C),			
	Autre cal	5.69 ^l				5.5 ^j (LSDA+DMFT)			
						5.36 ^j (LSDA+U)			

^a Ref [19]. ^b Ref [20]. ^c Ref [21]. ^dRef [22]. ^e Ref [23]. ^f Ref [24]. ^g Ref [25]. ^h Ref [26]. ⁱ Ref [27]. ^j Ref [28]. ^kRef [29]. ^lRef [30].

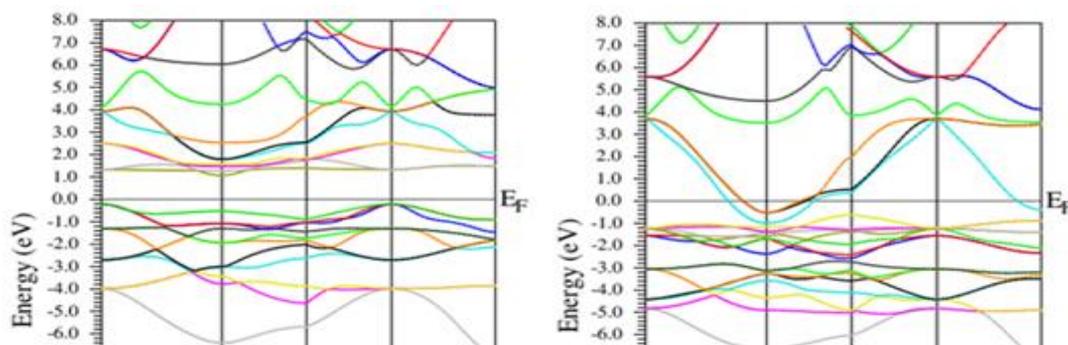
Tableau IV.1 : paramètres structuraux, a_0 paramètres réseaux (Å), module de compressibilité B_0 (GPa), la dérivé B' et les moments magnétiques total et partielles (μB) pour les différents composes Co_2FeSi , Co_2MnSi et $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}$ en utilisant GGA et GGA+U.

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, les moments magnétiques sont comparées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques et sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles.

IV.1.3. Les propriétés électroniques :

IV.1.3.a. Structure de bande :

Dans la Figure IV.4, nous montrons le calcul GGA + U pour les spins polarisés en structures de bandes ainsi des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0, 0.5, \text{ et } 1$).



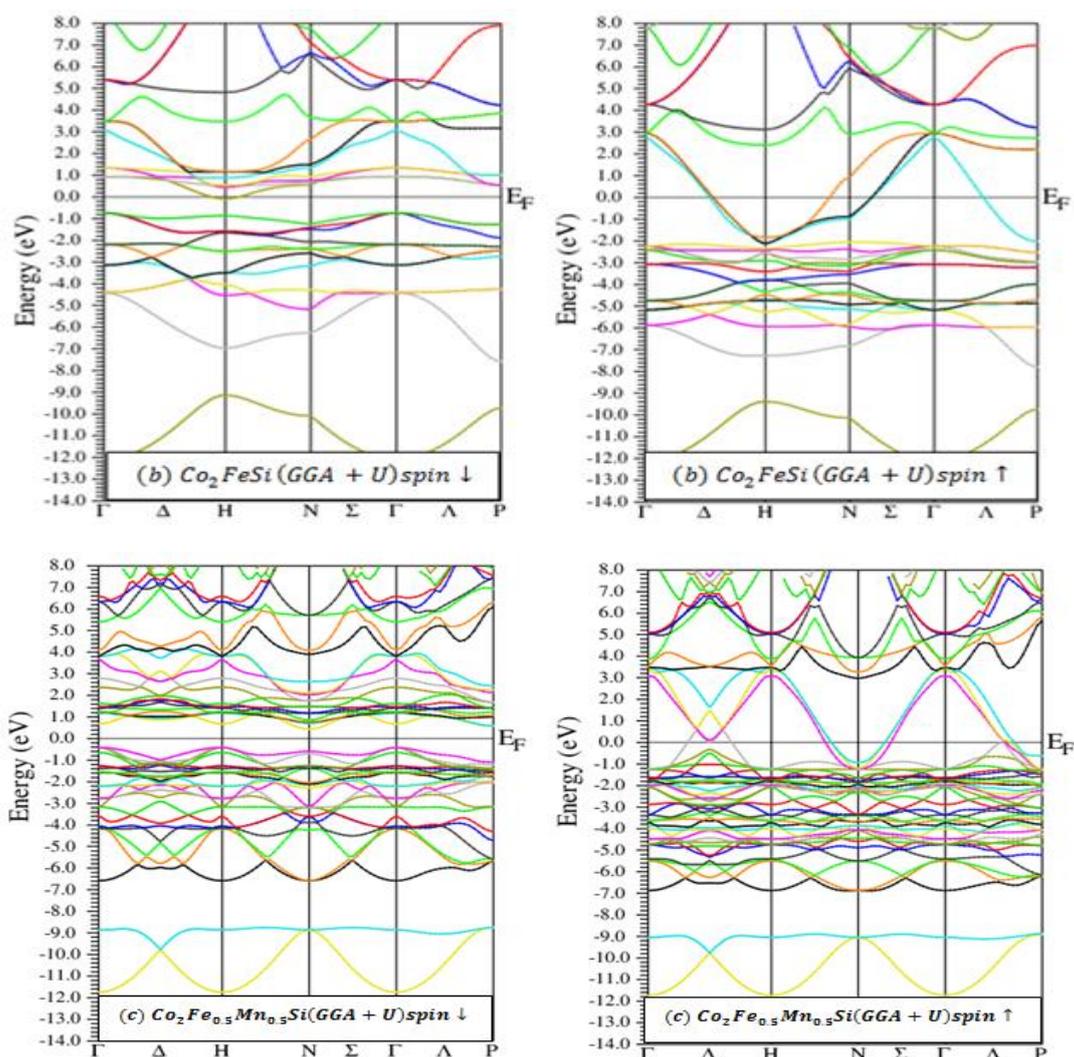


Figure IV.4 : Structure de bande pour
 (a) Co_2FeSi , (b) Co_2MnSi et (c) $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ (avec l'approximation GGA+U).
 Les structures de bandes montrent que les spins majoritaires sont plus nombreux que les spins minoritaires dues à l'interaction d'échange p-d; Ceci crée les lacunes en matière de semi-métallique ferromagnétique bande. La formation d'un écart entre la liaison et les bandes

anti liantes est en raison de l'hybridation covalente entre la partie inférieure de l'énergie des états d de la haute valence atome de métal de transition Co et les énergies d des états supérieurs de la valence inférieure des atomes Mn ou Fe.

Dans la figure IV.4 on observe un écart dans les spins minoritaires entre la bande de conduction et la bande de valence autour de niveau de fermi suivant la direction H (point de haute symétrie dans la zone de Brillouin) par contre cet écart est disparu dans les bandes de spin majoritaire (caractère métallique) ce qui prèleve que cet alliage est demi métallique.

En outre, le tableau IV.2 montre une diminution non linéaire des semi-métalliques lacunes ferromagnétiques et les écarts HM de $Co_2 Fe_x Mn_{1-x}Si$ avec l'augmentation de concentration (x) de Fe. Les calculs des structures de bandes suggèrent que le composé le plus stable dans l'état semi-métallique se produira à la concentration $x = 0,5$ pour Fe. Des deux résultats expérimentaux et computationnelles, il est conclu que le composé intermédiaire avec un Fe concentration d'environ 50% devrait être plus stable et meilleur adapté pour les applications de la spintronique.

		$E_g(eV)$	$G_{HM}(eV)$	Spin polarization		
				$d \uparrow (E_F)$	$d \downarrow (E_F)$	P%
Co_2MnSi	GGA	$\Delta E^{I-H} = 0.845$		1.236	0.00	100
	GGA + U	$\Delta E^{I-H} = 1.275$	1.078	1.14	0.00	100
	Other cal	0.798 ^a , 1.30 ^a				100 ^{b,c}
		0.4 ^d				

Co_2FeSi	<i>GGA</i>	$\Delta E^{I-H} = 0.108$		0.76	0.48	22.5
	<i>GGA + U</i>	$\Delta E^{I-H} = 0.655$	-0.07	0.613	0.00	100
	Other cal	0.146 ^a , 0.782 ^a				50 ^e
$Co_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}Si$	<i>GGA</i>	$\Delta E^{I-N} = 0.136$		1.542	0.531	48.76
	<i>GGA + U</i>	$\Delta E^{I-N} = 0.844$	0.433	1.45	0.00	100
	Other cal	0.5 ^f				97 ^f

^a Ref [20]. ^b Ref [37]. ^c Ref [22]. ^d Ref [38]. ^e Ref [39]. ^f Ref 40].

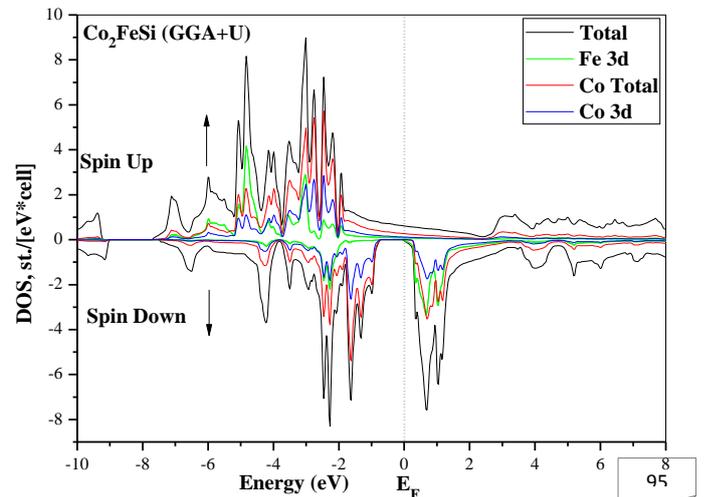
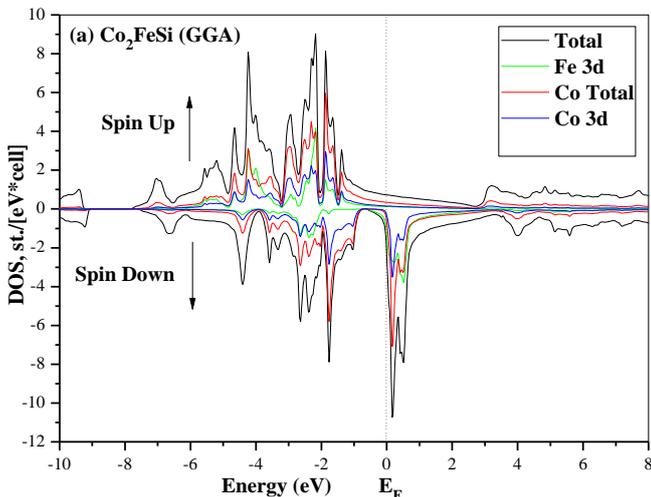
Tableau IV.2 : Le gap énergétique et les spins de polarisation du l'alliage $Co_2Mn_xFe_{1-x}Si$

On observe dans le tableau IV.2 que le gp énergie diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration de Fe. Pour les spins minoritaires lorsque en utilise l'approximation GGA et GGA+U, nous citons ici que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs trouvées en littérature. Le calcul de la polarisation autour de niveau de fermi pour nos matériaux indique que le choix d'utilisation dans le domaine spintronique est plus favorisé.

