



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

**BELKOFSI REGUIA**

THEME

---

**Etude ab-initio des propriétés structurales, magnétiques,  
électroniques et thermiques des matériaux :  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $Y=\text{V}, \text{Zr}$  et  $\text{Ti}$ )**

---

Soutenue le : 23/06/2013

Devant le jury composé de :



Mme SAIB Salima

MCA, Univ. de M'sila

Président

M. IBRAHIM Miled

MCA, Univ. de M'sila

Rapporteur

M. BAAZIZ Hakim

MCA, Univ. de M'sila

Examinateur

1

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 mes sœurs **WARDA**, **ISMAHAN** et mon frères **FAYÇAL** et*

***NAIM***

*A mes nièces **SARA**, **AFAF**, **FATOM**, **HIBA**, **ASIA***

*et mes neveux **KHALED ABOBAKR**, **RIDA**.*

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

*A tous qui m' ont aidé de prés 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 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.

J'adresse mes sincères remerciements ***M. BAAZIZ Hakim***, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce mémoire.

Je remercie également Monsieur ***Mme SAJBE 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 SCUADIA Zohra*** et ***Melle GHALAB Torkia*** 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

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

I.1. Introduction.....	4
I.2. L'équation de <i>Schrödinger</i> .....	4
I.3. L'approximation de <i>Born-Oppenheimer</i> .....	6
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.....	9
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.....	12
I.7.2. L'auto-cohérence dans les calculs.....	13
I.8.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	15
I.8.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	16

## **Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

II.1. Introduction.....	18
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	19
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	21
II.3.1. Les bases de la FP-LAPW.....	21
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_1$ .....	22
II.5. Construction des fonctions radiales.....	22
II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	23

---

II.6. Résolution de l'équation de Poisson.....	24
II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	25
II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples.....	25
II.7.2. Développement en orbitale locale.....	26
II.8. Traitement des effets de spin-orbite.....	26
II.9. Wien2k.....	27

### ***Chapitre III : Résultats et discussions***

III.1. Introduction.....	29
III.2. Détails de calcul.....	29
III.2.1. structure cristalline .....	30
III.3. Les Propriétés Structurales .....	30
III.4. Les Propriétés électroniques.....	34
III.4.1. Structure de bandes d'énergie.....	34
III.4.2. La densité d'états (DOS).....	36
III.5. propriétés thermodynamiques.....	40
III.5.1-Modèle quasi harmonique de Debye .....	40
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	44

### ***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 ère l'âge des semi-conducteurs.

En effet, même si nous l'oublions la plupart du temps, 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.

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche assez importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie de matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable.

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Aussi nombreuses qu'elles soient, les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser celle-là à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches qui peuvent être regroupées en deux grandes familles; classiques et quantiques. Les premières méthodes «quantiques » développées, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement pour une molécule ou un agrégat.

Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide et surtout, elles omettent la corrélation électronique qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui a remplacé l'équation de Schrödinger par une autre, équivalente mais ayant pour une seule variable la densité électronique. Ce qui a permis aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes des premiers principes (*Ab initio*), de se développer et d'arriver à un stade très élaboré qui a rendu possible le calcul de l'énergie totale, la structure de bande et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électronique et thermiques des composés :  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  dans la structure  $L2_1$ . Nous avons appliqué la méthode ab-initio, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité combinée à la méthode des full-potentiels, on utilise le code **FP-LAPW** pour étudier les stabilités des phases. Ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye pour étudier l'évolution du paramètre de maille, module de compression, dilatation thermique et capacité calorifique en fonction de la température.

Ce travail est partagé en trois chapitres : Dans le premier chapitre, nous en revue les fondements de la DFT, Le deuxième chapitre est consacré à l'étude théorique les principes de la méthode des full-potentiels. Le troisième chapitre contient les résultats obtenus des propriétés structurales, et électroniques, et thermiques.

# **Chapitre I**

## **Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

## I.1. Introduction :

Dans les modélisations ab-initio, toutes les forces agissant au sein du système sont décrites comme résultant des interactions coulombiennes entre charges ponctuelles, électrons ou noyaux atomiques ; les électrons n'étant correctement décrits qu'à l'échelle quantique, La modélisation ab-initio recouvre une large catégorie de modèles différents : *Hartree-Fock* [3], DFT [1.2], *Monte-Carlo* quantique [4]. La modélisation ab- initio basée sur la DFT est actuellement un domaine en plein essor. Ceci est dû aux succès que ce modèle a pu rencontrer dans la description de systèmes aussi variés que des gaz, des liquides, des molécules et des solides .

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 (\*\*\*) .

## I.2. L'équation de Schrödinger :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique a N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante :  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  (le spin est omis ici pour raison de simplicité). Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal a cette étude. Une description complète d'un système quantique a N électrons requiert le calcul de principe ceci peut être obtenu a partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

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

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  $Z_\alpha$  :

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

Nous employons ici les unités atomiques (l'unité de longueur est le rayon de Bohr  $a_0$  (0,5292 Å), 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

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

est L'énergie cinétique totale des électrons

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

est L'énergie cinétique totale des noyaux

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

est L'énergie d'interaction des électrons deux à deux

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

est L'énergie d'interaction des noyaux deux à deux

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

est 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 [5] 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 [6].

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 schrodinger, 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  $\psi_e$  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  $\psi$ . 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 :

$$\begin{aligned}\Psi(r_1, r_2, \dots, \dots, \dots, r_n) \\ = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_n(r_n)\end{aligned}\quad (I.15)$$

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

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

Dans ce qui suit les vecteurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  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) à une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

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

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  $V_H(\mathbf{r})$  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  $\mathbf{r}$ , alors que (I.18) est à deux centres, en  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ . 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  $V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree en  $\mathbf{r}$  et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique.  $\epsilon_0$  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 [3] 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 confirme dans ce domaine depuis plusieurs décennies [3]. 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 [7,8]. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde monoélectroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $r_i$  modulées des poids  $\pm 1$  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 :

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

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  $\psi_i$  : 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.

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

La DFT consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [9].

**II.2.1 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 [9]. 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 :

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

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  $F_{HK}[\rho]$  (\*\*).

## II.2.2 Equations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [10], 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, désigne le terme  $V_H$  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

$$V_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.31)$$

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

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

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.7.2 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.30) 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  $\rho$  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) [3].

Les orbitales des 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 occupés 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 :

$$(H - \Phi \mathcal{E}_i S) C_i = 0 \quad (I.38)$$

### I.7.3. 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 Brouillon. Ces solutions s'obtiendront 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  $\rho_{in}$  deessai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, a cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup

