

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.



UNIVERSITE DJILLALI LIABES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000 - ALGERIE

TEL/ FAX 048 -77-66- 20

Thèse de Doctorat

Domaine: SM

Filière: Physique

Spécialité : Physique et chimie des matériaux

Présentée Par

MAHDJOUR Kheireddine Zoubir

Intitulé

***Contribution à l'étude physico-chimie des alliages full
Heusler à base de terre rares Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et
 Ag_2GdPb .***

Soutenue le : 23 / 11/ 2021 devant le Jury:

Présidente du Jury	BOUFADI Fatima Zohra	MCA. Université de Sidi Bel Abbès
Directeur de Thèse	AMERI Mohammed	Pr. Université de Sidi Bel Abbès
Examineur	BENCHERIF Kaddour	MCA. Université de Ain Temouchent
Examineur	BOUZOUIRA Noureddine	MCA. Centre Universitaire d'El Bayadh

Année Universitaire 2021 - 2022

Remerciements

Je remercie Mr AMERI Mohamed, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés d'avoir, avec bienveillance, dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour avoir supervisé ce travail et m'avoir, au long de ce parcours, fait bénéficier de sa grande compétence scientifique, mais aussi de n'avoir eu de cesse de me former au travail de chercheur et de m'avoir accordé sa confiance. J'aimerais le remercier aussi pour sa présence, son aide très précieuse, et de m'avoir si généreusement accordé de son temps et de son savoir.

J'exprime toute ma gratitude à Mlle BOUFADI Fatima Zohra qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie de même Mr. BOUZOUIRA Noureddine du Centre Universitaire d'EL BAYADH et BENCHERIF Kaddour de l'Université de Ain Témouchent de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie par ailleurs le Professeur ABBAR Boucif pour ses précieux conseils.

Je remercie particulièrement, le Professeur AL DOURI pour m'avoir accueilli ainsi que pour ses précieux conseils concernant mes travaux et les recherches entamées dans le laboratoire de Nanotechnologie de l'université de Malaya, Kuala Lumpur, MALAISIE.

Enfin je ne saurais terminer sans remercier mes parents, sans qui rien de tout cela n'aurait pu être possible.

Table des matières

Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I - Concepts généraux sur les alliages Heusler	
I. Présentation des alliages Heusler	5
I.1- Introduction	5
I.1.1. Alliages Heusler	6
I.1.2. Alliages demi-Heusler (XYZ)	6
I.1.3. Alliages Heusler complets (X ₂ YZ)	7
I.1.4. Composés Heusler quaternaires	8
I.1.5. Heusler désordonné	9
I.2. Comportement magnétique des alliages Heusler	10
I.3. Ferromagnétisme demi-métallique	11
I.4. Comportement de Slater-Pauling	13
II. Electronique de spin (spintronique)	16
III. Conclusion	17
Références	18
Chapitre II – La méthode FP-LAPW et la méthode FP-LMTO	
Introduction	22
II.1. La méthode FP-LAPW	22
II.1.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	23
II.1.2. La méthode LAPW et ses propriétés	25
II.1.2.a. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	26
II.1.2.b. Les fonctions de base de la méthode LAPW	27
II.1.2.c. la représentation du potentiel et de la densité de charge	27
II.1.2.d. Détermination des potentiels	28
II.1.3. Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW	30
II.1.4. Mixage LAPW/APW+lo	31
II.1.5. Le code WIEN2K	31
II. 2. La méthode (FP-LMTO)	33
II.2.1. Approximation de muffin-tin	34
II.2.2. Instruction de base	34
II.2.3. Fonction de base	35
II.2.3.a. Sphères Muffin-tin	36
II.2.3.b. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	38
II.2.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »	39
II.2.4.a. Propriétés de base	40
II.2.4.b. Formalismes des fonctions de Hankel lissées	41
II.2.4.c. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	42
II.2.5. Intégrales analytiques de deux centres	44
II.2.6. Développement autour d'un site	44
II.2.7. Augmentations dans la méthode FP-LMTO	45
II.2.8. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie $M-T$)	46
II.2.9. La contribution d'échange et de corrélation	47
II.2.10. Les fonctions d'ondes	47
II.2.11. Calcul de la densité de charge	48

II.2.12. Harmoniques sphériques	48
II.2.13. Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO	49
II.14. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO	49
Références	52

Chapitre III - Théorie de la fonctionnelle de densité

III.1.Introduction	54
III.2.Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	54
III.2.1.Equation de Schrödinger	55
III.2.2.Approximation de Born-Oppenheimer	55
III.2.3.Approximation Hartree (des électrons libres)	56
III.2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	57
III.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	58
III.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham	59
III.2.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation	61
III.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)	61
III.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	62
III.2.4.3.c. Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA)	63
III.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	64
Références	66

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

IV.1 Introduction	68
IV.2 Détail de calcul	68
IV.3 Résultats et discussions	69
IV.3.1. Propriétés structurales	69
IV.3.2 Les propriétés électroniques	72
IV.3.2.1 La structure de bande électronique	72
IV.3.2.2 La densité d'états électronique	74
IV.3.3 Les propriétés thermodynamiques	77
Références	82
Conclusion générale	85

Table des figures

I.1	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler	6
I.2	Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler	7
I.3	Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets	8
I.4	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3	9
I.5	(a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (b) composé full-Heusler de formule X ₂ Y	10
I.6	Illustration schématique de la densité d'états pour : (a) un métal, (b) un semimétal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (↑) Spin majoritaire, (↓) spin minoritaire	11
I.7	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique	12
I.8	montre la structure de bande pour un tel matériau. Les électrons spin-up, (à gauche), sont dans la bande de conduction. Electrons spin-down, (à droite), une bande interdite se forme entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi	13
I.9	Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, de certains de leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co	14
I.10	Variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche)	15
I.11	Concept d'applications des composants spintronique	17
II.1	potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin	23
II.2	la représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes (APW) et (LAPW)	25
II.3	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	30
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 $1/r^{l+1}$	41
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	43
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	51
III.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	60
III.2	Le calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	65
IV.1	Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage Ag ₂ GdSi, Ag ₂ GdSn et Ag ₂ Gd Pb	71
IV.2	Structures de bandes du composé full-Heusler pour les deux directions d'orientation de spins: spin-up et spin-down a) Ag ₂ GdSi, b) Ag ₂ GdSn c) Ag ₂ Gd	73

IV.3	Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag ₂ GdSi avec le paramètre de maille d'équilibre	75
IV.4	Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag ₂ GdSn avec le paramètre de maille d'équilibre	76
IV.5	Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag ₂ GdPb avec le paramètre de maille d'équilibre	77
IV.6	Variation de la capacité calorifique C_v à pression constante avec des températures à différentes pour Ag ₂ GdSi, Ag ₂ GdSn et Ag ₂ GdPb	80
IV.7	Capacité thermique isochore C_P à pression constante avec température différentes pour Ag ₂ GdSi, Ag ₂ GdSn et Ag ₂ GdP	81
IV.8	Variation du Debye température en fonction de la température à différentes pressions pour Ag ₂ GdSi, Ag ₂ GdSn et Ag ₂ GdPb	81

Liste des Tableaux

- I.1** Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$. **9**
- IV.1** Les paramètres structuraux calculés de Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb . tels que le paramètre de réseau d'équilibre a (\AA), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale. **71**

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les innovations technologiques et performances industrielles dépendent beaucoup de l'avancement des matériaux. Le développement d'une nouvelle génération de matériaux nécessitera des investissements et des recherches importantes mais pourrait mener à des améliorations essentielles de l'économie et de la qualité de vie [1-2].

Ceci indique les progrès récents dans la théorie électronique pour l'interprétation de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été élaboré.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, et surtout d'effectuer des simulations qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérimental impose des frais élevés, ou fait défaut est parfois difficilement réalisable.

L'intérêt des techniques de calcul est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers un choix meilleur [3-4-5]. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure [6], sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurale, électronique, optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio [7] qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe) en utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution l'équation de Schrödinger. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [8-9] et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) [10-11] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [12]. Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [13-14], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Depuis la découverte des composés de Heusler en 1903 [15], ils suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multiples en spintronique [16-12], optoélectronique [18], supraconductivité [19], mémoire de forme [20] et applications thermoélectriques [21]. Les composés de Heusler [22] sont des

composés intermétalliques constitués généralement de deux métaux de transition (X ou X' , Y) et d'un élément du groupe principal (Z). Ils peuvent être divisés en trois groupes: Composés de formule chimique $XX'YZ$ ayant quatre sous-réseaux fcc : Heusler Quaternaire, Full Heusler ayant la formule X_2YZ , et composés Half Heusler, avec la formule XYZ , constitués de trois sous-réseaux fcc.

Les deux dernières décennies, les aimants demi-métalliques ont attiré, beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications possibles dans la spintronique et la magnéto-électronique [23-24]. L'addition du degré de liberté –spin- aux dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs présente plusieurs avantages tels que la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement de données, la diminution de la consommation d'énergie électrique et les densités d'intégration accrues [25-26].

Dans les matériaux demi-métalliques, les deux bandes de spin ont un comportement totalement différent. La bande de spin majoritaire montre le comportement typique métallique, et le groupe minoritaire de spin présente un comportement semi-conducteur avec un gap au niveau de Fermi. L'existence de l'écart conduit à 100% de spin-polarisation au niveau de Fermi et donc un spin totalement polarisé devrait être possible dans ces composés en maximisant l'efficacité des dispositifs magnétoélectriques [27-28]. Bowen et Al ont observé un tel courant dans les tricouches composées de demi-métallique $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ comme des électrodes et SrO_3 comme une barrière.

Les composés Heusler [29] incorporent un grand nombre d'éléments magnétiques présentant divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme, l'héli-magnétisme, le paramagnétisme de Pauli ou le comportement lourd-fermionique [30-31]. Les alliages Heusler à base de terres rares présentent une diversité de phénomènes intéressants, tels que la supraconductivité, la valence mixte et les transitions de phase magnétique. Ces types d'alliages sont tels que : Ag_2GdSi , Ag_2GdSn , et Ag_2GdPb

L'objectif de notre étude est d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés Full Heusler à base terre rares Ag_2GdSi , Ag_2GdSn , et Ag_2GdPb . Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW [32] (Full Potential –Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des méthodes les plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux deux autres méthodes empirique et semi- empirique qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LAPW [32] n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire. Le travail que nous présentons dans cette thèse est réalisé à l'aide des programmes implémentés dans le code Wien2k [33]. Mais il faut mentionner que pour procéder de manière un peu plus précise, nous avons ajouté la correction de couplage spin-orbit, à l'approximation GGA [12] (Generalized Gradient Approximation). Notre manuscrit est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons les concepts généraux des alliages "Full Heusler ". La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) a été traitée dans le second chapitre. Le troisième chapitre a été porté sur la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le dernier chapitre a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à partir du premier principe de la DFT basés sur la méthode FP-LAPW introduite dans le code WIEN2k [33]. Nos discussions et interprétations ont été portées essentiellement sur les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques [17] de notre alliage "Full Heusler " Ag_2GdSi , Ag_2GdSn , et Ag_2GdPb . Enfin, nous terminons notre thèse par une conclusion générale.

Références

- [1] GA Prinz, *Science*, 282 (5394), 1660-1663 (1998).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 864,136 (1964).
- [3] S.A. Wolf, et al., *Science* 294,1488 (2001).
- [4] H. Ohno, *Science* 281, 951 (1998).
- [5] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
- [6] M.J. Otto, R. A. M. Van Woeden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas and K. H. J. Buschow, *J. Phys: Condens. Matter* 1, 2341(1989).
- [7] C.Pisani, R.Dovesi, C. Roetti. Hartree-Fockab-initio treatment of crystalline systems,(springerVerlag).
- [8] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.Rev.B* 864, 136 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [10] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. *Int. J. Quantum Chem. S* 29, 61 (1995).
- [11] V. Ozolin and M. Körling. *Phys. Rev. B* 48 ; 18304 (1993)
- [12] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry, Angewandte Chemie International Edition* 46(5) (2007) 668-699.
- [13] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. 136(3B): p. B864.
- [14] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965. 140(4A): p. A1133.
- [15] O. Heusler, *Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen, Annalen der physik* 411(2) (1934) 155-201.
- [16] R. De Groot, RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983), *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [17] Morteza Jamal, *User's guide, Hex-elastic_13.2* (Release 27.08.2013).
- [18] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, *Physical Review B* 81(7) (2010) 075208.
- [19] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Electronic and structural properties of palladium-based Heusler superconductors, Solid state communications* 145(9-10) (2008) 475-478.
- [20] C.G. Blum, S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, S. Ueda, K. Kobayashi, C. Felser, S. Wurmehl, *Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the*

- shape memory Heusler compound Mn₂NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements, *Applied Physics Letters* 98(25) (2011) 252501.
- [21] S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, S. Lowitzer, D. Ködderitzsch, H. Ebert, E. Ikenaga, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 085108.
- [22] F. Heusler, F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5*, 219 (1903), *Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5* (1903) 219.
- [23] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*, *Reviews of modern physics* 76(2) (2004) 323.
- [24] A. Hirohata, K. Takanashi, *Future perspectives for spintronic devices*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47(19) (2014) 193001.
- [25] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D. Treger, *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future*, *Science* 294(5546) (2001) 1488-1495.
- [26] G.A. Prinz, *Magnetoelectronics applications*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200(1-3) (1999) 57-68.
- [27] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein, G. Borghs, *Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics*, *Semiconductor Science and Technology* 17(4) (2002) 342.
- [28] J. De Boeck, W. Van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessein, G. Borghs, *Hybrid epitaxial structures for spintronics*, *Thin Solid Films* 412(1-2) (2002) 3-13.
- [29] F. Heusler, F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5*, 219 (1903), *Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5* (1903) 219.
- [30] P. Webster, K. Ziebeck, *Alloys and compounds of d-elements with main group elements, Part 2* (1988) 75-184.
- [31] M. Gilleßen, R. Dronskowski, *A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first-principles computational methods*, *Journal of computational chemistry* 31(3) (2010) 612-619.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*, *Computer Physics Communications* 59(2) (1990) 399-415.
- [20] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. Skolozdra, M. Kouacou, *Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10(5) (1998) 1013.

- [33] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Reviews of modern physics* 76(2) (2004) 323.

Chapitre I :

Concepts généraux sur les alliages Heusler

CHAPITRE I : CONCEPTS GÉNÉRAUX SUR LES ALLIAGES HEUSLER

Chapitre I:

Concepts généraux sur les alliages Heusler

I. Présentation des alliages Heusler

I.1- Introduction

La découverte de la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903 [1]. L'ingénieur allemand Friedrich Heusler s'aperçoit alors que le composé Cu_2MnAl qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [2]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb [3]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin, car elle pourrait maximiser l'efficacité de nombreux dispositifs de la spintronique. Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1: 1: 1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler, la figure I.1 représente les différentes structures des composés Heusler.

Selon leur composition chimique, les alliages d'Heusler ternaires sont classés en deux principales catégories : les alliages half-Heusler et les alliages full-Heusler. Même si, initialement, les alliages half-Heusler se sont illustrés pour leur intérêt potentiel pour l'électronique de spin, ces derniers sont aujourd'hui de plus en plus étudiés pour des applications thermoélectriques ou solaires [4-5]. Ces dispositifs n'étant pas au centre de cette thèse, les alliages half-Heusler ne seront donc décrits que succinctement dans le chapitre 1. Certains alliages full-Heusler exhibent, en plus d'une demi-métallicité théorique [6], un très faible coefficient d'amortissement de Gilbert théorique [7] ($\alpha < 10^{-3}$), une grande température de Curie (> 900 K), ainsi qu'un faible désaccord paramétrique avec les substrats habituellement utilisés dans la communauté de la

spintronique (MgO, Alox, Cr, Ag, ...) [8]. Toutes ces propriétés font que cette famille de composés est encore actuellement intensivement étudiée, en vue d'applications en électronique de spin. Les alliages full-Heusler magnétiques seront le sujet principal de cette thèse.

I.1.1. Alliages Heusler :

Les alliages Heusler ont la formule générale X_2YZ où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

Dans des rares cas, l'élément Y peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalinoterreux. Généralement, l'atome doublé X se situe au début de la formule, et l'atome Z du groupe III, IV ou V à la fin, comme par exemple le Co_2MnSi [10-11]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par exemple l'élément LiCu_2Sb [12].