IV.1.3.b. Densité d'états :

La Figure IV.5 montre la densité d'état partielle pour les matériaux Co_2MnSi , $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ et Co_2FeSi dans les deux approximations GGA et GGA + U a cause de l'existence d'un écart (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction pour les spins minoritaires.

Nous concluons que les trois matériaux sont des matériaux demis métalliques (half metallic).



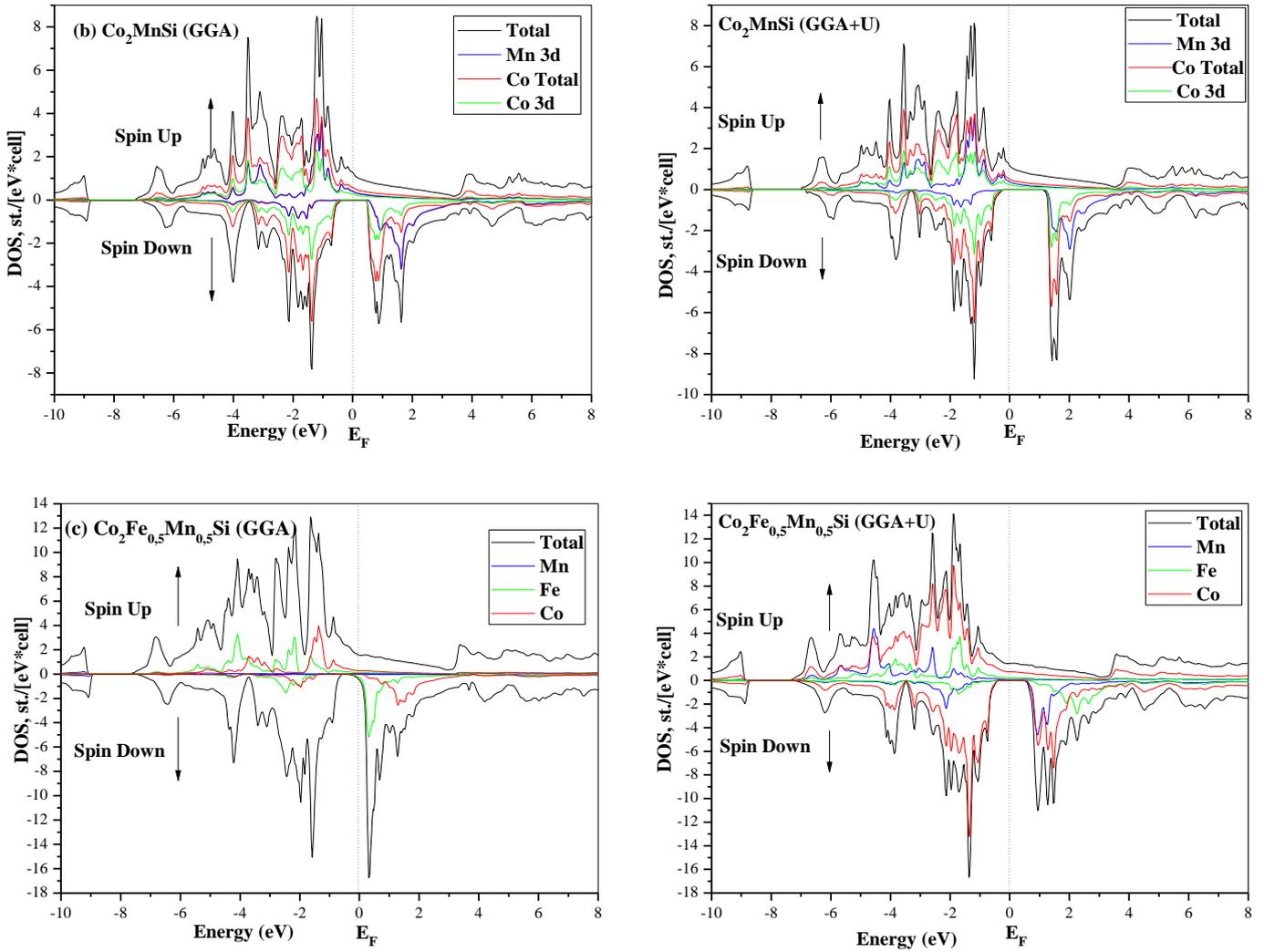


Figure IV.5 : Densités partielles des Etats pour **a-** CO_2FeSi , **b-** CO_2MnSi et **c-** $\text{CO}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ avec GGA et GGA+U.

Il est très clair que les densités d'états obtenus par GGA et GGA+U sont principalement les densités d'états des matériaux de transition : Co, Fe, Mn.

Pour CO_2MnSi , nous remarquons une forte hybridation entre les états 3d(Co) et 3d(Mn) entre 0.91eV et 3.48eV dans la bande de conduction ; Pour CO_2FeSi l'hybridation est dans l'intervalle [0.24eV – 2.65eV] voir figure IV.5-b et pour le matériau quaternaire cette hybridation existe entre 0.58eV et 3.24eV.

L'énergie de Co et Fe (Mn) coïncident et forme des pics intenses dans le DOS et grâce à l'hybridation entre les états d du matériau de transition nous indiquons que l'interaction ou la liaison entre ces atomes est de type covalent.

Les structures de bandes électroniques et densité d'états (DOS) des composés indiquent qu'ils sont à moitié métalliques en raison de l'existence de l'écart de l'énergie dans le spin minoritaire (DOS et la structure), qui donne une parfaite rotation de polarisation. Le système semi-métallique du matériau obtenu peut se révéler utile pour les applications dans les spin-polariseurs et de spin-injecteurs de nano dispositifs magnétiques. Les moments magnétiques de spin total calculé sont presque exactement celle attendue de la règle Slater-Pauling.

Les alliages Heusler Co_2MnSi et Co_2FeSi sont très proches des valeurs expérimentaux [6-11], et reste en bon accord avec les calculs théoriques [7-8] de Rapprochement de GGA + U. Le module de compressibilité donnée par GGA+ U pour Co_2MnSi est en accord raisonnable avec d'autre calcul théorique car il est inférieur à celle du GGA correspondant pour les trois composés.

IV.1.3.c. Moment magnétique et polarisation de spin :

Nous avons constaté que les moments magnétiques totaux du système étudié obéissent à la règle pour les alliages Heusler mentionnés auparavant [12]. $M_{\text{totale}} = Z_t - 24$, où M_{totale} représente le moment magnétique total (en μ_B) par unité de formule et Z_t représente le nombre total d'électrons de valence. Pour les métaux de transition 3d et leurs composés binaires, le moment magnétique de spin total (de M_{totale}) montre le bien-connu comportement de Slater-Pauling [13-14]. Ainsi, les alliages $\text{Co}_2 \text{Mn} (\text{Fe}) \text{Si}$ sont avec 29 et 30 électrons de valence, respectivement. Par exemple, Z_T pour Co_2MnSi est $2\text{Co} (3d^74s^2) + \text{Mn} (3d^54s^2) + \text{Si} (3s^23p^2) = 29$ et il a le moment magnétique total de $5 \mu_B$. Le M_{totale} calculé pour GGA + U est presque exactement que celui attendu de Slater-Pauling et m_{totale} de l'alliage $\text{Co}_2\text{F}_x \text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0, 0.5$ et 1.0) = $5,02 ; 5,5015$ et $5.998 \mu_B$, respectivement en accord avec la règle de Slater- Pauling Courbe.

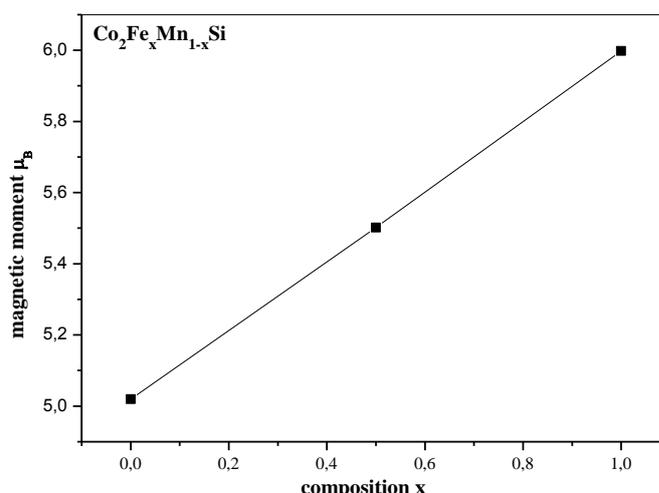


Figure IV.6 : le moment magnétique totale en fonction de composition x.

On remarque que le moment magnétique augmente linéairement avec $x = 5,02$ à $5,998 \mu_B$ (voir Figure IV.6). On s'y attend que l'aimantation de saturation m augmente avec la concentration et la différence x donné du nombre d'électrons de valence par :

$$M(x) = (Zt \times x) \mu_B$$

La différence Zt est de $1 e^-$ pour le Fe-Mn. Il en résulte dans les moments magnétiques de $0,5 \mu_B$ l'augmentation linéaire avec l'augmentation du nombre d'électrons de valence est claire. La valeur du moment magnétique de l'alliage $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$ ($x = 0, 0.5$ et 1.0) qui ont été obtenues en utilisant GGA et (GGA + U) sont en bon accord avec les résultats précédents indiqués dans le tableau 1.