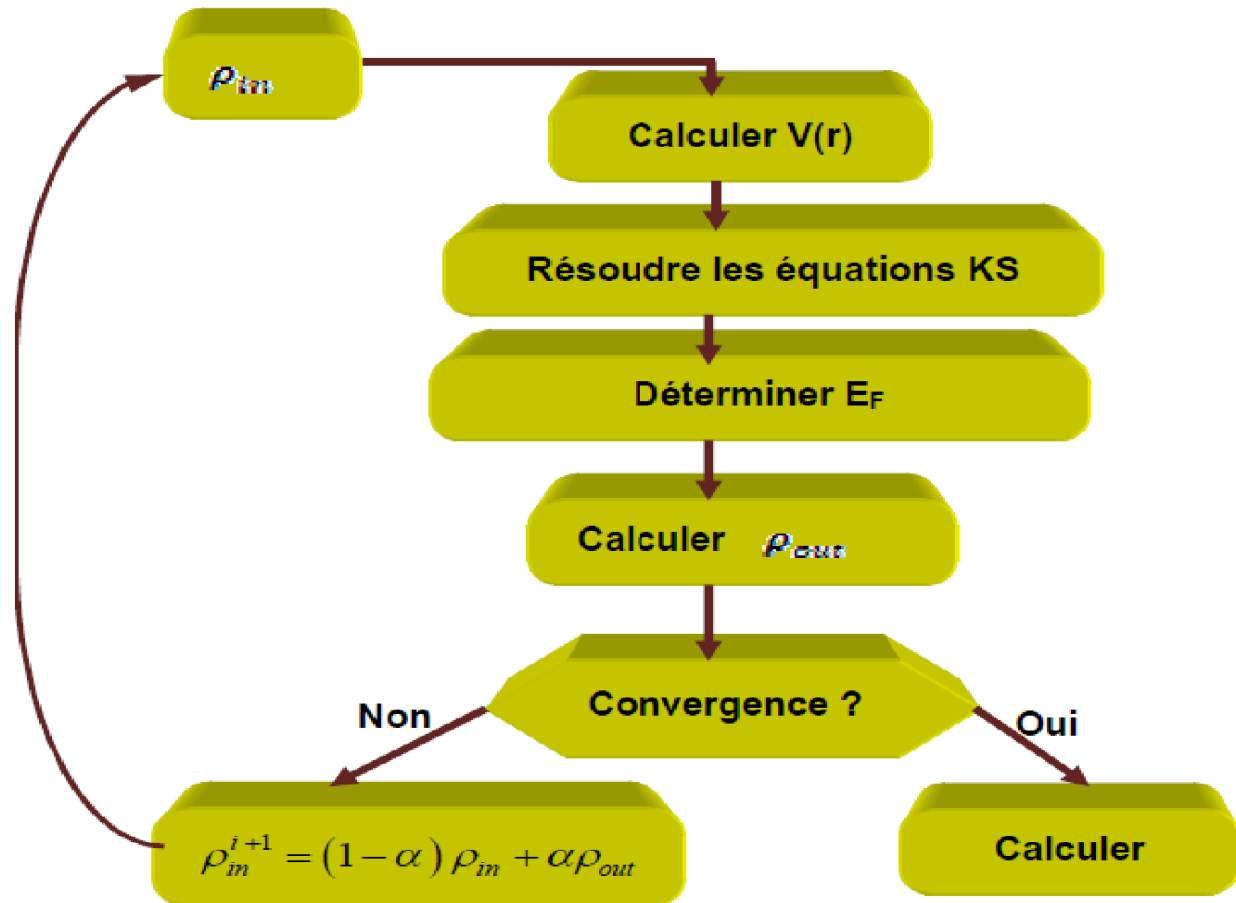
changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}^i$  et  $\rho_{out}^i$  de la manière suivante:

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

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

$\alpha$ : 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 [17]

### 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 [11,12]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond 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  $\varepsilon_{xc}$  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 [13]. 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) [14,15]. 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 [16].

**Chapitre II**  
**la méthode des ondes**  
**planes augmentées**  
**linéarisées**  
**(FP-LAPW)**

## II.1. Introduction:

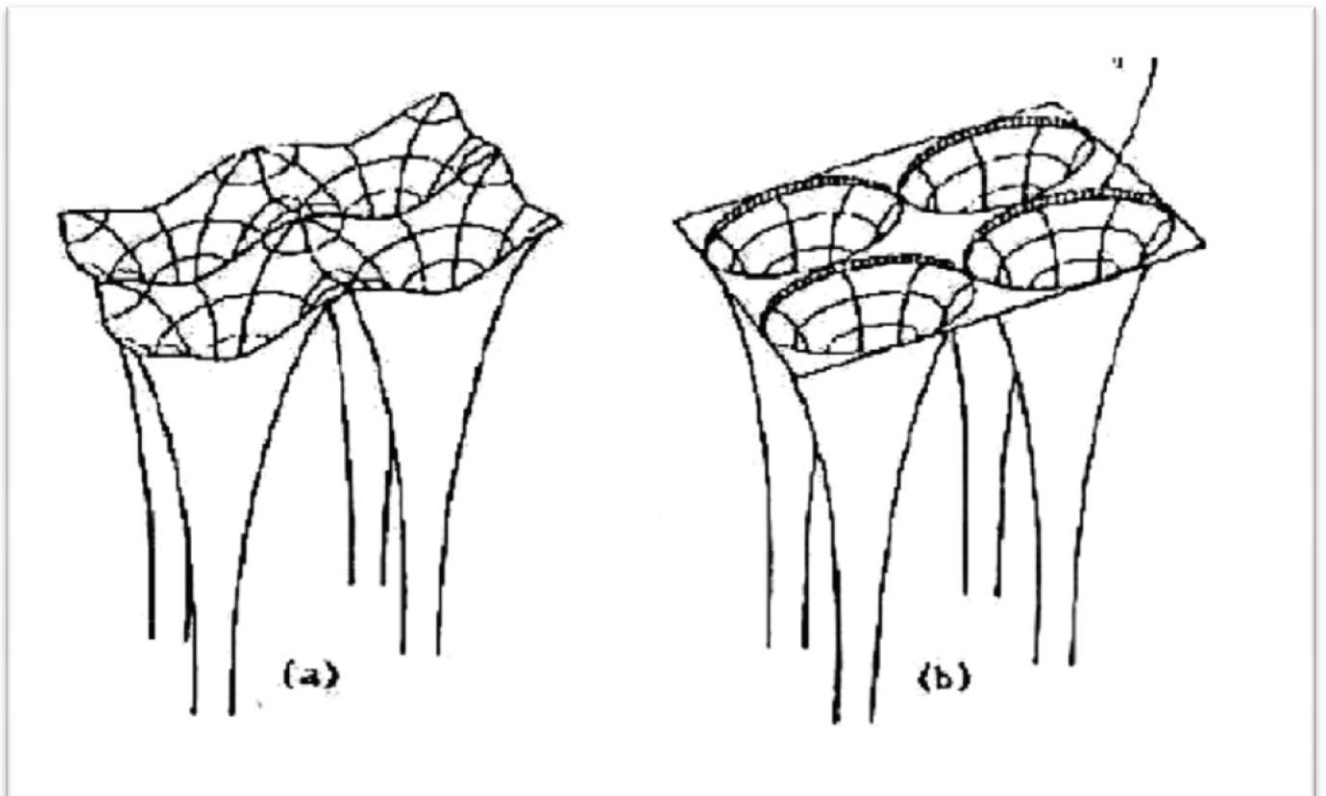
En 1937, Slater [18] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [19], Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairasées (FP-LAPW) (\*).

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'onde 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 :

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

$\Omega$ : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

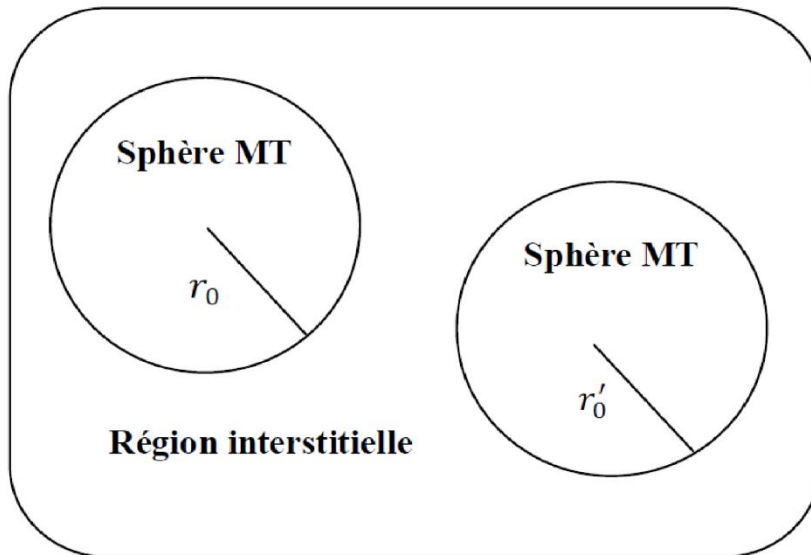
$C_G$ : Coefficients de développement.