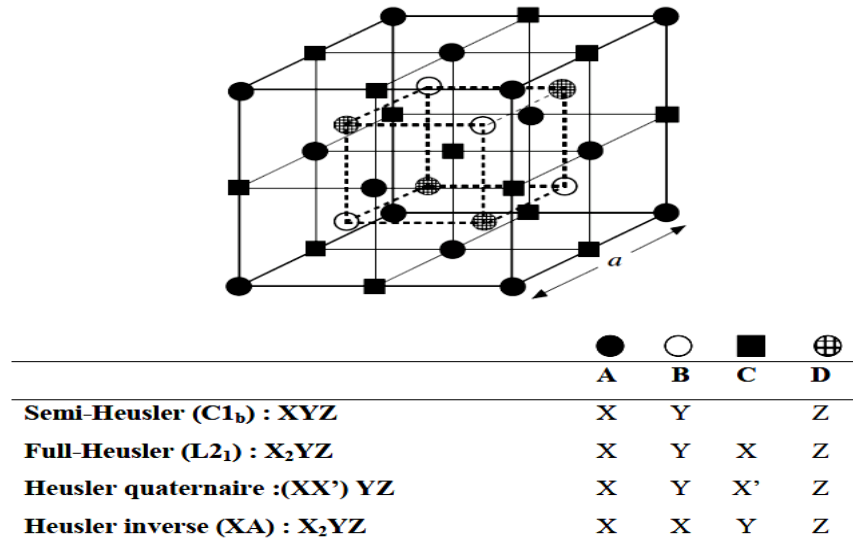


Figure I.1 Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [9].

I.1.2. Alliages demi-Heusler (XYZ) :

La famille des alliages demi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent : le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-Heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux TM différents X et Y , et Z est un élément à sp valence et cristallisé dans la structure cubique du type MgAgAs cubique ou du type C1b (groupe de l'espace $F4 / 3m (216)$). Cette structure se compose de trois sous-réseaux fcc interpénétrant et remplis. La troisième

structure fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [13]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farciée et farciée de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [14]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la **figure I.2**. La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes *Y* et *Z* sont situés aux positions 4a (0, 0,0) et 4b (1/2,1/2,1/2), formant le rock-arrangement de structure de sel. L'atome *X* est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c (1/4, 1/4, 1/4), laissant l'autre position 4d (3/4,3/4,3/4) vide. Lorsque les positions atomiques *Z* sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [15].

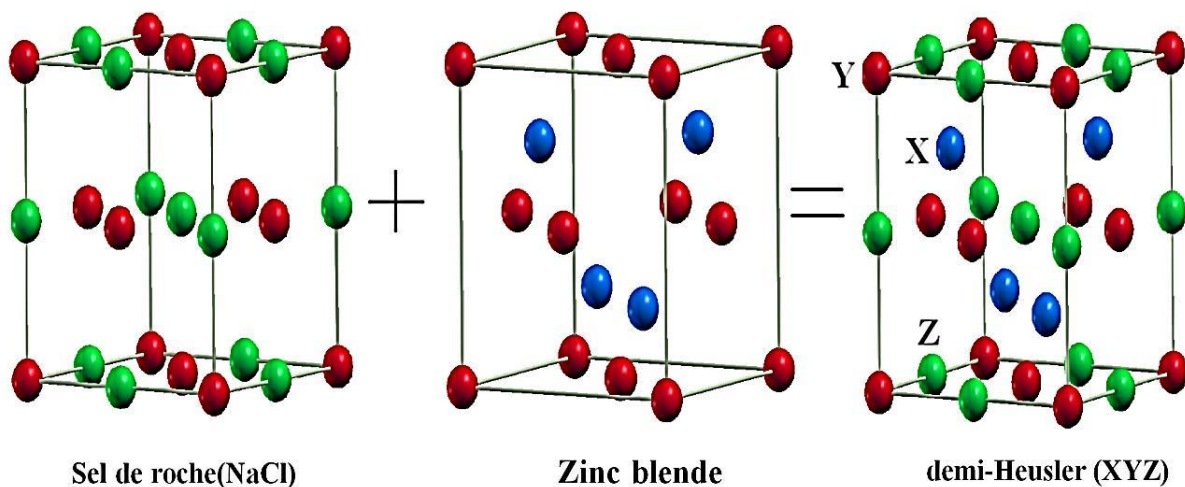


Figure I.2. Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler. [16]

I.1.3. Alliages Heusler complets (X_2YZ) :

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ , où *X* et *Y* sont des éléments de transition et *Z* est un élément de

groupe III, IV ou V. Cu_2MnSn a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [17]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

Les alliages Heusler complets X_2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques :

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225), [18]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Z ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z , **Figure I. 3(a)**.
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [19]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions $4a$ $(0, 0, 0)$ et $3d$ $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à $4b$ $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $4c$ $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement.

Figure.I.3

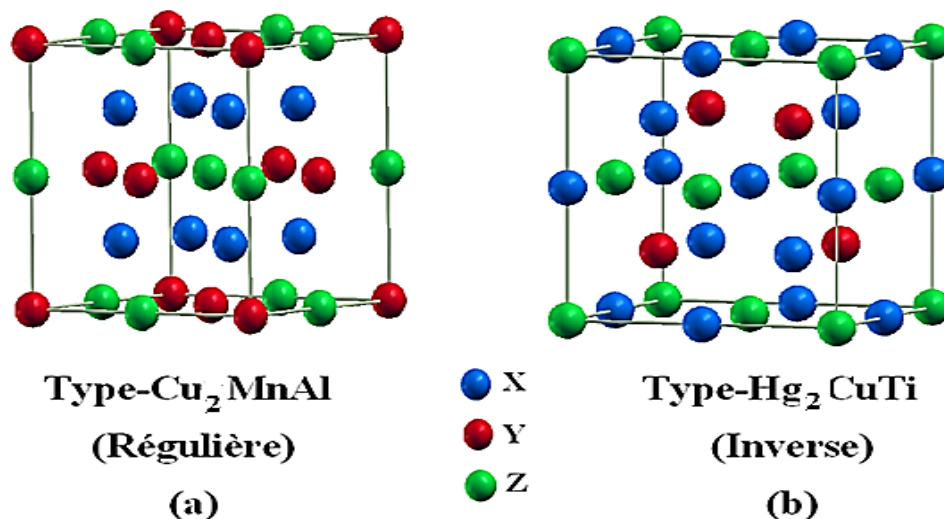


Figure I.3. Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets. [20]

I.1.4. Composés Heusler quaternaires :

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [21]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ peut désigner pour Heusler quaternaire, où

X , X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $XX'YZ$ cristallise dans un $LiMgPdSn$ (Figure I.4)

Pour les composés de Heusler quaternaires de type $LiMgPbSb$, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [23] (comme indiqué dans Le tableau I.2). La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [24].

I.1.5. Heusler désordonné

De nombreux alliages Heusler cristallisent dans la structure L21 puis désordonnent dans les structures B2 ou A2 à des températures élevées. Lorsque la température augmente, le réseau gagne plus d'énergie thermique E

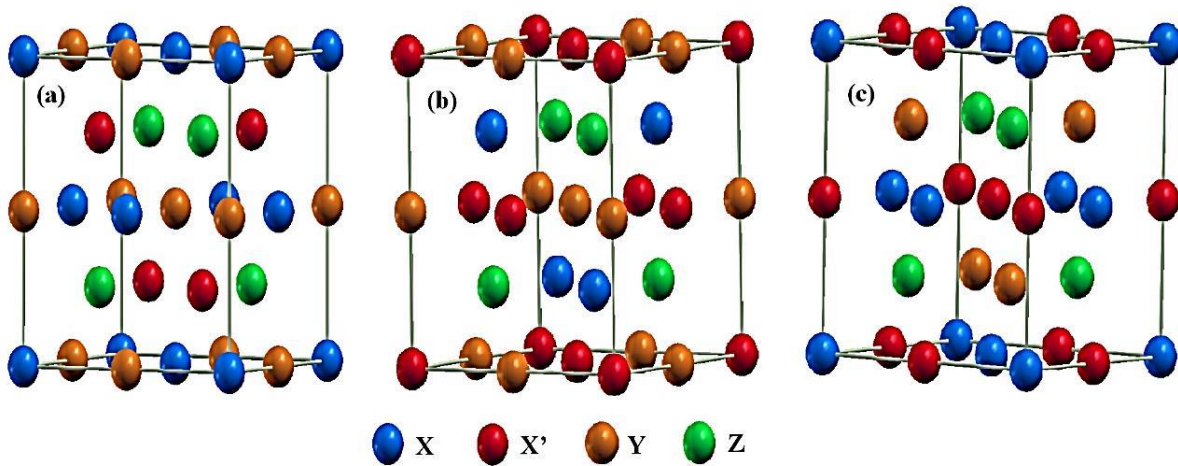


Figure I.4. Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3 [22].

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

Tableau I.1 Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$. [25].

I.2. Comportement magnétique des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont attirés par la communauté scientifique depuis leurs découvertes en 1903, lorsque Monsieur F. Heusler trouve le composé Cu_2MnAl comme un matériau ferromagnétique malgré ses éléments constitutifs n'ont pas de l'ordre ferromagnétique [26]. En revanche, la recherche pour ce type de composés a connu une rupture pendant les décennies suivantes jusqu'à les années 1970, une minorité des rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés [27-28]. Les alliages Heusler retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé MnNiSb par de Groot et al [29]. et dans Co_2MnSn par Kubler et al. en 1983, où ils ont montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique. Les matériaux demi-Heusler XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique atomique. Dans les composés full-Heusler X_2YZ , la situation est complètement différente à cause de l'existence des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques et qui permettent une interaction magnétique entre ces deux derniers, ainsi la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure (I.5)). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler de type X_2YZ montrent toutes sortes de phénomènes et ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tel que : le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

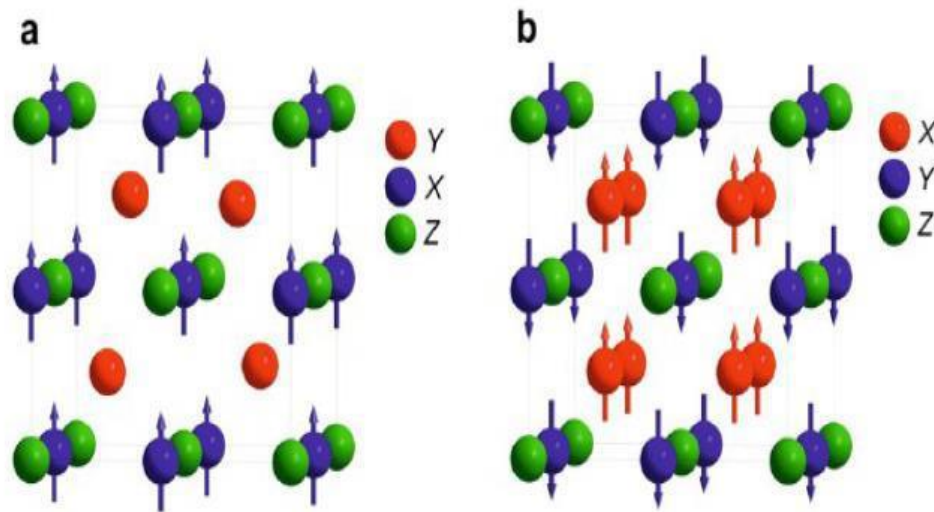


Figure I.5. (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (b) composé full-Heusler de formule X_2YZ [30].

I.3. Ferromagnétisme demi-métallique :

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés full-Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, cela a conduit à un résultat inattendu.

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin (« Spin-up » ou bien « Spin-Down ») et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur dans la direction opposée [29]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [31-32]. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demimétaux. Le terme de demi-métallité a été introduit pour la première fois par Groot et al [18] au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb [33], seuls les électrons d'une orientation de spin donnée («up » ou « down ») ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur.

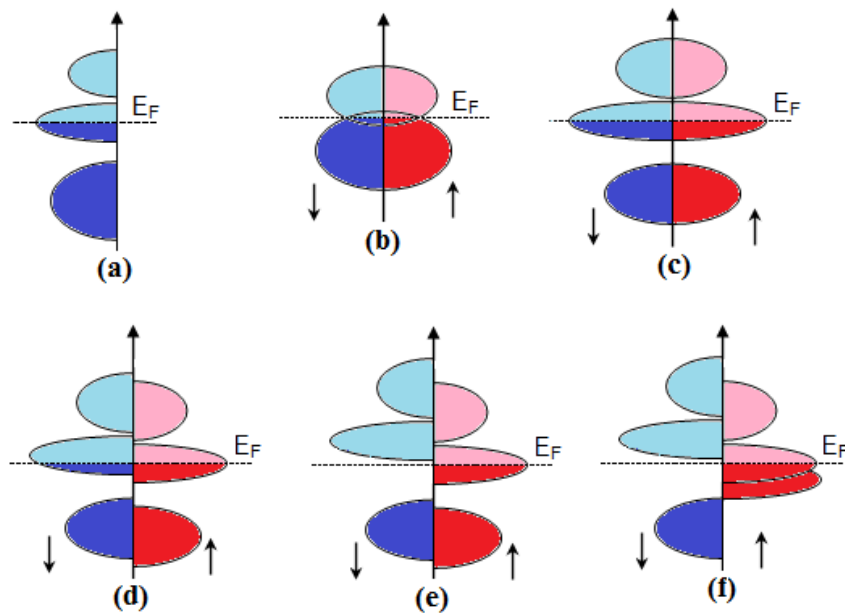


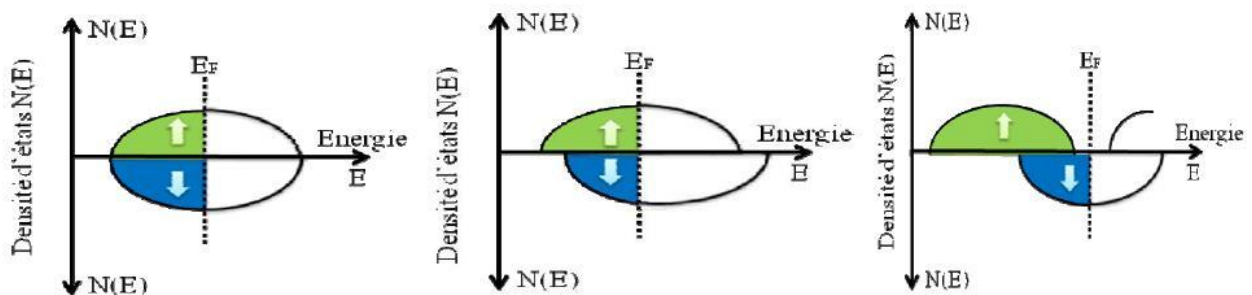
Figure I.6. Illustration schématique de la densité d'états pour : (a) un métal, (b) un semimétal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (↑) Spin majoritaire, (↓) spin minoritaire [34-35].

Figure I.6 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états

autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivant les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin la **Figure I.6 (f)** est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ($N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires ($N_{\downarrow}(E_F)$), représentés dans la **figure I.7**.

La définition de la polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [36]:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad \text{I-1}$$



(a) $P = 0\%$ (b) $P < 50$ (c) $P = 100\%$

Figure I.7. Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique [37].

