



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

BERRA SARA

THEME

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques,
magnétiques et thermiques des alliages: XTiSb ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$ et Fe)**

Soutenu le : 23/06/2013

Devant le jury composé de :

M. BAAZIZ Hakim	MCA Univ. de M'sila	Président
M. IBRIR Miloud	MCB Univ. de M'sila	Rapporteur
Mme. SAIB Salima	MCA Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2013

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mon chère père qui ma soutenu jusqu'au
bout*

A ma chère mère que je lui dois tous

A ma seule sœur Amina et mes frères.

*A toute la famille BERRA et à tous mes
amies*

A tous qui m' ont aidé de près ou de loin.

Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens à témoigner à mon directeur de mémoire, Mr. IBRIR Miloud, de toute ma gratitude et à lui exprimer mes profonds remerciements de m'avoir permis de profiter de son savoir et de ses conseils judicieux. Je le remercie infiniment pour son soutien, sa patience et son suivi permanent jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur *M. BAAZIZ Hakim*, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail.

Je remercie également Monsieur *Mme SAJB Salima* d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres de l'équipe de recherche de physique solide et particulièrement *Melle SOUADIA Zohra* et *Melle GHALAB Turkia* pour leurs aide constante et encouragements.

Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je n'oublie pas de remercier toutes mes amies pour leurs encouragements et l'aide.

Sommaire

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	
I.1. Introduction.....	4
I.2. L'équation de <i>Schrödinger</i>	4
I.3. L'approximation de <i>Born-Oppenheimer</i>	5
I.4. L'approche de Hartree.....	7
I.5. L'approximation de <i>Hartree-Fock</i>	8
I.5.1. Le principe d'exclusion de <i>Pauli</i> et l'échange.....	8
I.6. la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	10
I.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
I.6.2. Equations de Kohn et Sham	11
I.7.1. Note sur les équations de Kohn-Sham.....	11
I.7.2. L'auto-cohérence dans les calculs.....	12
I.8.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	14
I.8.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	15
<i>Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>	
II.1. Introduction.....	17
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	18
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	20
II.3.1. Les bases de la FP-LAPW.....	20
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	21
II.5. Construction des fonctions radiales.....	21
II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	22

II.6. Résolution de l'équation de Poisson.....	23
II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	24
II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples.....	24
II.7.2. Développement en orbitale locale.....	25
II.8. Traitement des effets de spin-orbite.....	25
II.9. Wien2k.....	26

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	29
III.2. Détails de calcul.....	30
III.2.1. structure cristalline	31
III.3. Les Propriétés Structurales	32
III.4. Les Propriétés électroniques.....	36
III.4.1. Structure de bandes d'énergie.....	36
III.4.2. La densité d'états (DOS).....	39
III.5. L'étude des propriétés thermiques.....	44
<i>Conclusion générale</i>	48

Références bibliographique

Introduction Générale

Introduction Générale:

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux, rien n'en témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses connaissances. Nous sommes passés par l'âge de pierre, l'âge de bronze, l'âge de fer et nous pouvons nous permettre d'appeler notre âge l'âge des semi-conducteurs

La technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes si familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie, n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. Ainsi, ces derniers ont occupé les premières pages des revues scientifiques, jetant de l'ombre sur le pétrole et le charbon qu'ils les ont occupés durant plusieurs siècles.

Au début des années 2000, des calculs théoriques ont permis de prévoir des effets originaux et spectaculaires sur des systèmes modèles monocristallins. D'une part certaines classes de matériaux se sont avérées potentiellement intéressantes pour le transport polarisé en spin, comme les alliages d'Heusler par exemple. Découvertes au début du siècle dernier par F. Heusler [1], présentent un ferromagnétisme. Ces matériaux ont suscité un grand intérêt puisque certains de ces alliages, comme Cu_2MnAl ou Cu_2MnSn , présentent un caractère ferromagnétique à la température ambiante.

Les propriétés physiques des solides tels que la structure électronique peuvent déterminer par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est la plus utilisable, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années.

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des alliages semi-Heusler de XTiSb ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$).

Ce travail est subdivisé en trois chapitres: dans le premier chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisée (GGA). Dans le deuxième chapitre Nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le chapitre III est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques de phase semi-Heusler des alliages étudiés.

Finalement, on termine notre travail par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction :

La modélisation ab-initio repose sur les premiers principes de la physique quantique, tels que déterminés (dans notre cas) par l'équation de *Schrödinger*. L'objectif est de résoudre cette équation dans des systèmes contenant un grand nombre d'électrons, cas pour lesquels il n'existe pas de solution analytique.

Le principal problème qu'on retrouve dans le calcul de la structure de bandes d'un cristal est l'absence d'une expression analytique du potentiel cristallin, ce qui rend difficile la recherche d'une solution générale à l'équation de Schrödinger qui décrit l'état stationnaire de toutes les particules en interaction, constituant un cristal: les électrons et les noyaux atomiques, la résolution d'une telle équation dans sa forme générale ne peut être menée à terme sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations.

I.2. L'équation de *Schrödinger* :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de *Schrödinger*:

$$H\psi = E\psi \quad (I.1)$$

Où E est l'énergie électronique, et H est l'opérateur Hamiltonien

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i\right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \left(-\frac{\Delta_\alpha}{2M_\alpha}\right) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta<\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (I.2)$$

dans lequel $V(r_i)$ est le potentiel "externe" agissant sur l'électron i limité en général au potentiel dû au noyau de charge Z_α :

$$V(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (I.3)$$

Nous employons ici les unités atomiques (l'unité de longueur est le rayon de Bohr $a_0(0,5292 \text{ \AA})$, l'unité de charge est la charge de l'électron e et l'unité de masse est la masse de l'électron m_e . Nous pouvons écrire d'une manière plus compacte :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} + T_n + V_{nn} \quad (I.4)$$

Où

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i\right) (I.5)$$

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons

$$T_n = \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \left(-\frac{\Delta_\alpha}{2M_\alpha}\right) (I.6)$$

T_n : L'énergie cinétique totale des noyaux

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} (I.7)$$

V_{ee} : L'énergie d'interaction des électrons deux à deux

$$V_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta<\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} (I.8)$$

V_{nn} : L'énergie d'interaction des noyaux deux à deux

$$V_{en} = \sum_{i=1}^N V(r_i) (I.9)$$

V_{en} : L'énergie d'interaction des noyaux-électrons

En pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de *Schrödinger* [27] avec 10^{23} équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

I.3. L'approximation de *Born-Oppenheimer* :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui sont

importantes. Quand aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance[28]

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soit immobile. En adaptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de *Schrödinger*, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_n = 0$ et $V_{nn} = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H = T_e + V_{ee} + U_{en} \quad (I.10)$$

Avec

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i\right) \quad (I.11)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) \quad (I.12)$$

$$U_{en} = \sum_{i \neq j=1}^N V_{el-el}(r_i - r_j) \quad (I.13)$$

Où

$$V_{el-el}(r_i - r_j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.14)$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction Coulombienne) est à deux centres.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de *Schrödinger*, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de *Hartree-Fock*.

I.4. L'approche de Hartree :

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique : H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (I.15)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (I.16)$$

Dans ce qui suit les vecteurs r et R expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (I.16) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.16) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r - R|} \quad (I.17)$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_N(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (I.18)$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (I.19)$$

Il est important de signaler que le terme (I.16) est à un seul centre, en r , alors que (I.18) est à deux centres, en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les

approches suivantes. Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.16) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r) \quad (I.20)$$

La relation « densité-potential » est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (I.21)$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel de *Hartree* en ret $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

I.5. L'approximation de *Hartree-Fock*:

Le système électronique dans l'approximation de Hartree [26] est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multi-électroniques réel et celle obtenue dans l'approximation de *Hartree* comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_a, r_b, \dots, r_N) \quad (I.22)$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b. $\Psi(r_1, \dots, r_a, r_b, \dots, r_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin 1/2) et obéissent à une distribution de *Fermi-Dirac*.

I.5.1 Le principe d'exclusion de *Pauli* et l'échange :

Le principe d'exclusion de *Pauli* est la conséquence directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle en est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir mais que nous considérons comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifiée de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron une charge équivalente à $+1/2 e$

est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange: E_{ech} . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. E_{ech} est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de *Hartree-Fock* (HF).

L'approximation de *Hartree-Fock* constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, *ab-initio* et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décennies [26]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (I.15). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [29,30]. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de r_i modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir au principe d'exclusion de *Pauli* (I.22).

$$\begin{aligned}\Psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) \dots \dots \dots \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2)\psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \dots \psi_N] \end{aligned} \quad (I.23)$$

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(r) + V_N(r)\psi_i(r) + V_H(r)\psi_i(r) - \sum_j \left[\int \frac{dr^3}{|r-r'|} \psi_j^*(r')\psi_i(r') \right] \psi_i(r) \\ = \varepsilon_i \psi_i(r) \end{aligned} \quad (I.24)$$

Les équations de *Hartree-Fock* (I.24) diffèrent de celles de *Hartree* par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type *Hartree-Fock* difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules (***)

I.6 la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Alors que les méthodes *Hartree-Fock* conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que la densité électronique $\rho(r)$. La DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie: la densité électronique (ρ).

I.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn[32]. Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 1: L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe V_{ext} donné.

$$E = E(\rho) \quad (I.25)$$

Théorème 2: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.26)$$

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (I.27)$$

La fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}(\rho)$ (**).

I.6.2 Equations de Kohn et Sham :

Les équations de *Kohn et Sham*[33], publiées en 1965, rendent la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ comme suit:

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (I.28)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree et $V_{ext}(\rho)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Supposant que nous connaissons la fonctionnelle d'échange-corrélation V_{xc} , nous pouvons maintenant écrire :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I.29)$$

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

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (I.30)$$

Avec

$$V_{ext} = \delta E_{ext}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (I.32)$$

$$V_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.33)$$

La somme des trois termes ($V_H + V_{xc} + V_{ext}$) représente un potentiel effectif local, V_{eff} . La densité de l'état fondamental est donnée par la somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (I.34)$$

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

$$H_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.35)$$

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

I.7.1 Note sur les équations de Kohn-Sham :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de *Schrödinger* est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (K.S) (I.35) qui est en fait une équation de *Schrödinger* avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r) \quad (I.36)$$

Ce couplage est alors inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées - en fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation-. Une fois ce choix est fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Cela présente tout de même l'avantage de permettre l'utilisation de transformées de Fourier rapides entre les espaces direct et réciproque. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul. Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [29].