$U_l(r)$ : La solution régulière de l'équation suivante [20] :

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

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 [21].

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 [18]. 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 [18]. 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 [20], 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 signifiait 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 [19], ainsi que celui de

Koelling et Abrman [22]. 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 [20]:

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

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 [21]:

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

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  $O((E - E_l)^4)$  [20]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d' énergie par un seul  $E_l$  . Dans le cas le 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 : métal alcalin, 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 satisfirent 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 :

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

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

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

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 [19].

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

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 [22]

## 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 [23] et Weinert [24] 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 Je permet de calculer les ondes planes

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

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.

$r_\alpha$  : est la position de la sphère  $\alpha$ .

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.

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

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 l' 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  $E_l$  [19]. 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.

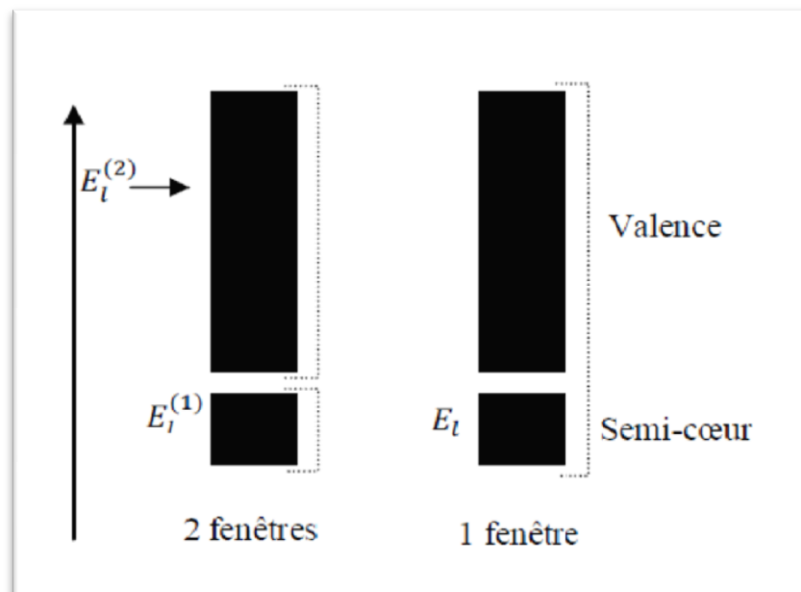


Figure II.3: Les fenêtres d'énergies multiples

### III.7.2. Développement en orbitale locale :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d' énergie. Tekeda [25], Perta [26], smrka [27], Shaughnessy [28] et Singh [29] 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 [30]:

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

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.

**KGEM** : 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.

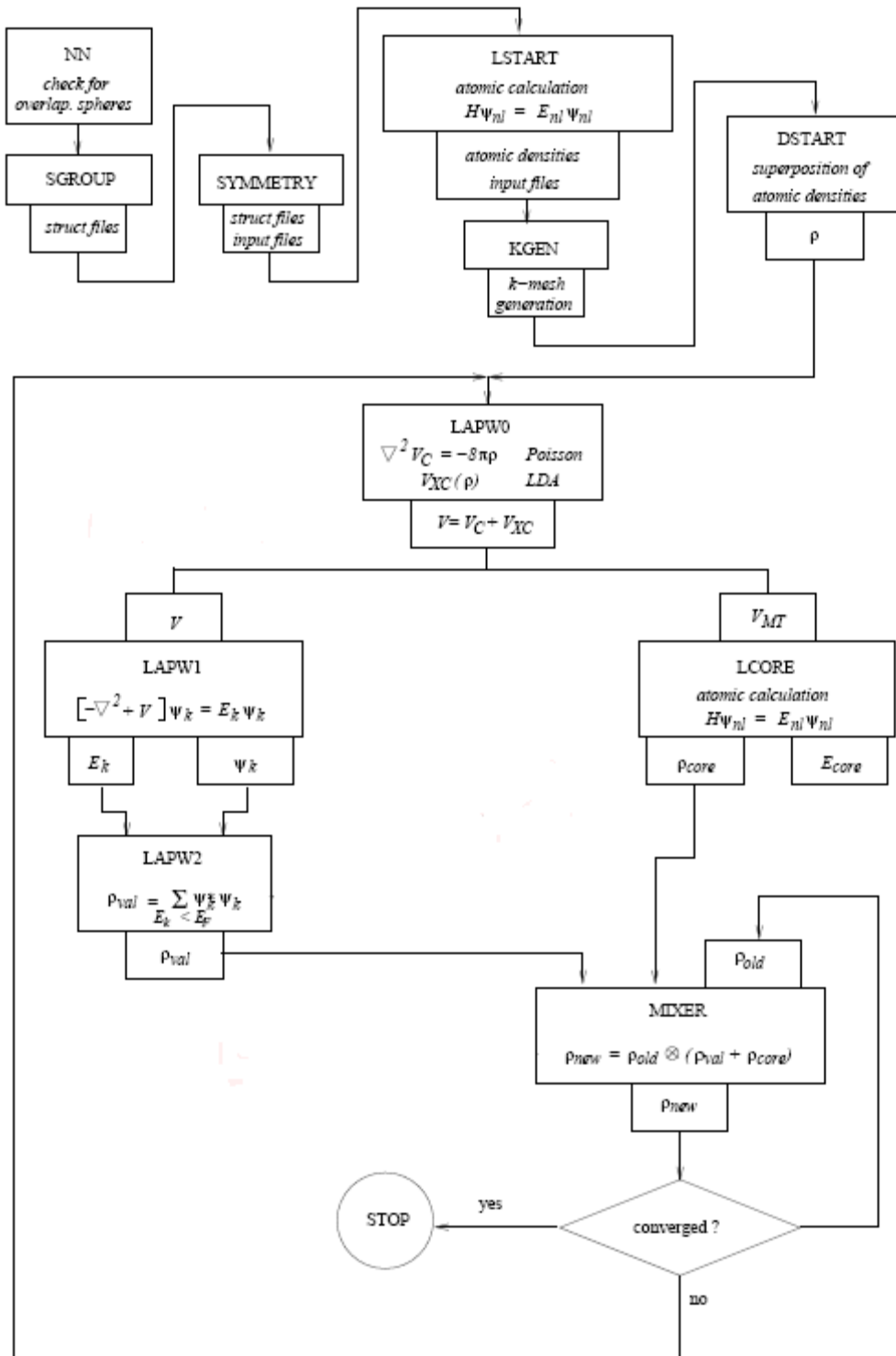


Figure. II.4 : La structure du programme Wien2K

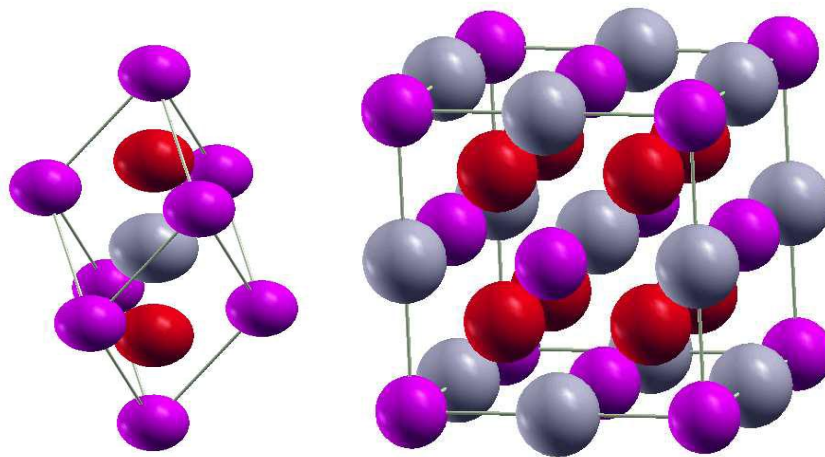
# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