I.4. Comportement de Slater-Pauling :

Selon Slater et Pauling le moment magnétique total M_t des éléments 3d et leurs alliages binaires peut être estimé d'après le nombre total d'électrons de valence Z_t par atome [38-39]. Ainsi, il existe une courbe, appelée courbe de Slater-Pauling [38-39-43], qui représente la variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence Z_t pour les métaux de transition et certains de leurs alliages binaires, comme indiqué sur la **Figure-I 9**. Le moment magnétique d'un métal peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence d'après Slater et Pauling [38-39]. La courbe est divisée en deux domaines :

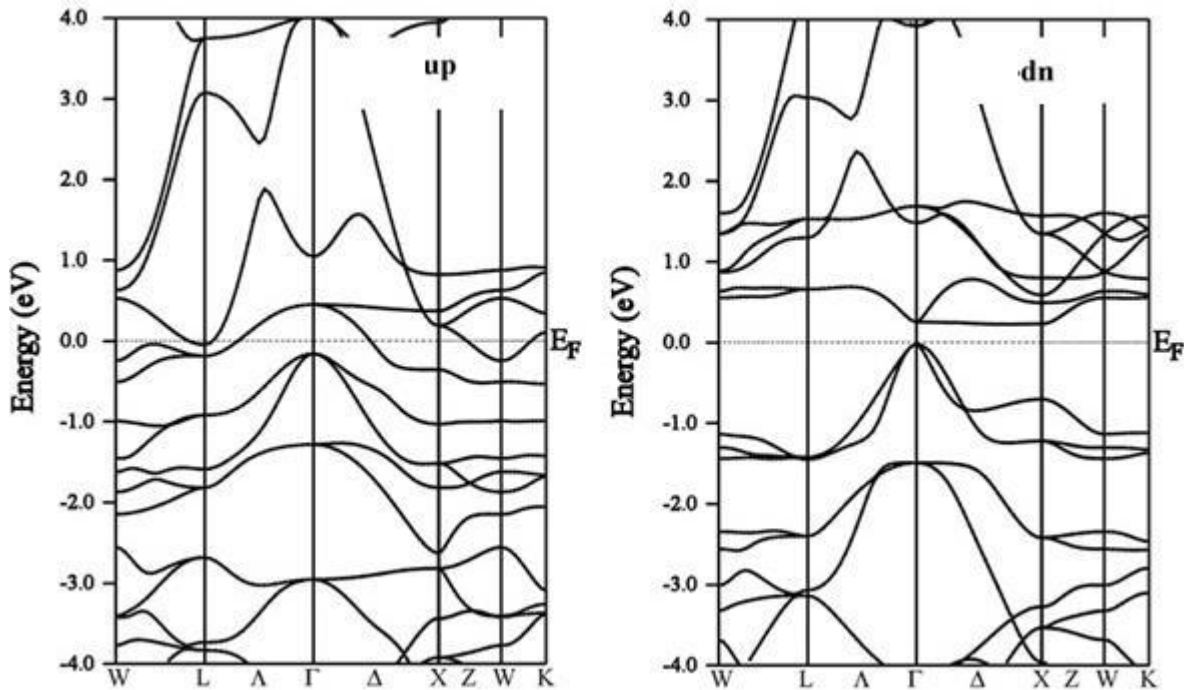


Figure I. 8 montre la structure de bande pour un tel matériau. Les électrons spin-up, (à gauche), sont dans la bande de conduction. Electrons spin-down, (à droite), une bande interdite se forme entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi [54].

le premier, nommée domaine du magnétisme localisé, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence inférieur à 8 ($Z_t \leq 8$) tandis que, le second, il est appelé domaine du magnétisme itinérant, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence supérieur à 8 ($Z_t \geq 8$). Le fer (Fe) a 8 électrons de valence ($Z_t = 8$) (**Figure-I 9**) il se situe à la frontière, entre le magnétisme localisé et itinérant

Le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire Z_t est donné par la somme d'électrons de spin up (N_{\uparrow}) et de spin down (N_{\downarrow}), tandis que le moment magnétique total M_t est donné par la différence entre

eux. Ceci est résumé par les relations ci-dessous :

$$Zt = N\uparrow + N\downarrow \quad \text{I-2}$$

$$Mt = N\uparrow - N\downarrow \quad \text{I-3}$$

$$Mt = Zt - 2N\downarrow \quad \text{I-4}$$

Jung et ses collaborateurs [40] et Galanakis et ses collaborateurs. [41] ont souligné l'analogie directe du comportement de Slater-Pauling, bien connu des alliages binaires des métaux de transition et les alliages demi-Heusler [42]. Pour les demi-Heusler de structure C1b, puisque 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, le moment magnétique total Mt est donné par la règle dite de 18 où tandis que pour les alliages

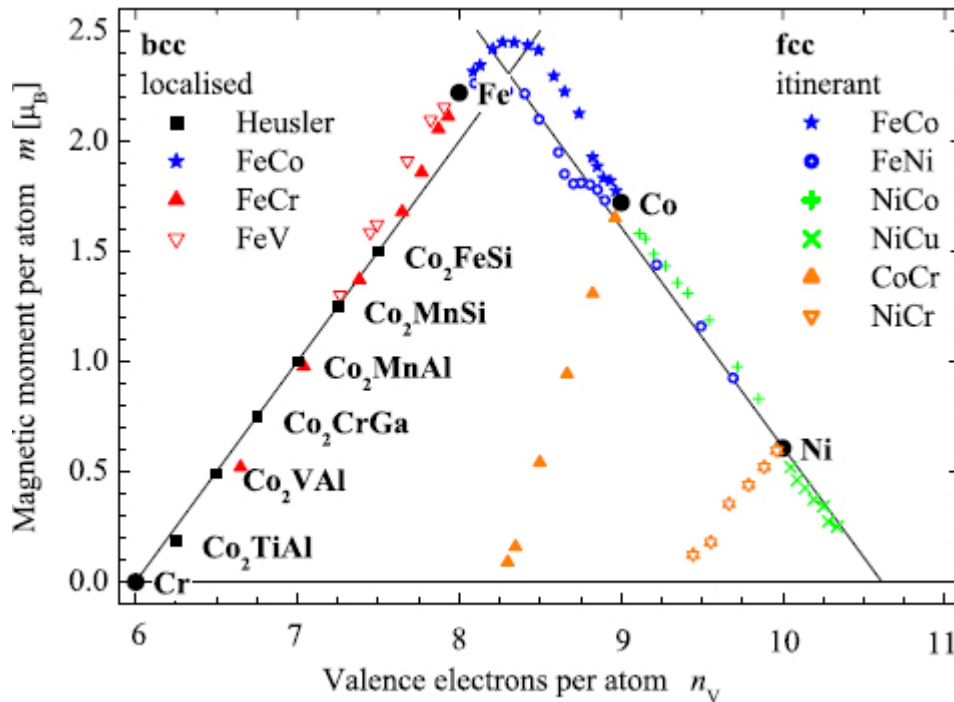


Figure I.9 Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, de certains de leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co [44].

Heusler de structure L21, on a la règle dite de 24 puisque la bande minoritaire contient 12 électrons :

$$Mt = Zt - 18 \quad \text{I-5}$$

$$Mt = Zt - 24 \quad \text{I-6}$$

Dans la **Figure I.10**, nous avons rassemblé les moments magnétiques de spin totaux, calculés par Galanakis [43] des alliages demi-Heusler, en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée

représente la règle de 18 ou le moment total M_t est un nombre entier (0, 1, 2, 3, 4 et 5) si $Z_t \geq 18$. La valeur 0 correspond à la phase semiconductrice et la valeur 5 au moment maximal lorsque tous les 10 états majoritaires sont remplis. Galanakis substitua Mn par V, Cr et Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb (notons ici qu'il a utilisé pour le calcul les valeurs expérimentales du paramètre de réseau des deux alliages contenant Mn). Il trouve que, pour tous les alliages étudiés, le moment magnétique total du spin augmente avec l'augmentation de Z_t , et tous les composés présentent la demi-métallicité.

En second lieu, Galanakis substitua Mn par Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb, mais les deux alliages CoFeSb et NiFeSb perdent leur caractère demi-métallique. Dans le cas de NiFeSb, les états d majoritaires sont déjà complètement occupés comme dans NiMnSb, donc l'électron supplémentaire est dans les états d

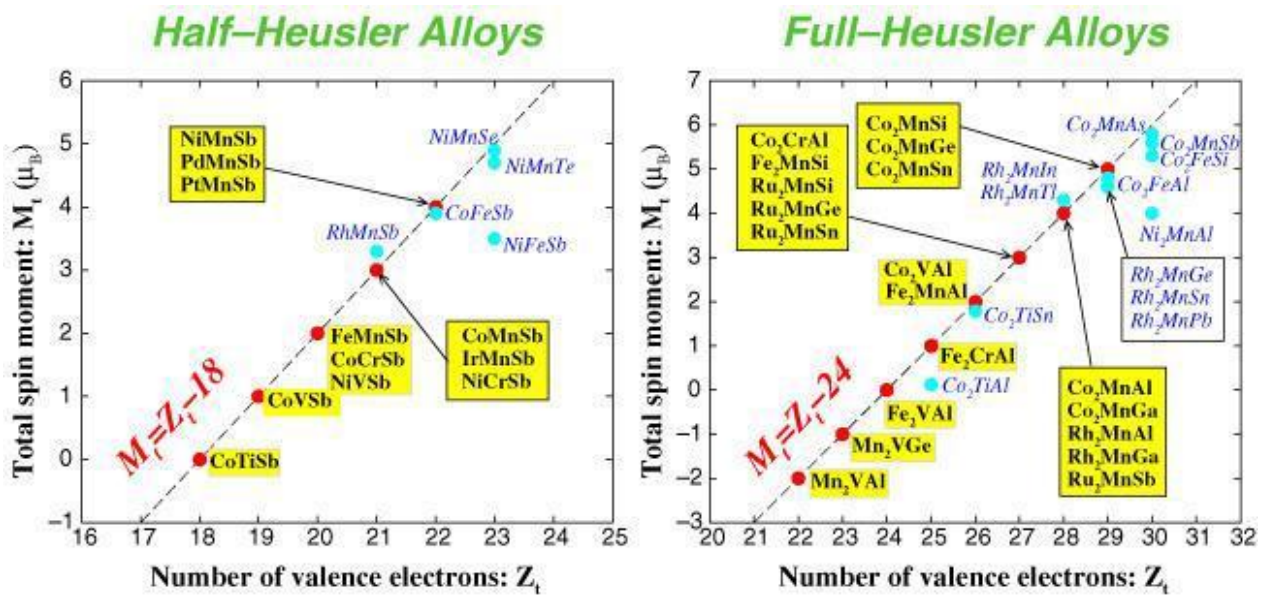


Figure I.10 Variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche) [45].

minoritaires, de sorte que le niveau de Fermi E_F se situe dans les états minoritaires de Fe et la demi-métallicité est perdue. Pour la demi-métallicité, un moment magnétique total de $5 \mu_B$ serait nécessaire, ce qui n'est clairement pas possible. Pour le CoFeSb, la situation est plus délicate. Ce système à 22 électrons de valence ne peut être un demi-métal, que si son moment magnétique de spin total est de $4 \mu_B$ comme c'est le cas de NiMnSb. En réalité, les calculs indiquent que le niveau de Fermi est légèrement au-dessus du gap et

que le moment magnétique total de spin est légèrement inférieur à $4 \mu_B$. L'atome de Fe possède un moment magnétique total de spin comparable dans les deux composés NiFeSb et CoFeSb, contrairement au comportement des atomes de V, Cr et Mn. A l'exception de NiFeSb, les propriétés magnétiques d'autres alliages avec 23 électrons de valence, tels que NiMnTe et NiMnSe, sont calculées avec la constante du réseau de NiMnSb. NiMnSe est presque demi-métallique, son moment magnétique total de spin est presque égal à $5 \mu_B$ (il est égal à $4.86 \mu_B$), alors que son iso-valent, NiMnTe, a un moment magnétique total de spin légèrement plus petit. NiMnSe et NiMnTe montrent des grands changements dans la bande majoritaire par rapport aux systèmes à 22 électrons de valence comme NiMnSb ou NiMnAs, puisque les états p-d antiliants, qui sont habituellement au-dessus de EF, sont décalés en dessous du niveau de EF, augmentant ainsi le moment total après de $5 \mu_B$.

II. Electronique de spin (spintronique):

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon (**Figure I.11**) [46-47]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique. En outre ; le spin de l'électron peut être relié à l'optique par l'intermédiaire de la hélicité du photon qui permet un transfert beaucoup plus rapide des données. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin électron [48-49]. L'effet de GMR déjà a été employé pratiquement dans des têtes du lecteur de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante. On l'a découverte plus tôt que l'effet de GMR mais n'a pas été réalisé à la température ambiante que récemment [50-51]. Le futur TIC exigera un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS qui est le premier DMS utilisé dans les effets magnéto-optique [52].

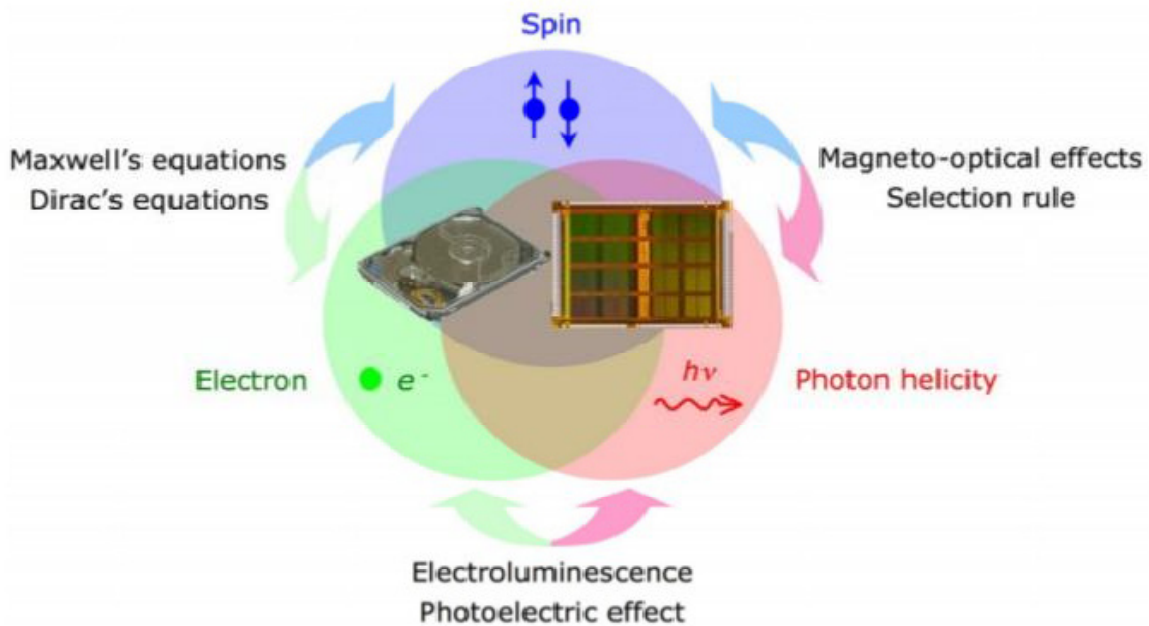


Figure I-11 Concept d'applications des composants spintronique [53].

III. Conclusion :

Ce chapitre, vise à rappeler les différentes notions des phénomènes magnétiques et à présenter les bases nécessaires pour la compréhension des mécanismes physiques d'aimantation des différents matériaux. L'électronique de spin est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente, et son potentiel industriel est important. Les jonctions tunnel magnétiques en sont un exemple, car elles peuvent par exemple servir de capteur magnéto-résistif, d'actuateur, ou de mémoire non volatile. Nous nous intéressons aux alliages Heusler qui présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter aux technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique.

Références

- [1] Friedrich Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 :219, 1903.
- [2] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 144(852) :340_359, March 1934.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets. Physical Review Letters, 50(25) :2024_2027, June 1983.
- [4] F Casper, T Graf, S Chadov, B Balke, and C Felser. Half-heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications. Semiconductor Science and Technology, 27(6) :063001, 2012.
- [5] Kilian Bartholomé, Benjamin Balke, Daniel Zuckermann, Martin Köhne, Michael Müller, Karina Tarantik, and Jan König. Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities. Journal of Electronic Materials, 43(6) :1775_1781, June 2014.
- [6] S. Fujii, S. Sugimura, Ishida, and S. Asano. Hyper_n_e _elds and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($X=Al, Ga, Si, Ge, Sn$). Journal of Physics : Condensed Matter, 2 :8583, 1990.
- [7] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. Applied Physics Letters, 95 :022509, 2009.
- [8] P. J. Webster. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32 :1221, 1971.
- [9] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [10] Ritchie, L., et al., Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and $NiMnSb$. Physical Review B, 2003. 68(10): p. 104430.
- [11] Nishino, Y., et al., Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe_2VAI compound. Physical review letters, 1997. 79(10): p. 1909.
- [12] Morcrette, M., et al., Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu_2Sb with lithium. Electrochimica acta, 2007. 52(17): p. 5339-5345.
- [13] Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in solid state chemistry, 2011. 39(1): p. 1-50.