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.37)$$

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

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construits, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi \square_i S) C_i = 0 \quad (I.38)$$

I.7.2. L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces solutions s'obtiennent d'une manière itérative en

utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I-1), on commence par une densité ρ_{in} d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.39)$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après

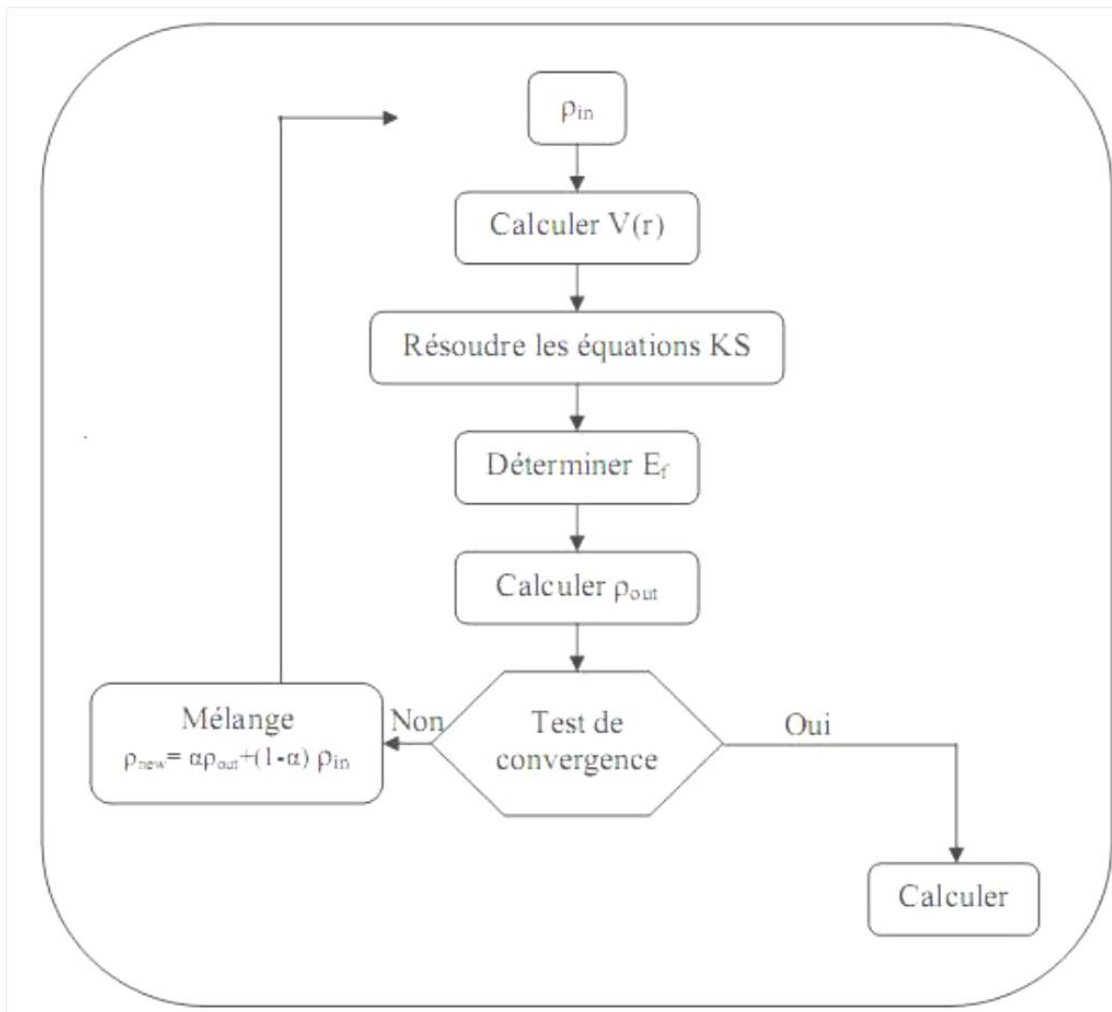


Figure. I.1 : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham[25]

I.8.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point [34,35]. Ainsi, en un point r auquel corresponde une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons homogène de même densité $\rho(r)$. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (I.40)$$

Les valeurs ε_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte Carlo, pour un gaz d'électrons homogènes interaction.

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors:

$$V_{xc}^{LDA} = \delta E_{xc}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (I.41)$$

Kohn et sham ont aussi utilisés cette approximation, pour les systèmes magnétiques polarisation de spin, ils ont renommé l'approximation de la densité local de spin (LSPA) où l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \rho_{\downarrow}(r) \rho_{\uparrow}(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\downarrow}(r) \rho_{\uparrow}(r)] d^3 \quad (I.42)$$

Par sa construction, on s'attend à ce que la LDA soit une bonne approximation pour des densités qui varient lentement dans l'espace. Bien que cette condition ne soit pas toujours vérifiée pour des systèmes réels, la LDA s'est avérée remarquablement appropriée pour une grande variété de systèmes. Néanmoins, la LDA donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, ce qui n'est très surprenant, car cette grandeur partiellement de l'état fondamental. Il a été également noté que les énergies de cohésion des solide sont systématique surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent [36]. En plus les distances de liaison à l'équilibre sont souvent faiblement sous-estimées, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes

I.8.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une amélioration de la LDA est l'approximation du gradient généralisé, GGA (Generalized Gradient Approximation) [37,38]. Dans cette approximation, le gradient de la densité est incorporé dans l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)] |\nabla \rho(r)| d^3r \quad (I.43)$$

De façon générale, la GGA est améliorée par rapport à la LDA dans un certain nombre de propriétés, comme l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique de structure à face centrée. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montrent que l'état fondamental du fer est ferromagnétique de structure centrée (bcc). Par contre la GGA donne l'état fondamental correct donné expérimentalement [39].

Chapitre II

**La méthode des ondes
planes augmentées
linearisées
(FP-LAPW)**

II.1. Introduction:

En 1937, Slater [13] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [14], Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) (*).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans les Figures (II.1 et II.2) Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(r) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

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

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

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

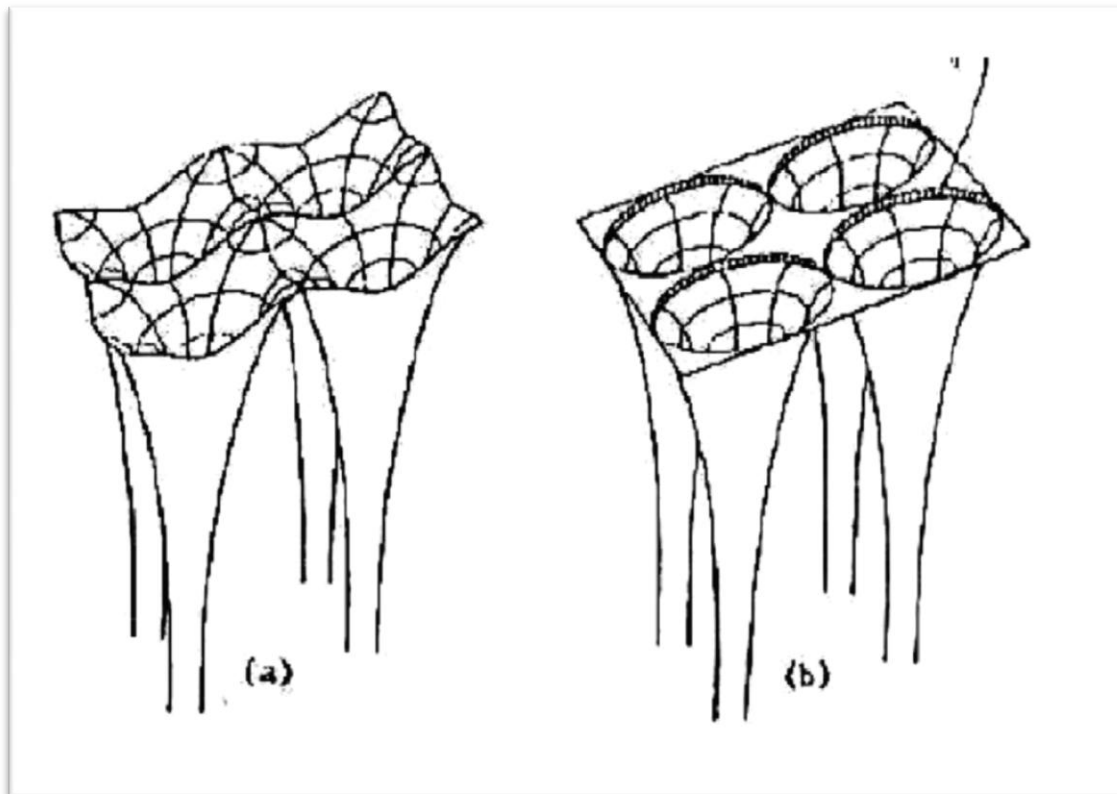


Figure II.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

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

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (figure. II.2): région de cœur et région interstitielle. La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'ondes similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.2)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [15] :

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

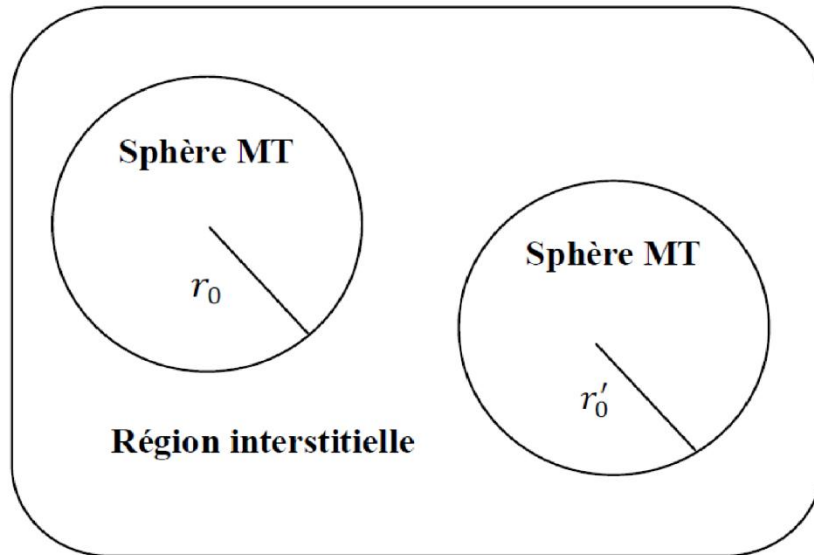


Figure II.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [16].

Les fonctions radiales définies par l' équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [13]. Comme le montre l'équation suivante:

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

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

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [13]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [15], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_l) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 5})$$

j_l : La fonction de Bessel.

Où l' origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d' énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d' ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l' énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l' équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d' énergie indiquée par G . ceci signifie que les bandes d' énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l' énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l' équation (II.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été

apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d' Anderson [14], ainsi que celui de Koelling et Abrman [17]. La modification consiste à représenter la fonction d' onde $\phi(\vec{r})$ à l' intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l' énergie.

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

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

II.3.1. Les bases de la FP-LAPW:

Les fonctions de base à l' intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l' énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [15]:

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

La fonction d' onde s' écrit comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r))Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.7)$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [16]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.8)$$

avec : $O((E - E_l)^2)$ dénote l' erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d' ondes de l' ordre de $O((E - E_l)^2)$ et une autre sur l' énergie de bande de l' ordre $O((E - E_l)^4)$ [15]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d' énergie

par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O((E - E_l)^4)$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métaux alcalins, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.5. Construction des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs

dérivées $\dot{U}_l(r)$ continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} .

II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger

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

avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

Où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie \dot{U}_l . D'après [15] est :

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

La normalisation de $U_l(r)$ et de \dot{U}_l d'après [15] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (II.11)$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de

l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [14].

$$\|U_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (II.12)$$

Où E_l : est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [17]

II.6. Résolution de l'équation de Poisson:

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

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 13})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [18] et Weinert [19] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- la densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II. 14})$$

Le développement de la fonction de Bessel J_l permet de calculer les ondes planes

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}R)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 15})$$

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{II. 16})$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II. 17})$$

En intégrant l'équation (II.17), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{II. 18})$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.
Soit :

$$V_{PW}(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 19})$$

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

$$\begin{aligned} V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] \\ + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right. \\ \left. + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rx} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (\text{II. 20}) \end{aligned}$$

Où : $\rho_V(r')$, sont les parties radiales de la densité de charge.