Le calculé du $d \uparrow$ et $d \downarrow$ ou d (la densité d'états (DOS) de spin up et de spin down à l'énergie de fermi E_F) et le pourcentage de polarisation P pour les trois Heusler composés sont reportés dans le tableau 2. Dans le présent travail, nous avons étudié l'alliage $Co_2Fe_x Mn_{1-x} Si$ avec ($x = 0, 0.5$ et 1.0) qui montre 100% polarisation de spin à l'aide de l'énergie de fermi E_F Approche de GGA + U (tableau IV.2). Selon nos résultats, le composé Co_2MnSi est intéressant car il montre un grand DOS à l'énergie de fermi de $d \uparrow (E_F) = 1,14 \text{ Unis / eV}$ (tableauIV. 2).

La raison de la grande valeur est que l'énergie de fermi E_F traverse fortement les états localisés de Co-d, tandis que la contribution de l'états Mn-d à $d \downarrow (E_F)$ est petite, comme illustré dans la figure. 1(c, d).D'autre part, $d \downarrow (E_F) = 0 \text{ états / eV}$ pour les deux Co et des atomes de Mn; après cela, Co_2MnSi est un semi-métal ce qui donne 100% polarisations de spin à E_F . Cependant, le mesure de spin polarisé calculée par différentes méthodes pour Co_2MnSi sont 61% à l'interface de barrière [15-16], la valeur expérimentale de la polarisation de spin est supérieure à un maximum de 55% efficace polarisation de spin d'une variété des alliages de métaux de transition 3d-en combinaison avec $Al_2 O_3$ barrières [17].

Pour le matériau Co_2FeSi les bandes minoritaires pour deux démarches révèlent un profond minimum avec (GGA) ou même un gap d'énergie d'environ 0,65 eV au niveau de Fermi avec (GGA + U). Ainsi, GGA + U prédit que l'alliage Co_2FeSi être une moitié métal polarisation de spin de $P = 100\%$, tandis que GGA prédit encore un plutôt élevé $P = 22,5\%$. La série de substitution du composé quaternaire Heusler $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ change la polarisation de la valeur de spin par exemple $P = 48,76\%$ et 100% pour GGA et GGA + U, respectivement, pour $\text{Co}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}$.

IV.2. Les skutterudites :

IV.2.1. Détails de calculs :

Les calculs numériques basés sur la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbitals) [18-19] implémentée dans le code Lmtart [20] et basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [18-21] par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) paramétrisée par Perdew et Wang [22-23] pour étudier les propriétés structurales, électroniques [24], élastiques et thermodynamiques des skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ remplis sont représentés. Le présent travail est également étendu aux constantes élastiques tels que le module B, le facteur anisotropie A, module de

cisaillement G , module de Young E , la ν de Poisson, le ratio B / G pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ avec une pression de l'ordre de 0-50 GPa sont étudiées. Les températures de Debye sont également prévues à partir des constantes ci-dessus. Finalement; les variations de volume de la cellule primitive, les coefficients de dilatation, la capacité thermique et la température θ_d , l'énergie de Gibbs G , l'entropie S , et de l'énergie interne U avec la pression et la température dans la gamme de 0 à 40 GPa et de 0 à 3000 K, sont calculés respectivement avec succès.

V.2.2. Les propriétés structurales du skutterudites $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$:

Il est intéressant de savoir la méthode la plus pratique pour connaître profondément le composé étudié comme ses différentes propriétés et son comportement.

Nous sommes maintenant en position de discuter les propriétés structurales du présent composé et principaux paramètres qui définissent la position de Y et Z , qui sont des paramètres internes ; ces derniers ont été optimisés avec la minimisation de toute l'énergie avec une ultérieure maintenons du fixe volume pour aider à comparer les valeurs calculées avec d'autres données théoriques et expérimentaux des skutterudites ternaires $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Le calcul de l'énergie structurale a été fait d'une façon auto-cohérente, les valeurs des rayons muffin-tin de chaque atome, l'énergie de cutoff (E_{Cut}) et les nombres des ondes planes utilisées sont donnés dans le tableau (IV.3).

$\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$			
NPW			
LDA	39326		
LSDA	39326		
Ecut-off(Ry)			
LDA	97.14941		
LSDA	95.14941		
Atom			
MTS(a.u)	Eu	Fe	Sb
LDA	3.778	2.215	2.498
LSDA	3.81	2.233	2.518

Tableau IV.3: Le nombre des ondes planes utilisées (NPW), énergie de cut-off (Ryd) et le rayon de la muffin-tin sphère (MTS) (a.u).

Les propriétés structurales à l'état d'équilibre tel que le paramètre d'équilibre a_0 , le module de compressibilité B ; ces derniers sont déterminés par l'ajustement de la courbe en fonction du volume $E(v)$ par l'équation d'état de Murnaghan [25] donnée par l'expression suivante:

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + C^{ste} \quad \text{IV.5}$$

Où V_0 est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{\text{tot}}(V)$ (équation IV-6). Le module de compressibilité B est déterminé par l'équation (IV-7) et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée à partir de l'équation (IV-6) :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[v \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV.6}$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.7}$$

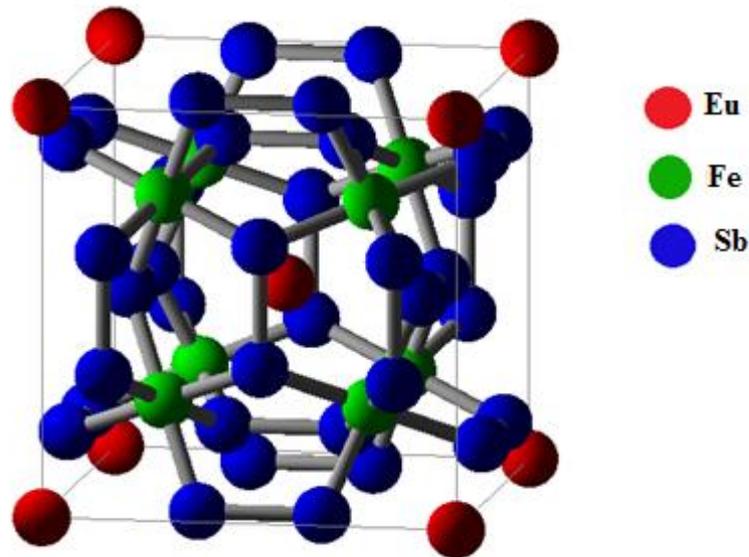


Figure IV.7 : Structure cristalline du skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume est représentée par la figure IV.8.

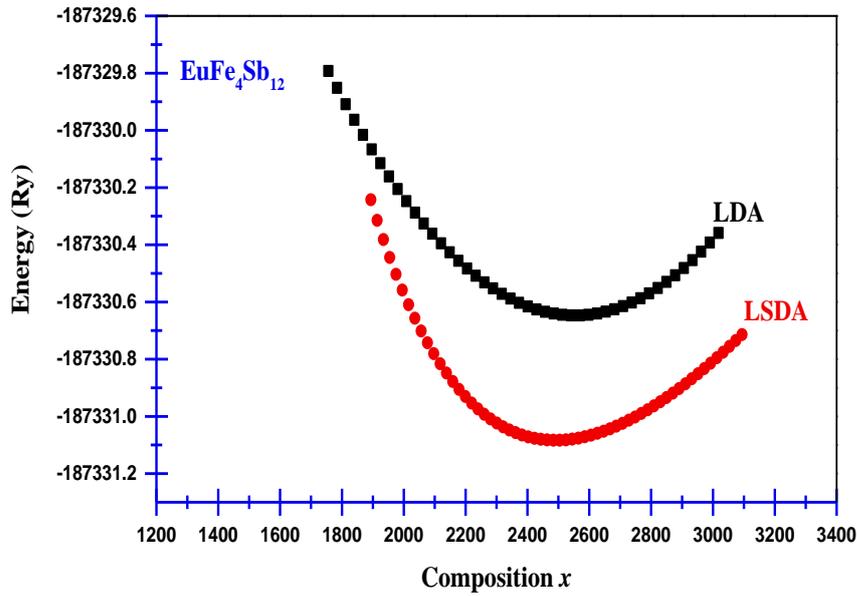


Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Les valeurs obtenues du paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée ainsi que les positions atomiques y et z sont mentionnées dans le tableau IV.4 avec d'autres valeurs expérimentaux.

$\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$	a_0	y	Z	B	B'	E_0
Présent	8.9632^{LDA}	0.3438^{LDA}	0.1561^{LDA}	106.7445^{LDA}	4.63^{LDA}	
	9.0377^{LSDA}	0.435^{LSDA}	0.53^{LSDA}	106.0093^{LSDA}	4.09^{LSDA}	
Exp.	9.1653					
	($\text{EuFe}_4\text{P}_{12}$) 7.8055	0.35374	0.14897			
	($\text{EuRu}_4\text{Sb}_{12}$) 9.2824	0.34258	0.1583			
Autre Cal						
($\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$) ^[48]	9.292	0.341	0.156	123	3.867	-311370.9325
($\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$) ^[49]	7.6776	0.3525	0.151	186.7916	3.6965	-236821.45838
($\text{UFe}_4\text{P}_{12}$) ^[50]	7.651	0.3503	0.1491	199.227	3.585	

Tableau IV.4 : Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité, sa dérivée première et les paramètres internes y et z du $\text{Eu}_4\text{Sb}_{12}$.

Les résultats montrent que l'énergie totale dans l'approximation LSDA est sous estimée par rapport à celle de l'approximation LDA. La courbe de l'énergie totale en termes de volume de la cellule est équipée par l'équation d'état de Murnaghan (EOS). La valeur du module de compressibilité et sa dérivée première (B et B') sont évaluées à 106.7445GPa et 4.63GPa respectivement par l'approximation LDA et de 106.0093GPa et 4.09GPa respectivement par l'approximation LSDA. A notre connaissance aucune valeur expérimentale ou théorique n'est apparue dans la littérature pour la comparer avec nos résultats théoriques.

IV.2.3. Les propriétés élastiques :

La connaissance des propriétés élastiques conduit à la pleine connaissance de la réponse du matériau à eu lieu le stress que les forces externes appliquées. Les différents modules élastiques sont exprimables en termes de constantes élastiques de sorte que la détermination de ces constantes permettra leur calcul.