- [14] Casper, F., et al., Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 2012. 27(6): p. 063001.
- [15] Nanda, B. and I. Dasgupta, Electronic structure and magnetism in doped semiconducting half-Heusler compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005. 17(33): p. 5037.
- [16] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [17] Heusler, F., Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen. *Angewandte Chemie*, 1904. 17(9): p. 260-264.
- [18] De Groot, R., RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 1983. 50: p. 2024.
- [19] Pušelj, M. and Z. Ban, Ternäre Phasen des Typs MIVMIB (IIB) Hg₂. *Journal of the Less Common Metals*, 1975. 42(3): p. 279-283.
- [20] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323, 2004.
- [21]. Yan, P.-L., et al., The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn): a first-principles study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016. 49(25): p. 255002.
- [22] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [23] Ma, J., et al., New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and FeRhCrP Quaternary Heusler Compounds. *Materials*, 2017. 10(12): p. 1367.
- [24] Gao, Y. and X. Gao, The half-metallicity of LiMgPdSn-type quaternary Heusler alloys FeMnScZ (Z= Al, Ga, In): A first-principle study. *AIP Advances*, 2015. 5(5): p. 057157.
- [25] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [26] Heusler, O., Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 1934. 411(2): p. 155-201.
- [27] Webster, P., Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971. 32(6): p. 1221-1231.
- [28] Brooks, J. and J. Williams, Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co₂TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ¹¹⁹Sn. *physica status solidi (a)*, 1975. 32(2): p. 413-417.
- [29] Fang, C.M., G. De Wijs, and R. De Groot, Spin-polarization in half-metals. *Journal of Applied Physics*, 2002. 91(10): p. 8340-8344.

- [30] M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique de spin ", Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10- Nov-2002.
- [31] Miura, Y., K. Nagao, and M. Shirai, Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study. *Physical Review B*, 2004. 69(14): p. 144413.
- [32] Chadov, S., et al., Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nature materials*, 2010. 9(7): p. 541.
- [33] Watanabe, K., Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1976. 17(4): p. 220-226.
- [34] "<http://www.nims.go.jp/apfim/halfmetal.html>."
- [35] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, p. 174429, Nov. 2002.
- [36] HEHN, M., F. MONTAIGNE, and A. SCHUHL, Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, 2002. 3(E2135): p. 1-15.
- [37] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [38] Slater, J.C., The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Physical review*, 1936. 49(12): p. 931.
- [39] Pauling, L., The nature of the interatomic forces in metals. *Physical review*, 1938. 54(11): p. 899.
- [40] Jung, D., H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo, Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2000. 527(1-3): p. 113-119.
- [41] Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 2002. 66(13): p. 134428.
- [42] Kübler, J., First principle theory of metallic magnetism. *Physica B+ C*, 1984. 127(1-3): p. 257-263.
- [43] Galanakis, I., Theory of Heusler and full-Heusler compounds, in *Heusler Alloys 2016*, Springer. p. 3-36.
- [44] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, p. 1507, Mar. 2007.

- [45] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, —Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [46] M. Ziese and M. J. Thornton (ed) *Spin Electronics* (Berlin: Springer) (2001).
- [47] G A Prinz *Science* 282 1660 (1998).
- [48] H C Torrey *Phys. Rev. B* 104 563(1956).
- [49] P M Levy *Solid State Phys.* 47 367 (1994).
- [50] P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers. *Phys. Rev. Lett.* 57 2442 (1986).
- [51] N F Mott. *Proc. Phys. Soc.* 47 571 (1935).
- [52] J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien. *Phys. Rev. Lett.* 68 3749 (1992).
- [53] R J Jr Soulen et al. *Science* 282 85 (1998).
- [54] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 10 (2006) 93-107.

Chapitre II :

La méthode FP-LAPW et la méthode FP-LMTO

CHAPITRE II : La méthode FP-LAPW et la méthode FP-LMTO

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

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 R_n) (de charge Z_n et de masse m_n), et de Ne électron (situés en r_i) 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 alinéatisées 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-potentiel. 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).

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

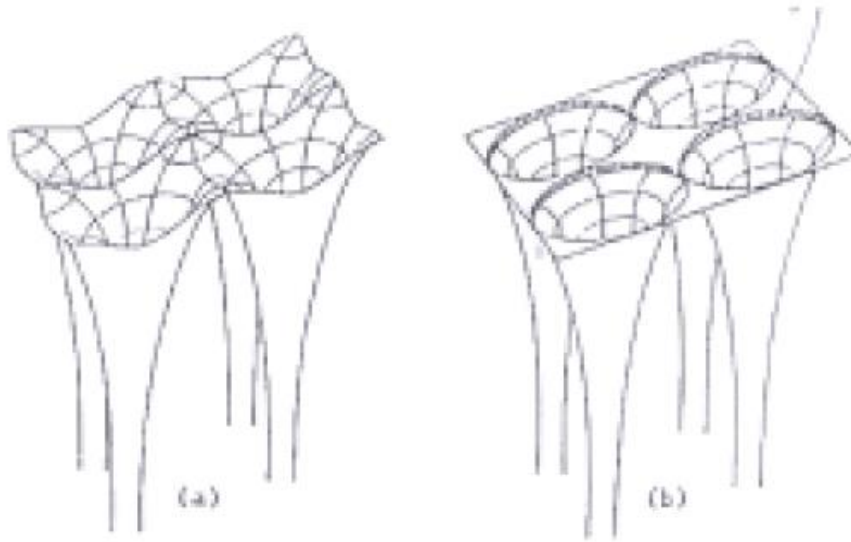


Figure II.1: potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin [2].

Slater [3] 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} , $U_l(r)$ apparaît 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 entraînera des difficultés numériques. Plusieurs modifications ont été alors apportées à la méthode APW. En 1975, Andersen [4] 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.

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

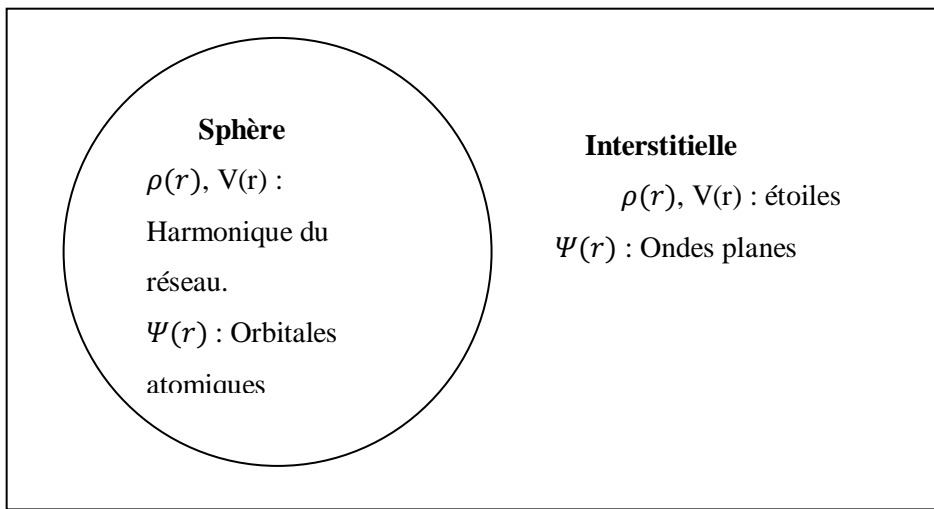


Figure II.2: la représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes

(APW) et (LAPW) [5].

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 :

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

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 d'écoulement 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) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r)$$

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 [6] et Weinert [7] 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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r}$$

II.8

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

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

II.9

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

II. 10

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2}$$

II. 11

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

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_\nu V_\nu^{PW}(r) K_\nu(r)$$

II. 12

soit

$$K_\nu(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r)$$

II. 13

Donc

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

II. 14

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

$$V_\nu(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l$$

II. 15

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

Où les $\rho_\nu(r)$ 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 [8, 9].

Mattheiss [10] a utilisé la formule de Wigner [11] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

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

II.16

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

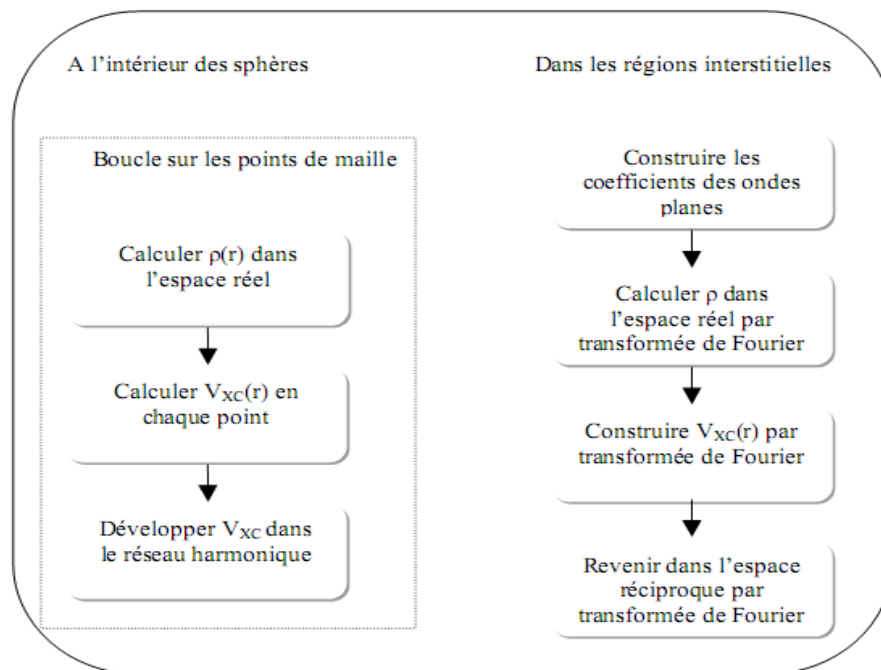


Figure II.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation [12].

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 :

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

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+LO. 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 + LO. 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 : $\Psi_{\epsilon,lo}^{lm}(\vec{r}) =$

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

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 [13]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [14], les minéraux [15], les surfaces des métaux de transitions [16], les oxydes non ferromagnétiques [17], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [18].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN2K [19], est une version améliorée du Wien97 [20]. 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 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.

KGEN : 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) [21-28] est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [29] 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 certain nombre de techniques ont été développées [30-35], 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 [21]. 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) [22] 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 [28] 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 [36] 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 [23] 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) [37] 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) [24].

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

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

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 [25].

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 : $(-\nabla^2 - \mathcal{E})f(r, \mathcal{E}) = 0$ 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 [26]. 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 :

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

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

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

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_v et $\dot{\phi}_v$ 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 :

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

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

Où :

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

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

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

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

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

Les propriétés d'ortho normalisation sont :

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

$$\int_0^{s_\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad \text{II.40}$$

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

$\left| \tilde{\chi}_{kRL}^K \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

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

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 [38], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} est la dérivée de son énergie J_{kl} ainsi 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 [39]. 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 [28]. Par contre S.Savrasov [36] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard [40].

Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, 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 A1 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' $r > s$, 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 quel que 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 $\tilde{\chi}_{kRI}^{(k+G)}$ sont donnés par :

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

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 (où 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 [41-42] 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^l 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 $r > 3R_{sm}$, 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 décroissante 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.

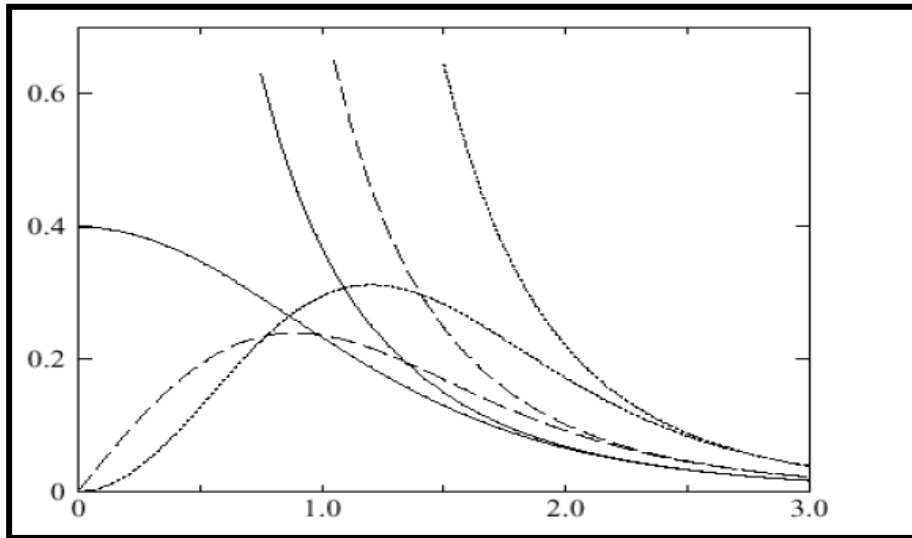


Figure II.4 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -l$ et le rayon Lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^{-1} tandis que la fonction standard a une singularité Proportionnelle à [\[44-45-46-47\]](#).

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 r^1 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 $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_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 [42].

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.

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'espacement 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.

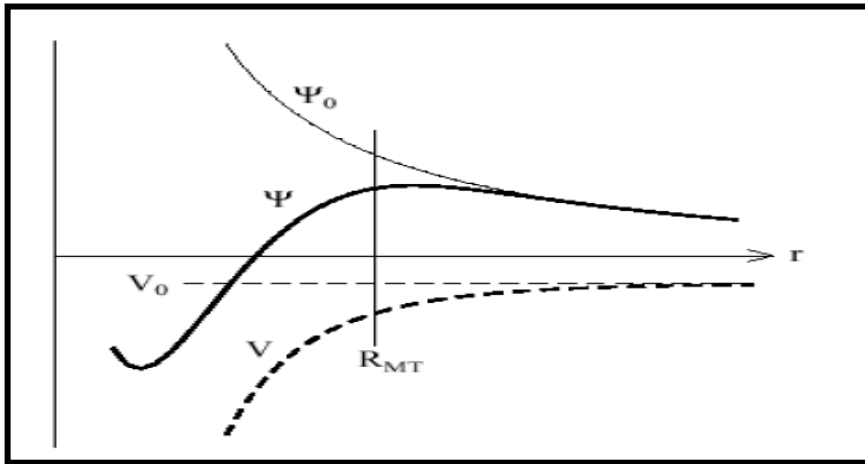


Figure II-5 : La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir 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. [44-45-46-47].

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 $\Delta H_L, \Delta^2 H_L, \dots$ 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 $g_0(r) = C \exp\left(-\frac{r}{R_{SM}^2}\right)$.

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

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 :

$$\int G_{kl}(r) P_{k'l'}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{ll'} \quad \text{II.53}$$

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 $f(r)$ 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} . Choisisant 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 lissent « 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 [23], 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 [43] 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 :

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

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

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 :

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

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 :

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

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.

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

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 :

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l' m_2 k}^{\tau(i)} U_{nm_2}^l(\gamma) \quad \text{II.70}$$

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 :

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

Qui est ortho normalisée dans une sphère S

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

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 :

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

Où

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

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l'' = |1-l'|, |1-l'|+2, \dots, 1+l'$.

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 -6).

II.14. 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.
- 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.
- 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.
- 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.

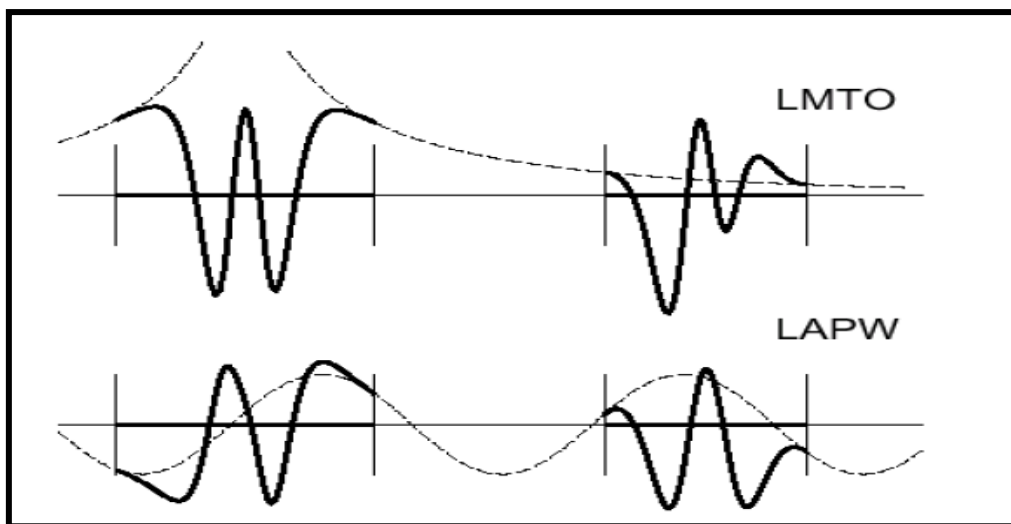


Figure II.6: Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes 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 [48].