II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW):

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [14]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la figure. II.3).

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

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ sont

orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

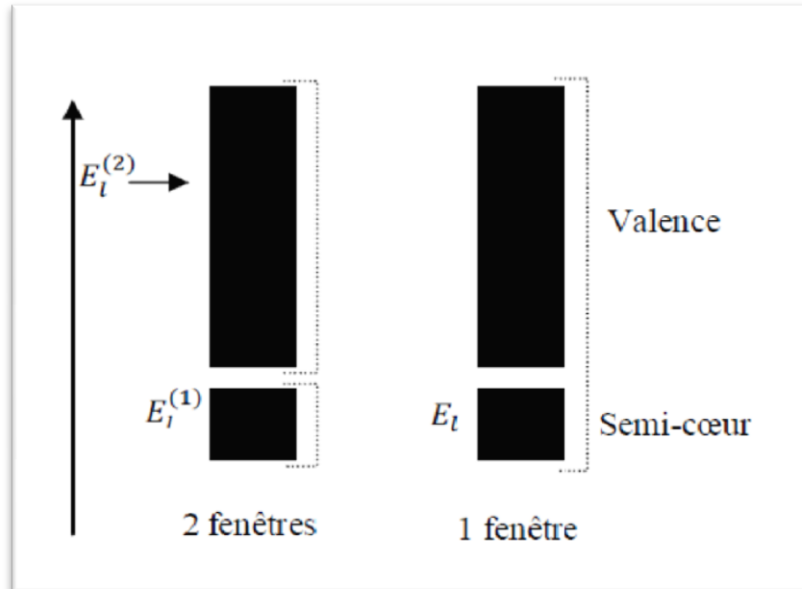


Figure II.3: Les fenêtres d'énergie multiples

II.7.2. Développement en orbitale locale :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [20], Perta [21], smrka [22], Shaughnessy [23] et Singh [24] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,L}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})] \quad (\text{II. 21})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.8. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [25]:

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle &= \sum_{lm l'm'} \left[A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \\
&+ B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\
&+ B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \quad (\text{II. 22})
\end{aligned}$$

Avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (\text{II. 23})$$

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

II.9. Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [10]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

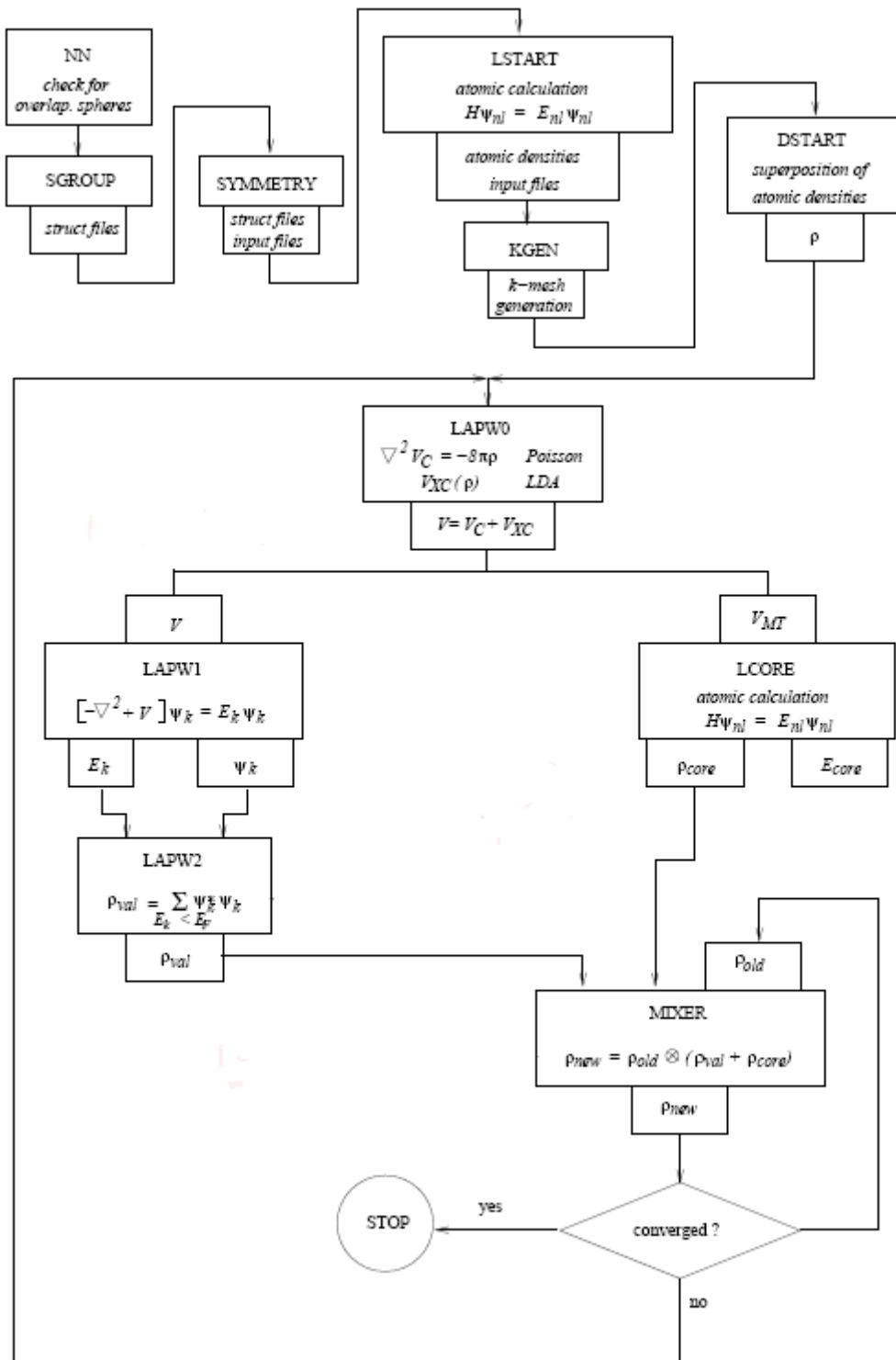


Figure. II.4 : La structure du programme Wien2K

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction :

Les composés de semi-Heusler ont pour formule XYZ avec X et Y est un metalloïde ou métal et Z est un metalloïde ou un métal. Ils cristallisent dans une structure cubique à face centrée de type $C1_b$ (groupe d'espace $F\bar{4}3m$). Les composés de semi-Heusler ont suscité un intérêt particulier à cause de leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés thermoélectriques. Ils possèdent aussi des pouvoirs thermoélectriques élevés ainsi qu'une bonne conductivité électrique, et leurs conductivités thermiques demeurent aussi trop élevées. Les atomes de X, Y et Z occupent les positions 4a (0.25, 0.25, 0.25), 4c (0, 0, 0) et 4d (0.5, 0.5, 0.5) respectivement. Les composés de type XYZ, obtenus à partir de l'alliage d'Heusler X_2YZ en substituant une lacune aux atomes X sur les sites de type (0, 0, 0), sont appelés alliages semi-Heusler (figure III.1).

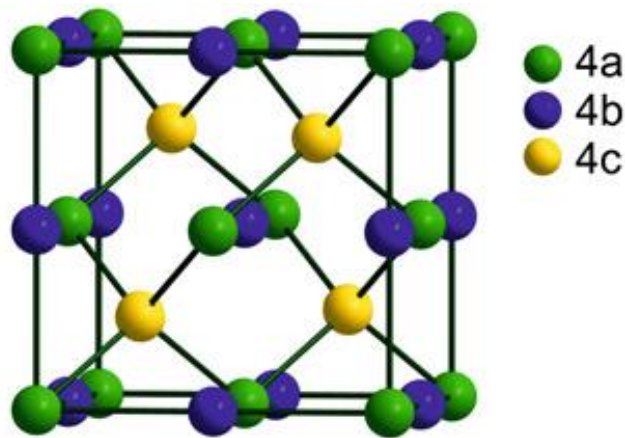


Figure III.1 : Structure cristalline de la phase semi-Heusler de type $C1_b$.

Les composés de semi-Heusler présentent un ferromagnétisme semi-métallique HMF (Half Metallic Ferromagnétisme). Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMF ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [5].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats (structural, électronique et magnétique) obtenus par les calculs ab initio en utilisant la méthode de (FP-LAPW) implantée dans le code Wien2K, ainsi que les résultats thermique obtenus par le code Gibbs.

III.2 Détails de calcul :

Les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont effectués par le code Wien2K [10]. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel qui sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $L_{\max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure).

$R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$ (Ou R_{mt}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{\max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes). La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de (R_{mt}) que nous avons utilisé pour Co, Ni, Fe, Ti et Sb représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- Le paramètre de coupure $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$, R_{mt}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère R_{mt} et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

- G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- Le nombre de points k considère dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul a été effectuée de façon auto-cohérent dans les phases semi Heusler en utilisant l'approximation GGA (06) pour le potentiel d'échange-corrélation.

Nous avons pris le paramètre $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$ qui contrôle la taille des bases égal à 9, R_{mt} est ici le plus petit rayon des sphères muffin-tin auxquelles nous avons fait allusion ci-haut et K_{\max} est la valeur maximum du vecteur d'onde dans le développement en ondes planes.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de K points employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin à

été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [11.12].

Tableau III.1. : Les valeurs de $R_{mt}^{min} * K_{max}$, K point, R_{mt} de Ti, Sb, Co, Ni et Fe dans la phase semi Heusler.

	$R_{mt}^{min} * K_{max}$	K point	R_{mt} de Ti	R_{mt} de Sb	R_{mt} de Co, Ni et Fe.
CoTiSb	9	1000	2.37	2.23	2.37
NiTiSb	9	1000	2.4	2.25	2.4
FeTiSb	9	1000	2.4	2.25	2.4

La configuration électronique de ces éléments est comme suit [27]:

Ti²²: [Ar] 4s² 3d⁴

Fe²⁶: [Ar] 4s² 3d⁶

Co²⁷: [Ar] 4s² 3d⁷

Ni²⁸: [Ar] 4s² 3d⁸

Sb⁵¹: [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p³

III.2.1- La structure cristalline des composés CoTiSb, NiTiSb et FeTiSb:

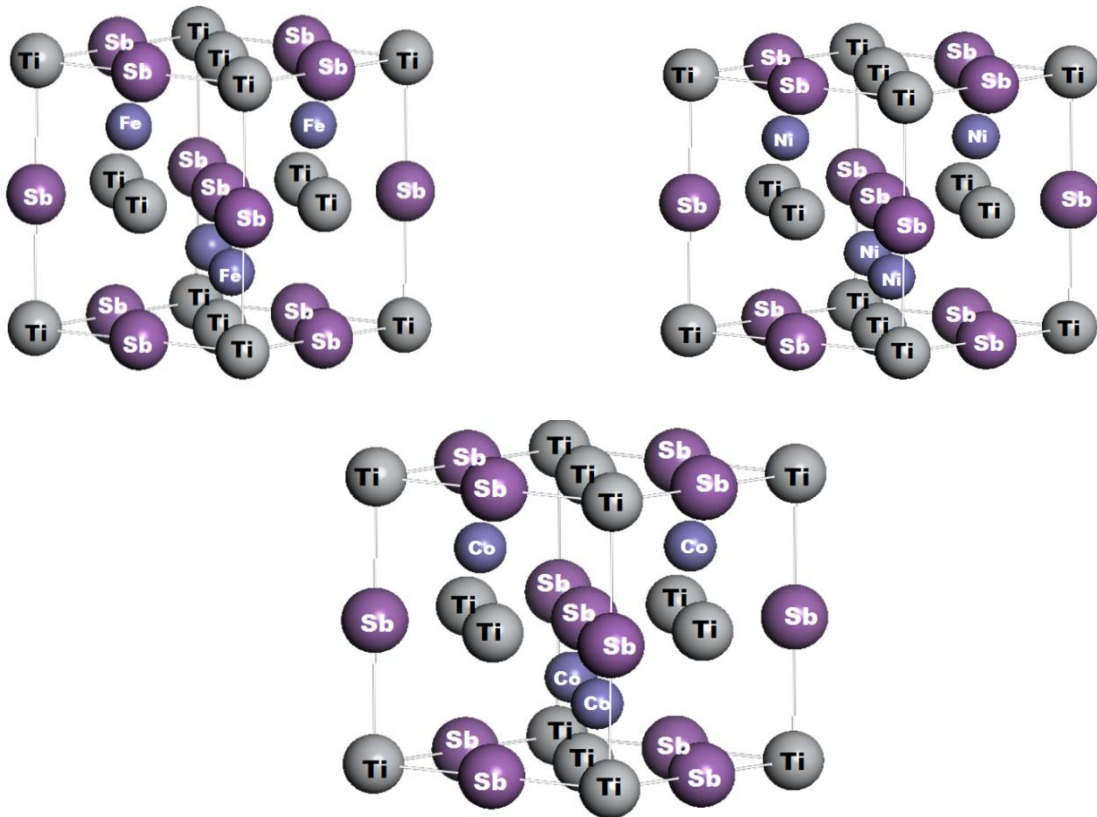


Figure III.2: illustration schématique de la structure des composés Semi-Heusler de

CoTiSb, NiTiSb et FeTiSb.

III.3 Les Propriétés Structurales :

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T= 0K$) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8, 9].

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

Où B_0 , B'_0 sont le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement. V_0 est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. Le module de compression B est déterminé par la relation suivante :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III. 2})$$

L'équation de Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive.

Les figures (III.3-III.5) présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour des composés semi-Heusler de $XSbTi$ ($X = Co, Ni, Fe$) avec spin polarisé et sans spin polarisé.

Pour chaque courbe, nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé à la température ($T= 0 K$) qui peut être déterminé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8,9]. Ainsi que le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre. On a dans le cas $CoTiSb$ la phase la plus stable correspond à l'état non magnétique. La phase la plus stable de $NiTiSb$ reste la même soit à l'état magnétique ou à l'état non-magnétique. La phase la plus stable de $FeTiSb$ correspond à l'état magnétique. On peut remarquer aussi que les résultats obtenus dans le cas magnétique sont en excellent accord avec les données expérimentales [41,40].

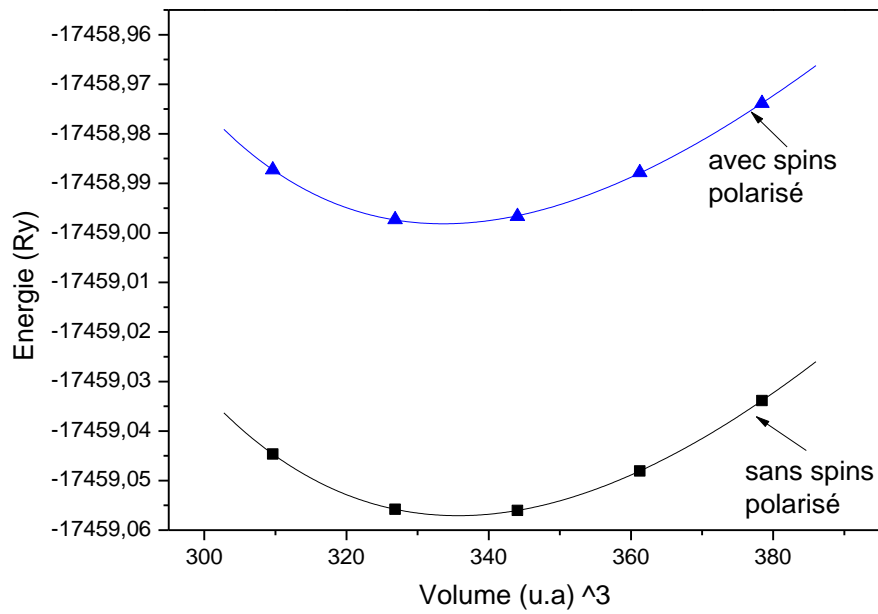


Figure III.3 : L'énergie totale en fonction du volume du CoTiSb avec et sans spin polarisé dans l'approximation GGA (06).

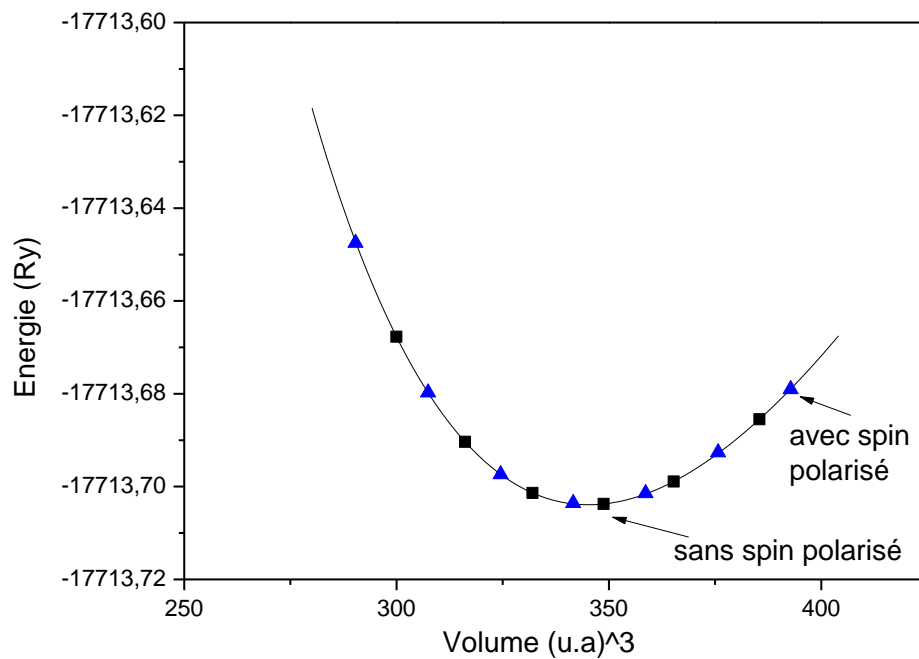


Figure III.4 : L'énergie totale en fonction du volume du NiTiSb avec et sans spin polarisé dans l'approximation GGA (06).

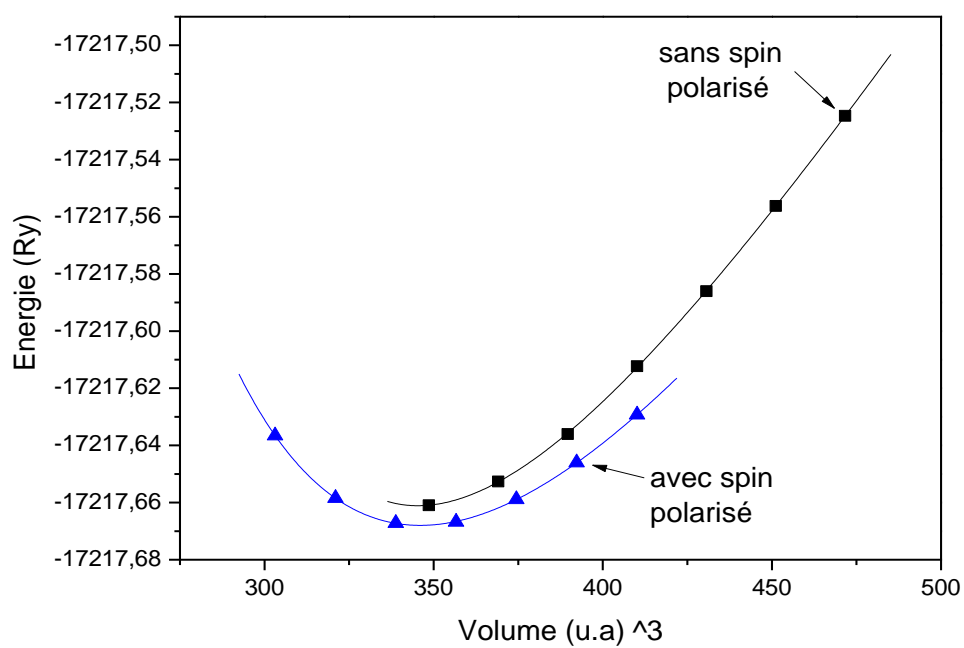


Figure III.5 : L'énergie totale en fonction du volume du FeTiSb avec et sans spin polarisé dans l'approximation GGA (06).

Tableau .III.2 : le Paramètre du réseau (\AA), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale minimale E (Ry).

Les paramètres	CoTiSb		NiTiSb		FeTiSb		
	NM	M	NM	M	NM	M	
GGA(06)	a(\AA)	5.83	5.82	5.89	5.89	5.89	5.89
	B (GPa)	155.59	155.30	139.51	138.34	177.00	132.53
	B'	4.52	4.60	4.29	4.36	6.71	4.95
	E _{min} (Ry)	-17459.05	-17459.05	-17713.70	-17713.70	-17217.66	-17217.66
	μ_B	–	–	–	–	–	0.912
Théorique	a(\AA)	5.88[2]	5.88[2]	5.96[3]	5.96[3]	5.99[3]	5.99[3]
	μ_B	–	–	–	–	–	0.96 [4]
Expérience	a(\AA)	5.88[40]	5.88[40]	5.87 [41]	5.87 [41]	–	–

M : Le calcul est magnétique.

NM : Le calcul est non magnétique.

III.4 Les Propriétés électroniques :

III.4.1 Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La première zone de Brillouin de la structure de phase de semi Heusler, des composés Semi-Heusler de XTiSb ($X=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) est illustrée dans la figure. III.6.

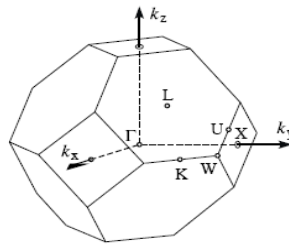


Figure III.6 : La Première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Nous avons calculé les bandes d'énergie des composés Semi-Heusler de XTiSb ($X=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) le long des lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin de la phase de semi-Heusler avec spin polarisé. Les résultats obtenus dans l'approximation GGA (06) sont illustrés dans les figures (III.7, III.8 et III.9).

La figure (III.7) montre également les courbes de dispersion d'énergie dans CoTiSb qui présente un gap d'énergie (indirect) de 0,95 eV, ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence au point Γ et le bas de la bande de conduction au point X. Les courbes de la structure de bande de CoTiSb avec spin polarisé (spin "up" et "down") sont semblables, ce qui confirme que notre composé CoTiSb est un semi-conducteur. Dans la figure (III.8), un chevauchement a été constaté entre les bandes d'énergie de structure et le niveau de Fermi E_F . Les courbes de la structure de bande de NiTiSb avec spin polarisé (spin "up" et "down") sont semblables. Ce chevauchement confirme que le composé NiTiSb est un métal. Dans la figure (III.9 (a), (b)) la structure de bande de FeTiSb avec spin polarisé (spin "up" et "down") ne sont pas semblables. Dans la figure (III.9 (a)) on n'observe que les bandes obtenues présentent un gap d'énergie 0.9 eV alors que dans la figure (III.9 (b)) un chevauchement a été constaté entre les bandes d'énergie de structure et le niveau de Fermi E_F . Cette différence entre les deux spin affirme que le composé FeTiSb est un semi-métal.