Les propriétés élastiques fournissent des informations sur la capacité des matériaux et la déformation sous des forces externes appliquées. Par conséquent, la stabilité, la rigidité et la phase structurale des matériaux sont modifiés. Pour notre composé étudié qui est cristallin cubique, n'a que trois éléments de symétrie différentes; C_{11} , C_{12} et C_{44} , qui représente à son tour trois égalités couplés; $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31} = C_{55}$ et $C_{44} = C_{66}$. Une seule souche non nulle premier et quatrième composants, ce qui donne une méthode très efficace pour le calcul des constantes élastiques pour le système cubique, donc pour le calcul des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , nous avons utilisé la méthode Mehl [26-27] d'imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression. Pour calculer la différence de module d'élasticité, $C_{11}-C_{12}$, nous appliquons la souche orthorhombique tenseur suivante.

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad \text{IV.8}$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 6(C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad \text{IV.9}$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

Le module de compressibilité :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{IV.10}$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{IV.11}$$

L'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad \text{IV.12}$$

L'énergie correspondante est alors résultat de la contrainte appliquée à orthorhombique (a) et monoclinique (b) du composé étudié $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

En combinant l'équation (IV.10) et (IV.11), on peut facilement déterminé les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , tandis que la troisième constante élastique de l'équation (IV.13) est déduite par C_{44} . A partir des constantes élastiques, nous obtenons le paramètre d'anisotropie A (pour un cristal isotrope, A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il est un cristal anisotrope) diffère beaucoup de l'unité, se caractérise par anisotropie profond. Autres grandeurs mécaniques importantes, telles que le module de cisaillement G , module d'Young E et le ratio de ν de Poisson sont souvent mesurées pour les matériaux poly-cristallins lors d'enquêtes sur leur dureté et calculés en termes de constantes élastiques calculées C_{ij} en utilisant les relations suivantes [28-30]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{IV.13}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad \text{IV.14}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{IV.15}$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{IV.16}$$

Où B représente module de compressibilité donnée par l'équation (IV.10). De ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité [31-32]; $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$, sont remplies pour les skutterudites étudiées, et par conséquent, il est élastiquement stable. Les constantes élastiques C_{ij} calculées en vrac module B, le module de cisaillement G et le module de Young E, le rapport ν de Poisson, l'anisotrope paramètre A et B / G ratios de $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ à des pressions différentes en utilisant la méthode LDA sont résumés dans le tableau IV.5.

<i>P</i>	<i>C₁₁</i>	<i>C₁₂</i>	<i>C₄₄</i>	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>E</i>	<i>ν</i>	<i>A</i>	<i>B/G</i>
0	246,379	35,8553	242,6268	106,030	187,6809	354,1094	-0,0566	2,3049	0,5649
(CeOs ₄ Sb ₁₂)	245	62	63	123	74	186	0.39	0.25	1.65
[45]	437.557	61.4087	156.288	186.791	169.00246	389.53	0.931	0.152	1.10
(PrFe ₄ P ₁₂) ^[46]	524.11	36.787	386.83	199.227	329.56	637.83	1.59	-0.003	0.60
(UFe ₄ P ₁₂) ^[47]									
+10	336,8298	59,7351	280,7373	152,100	223,8613	450,5456	0,0063	2,0262	0,6794
+20	426,8933	83,8833	316,7624	198,219	258,6594	540,7624	0,0453	1,8469	0,7663
+30	518,8987	106,625	351,7910	244,049	293,5292	628,5805	0,0707	1,7065	0,8314
+40	611,6996	128,175	386,3704	289,350	328,5271	714,9843	0,0881	1,5981	0,8807
+50	739,3996	150,175	419,3700	346,583	369,4669	817,8013	0,1067	1,4234	0,9380

Tableau IV.5 : Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le paramètre d'anisotropie A et le rapport de Paugh pour différentes pressions hydrostatique.

On notera que dans les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , en vrac module B , le module de cisaillement G et le module E de l'augmentation de Young que la pression augmente comme indiqué sur la figure IV.9. Une valeur typique de Poisson de rapport pour les matériaux covalentes est d'environ 0.1, tandis que pour les matériaux ioniques est environ 0, 25 [33].

Dans le cas de l'alliage de $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$, qui varie entre -0, 0566 et 0, 1067 (voir le tableau IV.5) pour divers pression indiqué; que ce composé est covalente. Une des propriétés les plus importantes de solides cristallins est le taux d'anisotropie élastique représentée par l'équation (IV.13). Cette propriété a une implication importante dans les sciences de l'ingénierie, car il est fortement corrélé avec la possibilité d'introduire des micros fissures dans les matériaux [34]. Essentiellement, tous les cristaux sont connus élastique anisotrope. Pour cristaux isotropes (A) est égale à 1, 0 alors que toute valeur inférieure ou supérieure à 1, 0 indique anisotropie. L'amplitude de déviation par rapport à une valeur de 1.0 mesuré le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Dans notre cas anisotrope « A » valeurs varient de 2,3049 à 1,4234 à diverses pressions; ce qui indique que ce composé $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ est anisotrope. Selon la formule empirique de Pugh [35], qui stipule que la valeur critique qui sépare matériaux ductiles et fragiles est d'environ de 1,75; si $B / G > 1,75$; le matériau se comporte d'une manière ductile; autrement il se comporte de la manière cassante. Dans notre cas, le rapport B / G varie de 0,5649 à 0,9380 à diverses pressions et indiquent que ce composé est classé comme un matériau fragile.

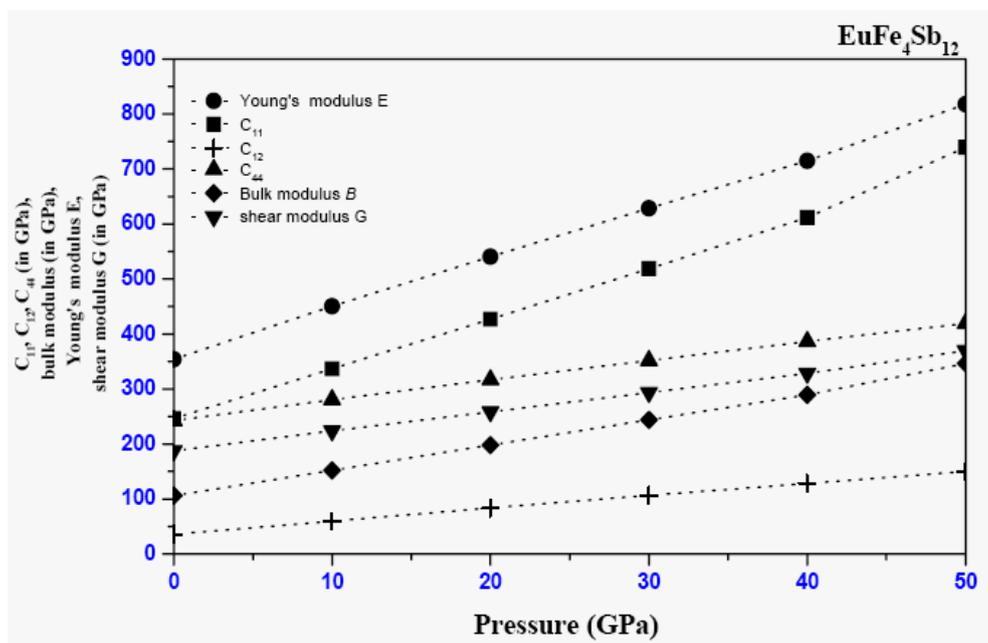


Figure IV.9 : L'énergie en fonction des courbes de volume pour EuFe₄Sb₁₂ sein de LDA et LSDA.

V.2.4. Les propriétés thermodynamiques :

L'un des paramètres les plus nécessaires est la température de Debye implémenté par le programme Gibbs [36] qui est couramment utilisé pour déterminer la distinction précise entre la température locale basse et haute dans les solides. Elle permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation de ces matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

L'approximation quasi-harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamique à partir de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire (E(V)). Les propriétés thermiques sont déterminées pour des températures allant de 0 à 3000 K, où le modèle quasi-harmonique reste entièrement valable. Dans lequel La fonction de Gibbs G* (V, P, T) est exprimée comme suit :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad \text{IV.17}$$

Où E (V) est l'énergie totale pour EuFe₄Sb₁₂, P_V la condition de pression hydrostatique, $\theta(V)$ la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz qui peut être écrit comme [37]:

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad \text{IV.18}$$

Où n est le nombre d'atomes par unité, D (θ / T) est l'intégrale de Debye. La température de Debye θ est donnée à:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 nV^{1/2})^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad \text{IV.19}$$

Où M est la masse moléculaire par la cellule de l'unité et B_S est le module de vrac adiabatique, qui est approximativement donnée par la compressibilité statique:

$$B_s \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{IV.20}$$

f(σ) est donnée par l'équation. (IV-21) [38-39]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad \text{IV.21}$$

Où σ est le coefficient de Poisson. Par conséquent, le non-équilibre du Gibbs fonction G* (V, P, T) en fonction de (V, P, T) peut être minimisée par rapport au volume V en tant que:

$$\left[\frac{\delta G^*(V,P,T)}{\delta V} \right]_{P,T} = 0 \quad \text{IV.22}$$

L'équation d'état thermique (EOS); V (P, T) peut être obtenu par résolution de l'équation (IV-22) et en vrac module isotherme BT est donnée par :

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\delta^2 G^*(V,P,T)}{\delta^2 V} \right)_{P,T} \quad \text{IV.23}$$

Les quantités thermodynamiques, par exemple, calorifiques C_V à volume stable et C_P à une pression stable, l'entropie S, et les énergies internes ont été calculés en appliquant les relations suivantes:

$$C_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{\left(\frac{3\theta_D}{T} \right)}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad \text{IV.24}$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad \text{IV.25}$$

$$S = nK [4D (\theta/T) - 3 \ln (1 - e^{-\theta/T})] \quad \text{IV.26}$$

$$U = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad \text{IV.27}$$

Où α est le coefficient de dilatation thermique et γ sont les paramètres Grüneisen qui sont donnés par les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad \text{IV.28}$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{IV.29}$$

La température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques (moyenne, longitudinale et transversale) pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ sont mentionnées dans le tableau IV.6, malheureusement nous n'avons trouvés aucune donnée expérimentale ou théorique pour les comparer.