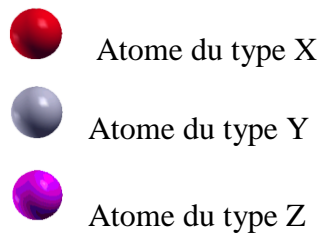
### III.1. Introduction :

Les composés métalliques *d'Heusler* cristallisent dans une structure cubique à face centrée avec un groupe d'espace ( $Fm\bar{3}m$ ), la formule générale est  $X_2YZ$  où X est un métal de transition, un métal noble ou un élément de terre rare, Y est un métal noble et Z est un metalloïde. Découverts pour la première fois en 1903 par Friedrich Heusler.

La structure de ces alliages *d'Heusler* est de type  $L2_1$ , de groupe d'espace ( $Fm\bar{3}m$ ), et est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées. Les atomes X, Y, Z occupent les sites de type  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  et Y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , Z(0.0.0).



**Figure III.1 :** La phase *Heusler*  $L2_1$ . a) Maille primitive, b) Maille conventionnelle



Les alliages *Heusler* Découvertes au début du siècle dernier par *half-Heusler* [31], 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. Par contre les alliages  $Ni_2GaMn$  [32] et  $Ni_2AlMn$  présentent un caractère « non magnétiques».

### III.2- Détails de calcul :

Pour déterminer les propriétés structurales et électroniques et magnétiques, on utilise le code WIEN2K [35]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW).

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 multiplient 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  $R_{\text{mt}}^{\min}$  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 ( $R_{\text{mt}}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de ( $R_{\text{mt}}$ ) que nous avons utilisé pour Co, V, Zr, Ti et Sn 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  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$ ,  $R_{\text{mt}}^{\min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes des fonctions propres.

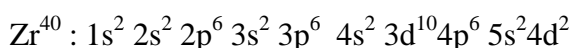
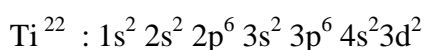
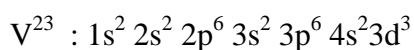
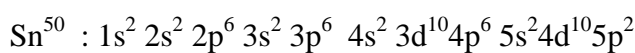
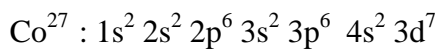
-  $G_{\max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes de la densité de charges.

- Le nombre de points  $k$  considéré dans la zone irréductible de Brillouin. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans les phases de *Heusler* en utilisant l'approximation GGA (96) pour le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau III.1.

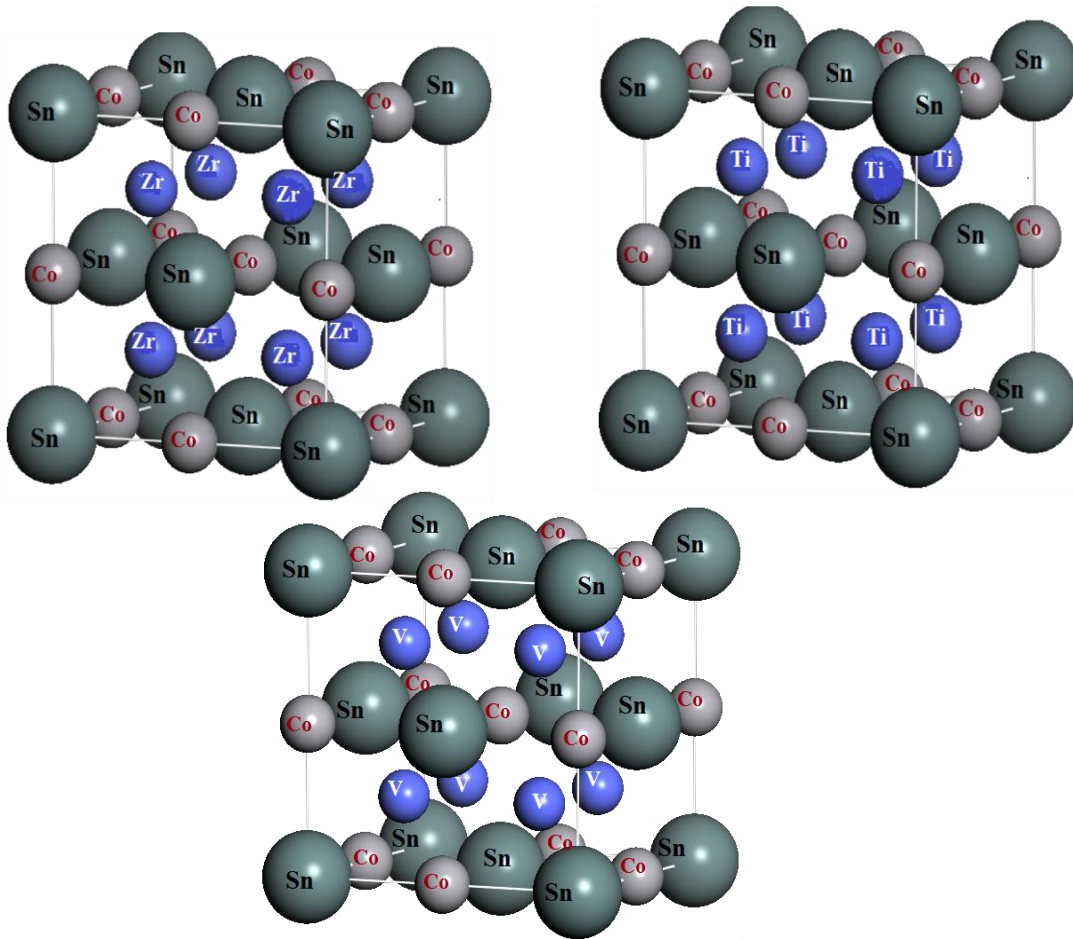
**Tableau III.1.** : Les valeurs de  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$ ,  $K$  points,  $R_{\text{mt}}$  de Ti, Sn, Co, Zr, et V dans la phase de Heusler L2<sub>1</sub>.