Tableau .III.2 : le Paramètre du réseau (\AA), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale minimale E (Ry).

Les paramètres	CoTiSb		NiTiSb		FeTiSb		
	NM	M	NM	M	NM	M	
GGA(06)	a(\AA)	5.83	5.82	5.89	5.89	5.89	5.89
	B (GPa)	155.59	155.30	139.51	138.34	177.00	132.53
	B'	4.52	4.60	4.29	4.36	6.71	4.95
	E _{min} (Ry)	-17459.05	-17459.05	-17713.70	-17713.70	-17217.66	-17217.66
	μ_B	–	–	–	–	–	0.912
Théorique	a(\AA)	5.88[2]	5.88[2]	5.96[3]	5.96[3]	5.99[3]	5.99[3]
	μ_B	–	–	–	–	–	0.96 [4]
Expérience	a(\AA)	5.88[40]	5.88[40]	5.87 [41]	5.87 [41]	–	–

M : Le calcul est magnétique.

NM : Le calcul est non magnétique.

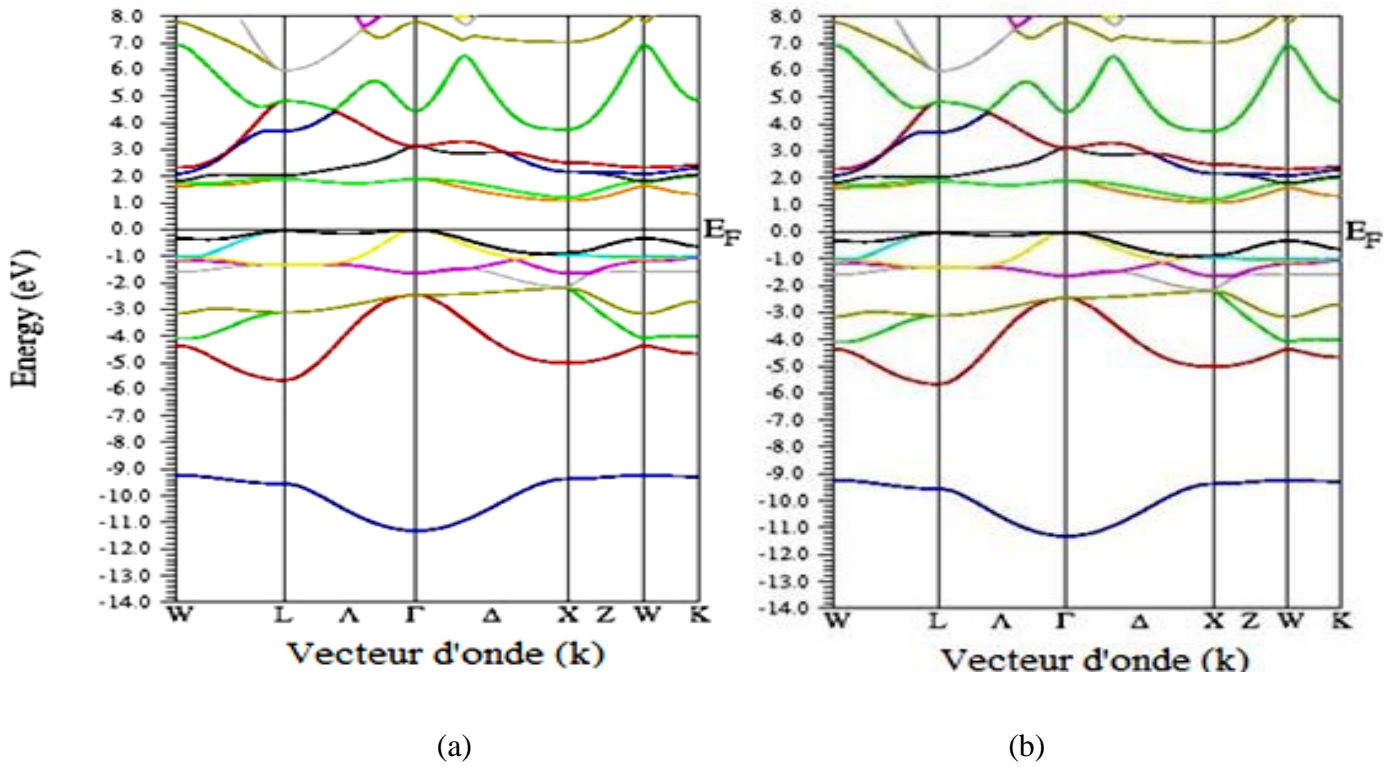


Figure.III.7 : La structure de bande de CoTiSb avec spin polarisé (a) "up" (\uparrow) et (b) "down" (\downarrow) dans l'approximation GGA (06).

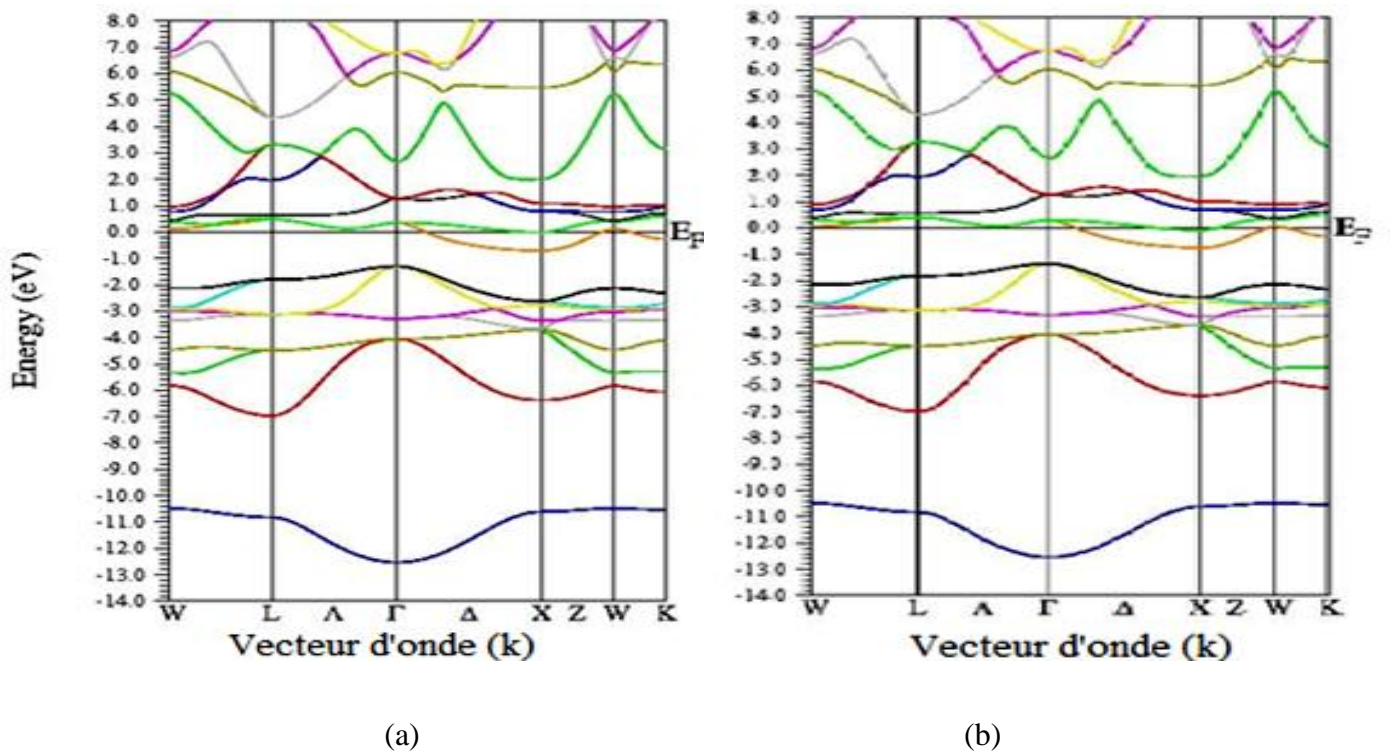


Figure.III.8 : La structure de bande de NiTiSb avec spin polarisé (a) "up" (\uparrow) et (b) "down" (\downarrow) dans l'approximation GGA (06).

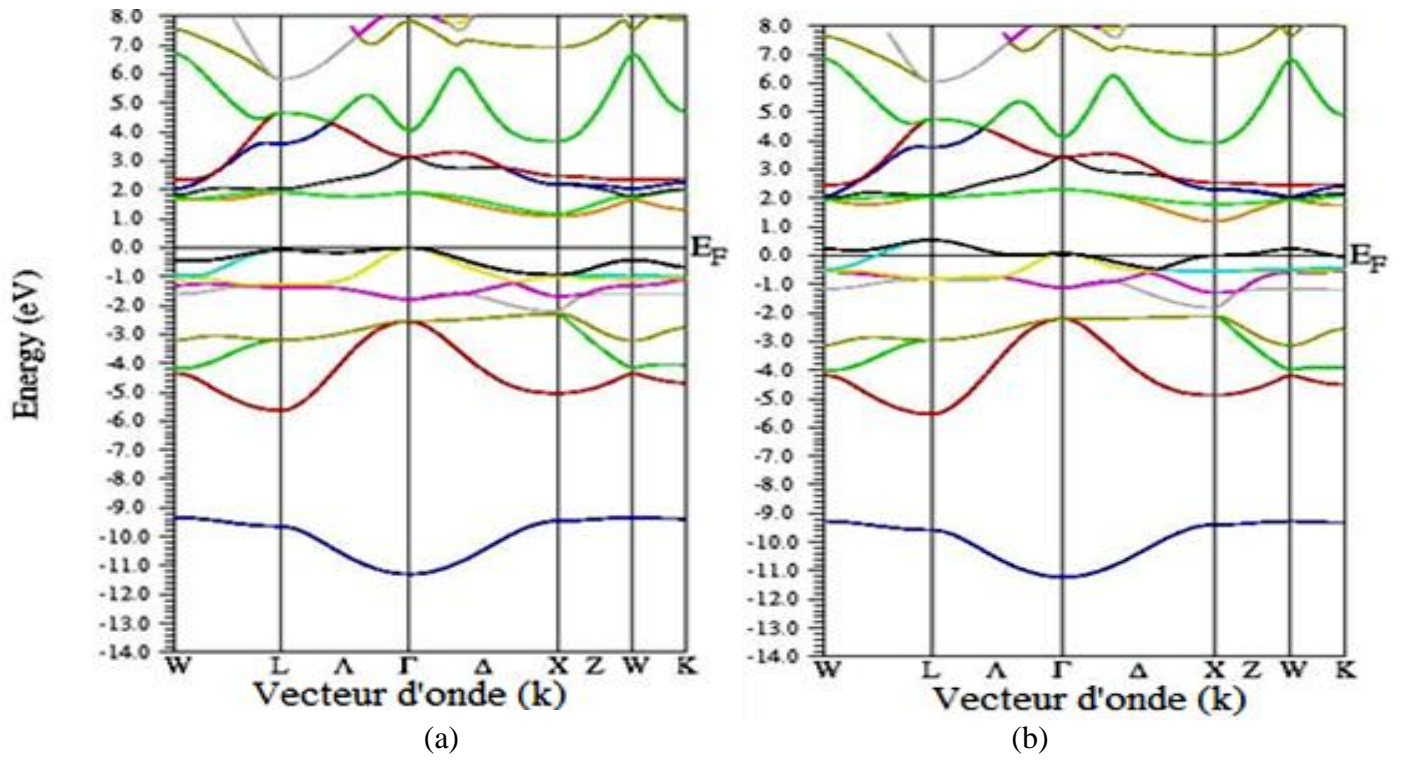


Figure.III.9 : La structure de bande de FeTiSb avec spin polarisé (a) "up" (\uparrow) et (b) "down" (\downarrow) dans l'approximation GGA (06).