$P(\text{GPa})$	$v_l(\text{ms}^{-1})$	$v_t(\text{ms}^{-1})$	$v_m(\text{ms}^{-1})$	$\theta_D(\text{K})$
0	4241.980	3078.848	3324.761	325.421
10	4770.514	3362.543	3647.600	387.023
20	5237.422	3614.453	3932.902	436.945
30	5665.123	3850.385	4198.481	480.940
40	6061.232	4073.465	4448.425	519.103
50	6510.473	4319.825	4725.281	560.360

Tableau IV.6 : La vitesse d'onde élastique longitudinal, transversal et moyenne (v_l, v_t et v_m en m/s) et la température de Debye (θ_D en K) du composé $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température de 0 à 3000 K dans approximation LDA. L'effet de la pression est étudié dans 0-50 gamme GPa pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

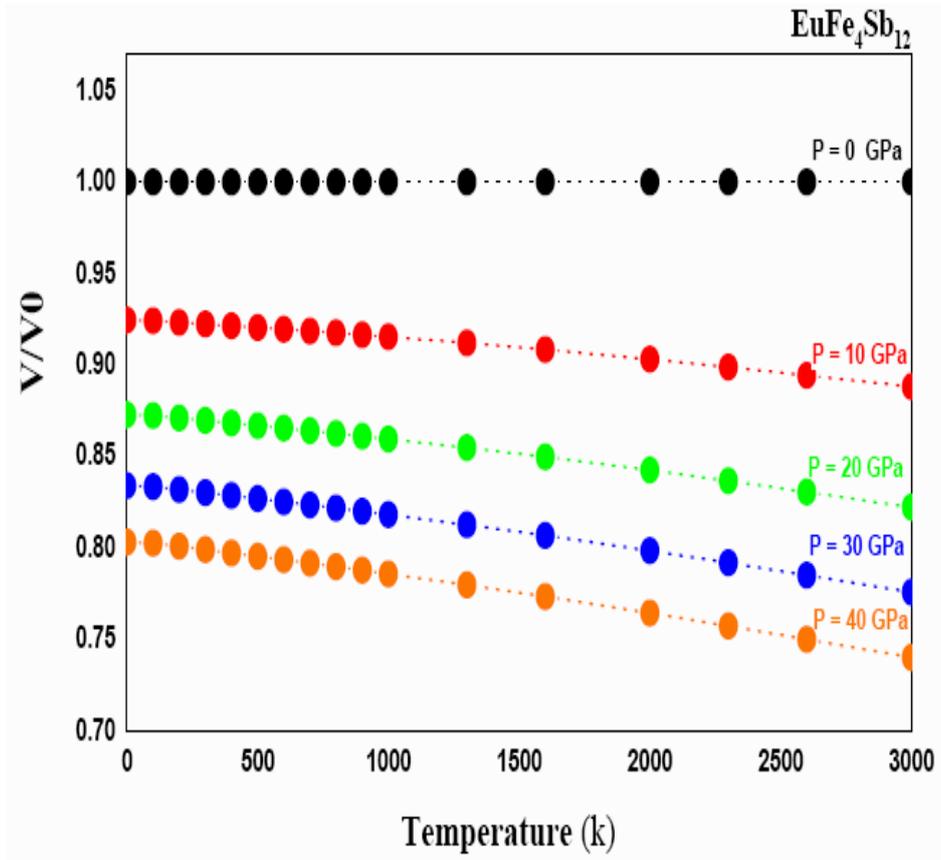


Figure IV.10 : La pression et la dépendance de la température du volume par rapport à V/V_0 pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$. (V_0 est le volume d'équilibre).

La dépendance du volume de maille élémentaire de la température, en utilisant l'approximation LDA est représenté sur la figure IV.10 Le rapport V / V_0 diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température.

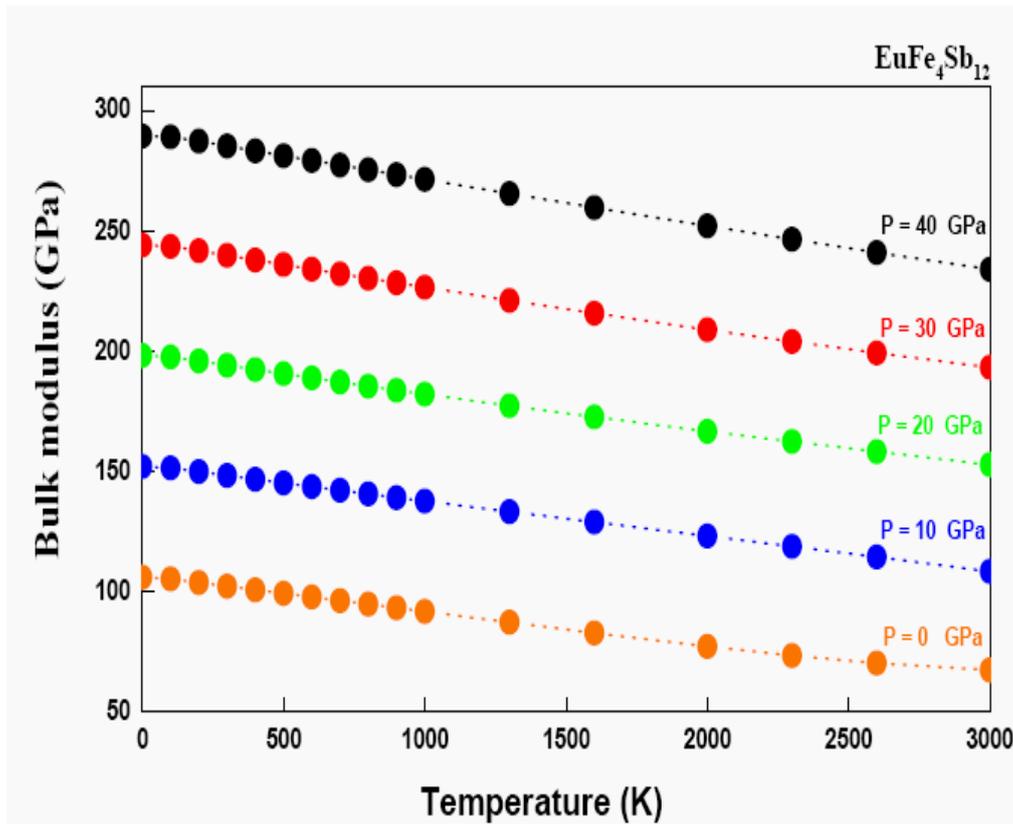


Figure IV.11: La variation du module vrac en tant que fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

La figure IV.11 montre la variation du module de compression par rapport à la température à une pression donnée. On peut remarquer que le module en vrac est à peu près constant de 0 à 100 K et diminue linéairement avec l'augmentation de la température de $T > 100$ K. La diminution apparente du module avec augmentation de la température en attendant, il augmente quand la pression augmente en termes de résultats de température croissante de l'effet de la température et de la pression sur le matériau.

La capacité calorifique est la quantité d'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un Kelvin. Elle s'exprime en Joule/Kelvin (ou Joule/degre Celsius). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante plus la capacité thermique est grande. Plus précisément, la relation entre la quantité d'énergie Q échangée entre un objet et l'extérieur est directement proportionnelle à sa variation de température T .

La variation de la C_V de capacités thermiques en fonction de la température et à 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa de pressions est représentée sur la figure IV.12.

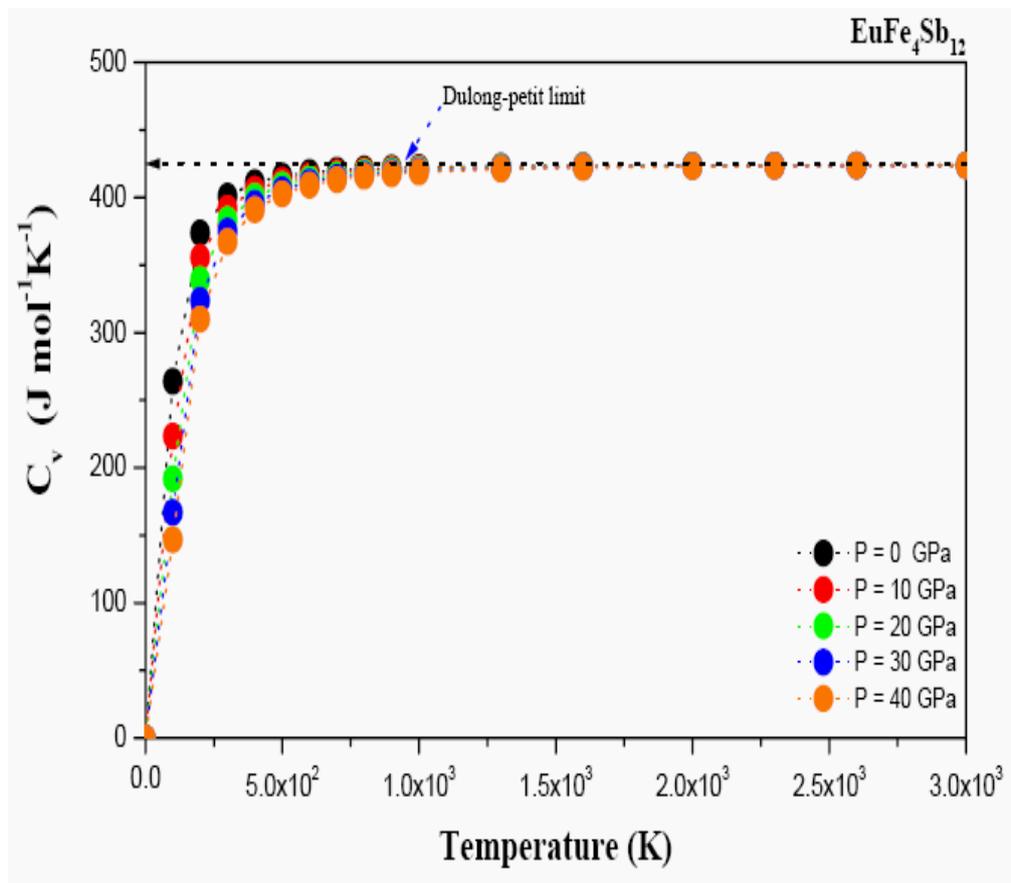


Figure IV.12 : Variation de la Capacité calorifique en fonction de la température de $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ à des pressions différentes

Il est montré que lorsque $T < 1000$ K, la capacité C_V thermique dépend de la température et de la pression. Lorsque la température est constante, C_V diminue avec les pressions appliquées. Alors qu'à haute température ($T > 1000$ K), C_V tend à la limite Dulong-Petit [40], qui est commun à tous les solides à haute température. Lorsque, C_V tend à se rapprocher 426,16 ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La capacité thermique massique à pression constante, C_p , est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, car elle permet d'avoir accès aux variations d'enthalpies en fonction de la température pour une phase donnée. Elle s'exprime en joule par kelvin et par kilogramme ($\text{J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$) ou éventuellement en $\text{J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (capacité thermique molaire) ; à condition d'avoir défini la mole.