	$R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$	$K$ point	$R_{\text{mt}}$ de Co	$R_{\text{mt}}$ de Sn	$R_{\text{mt}}$ de V, Zr et Ti.
<b>Co<sub>2</sub>VSn</b>	9	1000	2.45	2.30	2.45
<b>Co<sub>2</sub>ZrSn</b>	9	1000	2.50	2.41	2.50
<b>Co<sub>2</sub>TiSn</b>	9	1000	2.48	2.33	2.48

La configuration électronique de ces éléments est comme suit [5]:



### III.2.1-:structure cristalline :



**Figure III.2 :** Illustration schématique de la structure des alliages Heusler des composés  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$

### III .3 - Propriétés Structurales :

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température  $T=0\text{K}$ ) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [36, 37] donnée par :

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

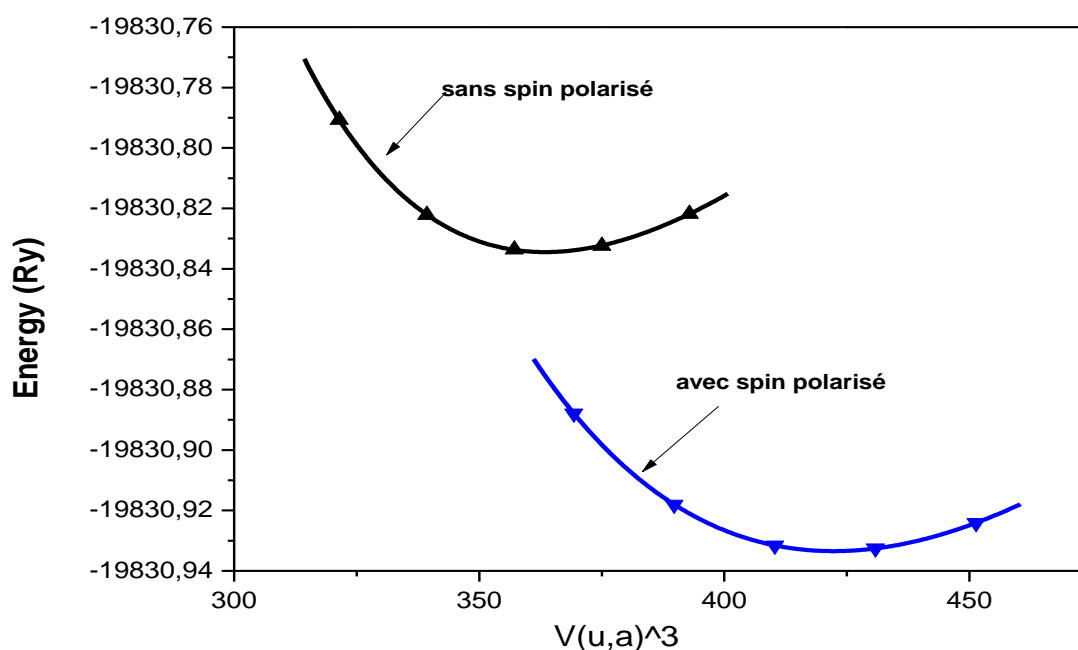
Où  $B_0$ ,  $B'_0$  sont le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement.  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. Le module de compression  $B$  est déterminé par la relation suivante :

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

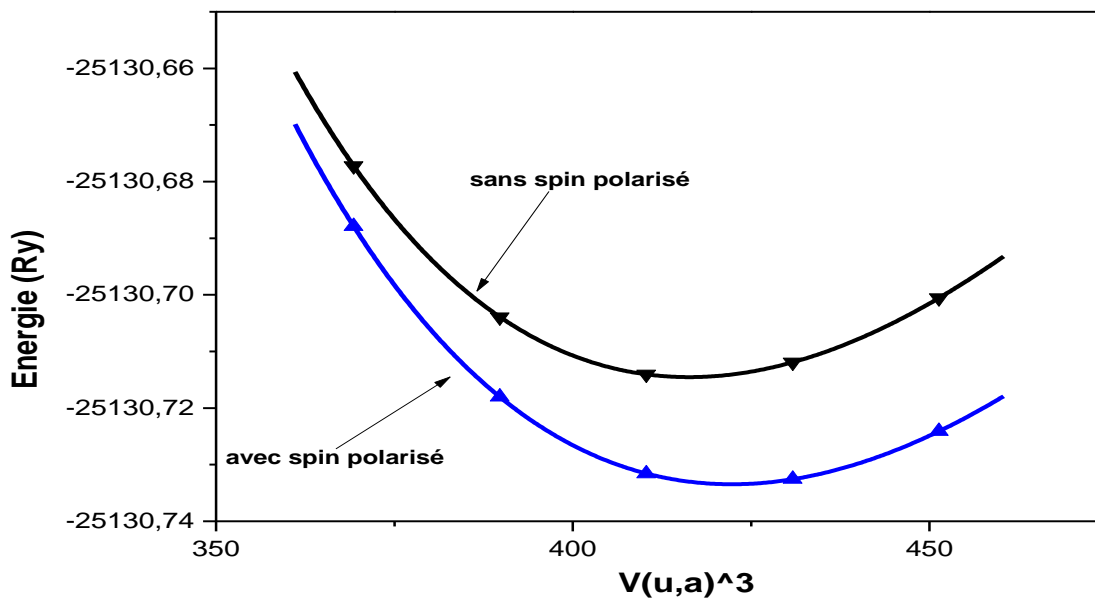
L'équation de Murnaghan donnée a un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive.

Dans le cas des composés ternaires, nous avons fait un calcul d'optimisation pour trouver les paramètres d'équilibre dans le cas magnétique et non magnétique. La structure de ces composés ternaires choisie est de type  $(L2_1)$ , de groupe d'espace  $(Fm\bar{3}m)$ . Cette structure est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées et possède quatre atomes par maille élémentaire, ces alliages s'appellent alliages d'Heusler.

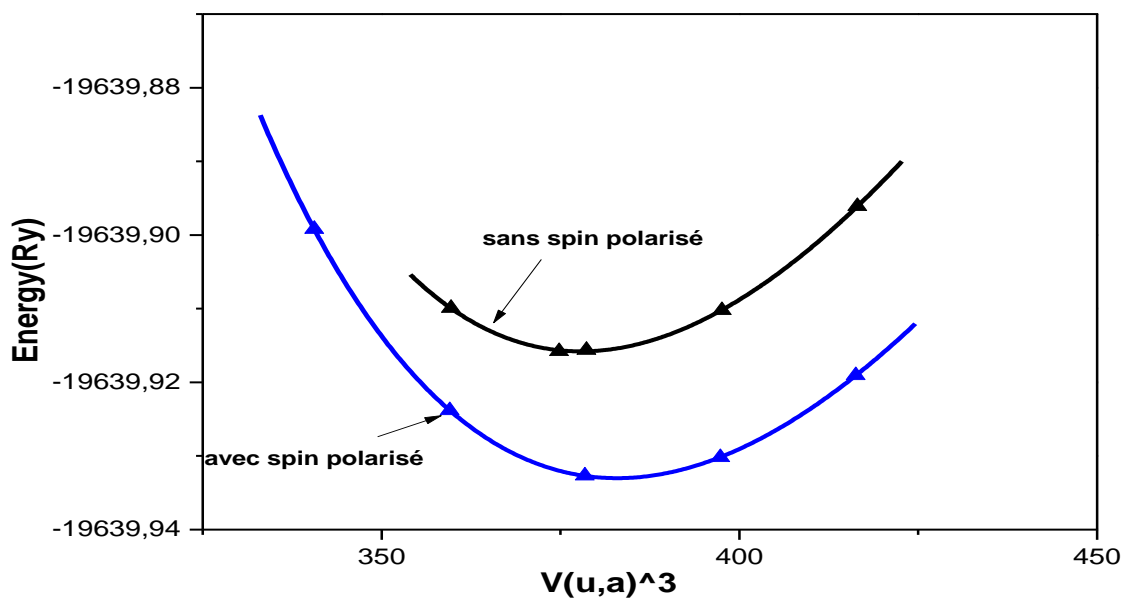
Pour les trois composés ternaire, nous avons présenté les courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive, Figure (III.3,4,5) Nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, prouvant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse, cette optimisation est faite pour tous les alliages  $Co_2YSn$  ( $Y=V,Zr,Ti$ ) et l'état le plus stable est obtenu dans la structure magnétique (CFC) ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux[38].