- 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] J. C. Slater. (1964). *Avances in quantum Chemistry* 1, 35
- [3] D.Brust and Liu ,*phys.*154,(1967).
- [4] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory", *Phys. Rev. B*, 12, 3060, 1975.
- [5] Q.C.Zhu and H.Kroemer,*phys.rev*,B27,3519,(1983)
- [6] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662, 1979.
- [7] M. Weinert, *J.Math. Phys*, 22, 2433, 1981.
- [8] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* AU-17, 93, 1969.
- [9] A.D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361,1963.
- [10] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823, 1986.
- [11] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002, 1934.
- [12] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code Wien 93*, Technical University
- [14] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha,"Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO", *Phys. Rev. B*, 42, 2051, 1990.
- [15] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz,"Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, 81, 545, 1996.
- [16] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler,"Frustrated H-induced instability of Mo (110)", *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387, 1995.
- [17] 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.
- [18] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz,"Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe", *Phys. Rev. Lett.*, 75,3545, 1995.
- [19] 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.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, *WIEN 97*, (Technical University, Vienna, 1997.
- [21] O. K. Andersen, *Solid State Commun.*13, 133, 1973.
- [22] O. K. Andersen and R.G. Wolley, *Mol. Phys.*26, 905, 1973.
- [23] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B*12, 3060, 1975.
- [24] A. R. William, J. Kübler, and C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B*19, 6094, 1979.
- [25] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [26] O. K. Andersen and O.Jespen, *Phys.Rev. Lett.*53, 2571, 1984.
- [27] O. K. Andersen and O.Jespen, and D. Glotzel, in *Highlights of Condensed-Matter*

- [28] Theory, editd by F.bassani, F. Funmi, and M. P.Tosi (North Holland, New york, 1985.
- [29] W. R. L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439, 1986.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. 136, B 864, 1964.
- [31] G. W. Fernando, B.R.Cooper,M. V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys.Rev.ett. 56, 2299, 1986.
- [32] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B 36, 3809 , 1987.
- [33] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys.87, 7125, 1987.
- [34] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38. 1537, 1988.
- [35] M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B40, 2009, 1989.
- [36] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181, 1992.
- [37] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470, 1996.
- [38] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid state physics, Copyright© 1976 by harcrou, Inc.
- [39] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B37, 10269, 1987.
- [40] 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.
- [41] E.Bott,Diplomarbiet, Technical University Darmstadt, 1997.
- [42] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199, 1982.
- [43] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199, 1982.
- [44] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [45] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [46] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [47] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [48] C. G. Broyden, Math. Comp. L9,577 (1965).

Chapitre III :

Théorie de la fonctionnelle de densité

Chapitre III : Théorie de la fonctionnelle de densité

Théorie de la fonctionnelle de densité

III.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 [1]

- (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 compliqué des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique du noyau .comme une première approximation [2], 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.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT :Density Functional Theory) [3] 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 [4] . 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.

III.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[5].

. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation stationnaire de Schrödinger :

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

Avec :

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

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

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

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 [6] peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

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

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 [7] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

III.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer [8], 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 [9] électronique suivante :

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

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

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

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

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

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

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.

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

L'approximation de *Hartree* [10] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{approchée} = \psi_1(r_1) + \psi_2(r_2) + \dots + \psi_n(r_n) \quad \text{III.6}$$

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[11].

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «*Hartree-Fock*» [13] 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:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

III.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 :

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

Le premier terme potentiel $W(\mathbf{r})$ d'équation (III.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 (III.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 :

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

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

Pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' , il existe N équations de la forme (III.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.

III.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), [12-13] 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 [12] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [13] 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.

III.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [14]. 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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E_{\rho_{fond}} = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{en}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{III.11}$$

Avec

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

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 [14].

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

$$E_{\rho_{fond}}(\mathbf{r}) = \text{Min } E_{\rho} \quad \text{III.13}$$

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 :

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

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 [15].

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 ?

III.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [16] 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)* $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$:

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

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

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

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

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

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 :

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

$T_0[\rho]$ 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 :

$$H\psi_j = E\psi_j$$

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3 r_2 \dots \dots \dots d^3 r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \quad \text{III.19}$$

Par le problème plus simple.

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

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

- On a résolu 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 III.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 [17]

. 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.

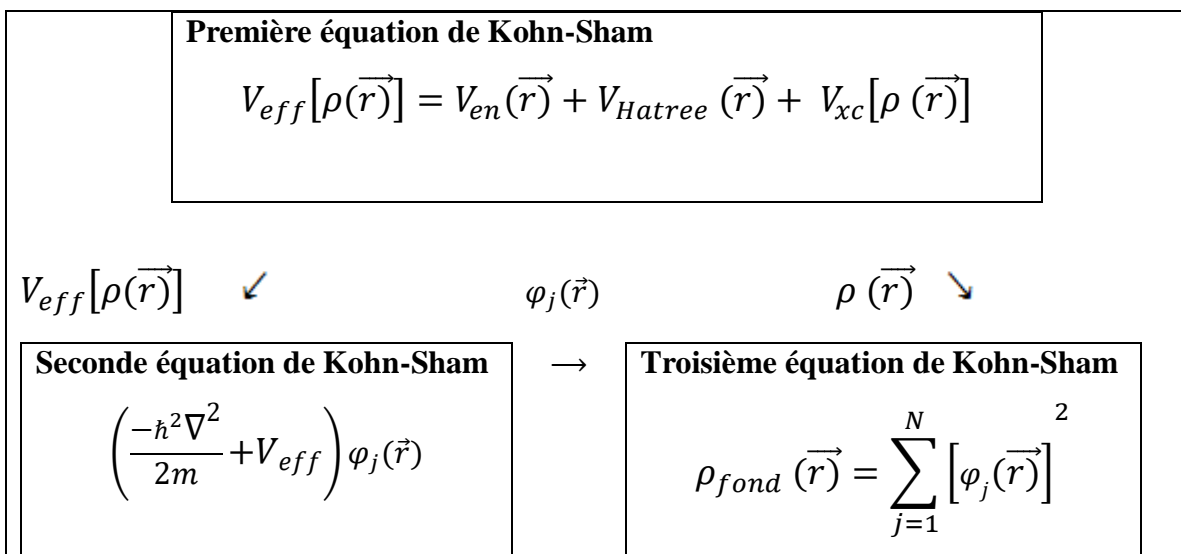


Figure III.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham [18]

III.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 [19].

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

L'approximation de la densité locale ou LDA [20] 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} [21-22]. 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 suivante :

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

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 considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad \text{III.22}$$

Le terme d'échange $E_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [23], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{III.23}$$

La partie corrélation $E_c(\rho)$ 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) [24]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $E_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [25] ou Perdew et al [26].

En utilisant la LDA (III.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 $\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}\rho(\vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{r}}$ 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 [27-28], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [29].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [30] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

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

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

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

Dans l'équation (III.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 [31]. 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 :

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

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

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange [32] 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 [33].

. 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

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

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 [34]. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

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

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

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

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

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

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [35- 36]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [37] de la construction est transparente et libre de paramètres.

III.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) [38] 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 (III .23) et (III .24).

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

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

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew et al [39] comme celle de Von Barth et Hedin [40].

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

La résolution des équations de Kohn-Sham (III.20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde [41]. que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous fourme:

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

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 [42] 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:

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

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 [43].

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

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

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.

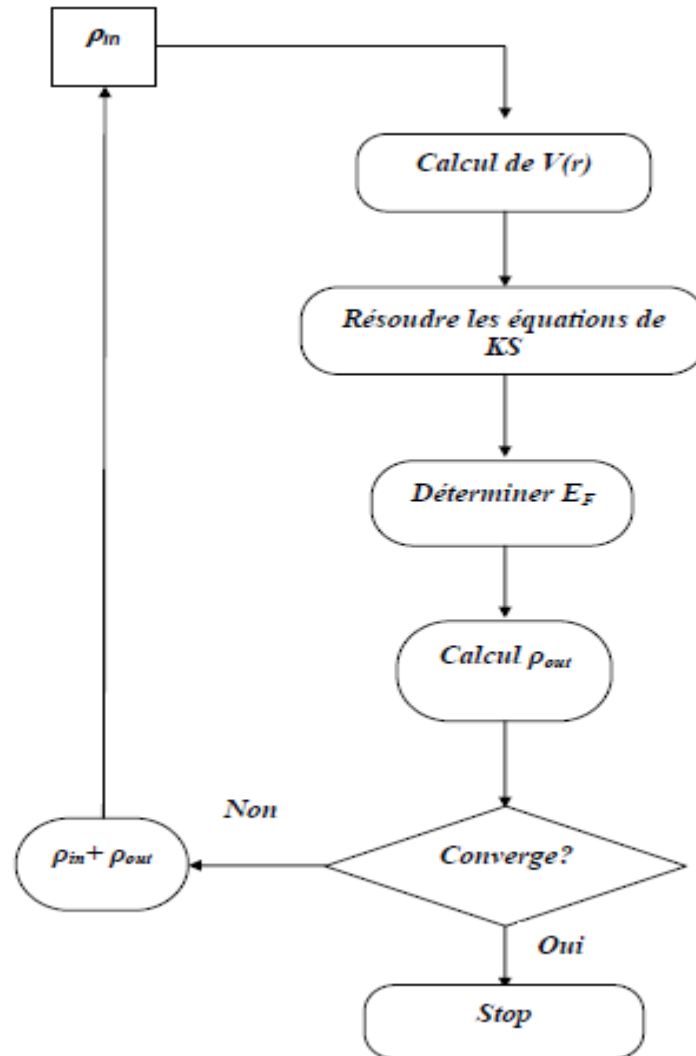


Figure III.2 : Le calcul self consistant de la fonctionnelle de densité [44] .

Références

- [1] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, *Phys. Rev. B* 10, 14947 (1994)
- [2] Hartree and Molecule, *J. Chem. Phys.* 38, 550 (1963); doi: 10.1063/1.1733693
- [3] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France, 2004.
- [4] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8(1965).
- [5] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [6] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to metallic lithium, *Phys. Rev.* 94,1111,1954.
- [7] R. Parr & W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [8] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, 1927.
- [9] J. C. Slater *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [10] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89, 1928.
- [11] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)..
- [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] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)
- [16] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, *Phys. Rev. B* 45, 13244, 1992.
- [17] J. Korrynga, *Physica* 13, 392 (1947)
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965)
- [19] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [20] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, NewYork), 1985.

- [21] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, 1988.
- [22] 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.
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136(3B) :B864_B871, Nov 1964.
- [24] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A) :A1133_A1138, Nov 1965.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [26] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, 1965.
- [27] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, 1977.
- [28] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, 1977.
- [29] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York , 1978.
- [30] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, 1951.
- [31] C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. A premire in Densty Fonctinnele Théorei. Spring, 2003.
- [32] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B 48 ; 18304 (1993)
- [33] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [34] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)..
- [35] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665–1668 , 1985.
- [36] J. P. Perdew, Physica B 1, 172, 1991.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 , 1996.
- [38] G. Ortiz, Phys. Rev. B45, 11328 (1992)
- [39] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, 1927.
- [40] 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.
- [41] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B 50, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [42] G. Ortiz, Phys. Rev. B 45, 11328 (1992)
- [43] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [44] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).

Chapitre IV :

Résultats et Interprétations

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

Chapitre IV :

Résultats et Interprétations

IV.1 introduction

Notre étude a pour objectif de déterminer la phase la plus stable des alliages Full-Heusler Ag₂GdSi, Ag₂GdSn et Ag₂Gd Pb et pour cela, nous avons effectué des calculs des propriétés structurales, électroniques et thermodynamique de ces composés, en utilisant le code WIEN2k [1]. L'algorithme de code WIEN2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2-3], qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [4]. Nos calculs ont été basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burk et Ernzerhof [5]. Cette dernière calcule la solution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham [6], qui décrit l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique. Afin d'améliorer les résultats et puisque les composés étudiés incluent l'atome lourd Gd, on ajoute la correction de couplage spin-orbit.

La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure la plus stable, une étude de la stabilité structurale a été faite en se basant sur la procédure de l'ajustement sur l'équation d'état de Birch-Murnaghan [7]. La deuxième partie comprend l'étude des propriétés électroniques. Enfin, dans la troisième partie, on étudie les propriétés thermodynamique de ces composés : Ag₂GdX (X= Si, Sn, et Pb).

IV.2 Détail de calcul :

Les alliages Full-Heusler ont été étudiés à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). De même, la technique de l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW), comme utilisé dans le progiciel Wien2k, a été utilisé [8]. Les positions atomiques résultent de l'électronégativité. Les phases de Heusler ont une composition générale X₂YZ. Ils cristallisent dans une structure Cu₂MnAl (Groupe spatial Fm3m). X et Y sont pour la plupart éléments en métal de transition. Parfois, Y peut aussi être un élément des terres rares et Z est un métal non magnétique ou non métallique. Cette La structure cubique est caractérisée par quatre réseaux cubiques interpénétrés centrés sur les faces. X possède une électronégativité plus élevée (en raison à sa propriété d'élément plus lourd et plus petit) et occupe les positions 8c [0,25, 0,25, 0,25]. Y est un élément plus léger et Z occupe les positions 4b [0,5, 0,5, 0,5] ou 4a [0, 0, 0]. Les deux positions ne sont pas distinguables par cristallographie et ont les mêmes éléments de symétrie [9].

Selon cette méthode, l'espace est divisé en régions interstitielles (IR) et sphères non chevauchantes (MT) centrées sur les sites atomiques. Dans les régions IR, les séries de Fourier représentent les fonctions de base. À l'intérieur des sphères MT, l'ensemble de base est traité comme une combinaison linéaire de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. Afin d'obtenir un diplôme satisfaisant de convergence sur les valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans les régions interstitielles sont développées en ondes planes avec une coupure d'énergie égale à $-6,0$ Ry. Les valeurs du rayon de la sphère muffin-étain (MTS) sont considérés comme étant 2 a.u, 2 a.u et 2.45 a.u. pour Ag, Gd et (Si, Sn, Pb), respectivement. L'onde de valence fonctionne à l'intérieur du les sphères sont étendues à $l_{\max} = 10$. les effets de corrélation d'échange (XC) sont traités dans le cadre de l'approximation à gradient généralisé (GGA) (PBE) [10-11]. Le K intégrations sur la zone Brillouin (BZ) sont effectuées jusqu'à (6, 6, 6) grille qui donnant 3000 points k dans l'irréductible La zone Brillouin (IBZ) est appliquée. Pour la thermodynamique propriétés de l'alliage Ag_2GdSi , le modèle quasi-harmonique Debye tel qu'implémenté dans le programme de Gibbs [12] et les résultats calculés, obtenus à partir de la structure propriétés par GGA (PBE) avec spin et sans correction de rotation sont utilisés.

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1. Propriétés structurales :

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l=10$, et en série de Fourier [13] dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $\text{RMT} \times \text{KMAX} = 8$. ($\text{RMT} \times \text{KMAX}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice [14] avec RMT le plus petit rayon muffin-tin et KMAX la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres [15].

L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.01 mRyd.

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre [16], il est nécessaires dans un premier temps d'effectuer un calcul auto cohérent de l'énergie totale (calcul self- consistant) et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale).

La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7] :

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

où E_0 est l'énergie minimum à $T=0$ K, B et B' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression au volume d'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

Les composés full Heusler X_2YZ se cristallisent dans la structure cubique. Pour la structure Cu_2MnAl (L21), on a l'atome X qui occupe A (0, 0, 0) et B (0,5, 0,5, 0,5), l'atome Y occupe C (0,25, 0,25, 0,25) et l'atome Z occupe D (0,75, 0,75, 0,75) [17].

Cette étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir les paramètres de réseau a , c , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7]. Les paramètres de l'état fondamental calculés, a_0 , B_0 et B' sont donnés dans le tableau 1. La figure IV.1 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages full Heusler Ag_2GdX ($X = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$) avec et sans polarisation de spin. Pour chaque courbe, il faut remarquer que l'énergie a un minimum pour un paramètre de latitude donné à $T = 0$ K qui peut être défini à l'aide de l'équation de Murnaghan de state [7] ainsi que le module de compression et sa dérivée par rapport au pression d'équilibre.