La variation de la capacité de chaleur C_p avec pression de 0 à 50 GPa et température de 0 à 3000 K est représentée sur la figure IV.13.

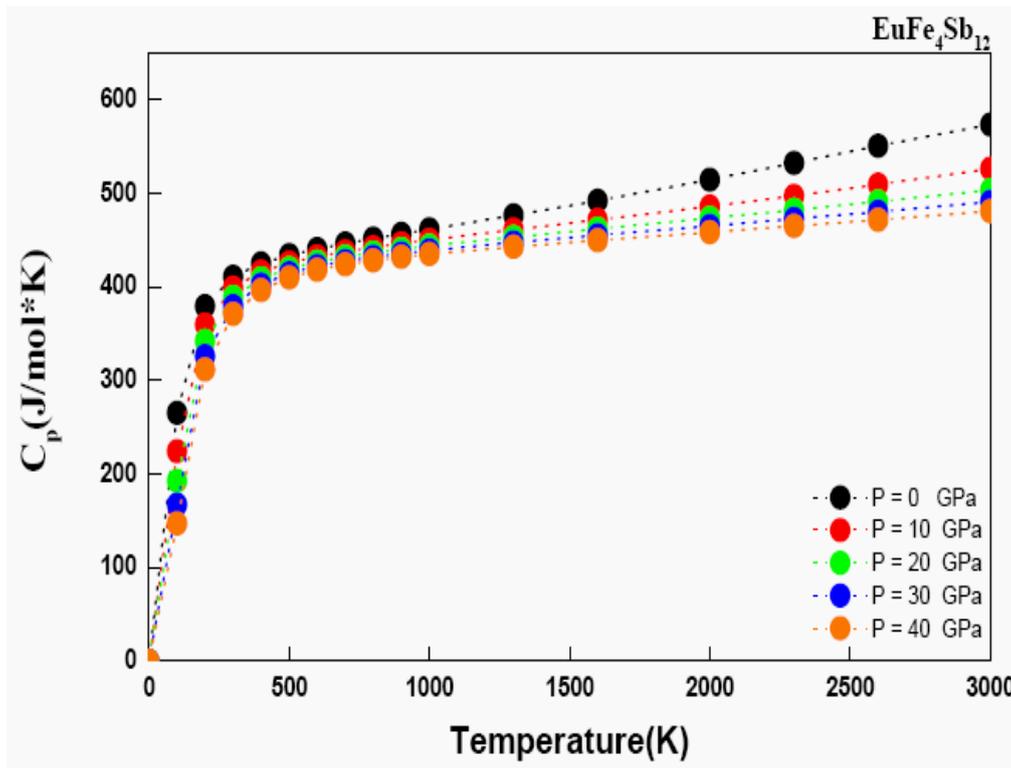


Figure IV.13 : Variation de la capacité thermique C_p du $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ à des différentes pressions.

Lorsque la température augmente, la variation de valeurs de C_p est inférieure à la température similaire à celui de C_v . Cependant, dans le domaine des hautes températures, le changement de tendance C_p expositions apparemment différentes fonctions sous différentes pressions; C_p valeurs diminuent avec l'augmentation des pressions et ne convergent pas à une valeur constant.

La dilatation thermique est l'expansion à pression constante du volume d'un corps occasionné par son réchauffement, généralement imperceptible. Dans le cas d'un gaz, il y a dilatation à pression constante ou maintien du volume et augmentation de la pression lorsque la température augmente.

Les solides se dilatent au chauffage et se contractent de façon inverse au cours de leur refroidissement. Considérons la dimension d'un objet à la température ; augmentons sa température de dT , s'accroît de dL tel que :

$$dL/L_0 = \alpha \cdot dT$$

Où α est le coefficient de dilatation linéaire du matériau à T_0 . Il est normalement positif et s'exprime en K^{-1} . Il dépend faiblement de la température si bien que pour des calculs d'ordre de grandeur, dans un domaine allant de la température ambiante à quelques centaines de degrés,

La figure IV-14 montre la variation de volume α coefficient de dilatation en fonction de la température, $\alpha - T$, et la pression à l'aide LDA.

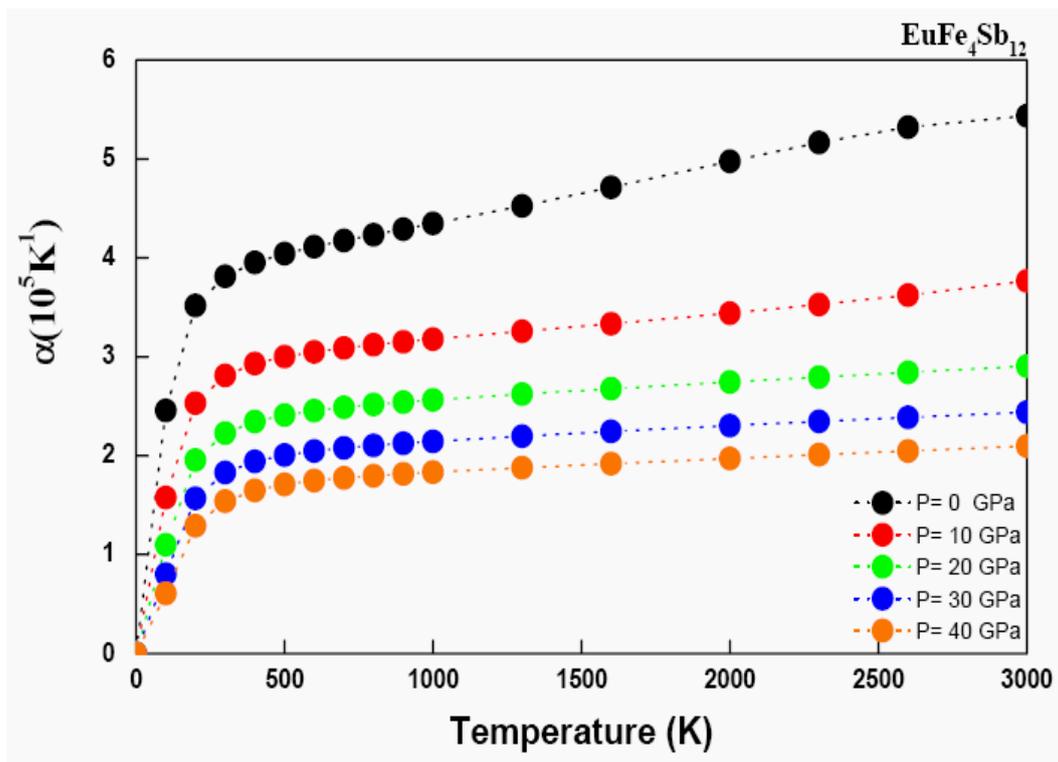


Figure IV.14 : Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pression pour $EuFe_4Sb_{12}$.

La figure montre que, à une pression donnée, les coefficient de dilatation augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 500 K. Quand $T > 500$ K, a se rapproche progressivement de plus en plus avec une température linéaire et la propension de l'accroissement devient très modéré, ce qui signifie que la dépendance à la température de α est très faible à haute température.

D'ou ; à 300 K et à une pression nulle, le coefficient α de la valeur d'expansion de volume est $3,81496 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

La figure IV.15 montre la dépendance de la température de Debye θ_D en fonction de la température et la pression.

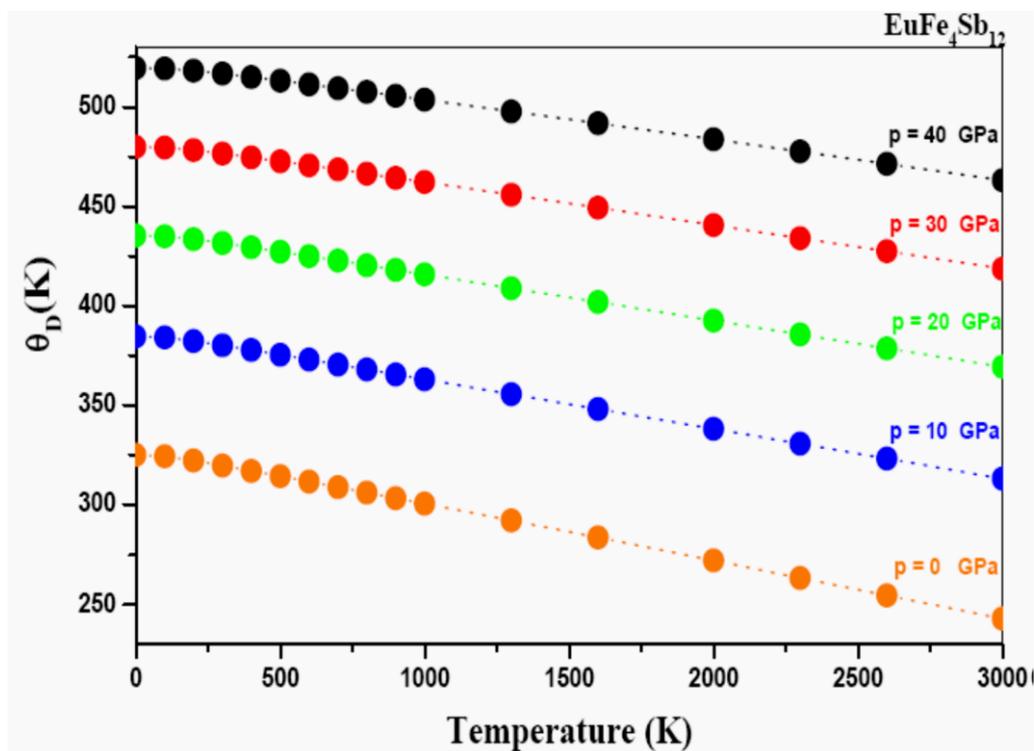


Figure IV.15 : Variation de la température Debye θ_D en fonction de la température à différentes pression pour EuFe₄Sb₁₂.