**Figure III.3** : Energie totale en fonction du volume du  $Co_2VSn$  avec et sans spin polarisé dans l'approximation GGA (96)



**Figure III.4** :Energie totale en fonction du volume du  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  avec et sans spin polarisé dans l'approximation GGA (96)



**Figure III.5** : Energie totale en fonction du volume du  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  avec et sans spin polarisé dans l'approximation GGA (96)

Les Paramètres à l'équilibre, calculés pour les trois composés, sont rapportés dans le tableau III.2. Les paramètres structuraux tels que la constante du réseau, le module de compressibilité ainsi que l'énergie minimale obtenus lors des calculs sont donnés dans le tableau III.

Les paramètres structuraux tels que le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que l'énergie minimale obtenus lors des calculs.

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

	Les paramètres	Co <sub>2</sub> VSn		Co <sub>2</sub> ZrSn		Co <sub>2</sub> TiSn	
		NM	M	NM	M	NM	M
<b>GGA(96)</b>	a( $\text{\AA}$ )	5.99	6.027	6.272	6.302	6,072	6,099
	B (GPa)	189.47	178.27	162.65	155.71	178.00	166.46
	B'	6.85	4.86	4.82	4.60	5.14	5.06
	E <sub>min</sub> (Ry )	19830.83	19830.85	25130.71	25130.7	-19639.91	-19638.93
	$\mu_B$ /at. Co	-	1.08	-	1.10	-	1.08
<b>Théorique[33]</b>	a( $\text{\AA}$ )	5.96	5.96	6.242	6.242	6.076	6.076
<b>Expérience [34]</b>	a( $\text{\AA}$ )	5.96	5.96	6.254	6.254	6.077	6.077

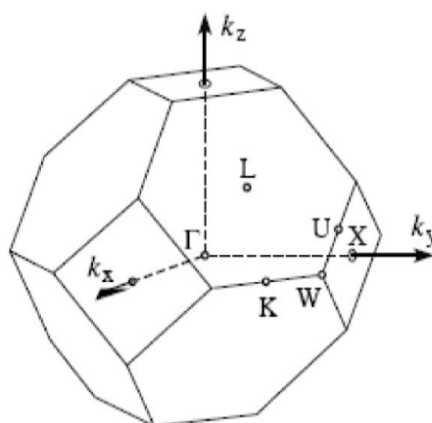
**M** : Le calcul est magnétique.

**NM** : Le calcul est non magnétique.

### III.4- Propriétés électroniques :

#### III.4. 1- Structure de bandes d'énergie :

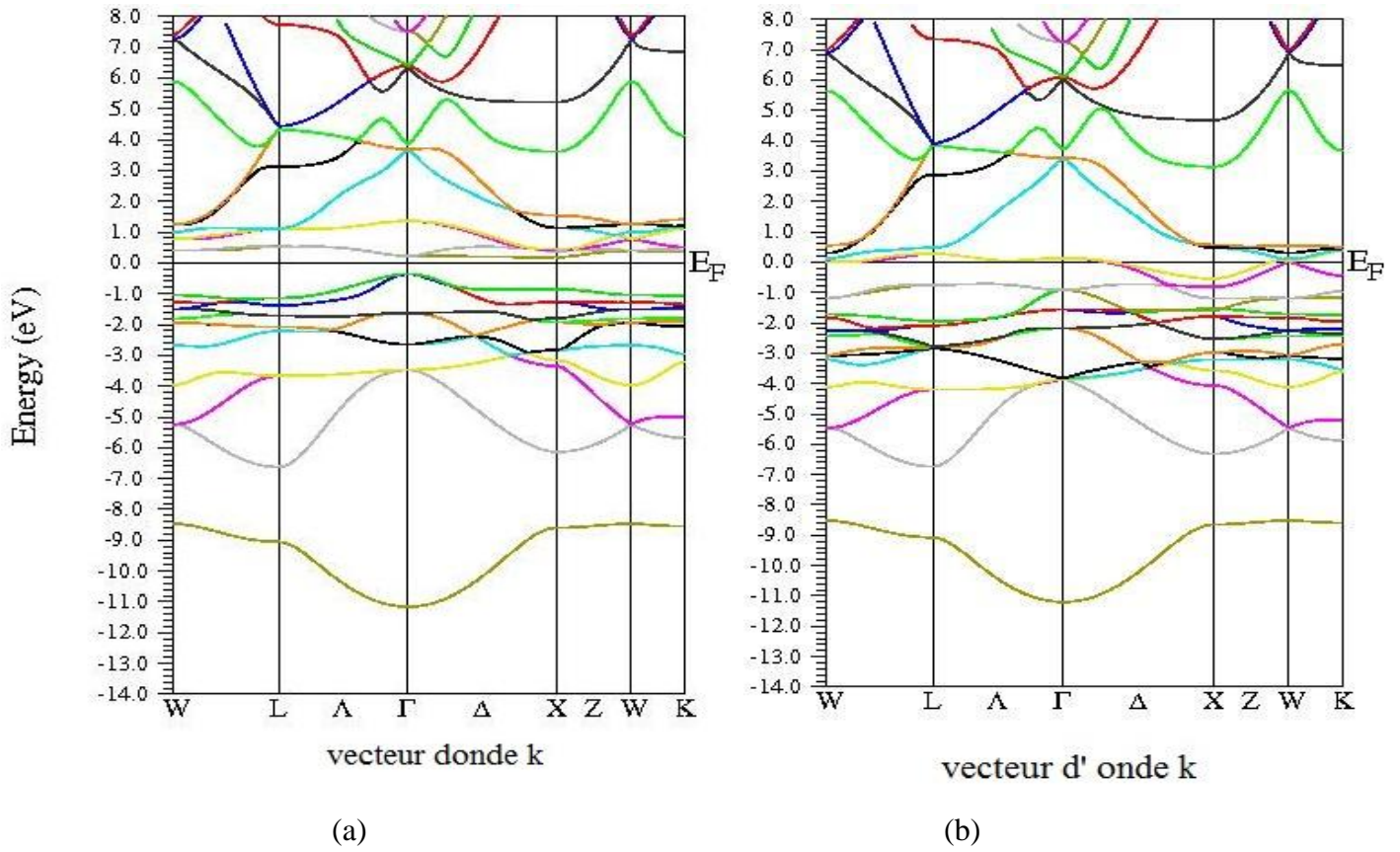
les bandes d'énergies des composés  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  sont calculées le long des lignes de haute symétries de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure de phase *Heusler* à la forme d'un octaèdre tronqué. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie : W ( $1/2, 1/4, 3/4$ ), L ( $1/2, 1/2, 1/2$ ),  $\Gamma$  (0, 0,0), X ( $1/2, 0, 1/2$ ) et K ( $3/8, 3/8, 3/4$ ) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points (Figure III. 6).