III.4.2 Densité d'états (DOS) :

Les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés semi-Heusler de XTiSb ($X=\text{Co, Ni et Fe}$) sont calculées en utilisant l'approximation GGA (06).

Les figures (III.10, III.11, III.12, III.13, III.14, III.15) représentent la densité d'états totale et partielle de XTiSb ($X=\text{Co, Ni et Fe}$).

Les figures III.10 et III.12 montrent qu'il existe une symétrie entre spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow) pour les composés de semi-Heusler de XTiSb ($X=\text{Co, Ni}$).

La figure III.11 montre la densité d'états partielle de CoTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow), à partir de cette figure on peut distinguer deux régions séparées entre elles par un gap d'énergie que nous appelons VB et CB. Dans l'intervalle d'énergie de $[-5, 0]$ eV et Après analyse par PDOS on constate que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Co avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Ti. Tandis que dans la région CB, et pour l'intervalle d'énergie de $[1, 4.5]$ eV, les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Ti avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Co.

La figure III.13 montre la densité d'états partielle de NiTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow). Dans l'intervalle d'énergie de $[-5.5, -1.5]$ eV et Après analyse par PDOS on constate que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Ni avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Ti. Tandis que dans la région CB, et pour l'intervalle d'énergie de $[-0.75, 1]$ eV, les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Ti

Le composé FeTiSb a un caractère magnétique, ceci est dû à l'asymétrie des états de spins "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow) comme le montre la figure III.14, on note la présence d'un décalage des états de spins "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow) dans l'intervalle $[-2.5, 0.5]$ eV.

La figure III.15 représente la densité d'états partielle spins (a) "up" (\uparrow) et (b) "down" (\downarrow) de composé FeTiSb , Dans la figure III.15(a) et pour l'intervalle d'énergie de $[-5.5, 0]$ eV on constate que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Fe avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Ti. Tandis que dans la région CB, et pour l'intervalle d'énergie de $[1, 4]$ eV, les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Ti avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome Fe.

Dans la figure III.15 (b) et pour l'intervalle d'énergie de $[-4.5, 0.5]$ eV on constate que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Fe avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Ti. Tandis que dans la région CB, et pour l'intervalle d'énergie de $[1.5, 3]$ eV, les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Ti avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Fe. Après cette figure III.15 (a) et (b) On confirmé que le décalage entre le spin up et dn qui contient dans l'intervalle $[-2.5, 0.5]$ eV il est venu à partir de l'orbitale d de l'atome de Fer, alors que il est responsable sur l'effet de ferromagnétique de ce composé FeTiSb.

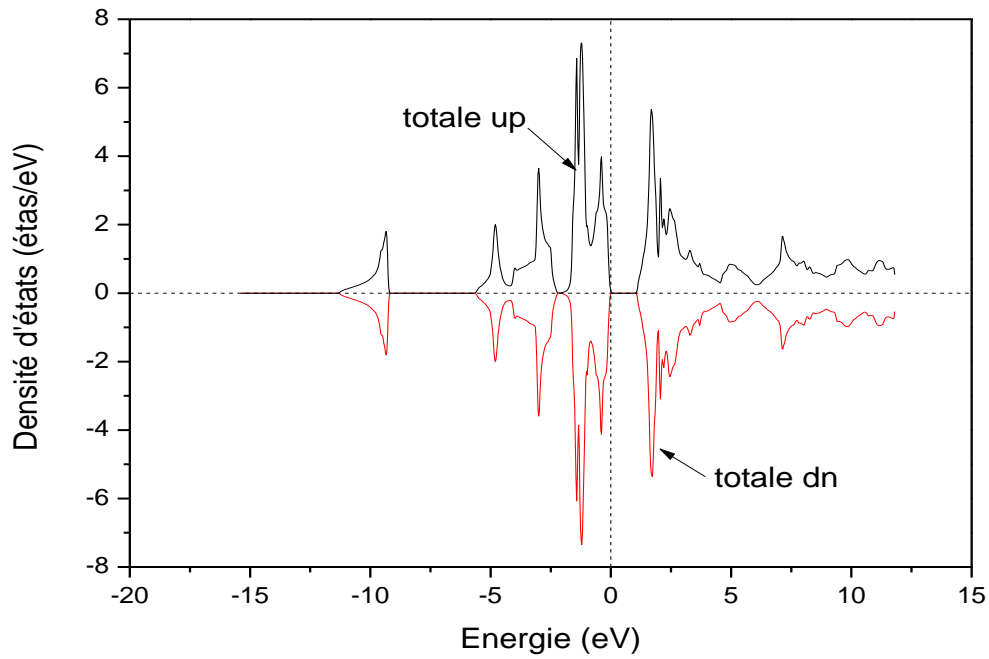


Figure.III.10 : La densité d'états totale de CoTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow).

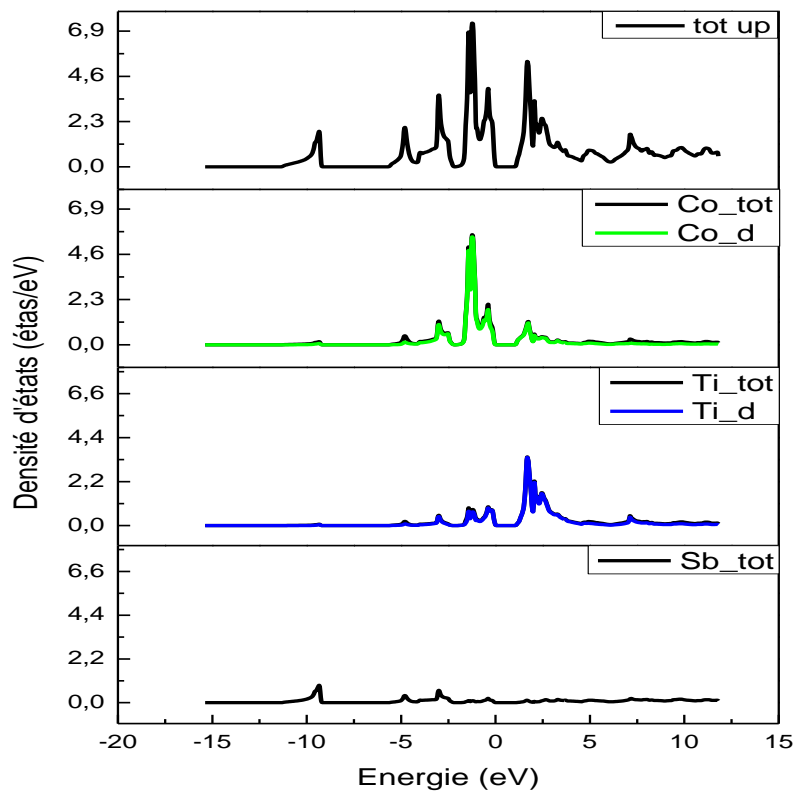


Figure.III.11 : La densité d'états partielle de CoTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow)

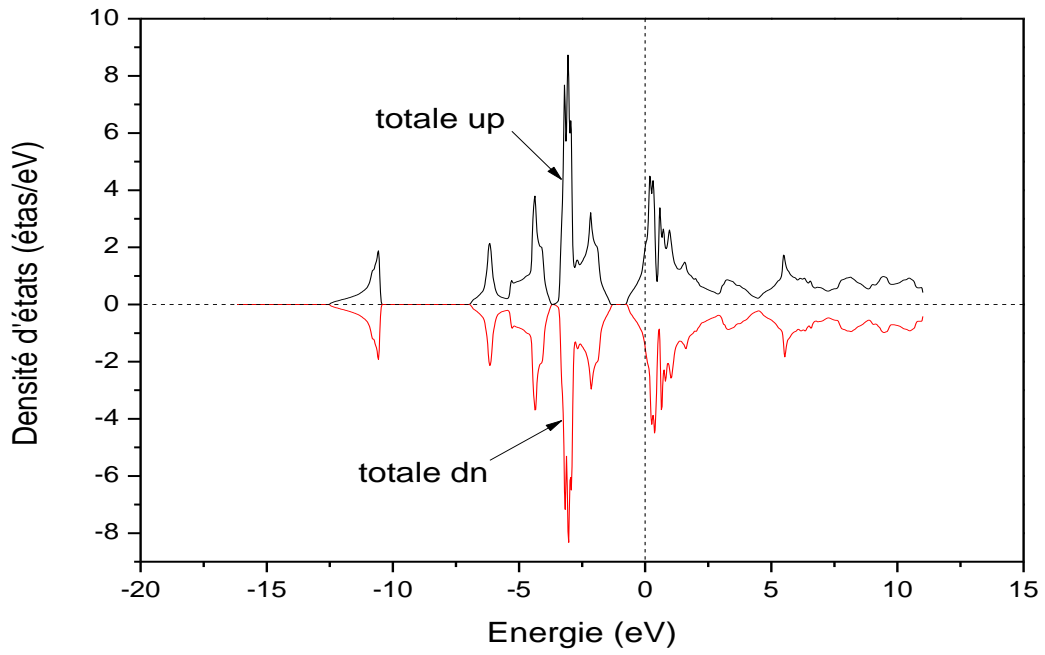


Figure.III.12: La densité d'états totale de NiTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow).