On peut voir que θ_D est presque constante de 0 à 100 K et diminue linéairement avec l'augmentation de température de $T > 200$ K. Il est également montré que lorsque la température est constante, la température augmente à peu près linéairement de Debye à la pression appliqué. La valeur θ_D calculée à la pression et la température de zéro est égale à

325,4 K. Ce pourrait être une indication que le modèle de Debye quasi-harmonique est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en termes de temps de calcul.

La dépendance de la pression, l'énergie libre de Helmholtz (A) pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ sous des températures différentes est représenté sur la figure IV.16.

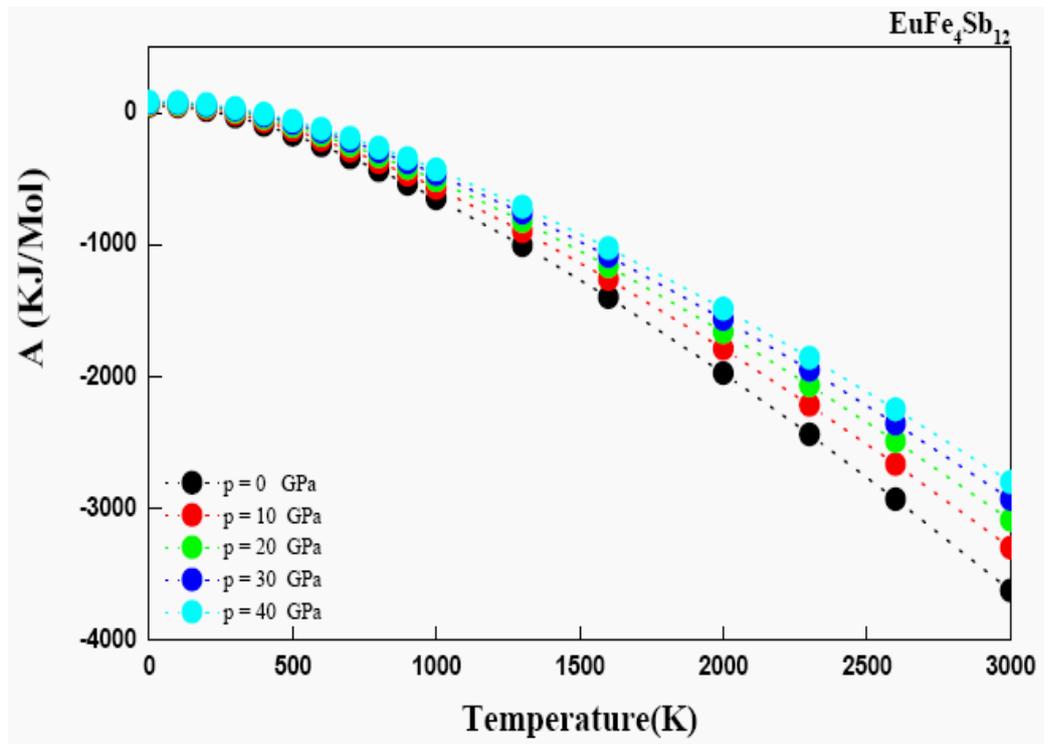


Figure IV.16 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

La Variation de l'enthalpie diminue progressivement lorsque la température augmente à une pression donnée et diminue avec la pression à une température donnée.

Figure IV.17 affiche la dépendance de l'énergie de Gibbs G libre sur la température et la pression.

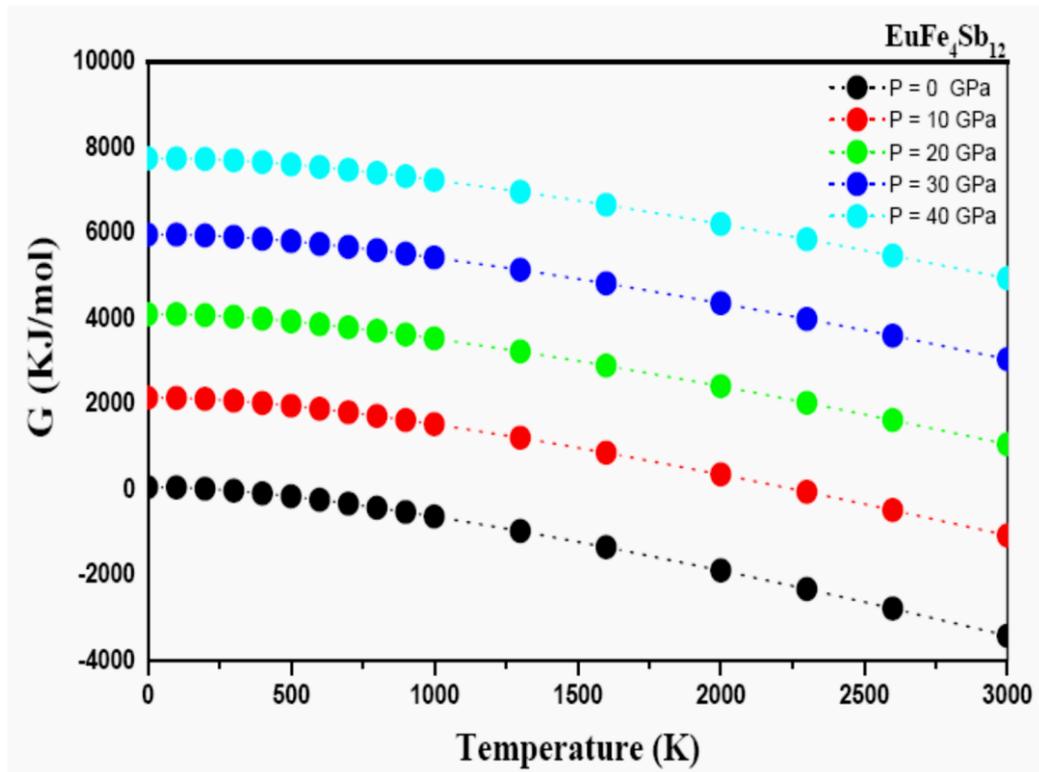


Figure IV.17 : L'énergie de Gibbs calculée en fonction de la température à différentes pressions pour EuFe₄Sb₁₂.

On peut voir que l'énergie libre de Gibbs G est à peu près constante de 0 à 185 K et décroît linéairement lorsque la température augmente à partir de $T > 185$ K. Il est également montré que lorsque la pression augmente, l'énergie libre de Gibbs G augmente presque linéairement avec la pression appliquée.

La pression dépendance de l'entropie pour EuFe₄Sb₁₂ sous différentes températures est représentée dans la figure IV.18.

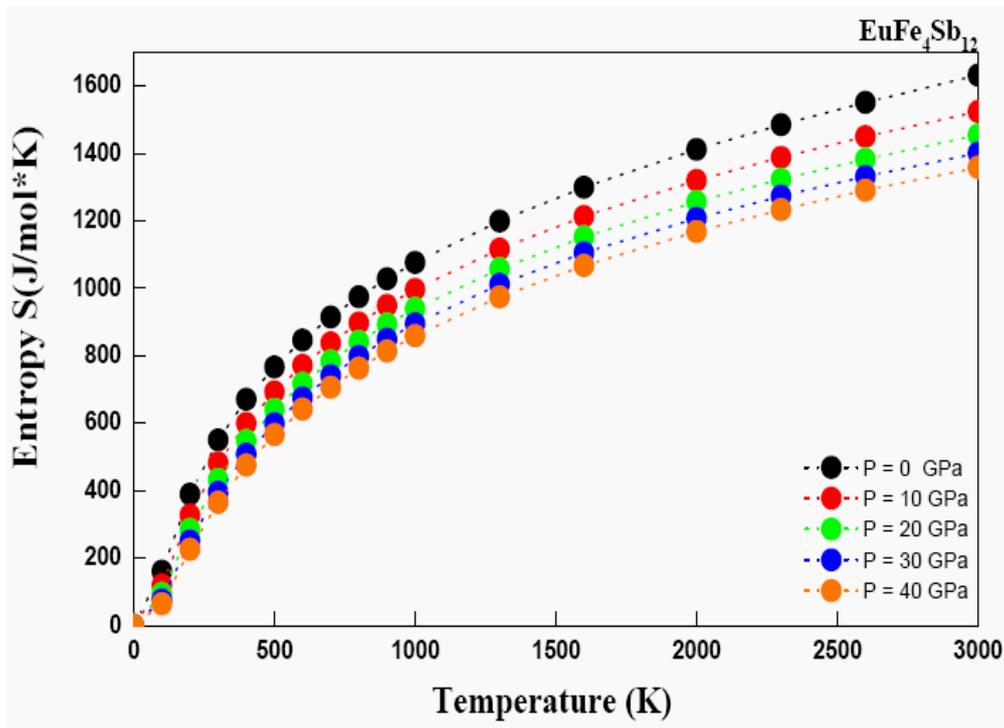


Figure IV.18 : La variation de l'entropie (S) en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Les entropies diminuent avec la pression croissante et augmente avec la température. De toute évidence, l'entropie est plus sensible à la température et à la pression.

L'énergie interne calculée pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ en fonction de la pression sous des températures différentes est représenté sur la figure IV.19.