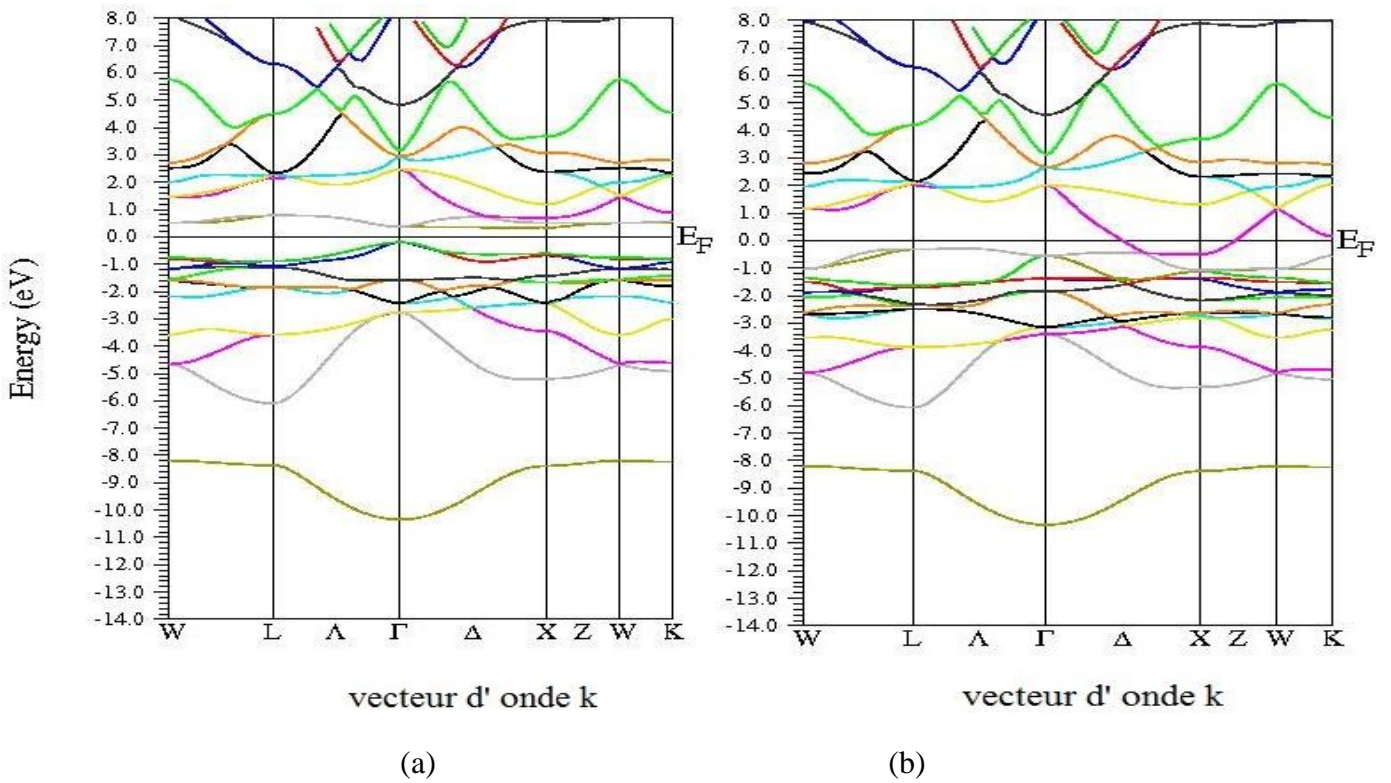
**Figure III.6:** Première zone de Brillouin d'un réseau( CFC).

les figures (III.7,8,9) présentent La structure de bande des composées  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $\text{Y}=\text{V}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ) .on définit le gap d'énergie comme le différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les composées  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $\text{Y}=\text{V}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ) .

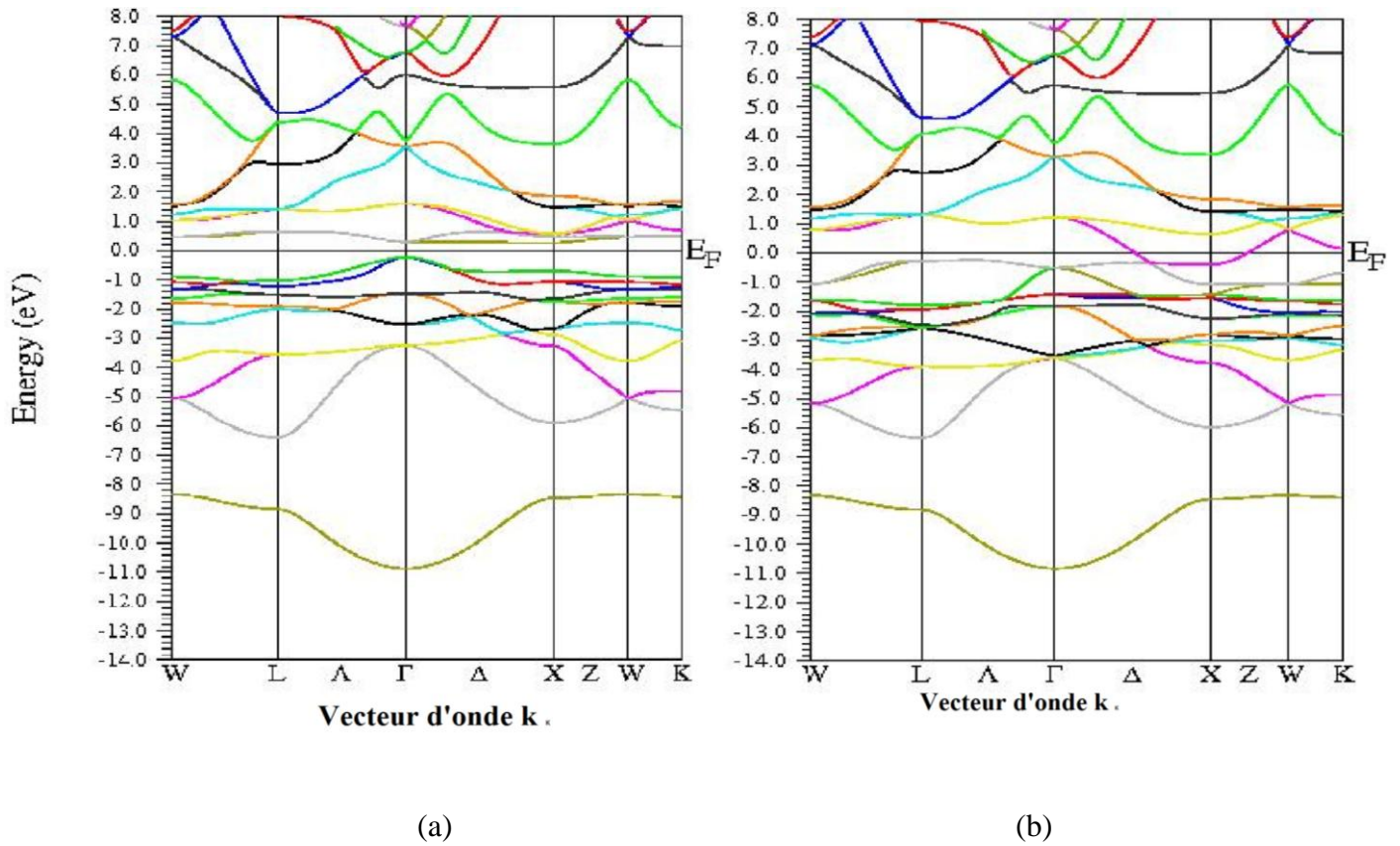
On remarque que le minimum de la bande conduction et le maximum de la bande de valence située au niveau de fermi de la première zone de Brillouin , présente un chevauchement ; c.à.d. une transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction à la température 0 K précisément au point  $\Gamma$ , cette transition d'électron prouve que les composées étudiés sont des semi-métaux.