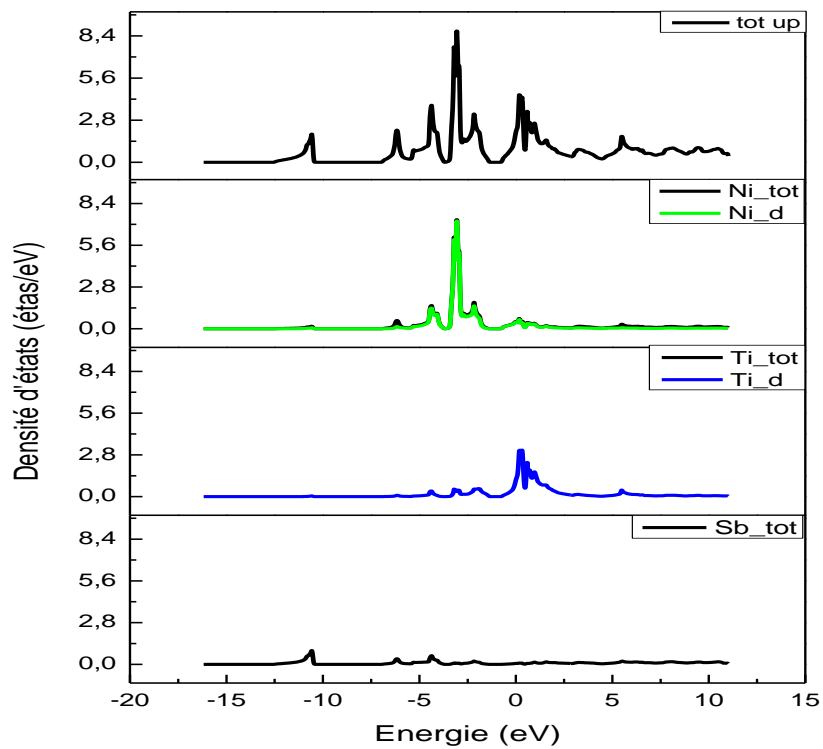


Figure.III.13 : La densité d'états partielle de NiTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow)

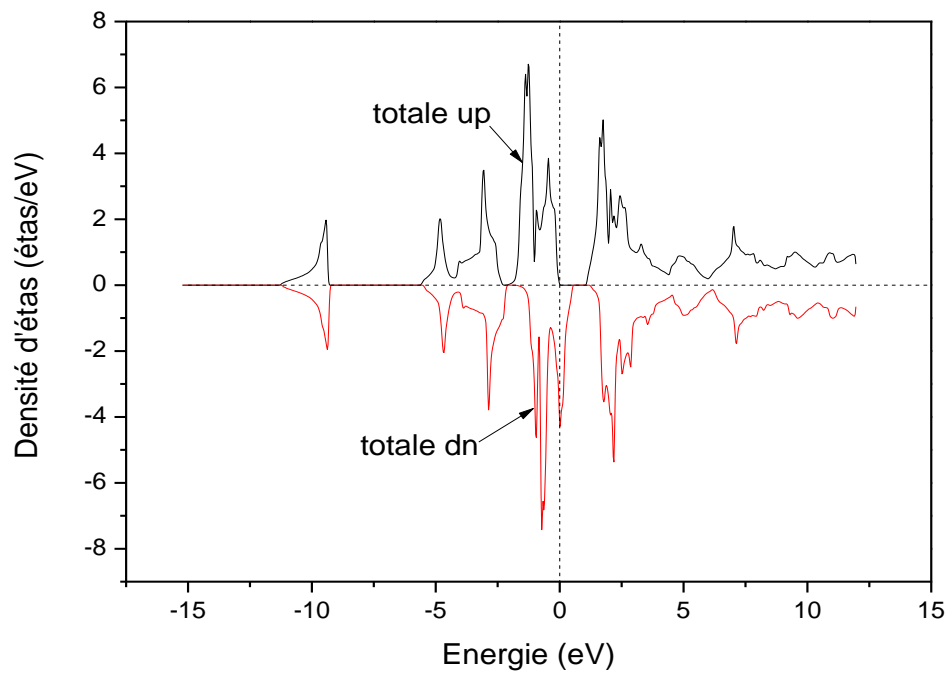


Figure.III.14: La densité d'états totale de FeTiSb avec spin polarisé "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow).

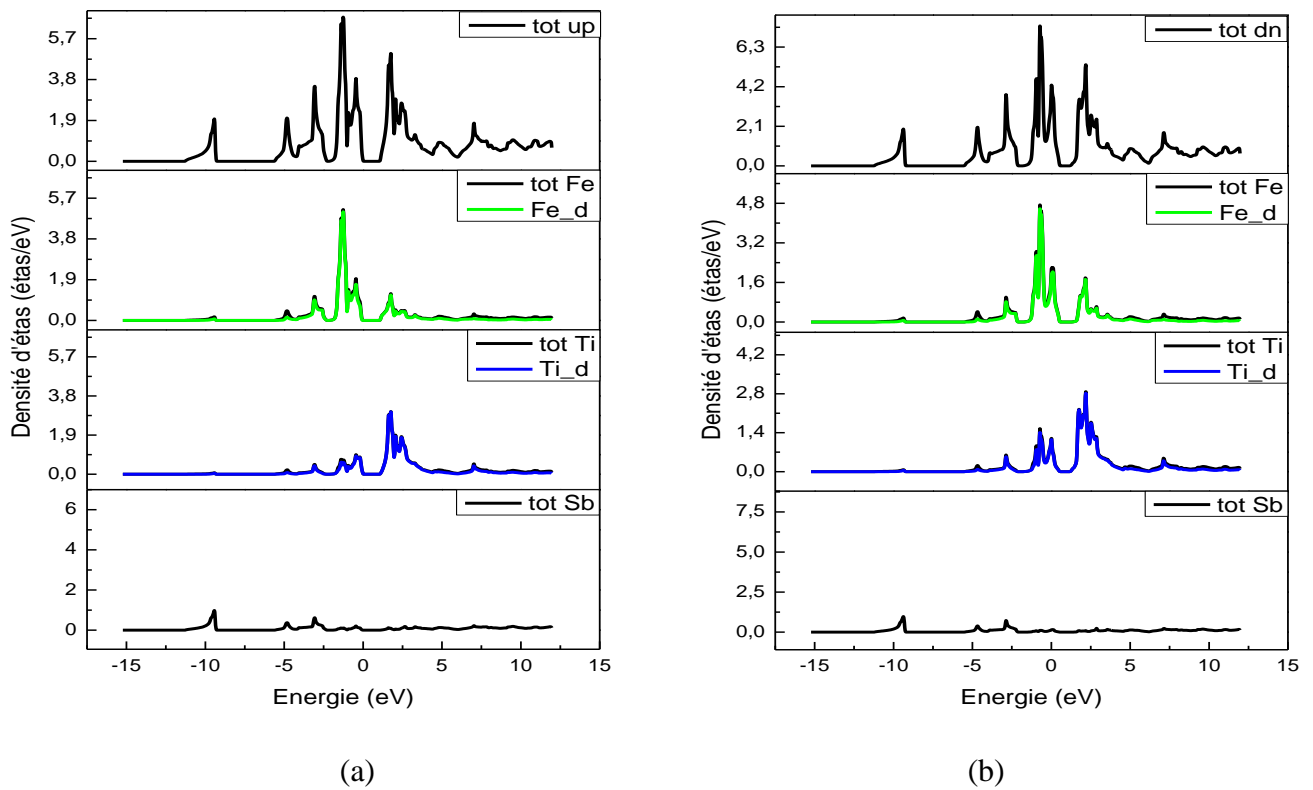


Figure.III.15 : La densité d'états partielle de FeTiSb avec spin polarisé (a) "up" (\uparrow) et (b) "down" (\downarrow).

III.5 L'étude des propriétés thermiques :

L'étude des propriétés thermiques des matériaux peut être obtenue en considérant les vibrations du réseau comme étant quantifiées (Phonons). Dans notre travail, le modèle quasi harmonique de Debye a été utilisé pour restaurer les effets de la température négligés par l'approximation de Born Oppenheimer, sans inclure le calcul très coûteux de la dynamique du réseau. L'approximation isotopique permet de déterminer de la température de Debye:

$$\theta_D = \hbar (6 \pi^2 V^{\frac{1}{3}} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{k_B^2 M}} \quad (\text{III. 3})$$

Où V , M , n , B_S , $f(\sigma)$ et k_B représentent respectivement le volume et la masse molaire, le nombre d'atome par une formule unité, le module de compression adiabatique, une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson du solide isotrope et enfin, la constante de Boltzmann. La seconde étape est de considérer le module de compression adiabatique B_S égal au module de compression isothermique B_T ce qui nous donne l'équation :

$$B_S \approx B_T = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{III. 4})$$

E représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume V donné, à la température $T = 0$ K, par la méthode des full-potentiels. Le modèle quasi harmonique de Debye permet :

- 1) Le calcul de la température de Debye $\theta_D(V)$ à partir de l'équation (III.3) et (III.4).
- 2) L'obtention de la fonction de non équilibre de Gibbs $G^*(V; T, p)$ suivante :

$$G^*(V; T, p) = E(V) + pV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad (\text{III. 5})$$

A Représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de Debye comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III. 6})$$

Où $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye définie comme suit :

$$Dy = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III. 7})$$

La minimisation de la fonction de Gibbs G^* pour l'obtention de l'équation d'état thermique (EOS : Equation Of State), $V(p, T)$ et le potentiel chimique de la phase en question. Les relations standards de la thermodynamique dépendantes de la

température et de la pression, ont été utilisées pour aboutir aux autres propriétés macroscopiques. Une description détaillée de ce modèle est donnée dans la référence [6.7].

Les effets de la température ont été étudiés sur le paramètre de maille (a), le module de compression (B), le coefficient de la dilatation thermique (α) et la capacité calorifique (C_V). L'intervalle de température prise en considération varie de 0 à 1000 K. Les résultats trouvés sont portés sur les figures III.16 et III.17.

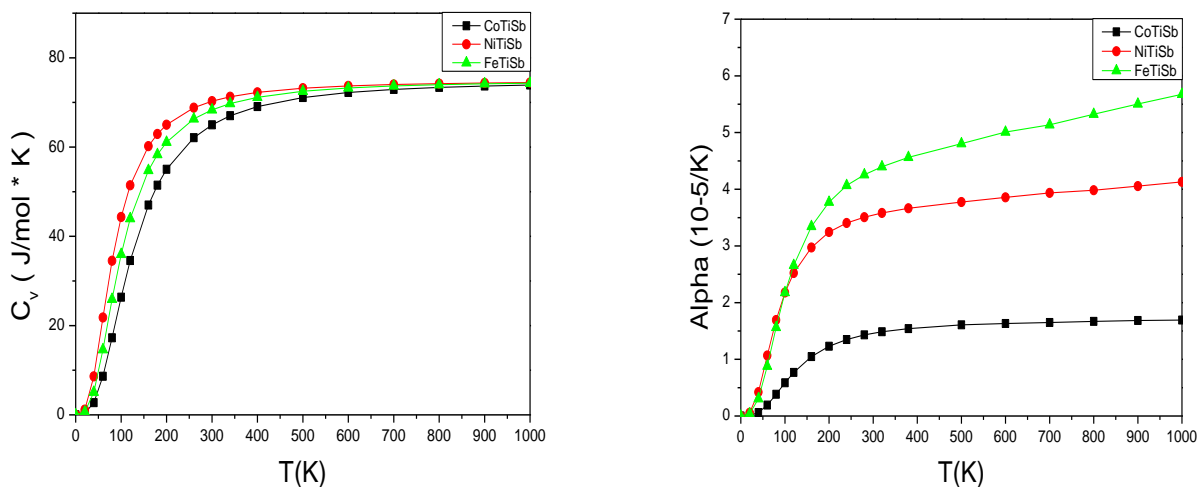


Figure III.16: Variation de la capacité calorifique et de la dilatation thermique des composés semi-Heusler de $XSbTi$ ($X = Co, Ni, Fe$) en fonction de la température.

Les variations du coefficient de la dilatation thermique et de la capacité calorifique en fonction de la température sont représentées dans la figure (III.16). Le coefficient de dilatation thermique augmente lorsque la température augmente pour les composés étudiés de manière parabolique dans le cas du $FeTiSb$. Par contre, à haute température, il devient linéaire pour le cas du $XTiSb$ ($X=Co, Ni$). Les courbes de la capacité calorifique des trois composés semi-Heusler de $XTiSb$ ($X=Co, Ni, Fe$) sont presque les mêmes. On constate une augmentation de la capacité calorifique jusqu'à 300 K. Au-delà de cette température jusqu'à 1000 K, la capacité calorifique reste constante. À partir de ces courbes, on peut dire que le modèle de Debye est vérifié. Tandis que, à haute température, elle est constante et égale à $74,449 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Cette valeur s'approche de la limite classique de Dulong et Petit, $C_V = 3R$.