Pour Ag_2GdSi , la phase la plus stable correspond à l'état magnétique. La phase la plus stable de Ag_2GdSn et Ag_2GdPb les alliages restent les mêmes dans l'état magnétique. Au meilleur de nos connaissances, il n'y a pas d'études comparables disponibles pour Alliages Ag_2GdX ($X = \text{Si}, \text{Sn}$ et Pb). Cependant, nos résultats prévus attendent une vérification expérimentale.

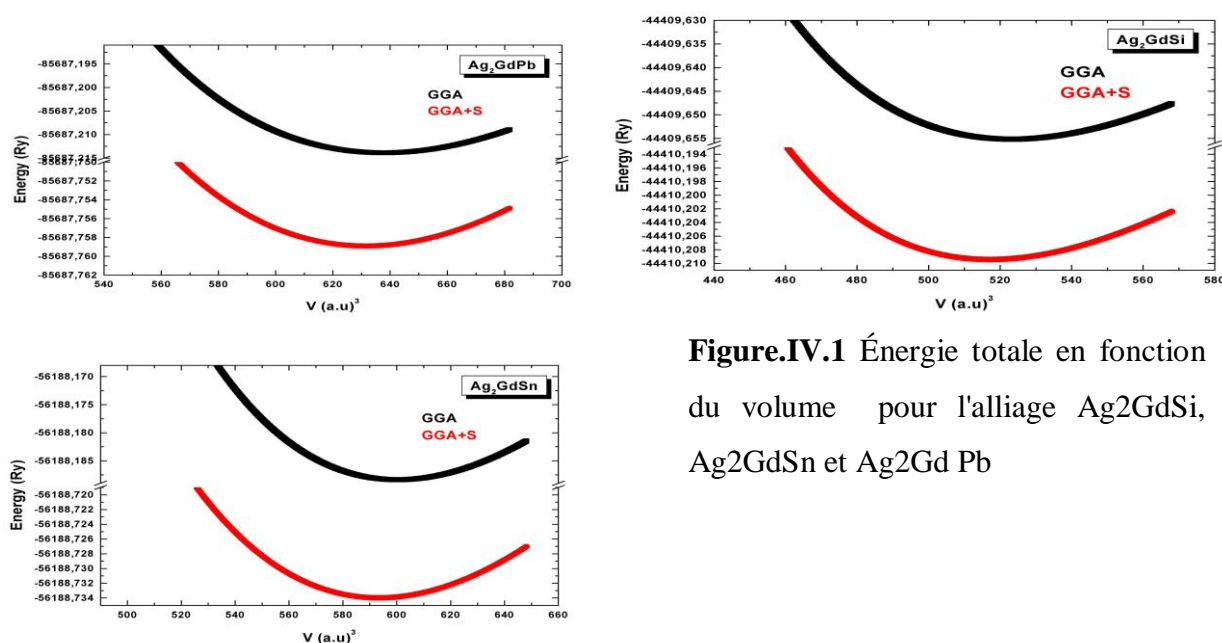


Figure.IV.1 Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et $\text{Ag}_2\text{Gd Pb}$

Dans le tableau IV.1 nous reportons les valeurs de nos calculs en utilisant GGA des paramètres de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B') de l'alliage Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et $\text{Ag}_2\text{Gd Pb}$.

Alloy	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_{\min}
Ag_2GdSi				
GGA	6.7752	73.3903	3.5976	-44409.655189
GGA+S	6.7946	76.8383	4.8114	-44410.209472
Ag_2GdSn				
GGA	7.0860	68.3606	4.6659	-56188.188374
GGA+S	7.0873	68.7271	4.9393	-56188.733981
Ag_2GdPb				
GGA	7.2306	53.9185	4.5505	-85687.213889
GGA+S	7.2164	61.1515	4.8407	-85687.758908

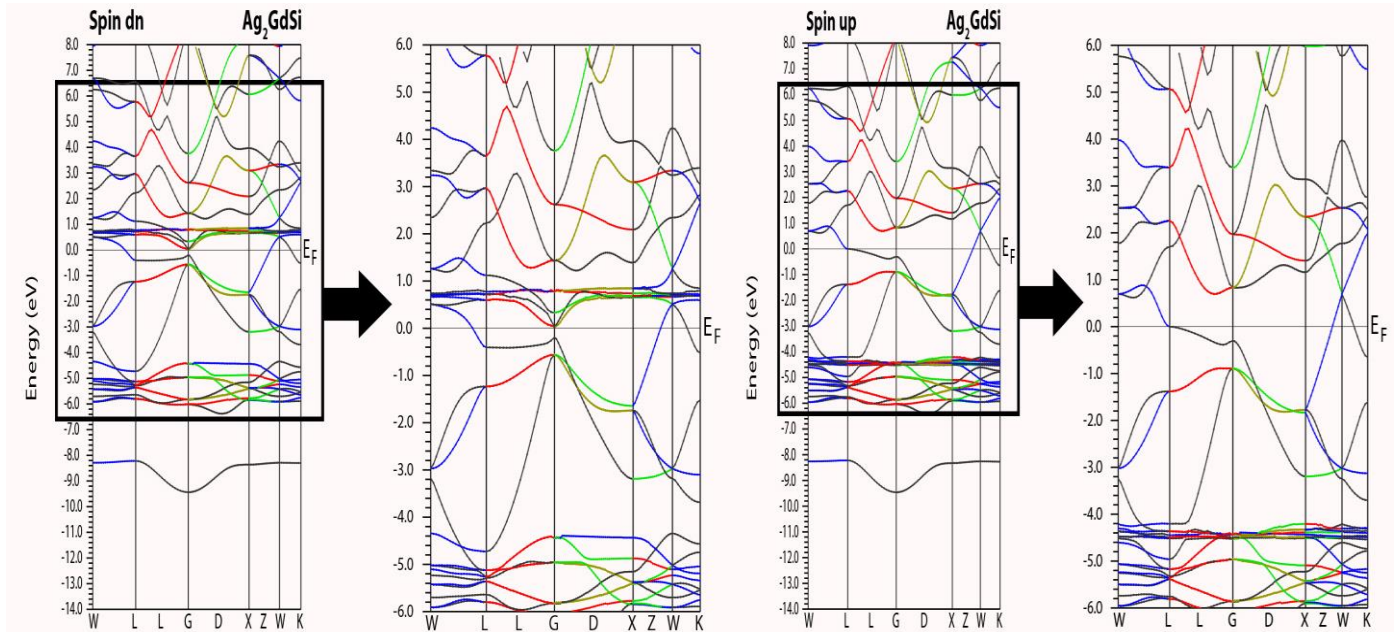
Tableau IV.1 Les paramètres structuraux calculés de Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et $\text{Ag}_2\text{Gd Pb}$. tels que le paramètre de réseau d'équilibre a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale.

IV.3.2 Les propriétés électroniques :

IV.3.2.1 La structure de bande électronique :

L'importance des propriétés électroniques [18] réside dans le fait qu'ils nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liens qui se forment entre les différents éléments du matériau. Celles-ci les propriétés incluent la structure de bande et la densité de l'état [19]. Il ressort clairement de la **Figure.IV.2** que notre alliage a un magnétique très prononcé personnage; cela est visible grâce à la non-symétrie de la majorité et de la minorité états de rotation. La structure de bande pour Ag_2GdX ($X = \text{Si}$, Les alliages Sn et Pb) sont illustrés sur la **Figure.IV.2**, et le niveau de Fermi (E_f) est indiqué par une ligne pointillée horizontale. Le spin-polarisé structures de bande de Ag_2GdX ($X = \text{Si}$, Sn et Pb) les alliages calculés sont sur un paramètre de réseau d'équilibre, dans les directions de symétrie élevée de la première zone de Brillouin comme illustré à la **Figure.IV.2** dans GGA et Approximations GGA + S. Nous pouvons observer l'absence d'un écart d'énergie au niveau de Fermi, pour les alliages Ag_2GdX ($X = \text{Si}$, Sn et Pb), qui confirme leur comportement métallique avec approximation GGA. Le total et densité partielle d'état (DOS) des alliages full-Heusler d' Ag_2GdX ($X = \text{Si}$, Sn et Pb) sont traités en utilisant l'approximation GGA.

a)



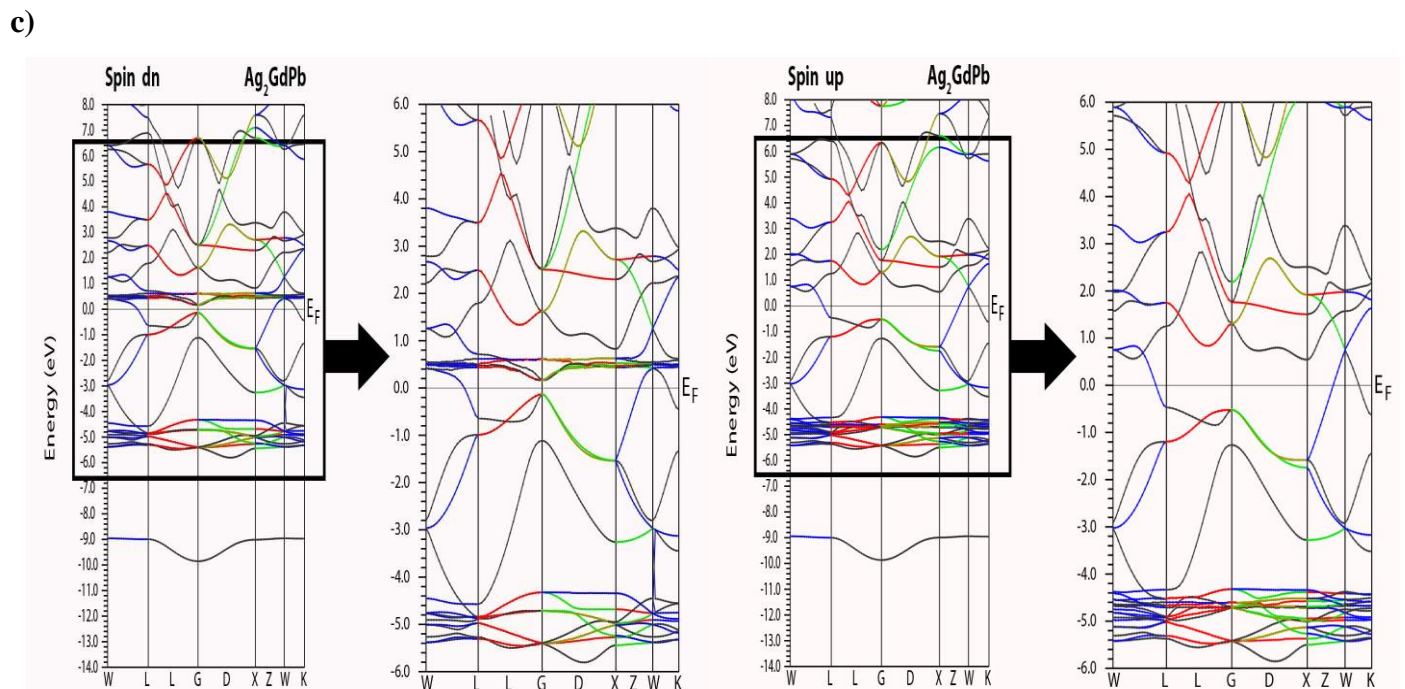
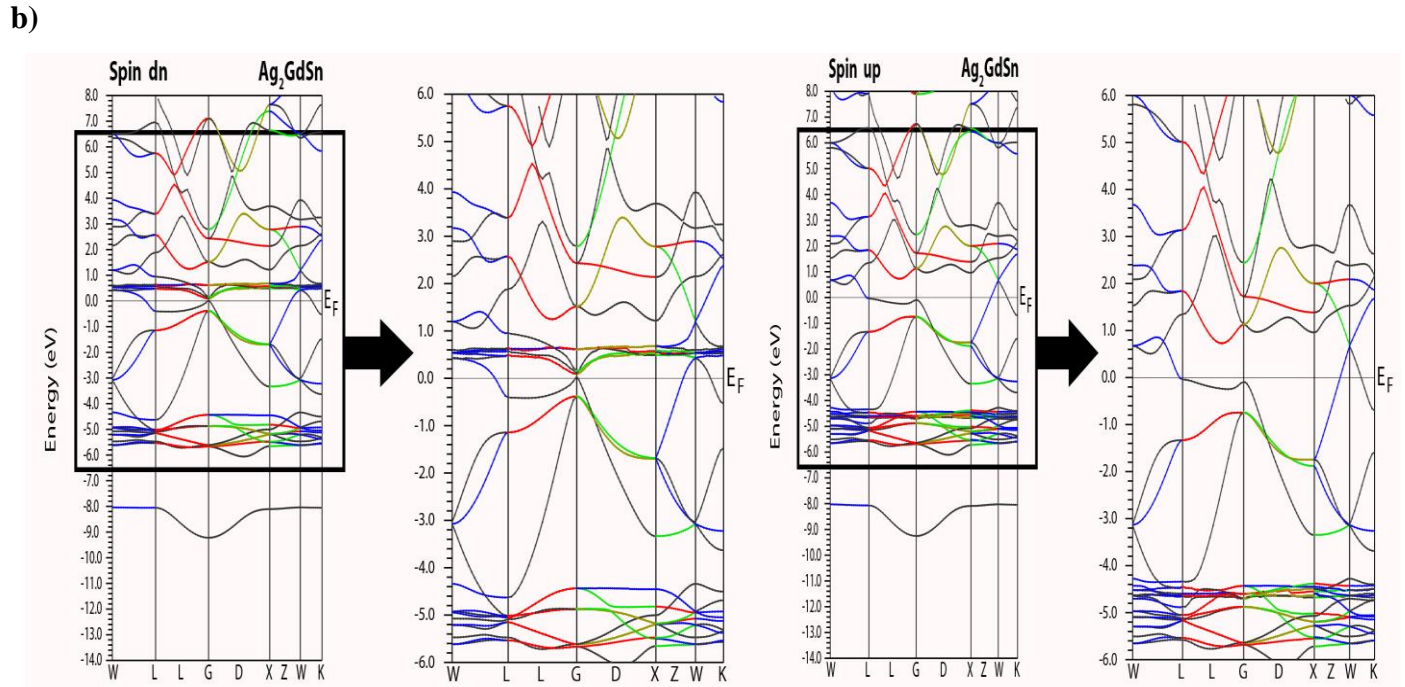


Figure.IV.2 Structures de bandes du composé full-Heusler pour les deux directions d'orientation de spins: spin-up et spin-down a) Ag_2GdSi , b) Ag_2GdSn c) Ag_2GdPb

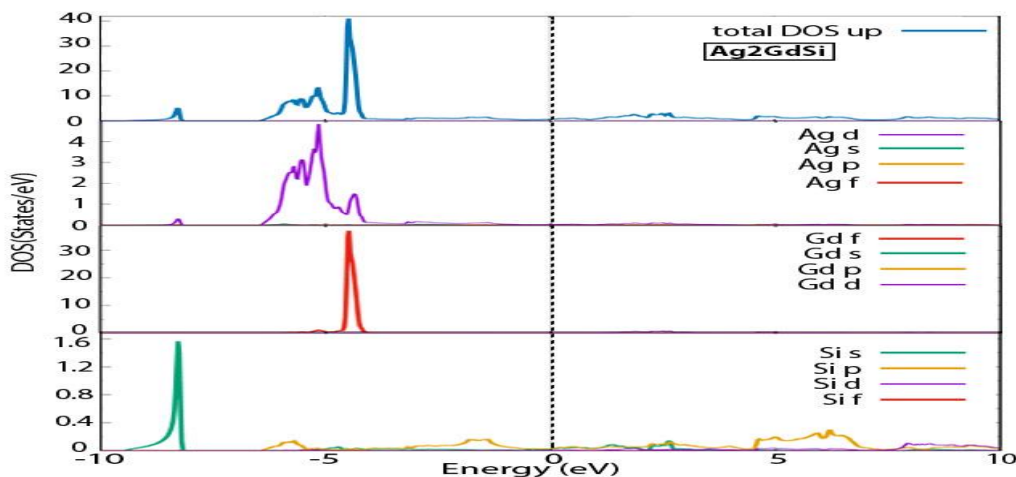
IV.3.2.2 La densité d'états électronique :

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau [20]. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné, à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule [21].

. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [22].

Les densités d'états totales et partielles des composés Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb obtenues en utilisant l'approximation gradient généralisée (GGA), incluant la correction de couplage spin-orbit, sont illustrées sur les figures **Figure IV.3**, **Figure IV.4**, et **Figure IV.5**.