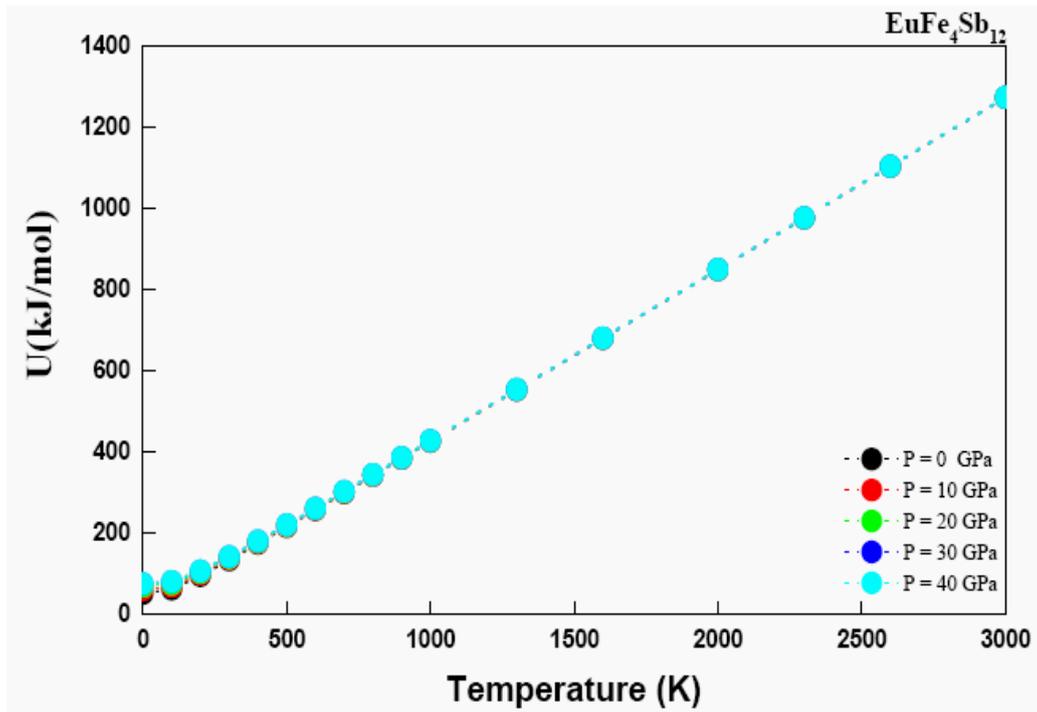


Figure IV.19 : Variation de l'énergie en fonction de la température à des différentes pressions pour $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$.

On peut voir une augmentation totale d'énergie interne avec l'augmentation de la pression et de température.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN 97, Technical University, Vienna, 1997.
- [2] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. B 136, 864, 1964.
- [3] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. A 140, 1133, 1965.
- [4] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett **77**, 3865, 1996.
- [5] Murnaghan, F.D.: In: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, vol. 30, p. 244, 1944.
- [6] Brown, P.J., Neumann, K.U., Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A.: J Phys.: Condens. Matter 12, 182, 2000.
- [7] Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C., Schönhense, G. Phys. Rev. B **73**, 094422, 2006.
- [8] Tokoglu, G.G., Ulseren, O.G.: Eur. Phys. J. B76, 321, 2010.
- [9] Tung, J.-C., Guo, G.-Y.: New J. Phys. 15(033014), 13, 2013.
- [10] Balke, B., Wurmehl, S., Fecher, G.H., Felser, C., Keubler, J.: Sci. Technol. Adv. Mater 9(014102), 2008.
- [11] Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A.: J. Phys. Chem. Solids 34, 164–1656, 1973.
- [12] Galanakis, I., Mavropoulos, P.h., Dederichs, P.H.: J. Phys. D. Appl. Phys. 39,765, 2006.
- [13] Slater, J.C.: Phys. Rev 36, 931, 1936.
- [14] Pauling, L.: Phys. Rev 54, 899, 1938.
- [15] Schmalhorst, J., Kammerer, S., Sacher, M., Reiss, G., Hü, A., Scholl, A.: Phys. Rev. B70 (02442), 2004.
- [16] Schmalhorst, J., Kammerer, S., Reiss, G., Hü, A.: Appl. Phys. Lett 86(052501), 2005.
- [17] LeClair, P., Swagten, H.J.M., Kohlhepp, J.T.: Appl. Phys. Lett 76, 378, 2000.
- [18] S. Y. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B: 46, 12181–12195, 1992.
- [19] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470–16486, 1996.
- [20] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B 864, 136, 1964.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133, 1965.
- [22] J. P.Perdew, A.Zunger, Phy. Rev. B 23, 5048–5079, 1981.
- [23] J.P.Perdew, Y.Wang, Phy. Rev. B 45, 13244–13249, 1992.
- [24] D. H. Galvan, N. R. Dilley, and M. B. Maple Physical Review B68, 115110-1151118, 2003. .
- [25] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA,30, 244, 1944.

-
- [26] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 41, 10311, 1990.
- [27] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleisher (Eds.), *Principles Intermetallic Compounds*, vol. 1, Wiley, New York, 1995.
- [28] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [29] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [30] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [31] Born M, «On the stability of crystal lattices». *Proc Cambridge Philos Soc.* (1940); 36:160-172.
- [32] Born M, Huang K, In: C Landon, editor. «Dynamical theory of crystal lattices». Oxford University Press, 1956.
- [33] Haines J, Leger JM, Bocquillon G. «Synthesis and design of super hard materials. Annu» *Rev Mater Res.* (2001); 31:1-23.
- [34] V. Tvergaard and J. W. Hutchinson, «Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy» *J. Am. Ceram. Soc.* 71: 157-166, 1988.
- [35] Pugh SF. «Predicted studies of semiconductors ». *Philos Mag.* 45:823-843, 1954.
- [36] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. «GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model» Phys. Commun*, 158: 57, 2004.
- [37] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395-413, 1819.
- [38] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco. «Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF_2 and Al_2O_3 » *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 368: 245, 1996.
- [39] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, «Atomistic simulation of SrF_2 polymorphs» *Phys. Rev. B*, 63: 094107, 2001.
- [40] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, A. Costales. «Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF_2 » *J. Phys. Chem*, 102: 1595, 1998.

I/ La structure électronique et magnétique du quaternaire Composé Heusler $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ est étudiée dans le cadre des méthodes de premiers principes basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité.

L'utilisation de la méthode du potentiel totale des planes augmentées et linéarisé avec l'approximation de gradient généralisée GGA et avec l'introduction de potentiel coulombienne (Hubard) U indique que l'alliage Heusler quaternaire a un caractère semi-métallique avec une polarisation totale de 100% au Niveau de Fermi.

La structure de bande a un caractère semi conducteur dans les bandes minoritaires et métallique dans les spins majoritaires.

Le gap d'énergie dans les bandes minoritaires a un gap direct selon la direction $\Gamma -\text{H}$ et $\Gamma -\text{N}$ Par les concentrations $x = 0, 0.5$ et 1.0 respectivement.

Le moment magnétique augmente linéairement lorsqu'on fait la substitution de Fe par Mn lorsque le nombre de valence augmente. Le moment magnétique est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling qui indique le comportement semi-métallique. $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ est prévu comme un bon candidat le plus prometteur à explorer le semi métallique ferromagnétique pour les applications pratiques de dispositifs de spintronique.

II/ Dans ce travail, nous avons aussi étudié les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ rempli en utilisant la méthode FP-LMTO au sein de l'approximation LDA et LSDA. Les constantes de réseau calculées sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

Les constantes élastiques du composé $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ ont été calculées par rapport à la pression hydrostatique jusqu'à 50 GPa utilisant l'approximation LDA ou elles croissent linéairement sous l'effet de la pression. Le coefficient de Poisson ν calculée à diverses pressions est d'environ 0, 1 ; cela indique que ce composé est très covalent. En analysant le rapport B / G , nous concluons que $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ est classé comme un matériau fragile.

Pour les propriétés thermodynamiques du skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ ont été étudiées avec le programme GIBBS basé sur le modèle de quasi-harmonique de Debye.

La dépendance du volume de la cellule primitive, coefficient de dilatation α , module de masse, la capacité thermique, température de Debye θ_D , énergie libre de Gibbs G ont été obtenus avec succès.

Résumé :

Nous avons effectué des calculs en utilisant les méthodes (FP-LAPW) et (FP-LMTO) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et (GGA+U), l'approximation de la densité locale et de spin locale (LDA) et (LSDA) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des alliages Co_2XSi ($X=Fe, Mn$), $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ et du skutterudite $EuFe_4Sb_{12}$. L'utilisation de la méthode du potentiel totale des planes augmentées et linéarisé avec l'approximation de gradient généralisée GGA et avec l'introduction de potentiel coulombienne (Hubard) U indique que l'alliage Heusler quaternaire $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ a un caractère semi-métallique avec une polarisation totale de 100% au Niveau de Fermi. La structure de bande a un caractère semi conducteur dans les bandes minoritaires et métallique dans les spins majoritaires. Le moment magnétique est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling qui indique le comportement semi-métallique. $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$ est prévu comme un bon candidat le plus prometteur à explorer le semi métallique ferromagnétique pour les applications pratiques de dispositifs de spintronique. Les constantes élastiques et thermodynamiques du $EuFe_4Sb_{12}$ ont été calculées et cela indique que ce composé est très covalent et classé comme un matériau fragile.

Mots Clés : propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques, FP-LAPW, FP-LMTO .

Abstract :

For this purpose, first principal density functional calculations are used via the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method in the generalized gradient (GGA) and (GGA+U) approximations and the full potential muffin-tin orbitals method (FP-LMTO) within the local spin-density approximation (LDA) and (LSDA) to study of structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic, properties of Heusler alloys Co_2XSi ($X=Fe, Mn$), $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ and of the filled skutterudite $EuFe_4Sb_{12}$. The electronic structure and magnetism of the quaternary Heusler compound $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$ are investigated in view of the first-principles density functional calculations. The use of the full-potential linearized augmented planewave method within the generalized gradient (GGA) and (GGA+U) approximation revealed the quaternary Heusler compounds $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ to have a perfect half-metallic character with semiconducting minority-spin band structure and 100 % polarization. Therefore, $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$ is predicted to be the best promising candidate to explore halfmetallic ferromagnetism for the practical applications of spintronic devices. The elastic and thermodynamic constant of $EuFe_4Sb_{12}$ indicates that this compound is highly covalent and classify as brittle material.

Keywords: Structural properties; Elastic constants; electronic properties; thermodynamic properties, FP-LAPW, FP-LMTO

الملخص:

لقد قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية، المرنة والحرارية باستخدام طريقة (FP-LAPW) و (FP-LMTO) والتي تركز على نظرية الكثافة الدلية (DFT) باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) و (GGA+U) والنظرية التقريبية (LDA) و (LSDA) للمركبات Co_2XSi ($X=Fe, Mn$), $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ و $EuFe_4Sb_{12}$. بتطبيق هذه النظريات نستخلص أن المركب الرباعي $Co_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ لديه خاصية نصف معدنية وذات طابع نصف ناقل، أما بالنسبة للخصائص المرنة والحرارية للمركب $EuFe_4Sb_{12}$ تدل على أنه مركب متكافئ وحساس.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية، الإلكترونية المغناطيسية، المرنة والحرارية، DFT (FP-LAPW) و (FP-LMTO).