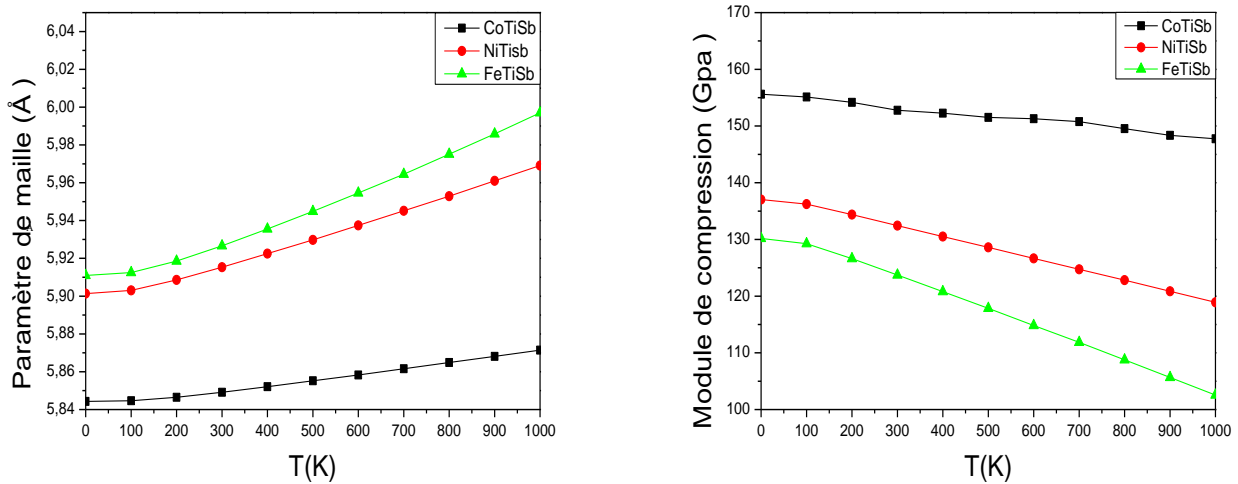


Figure III.17 : Variation de le paramètre de maille et de le module de compression des composés semi-Heusler de $XSbTi$ ($X = Co, Ni, Fe$) en fonction de la température.

Donne la variation du paramètre de maille et du module de compression des trois composés semi-Heusler de $XTiSb$ ($X=Co, Ni, Fe$). La première courbe, montre que le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. La deuxième courbe montre que le module de compression diminue légèrement avec l'augmentation de la température pour chaque composé.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des composés Semi-Heusler de XTiSb ($X=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) sévère indispensable pour la relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux. Dans notre étude, nous avons appliqué le code de calcul ab initio WIEN2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode de (FP-LAPW) Pour étudier les propriétés structurales, la stabilité des phases, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques. Le modèle quasi harmonique de Debye est utilisé pour étudier l'évolution du paramètre de maille(a), le module de compression (B), le coefficient de la dilatation thermique (α) et la capacité calorifique (C_v) en fonction de la température.

-Les principaux résultats obtenus sont :

1- les propriétés structurales montrent que :

- Les valeurs de paramètre de maille(a) dans l'état d'équilibre sont en bon accord avec les données expérimentales [40, 41].
- la phase la plus stable pour les deux composés CoTiSb et NiTiSb est à l'état non-magnétique.
- FeTiSb se présente dans l'état magnétique.

2-les propriétés électroniques et magnétiques:

❖ Nos calculs de la structure électronique et DOS montrent que:

- NiTiSb est un métal.
- CoTiSb est un semi-conducteur.
- FeTiSb est un semi-métal ferromagnétique avec un moment magnétique de $0.912\mu_B$.

3-les propriétés thermiques

❖ Nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye, pour étudier les propriétés thermiques des composés XTiSb ($X=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$).

- Les calculs ont montré que l'augmentation de la température engendre une augmentation du paramètre de maille et une diminution du module de compression.

- le module de compression pour le composé CoTiSb est plus grand par rapport à celui des deux composés NiTiSb et FeTiSb. Ce qui lui confère une rigidité importante par rapport aux deux autres composés.
 - A haute température, le coefficient de la dilatation thermique des composés CoTiSb et NiTiSb est linéaire. Par contre, il varie de manière parabolique dans le cas du FeTiSb.
 - La capacité calorifique est une constante égale à 74,449 J/mol*K à haute température et varie en T^3 à basse température comme le montre le modèle de Debye.
- ❖ Le modèle utilisé donne de bons résultats pour la dilatation thermique et la capacité calorifique de tous les composés étudiés, ce qui prouve que modèle de Debye est valable.

Références bibliographiques

Références

- [1] F. Heusler ; *Vehandl. Deut. Physik. Ges.* **219** (1903)
- [2] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov et G. E. Rudenski ; *Mat. Tran* **Vol. 47** 599–606 (2006)
- [3] J. Tobola et J. Pierre ; *J. A. Comp.* **296** 243–252 (2000)
- [4] L. Offernes, P. Ravindran et A. Kjekshus ; *J.A. Comp.* **439** 37–54 (2007)
- [5] K. Benabadji, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [6] A. Kellou, T. Grosdidier, C. Coddet et H. Aourag , *Acta Materialia*, (2005).
- [7] M. A. Blanco, E. Francisco et V. Luana ; *Comp. Phy. Comm.* **158** 57 (2004).
- [8] F. D. Murnaghan ; *Proc. Natl. Acad. Sci.USA* **30** 244 (1944).
- [9] V.G. Tyuterev et N. Vast ; *Comp. Mat. Sc.* **Vol. 38** 350 (2006).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (kalheinz Schwarz, Techn. Univeritat W ienna, Austria) (2001).
- [11] J. D. Pack et H. J. Monkhorst ; *Phys. Rev.* **B 16** 1748 (1977)
- [12] H. J. Monkhorst et J. D. Pack ; *Phys. Rev.* **B 13** 5188 (1976)
- [13] J. C. Slater ; *Phys. Rev.* **51** 846 (1937)
- [14] O. K. Andersen ; *Phys. Rev.* **B 12** 3060 (1975)
- [15] B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems. université de Tlemcen (2004).
- [16] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by-step introduction* (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.ULeuven, Belgium), **ISBN 90 807215** (2002)
- [17] S. Goedecker ; *Phys. Rev.* **B 47** 9881 (1993)
- [18] R. Hamann ; *Phys. Rev. Lett.* **42** 662 (1979)
- [19] M. Weinert ; *J. Math. Phys.* **22** 2433 (1981)
- [20] Takeda et J. Kubler ; *J. Phys.* **F 5** 661 (1979)
- [21] J. Petru et L. Smrcka, Czech ; *J. Phys.* **B 35** 62 (1985)
- [22] L. Smrcka, Czech ; *J. Phys.* **B 34** (1984) 694
- [23] R. Evans, M. I. Drby ; *J. Phys.* **F 14** (1987) 1671
- [24] D. J. Singh ; *Phys. Rev.* **B 43** (1991) 6388
- [25] C. Chauvin, Thèse de Doctorat " Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques", Université de Grenoble (2005).

- [26] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [27] C. Kittel ; Introduction à la physique de solide. 5e édition Dunod (1983).
- [28] M. Born et R. Oppenheimer ; Ann. Phys. (Leipzig) **84** 457 (1927)
- [29] D.R. Hartree ; Proc. Cambri. Phil. Soc. **24** 89 (1928)
- [30] J V. Fock ; Z. Phys. **61** 126 (1930) ; **62** 795 (1930)
- [31] B. S Aicha, Thèse de Fin d'études, Université de Bordj Bou-Arredj (2010)
- [32] P. Hohenberg ; W. Kohn, Phys. Rev. **B 136** 864 (1964)
- [33] E. Wimpe ; J. Computer-Aided. Mat. Des. **1** 215 (1993)
- [34] J.P. Perdew et Y. Wang ; Phys. Rev. **B 45** 13-244 (1992)
- [35] D.M. Ceperley et B.J. Alder ; Phys. Rev. Lett. **45** 566–569 (1980)
- [36] G. Ortiz et P. Ballone ; Phys. Rev. **B 43** 6376 (1991)
- [37] J.P. Perdew et Y. Wang ; Phys. Rev. **B 33** 8800 (1986)
- [38] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof ; Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996)
- [39] W. Kohn ; Rev. Mod. Phys. **71** 1253 (1999)
- [40] I. Galanakis , P. H. Dederichs et N. Papanikolaou ; Phys. Rev. **B 66** 134428 (2002)
- [41] M.P. Ghimire, Sandeep, T.P. Sinhad et R.K. Thapac ; J. A. Comp. **509** 9742– 9752 (2011)
- (*) S. NOUI, Thèse de Magister " étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des composés NaZnX (X=P, As et Sb)", Université El Hadj Lakhdar Batna (2012).
- (**) Z. SOUADIA, , Thèse de Magister " Modélisation des propriétés thermiques des alliages intermétalliques FeAl, Fe₂AlZr, Fe₂AlNb, Fe₂Zr et Fe₂Nb ", UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE (2012).
- (***) A. DIF, Thèse de master "Les propriétés électroniques et magnétiques des composés YFe₂ et ZrFe₂ dans la phase de Laves : calcul ab-initio", UNIVERSITE DE M'SILA (2012).

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de trois composés de semi-Heusler du CoTiSb, NiTiSb et FeTiSb ont été calculées par la méthode (FP-LAPW) qui se base sur DFT par le code de Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA(06)) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales, les propriétés électronique et les propriétés magnétique. Les propriétés thermiques ont été calculées par le code Gibbs. Les propriétés structurales obtenues telle que le paramètre de maille sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles, Pour les propriétés électroniques et magnétique on a que: CoTiSb est un semi-conducteur, NiTiSb est un métal et FeTiSb est un semi-métal ferromagnétique. Le modèle de debye utilisé donne de bons résultats pour les propriétés thermiques de systèmes étudiés.

Mots Clés : Calcul ab-initio, DFT, FP-LAPW, Gibbs, Semi-Heusler.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية حول الخصائص البنيوية, الالكترونية, المغناطيسية والترموديناميكية للمواد التي تدعي نصف سبائك هوسلر : CoTiSb, NiTiSb, FeTiSb بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT التي تعتمد على Wien2K وقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA(06)) لأجل حد كمون التبادل والترابط (XC) لحساب الخصائص البنيوية والالكترونية(عصابات الطاقة, كثافة الحالات) وكذلك الخصائص المغناطيسية.وقمنا كذلك بحساب الخصائص الترموديناميكية التي تعتمد على Gibbs. النتائج التي حصلنا عليها من اجل الخصائص البنيوية فهي متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة. أما بالنسبة للخصائص الالكترونية والمغناطيسية فوجدنا أن CoTiSb هو نصف ناقل, NiTiSb عبارة عن معدن أما FeTiSb هو نصف معدن مغناطيسي. شبه نموذج ديباي متناسق أعطى لنا نتائج جيدة بالنسبة للخصائص الحرارية.

الكلمات المفتاحية: حساب ab-initio, DFT, LAPW, Gibbs, أنصاف سبائك هوسلر