Les figure **Figure IV.3**, **Figure IV.4**, et **Figure IV.5** montre la densité totale et partielle d'état des alliages Ag_2GdX ($X = \text{Si}$, Sn et Pb) que nous avons calculés. On peut voir que les états de valence les plus bas (-10 , -5) eV viennent à partir des états Pb-s, Si-s, Sn-s pour les alliages Ag_2GdSi Ag_2GdSn et Ag_2GdPb en ce qui concerne pour spin-up et spin-down. Une contribution principale des états Ag-d et Gd-f se trouve dans le gammes d'énergie (-5 , 0) eV pour le spin-up et Ag d uniquement pour le spin-down. Pour les états de construction au-dessus du niveau de Fermi, la participation de l'orbitale f de l'atome Gd peut être observé.



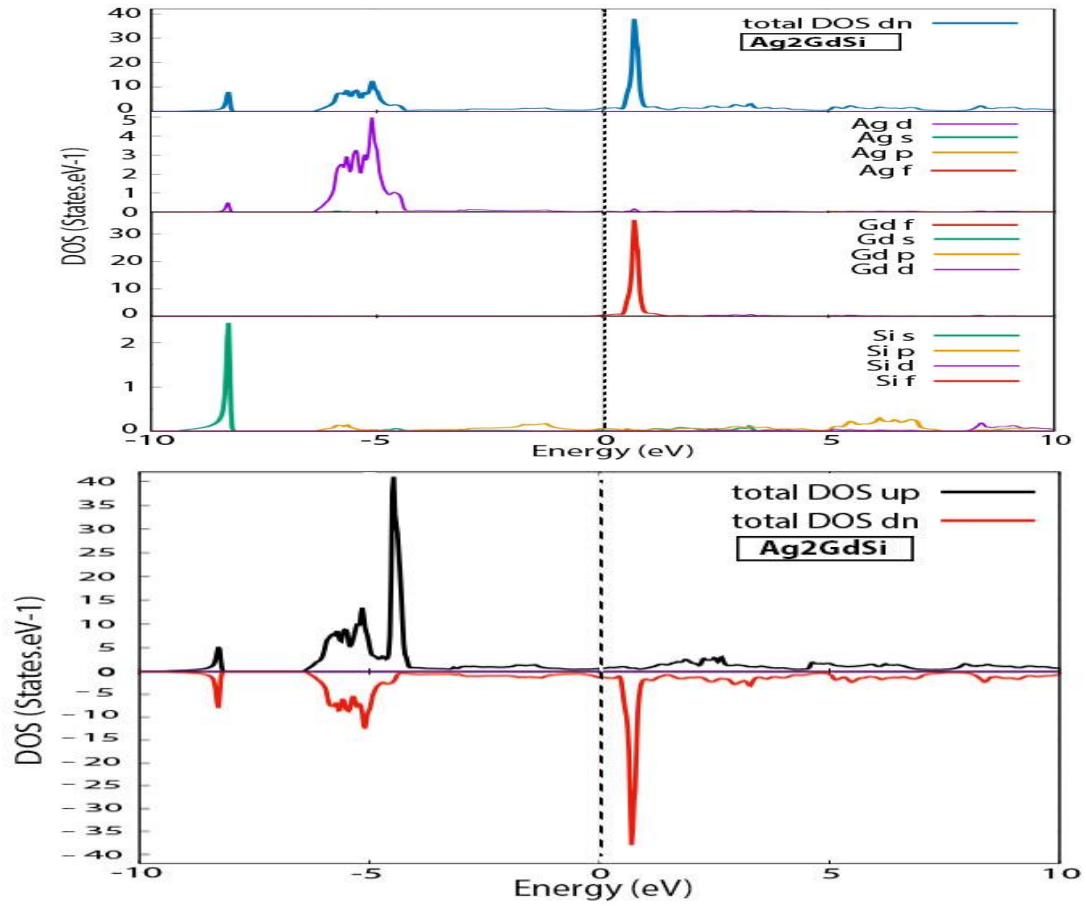
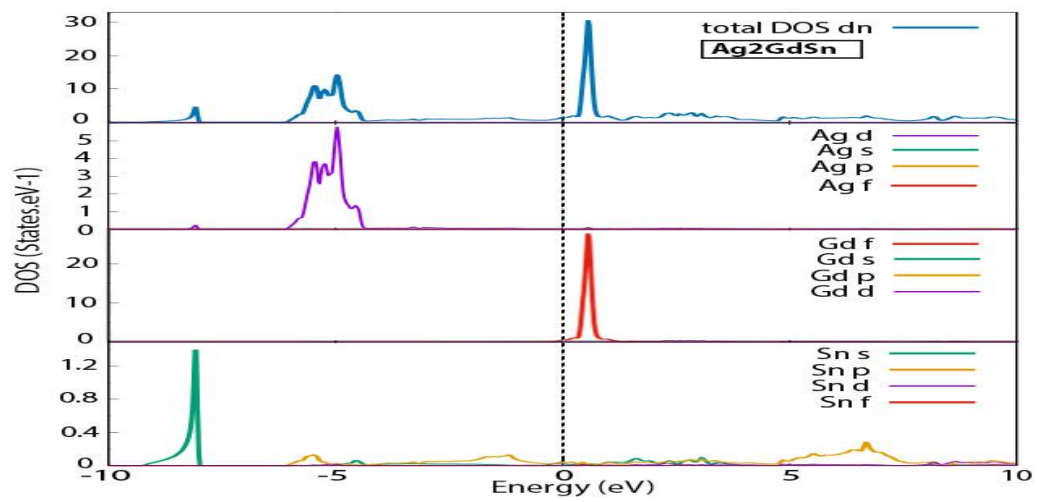


Figure IV.3: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag_2GdSi avec le paramètre de maille d'équilibre



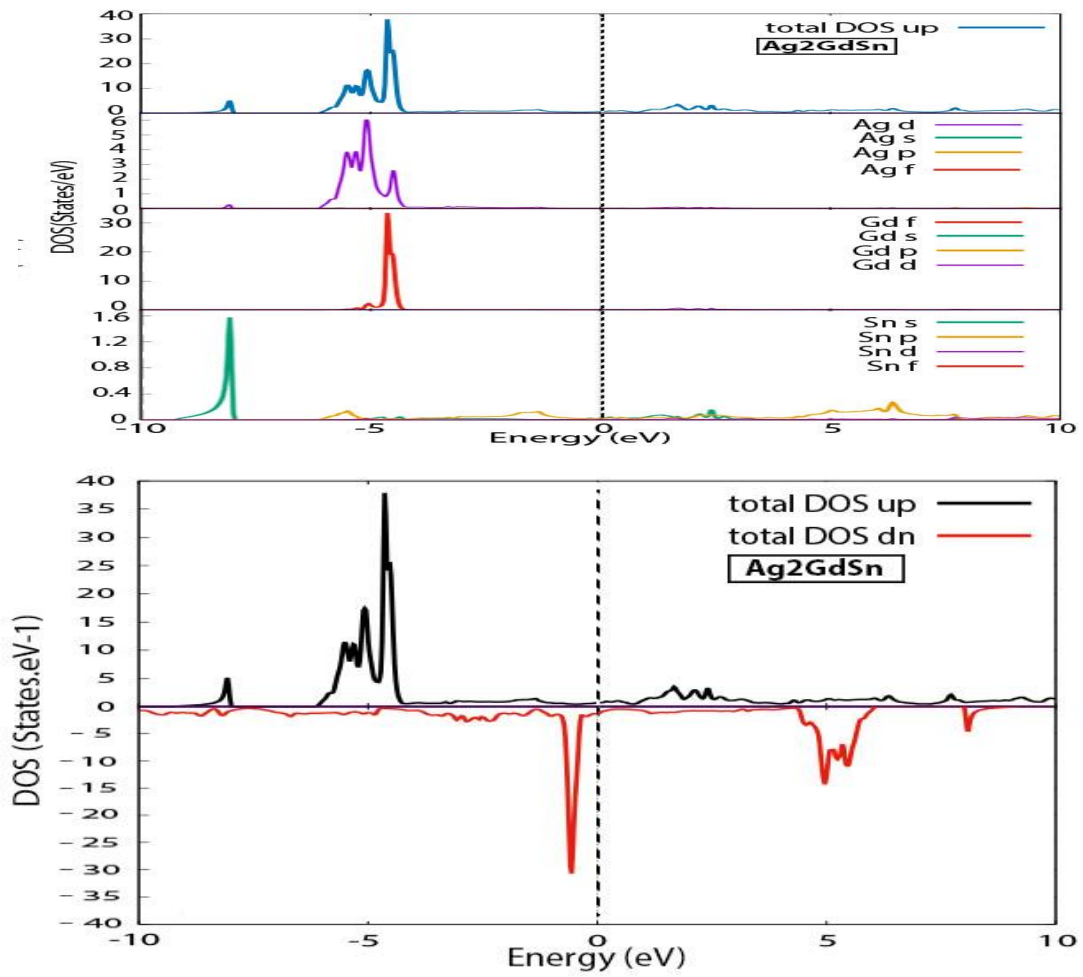
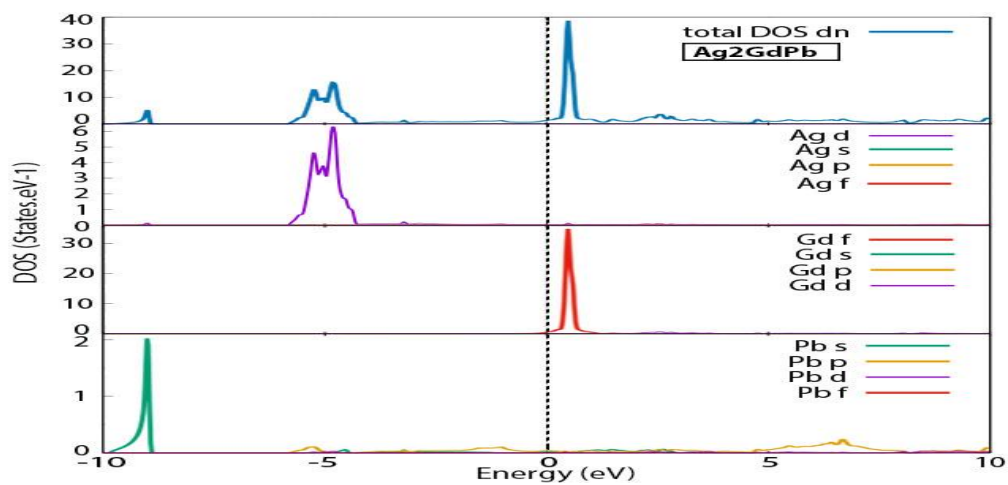


Figure IV.4: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag₂GdSn avec le paramètre de maille d'équilibre



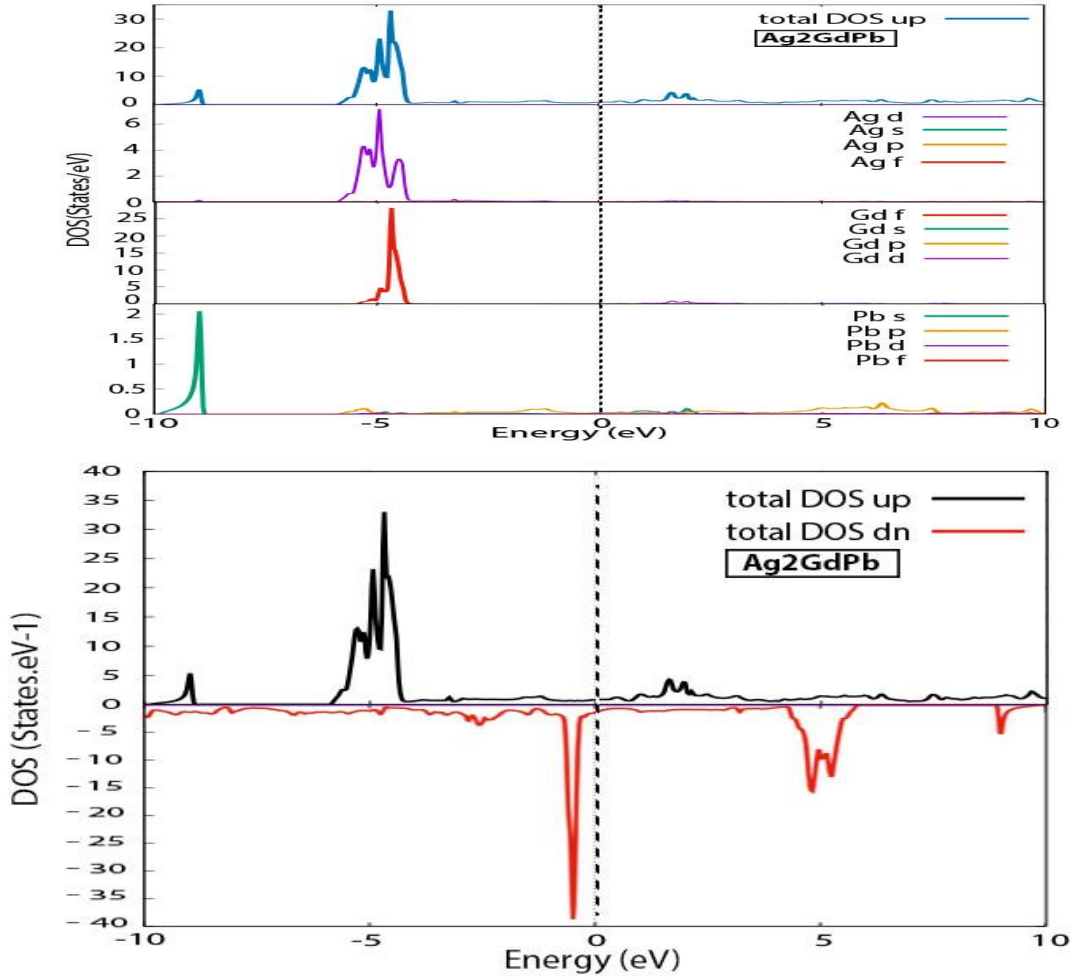


Figure IV.5: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag_2GdPb avec le paramètre de maille d'équilibre

IV.3.3 Les propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et phonons, la détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) [23].

Le calcul des propriétés thermodynamiques des matériaux est très important dans le domaine de la physique des solides et les applications industriels [24]. En outre, d'enquêter sur ces propriétés est d'un grand intérêt d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsque soumis à l'effet de la haute pression et haute température d'environnement [25].

Pour étudier les propriétés thermodynamiques d' Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb , nous appliquons la modèle quasi-harmonique de Debye de la mise en oeuvre dans le programme Gibbs [26]. Le modèle quasi-harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamiques de points volume-énergie calculées, dans lequel la fonction Gibbs [27] non équilibre $G^*(V;P;T)$ est exprimée comme suit :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib} \quad \text{IV.3}$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la condition de pression hydrostatique constante, $\theta_D(V)$ A_{vib} est la température de Debye, et A_{vib} l'énergie libre de Helmholtz vibratoire. Conformément à le quasi-harmonique modèle Debye de la densité des états de phonons, on peut écrire A_{vib}

[28]:

$$A_{vib}(\theta_D, T) = n K_B T \left[9 \frac{\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{IV.4}$$

Où n est le nombre d'atomes par unité formulaire, K_B constant de Boltzmann,

$D(\theta_D/T)$ représente l'intégrale Debye. Pour un solide isotrope, θ_D exprimé comme [29-30]:

$$\theta_D = h/K_B \left(6\pi^2 n V^{1/3} \right)^{1/2} f(\sigma) (B_S/M)^{1/2} \quad \text{IV.5}$$

Où M est la masse moléculaire par motif élémentaire; B_S est le module de compressibilité adiabatique pour mesurer la compressibilité du cristal, qui est approchée par la compressibilité statique [31]:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{IV.6}$$

$f(\sigma)$ et B_S sont donnés dans [32-33], Poisson ν pris comme 0,25 [32]. Par conséquent, la fonction Gibbs non équilibre $G^*(V;P;T)$ en tant que fonction de $(V;P;T)$ peut-être minimisée par rapport au volume V

$$\left[\frac{\delta G^*(V,P,T)}{\delta V} \right]_{P,T} = 0 \quad \text{IV.7}$$

En résolvant l'équation (5). Le module d'encombrement isotherme BT est donné par [34]:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\delta^2 G^*(V,P,T)}{\delta V^2} \right)_{P,T} \quad \text{IV.8}$$

Les grandeurs thermodynamiques, les capacités calorifiques CV à volume stable, CP à pression stable, l'entropie S et les énergies internes ont été calculées en appliquant les relations suivantes [35]:

$$C_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad \text{IV.9}$$

$$C_P = C_V(1 + \alpha\gamma T) \quad \text{IV.10}$$

$$S_V = nK_B \left[4D(\theta_D/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) \right] \quad \text{IV.11}$$

$$U = nK_B T \left[\frac{3\theta_D}{8T} + 3D(\theta_D/T) \right] \quad \text{IV.12}$$

où α est le coefficient de dilatation thermique et γ les paramètres de Gruneisen qui sont donnés par [36-37]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad \text{IV.13}$$

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{IV.14}$$

et $f(\sigma)$ est donnée par [12]

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{3/2} \right] \right\}^{1/3} \quad \text{IV.15}$$

La variation des capacités calorifiques CV en fonction la température à des pressions de 0 GPa est illustrée à la figure 4. Elle révèle qu'avec l'augmentation de la température, les valeurs CV augmentent rapidement à un température inférieure puis augmentez lentement à la température élevée et tendent vers le Petit, ce qui est commun à tous les solides à haute température. Lorsque $T < 400$ K, la capacité thermique Le CV dépend à la fois des effets de la température et de la pression. Lorsque la température est constante, CV diminue. La variation de chaleur capacité Cp avec pression et température dans la plage 0 GPa et (0–600) K est illustrée à la figure 5. À température croissante, la variation des valeurs Cp à une la température est similaire à CV. Le Cp augmente à une température plus élevée. **Figure IV.6** et **Figure IV.7** montrent une forte augmentation des

capacités thermiques avec des températures de l'ordre de 0-200 K. Cela indique que l'Ag₂GdX (X = Si, Sn et Pb) les alliages étudiés sont constitués d'un matériau lourd. Ce résultat est causé par l'Atome de Gd. La **Figure IV.8** illustre la dépendance de la température Debye θ à la température et à la pression. On voit que θ est presque constant de 0 K à 100 K et diminue linéairement à mesure que la température augmente au-dessus de la valeur de température ($T > 200$ K). On voit aussi clairement que lorsque la température est constante, Debye

la température augmente avec une pression appliquée de 0 GPa. Le θ_D que nous avons calculé à pression nulle et température de 300 K égale 157,35 K. Cela pourrait indiquer que le modèle de Debye quasi-harmonique est un alternative raisonnable et tient compte de l'effet thermique et nécessite peu de temps de calcul, ce qui à son tour permet d'économiser sur les coûts

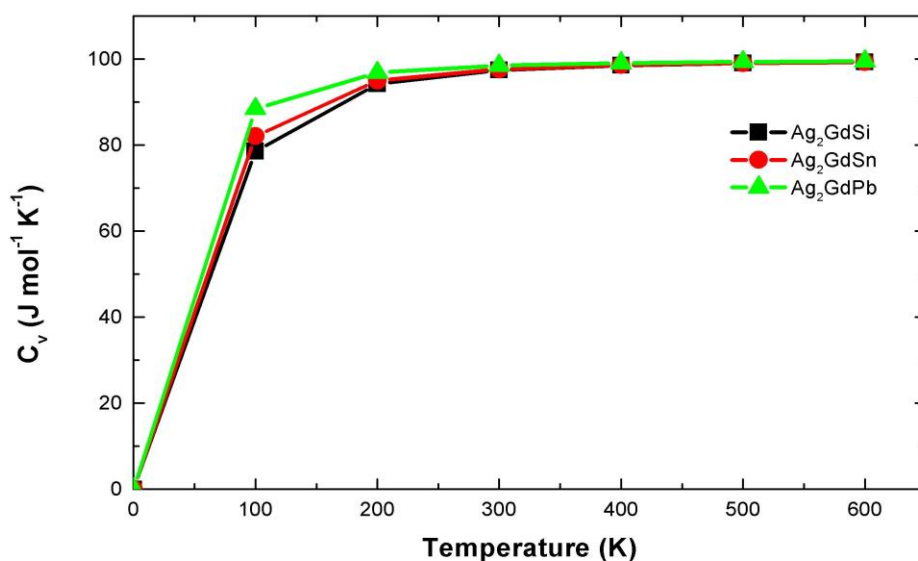


Figure IV.6 Variation de la capacité calorifique C_v à pression constante avec des températures à différentes pour Ag₂GdSi, Ag₂GdSn et Ag₂GdPb

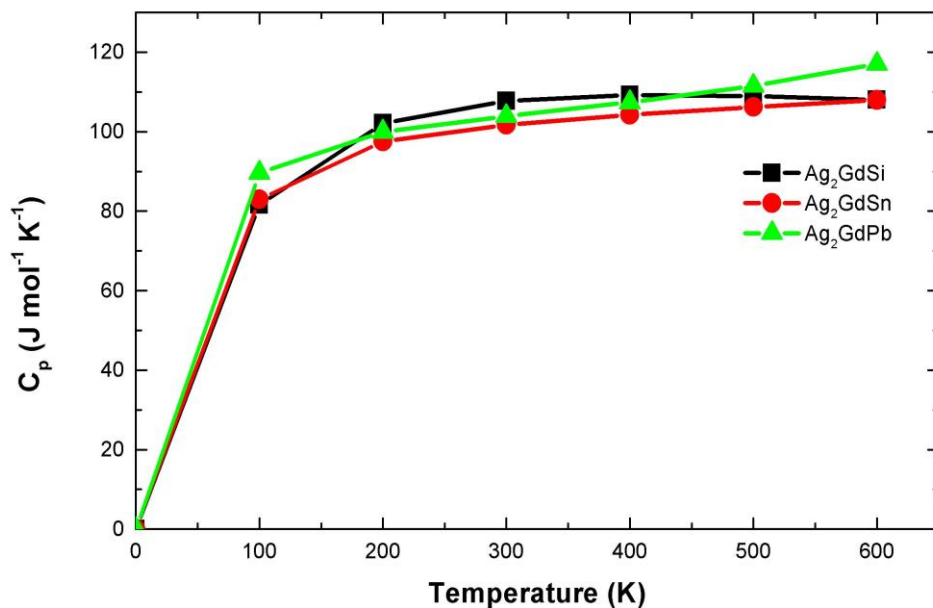


Figure IV.7: Capacité thermique isochore C_p à pression constante avec température différentes pour Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb

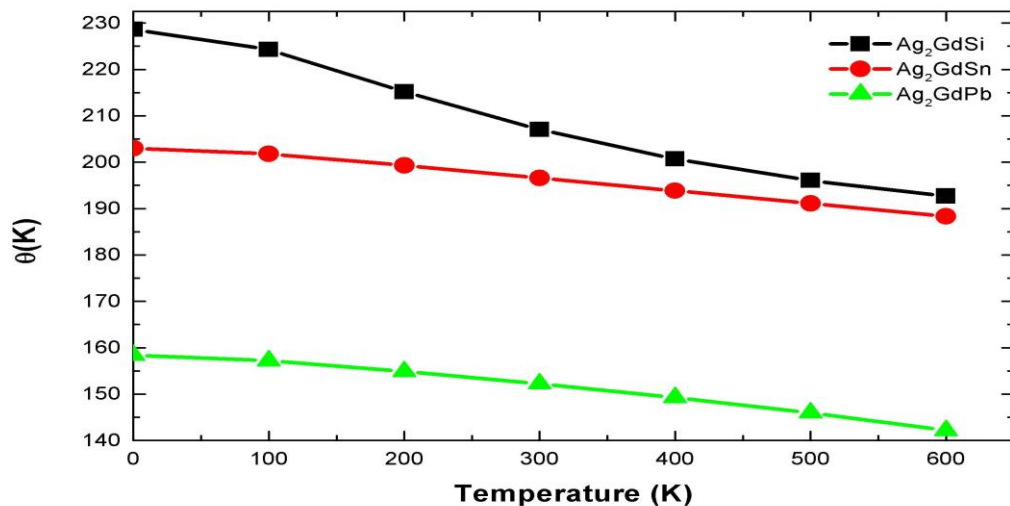


Figure IV.8 Variation du Debye température en fonction de la température à différentes pressions pour Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn, Universitat Wien, Austria (2001).
- [2] J.P. Perdew, M. Levy, Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities, *Physical Review Letters* 51(20) (1983) 1884.
- [3] L. Sham, M. Schlüter, Density-functional theory of the energy gap, *Physical Review Letters* 51(20) (1983) 1888.
- [4] D. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Physical Review Letters* 42(10) (1979) 662.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77(18) (1996) 3865.
- [6] W. Kohn, Density-functional theory for excited states in a quasi-local-density approximation, *Physical Review A* 34(2) (1986) 737.
- [7] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 83(B3) (1978) 1257-1268.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. H. K. Medsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k: An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technical University, Vienna, Austria (2001)
- [9] S. Aouimer, M. Ameri, D. Bensaid, N. E. Moulay, A. Z. Bouyakoub, F. Z. Boufadi, I. Ameri, Y. Al-Douri: The elastic, electronic and thermo-dynamic properties of a new Cd based full heusler compounds – A theoretical investigation using DFT based FP-LMTO approach, *Acta Physica Polonica A* 136 (2019), pp. 127-131
- [10] J. P. Perdew, Y. Wang: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B* 45 (1992), pp. 13244-13251
- [11] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof: Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77 (1996), pp. 3865-3872
- [12] M. A. Blanco, E. Francisco: GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Computer Physics Communications* 158 (2004), pp. 57-72

- [13] S. Saib, N. Bouarissa, High-pressure band parameters for GaAs: first principles calculations, *Solid-state electronics* 50(5) (2006) 763-768.
- [14] N. Cusack, *The electrical and magnetic properties of solids: an introductory textbook*, Longmans 1958.
- [15] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(41) (2008) 415218
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn., translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp (1986) 124-129.
- [17] M. Zhang, Z. Liu, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, G. Wu, E. Bruck, F. R. de Boer, Y. Li: Half-metallic ferromagnetism in hypothetical semi-Heusler alloys NiVM (M = P, As, Sb, S, Se, and Te), *Journal of Applied Physics* 95 (2004), pp. 7219-7221
- [18] M. Pajda, J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, P. Bruno, Ab initio calculations of exchange interactions, spin-wave stiffness constants, and Curie temperatures of Fe, Co, and Ni, *Physical Review B* 64(17) (2001) 174402.
- [19] E.I. Isaev, S.I. Simak, I. Abrikosov, R. Ahuja, Y.K. Vekilov, M. Katsnelson, A. Lichtenstein, B. Johansson, Phonon related properties of transition metals, their
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite, *EPL (Europhysics Letters)* 32(9) (1995) 729.
- [21] F. BELKHARROUBI, Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX (X= N, O, S et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), 2016.
- [22] T. OUAHRANI, calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode fp-(l) apw, citeseer, 2011.
- [23] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deligoz, Y. Ciftci, A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX (X= S, Se, and Te), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(2) (2009) 371-378.
- [24] M. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J. Recio, R. Franco, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 368 (1996) 245-255.
- [25] H. Wang, Y. Zhan, M. Pang, The structure, elastic, electronic properties and Debye temperature of M₂AlC (M= V, Nb and Ta) under pressure from first-principles, *Computational Materials Science* 54 (2012) 16-22.

- [26] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [27] M. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Computer Physics Communications* 158(1) (2004) 57-72.
- [28]. M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.*368 (1996) 245.
- [29] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.*368 (1996) 245.
- [30] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [31] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [32] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [33] P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [34] M. A. Blanco, E. Francisco: GIBBS: isothermal□isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Computer Physics Communications* 158 (2004), pp. 57-72
- [35] S. F. Pugh: XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philosophical Magazine* 45 (1954), pp. 823-843
- [36] Ameri M & Abdelmounaim B & Sebane M & Khenata R & Varshney D & Bouhafs B Al-Douri Y & Boudia K & Ameri I, *Mol. Simul.*, 40 (2013) 1236-1243
- [37] Ameri M & Slamani A & Abidri B & Ameri I & Al-Douri Y & Bouhafs B & Varshney D & Adjadj A & Louahala N, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 27 (2014) 368-379

Conclusion générale

Conclusion GÉNÉRALE

Conclusion générale

La compréhension des alliages de Heusler est un domaine de recherche très vaste et a fait l'objet de nombreuses investigations aux cours de ces dernières années. Ce travail a été consacré à l'étude théorique des différents types dérivés de la structure Heusler habituelle.

A cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab initio*, dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons réalisé une série de calculs de premier principe afin de prédire les propriétés physiques structurales (paramètre de maille, module d'incompressibilité), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états propriétés thermodynamiques (C_v , C_p , θ)), des Heusler complets X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z(Z') est un élément des groupes III à V. Nous citons les principaux résultats obtenus:

- Les calculs obtenus montrent que l'approximation (GGA+S) dans la structure directe des heusler est plus stable pour les composés Ag_2GdSi , Ag_2GdSn , et Ag_2GdPb
- Les propriétés structurales : elles sont étudiées pour déterminer les paramètres structuraux de l'équilibre pour Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb . La phase la plus stable correspond à l'état magnétique.
- Les propriétés électroniques: pour déterminer ces propriétés, nous avons calculé les structures de bande, les densités d'états partielles et totales. La densité d'état donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. L'application de l'approximation (GGA+S) montre que nos trois composés sont des métaux. Les structures de bandes dans les deux voies de spins (up et down), à l'état d'équilibre, indiquent le caractère métallique, représenté par le chevauchement des bandes au niveau de Fermi. En outre, elles montrent l'écartement des bandes f de l'atome Gd au-dessus de niveau de Fermi (0.7 eV) pour tous les alliages étudiés. ce qui implique que l'atome Gd est principalement l'origine du comportement métallique de ces matériaux.
- Les propriétés thermodynamiques: l'approximation quasi-harmonique, implémentée dans le programme Gibbs, est utilisée pour prédire ces propriétés telles que la capacité calorifique la capacité thermique, la température de Debye. Les valeurs C_v augmentent rapidement à une température inférieure puis augmentent lentement à la température élevée ; la variation des valeurs C_p à une la température est similaire à C_v . On voit que θ est presque constant de 0 K à 100 K et diminue linéairement à mesure que la température augmente au-dessus de la valeur de température ($T > 200$ K).

En l'absence de résultats expérimentaux, nous considérons que les résultats obtenus pour Ag_2GdSi , Ag_2GdSn , et Ag_2GdPb sont prédictifs et qu'ils vont contribuer dans les futures recherches sur ces matériaux.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés Full Heusler à base terre rares Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb sont étudiés en utilisant la méthode du premier principe de la DFT basés sur la méthode FP-LAPW introduite dans le code WIEN2k. L'Etudes structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages Heusler d' Ag_2GdSi , Ag_2GdSn et Ag_2GdPb sont réalisés afin d'étudier les paramètres de réseau, le module de compression et sa dérivée de pression, la structure de bande et la densité d'états.

Mots clés : Propriétés thermodynamiques, propriétés structurales, propriétés électroniques, alliages Heusler.

Abstract:

The structural, electronic and thermodynamic properties of Ag_2GdSi , Ag_2GdSn and Ag_2GdPb Heusler alloys are investigated using first-principles calculations of density functional theory (DFT) through linearized augmented plane waves (FP-LAPW) implemented within Wien2k software package. Structural, electronic and thermodynamic investigations of Ag_2GdSi , Ag_2GdSn and Ag_2GdPb Heusler alloys are performed. Moreover, details regarding the lattice parameters, bulk modulus and its pressure derivative, band structure and density of states are elaborated upon.

Keywords: Thermodynamic properties, structural properties, electronic properties, Heusler alloys.

الملخص:

يتم فحص العمليات الحبيبية والإلكترونية والديناميكية الحرارية لسبائك Ag_2GdSi و Ag_2GdSn و Ag_2GdPb Heusler باستخدام حسابات المبادئ الأولى لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) من خلال موجات الطائفة المعززة الخطية (FP-LAPW) المنفذة ضمن حزمة برامج Wien2k. يتم إجراء التحقيقات الهيكلية والإلكترونية والديناميكية الحرارية لسبائك Ag_2GdSi و Ag_2GdSn و Ag_2GdPb Heusler. علاوة على ذلك، تم توضيح التفاصيل المتعلقة بمعلمات الشبكة ومعامل الحجم ومشتق الضغط وبنية النطاق وكثافة الحالات.

الكلمات المفتاحية : الخصائص الديناميكية الحرارية ، الخصائص الهيكلية ، الخواص الإلكترونية ، سبائك Heusler.