**Figure.III.7 :** La structure de bande de  $\text{Co}_2\text{VSn}$  avec spin polarisé (a) "dn" et (b) "up" dans l'approximation GGA(96)



**Figure III.8 :** La structure de bande de  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  avec spin polarisé (a)"dn" e t(b) "up" dans l'approximation GGA(96)



**Figure III.9** : La structure de bande de  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  avec spin polarisé (a)"dn" et(b)"up" dans l'approximation GGA(96)

### III.4.2- Densité d'états :

les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés  $\text{Co}_2\text{YSn}$  (V,Zr,Ti) sont calculées en utilisant les approximations de GGA .

A partir des figures (III-10,12,14) on confirme l'existence du gap d'énergie dans la spin (dn),pour les composés  $\text{Co}_2\text{YSn}$ (V,Zr,Ti) les valeur des gap sont 0.4 eV, 0.6eV e t0.59 eV respectivement dans la région  $[-2\text{eV}, 0.5\text{eV}]$  .

A partir des figures(III-11,13,15) suivant Nous pouvons distinguer :

-l'allure des courbes de la densité d'états partielle des composés  $\text{Co}_2\text{YSn}$ (V,Zr,Ti) avec spin polarisé(a)"dn"(↓) et (b)"up"(↑) est presque la même .

- ✓ Les deux spectre spin(up)et spin(dn) sont asymétrie ,d'ou on constate la présence de deux décalages, un niveau de la bande de valence dans l'intervalle d'énergie  $[-2\text{eV}, 0\text{eV}]$  et autre au niveau de la bande conduction de la region  $[0\text{eV}, 2\text{eV}]$ .
- ✓ le décalage au niveau de la bande de valence est du a la présence de l'atome de Co , l'orbital (d) de l'atome de Co est la cause principale de ce décalage.
- ✓ -le décalage au niveau de la bande de conduction est dû a la présence des atomes de (V,Zr,Ti), l'orbital( d) de ces atomes est la cause principale de ce décalage.

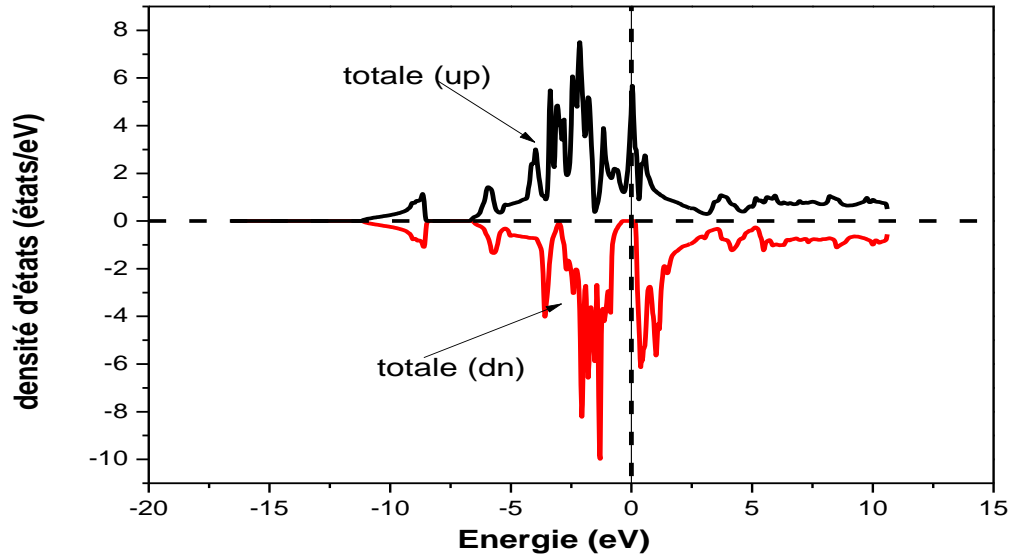


Figure III.10: La densité d'états totale de  $\text{Co}_2\text{VSn}$  avec spin polarisé "dn"( $\downarrow$ ) et "up"( $\uparrow$ ) .

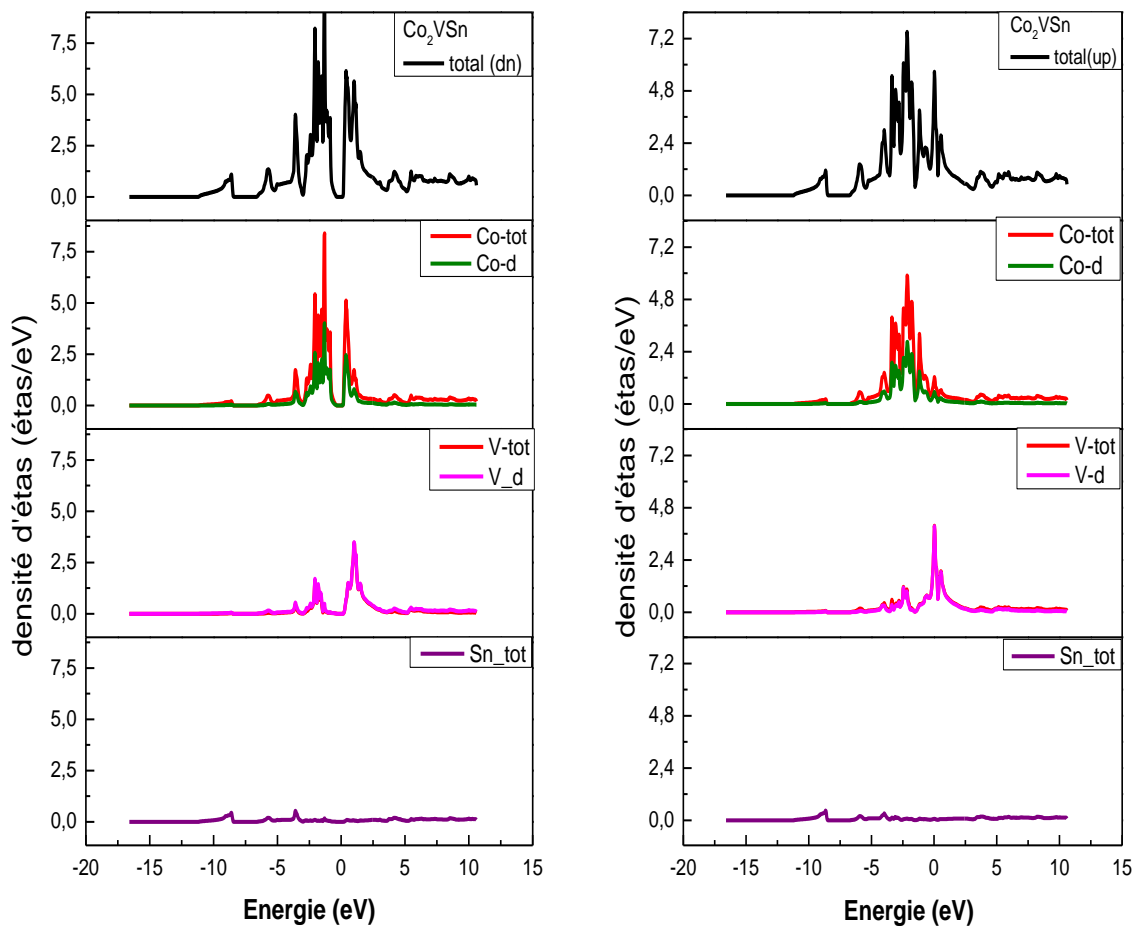


Figure III.11 :la densite partielle de  $\text{Co}_2\text{VSn}$  avec spin polarisé (a)"dn"( $\downarrow$ ) et (b)"up"( $\uparrow$ )

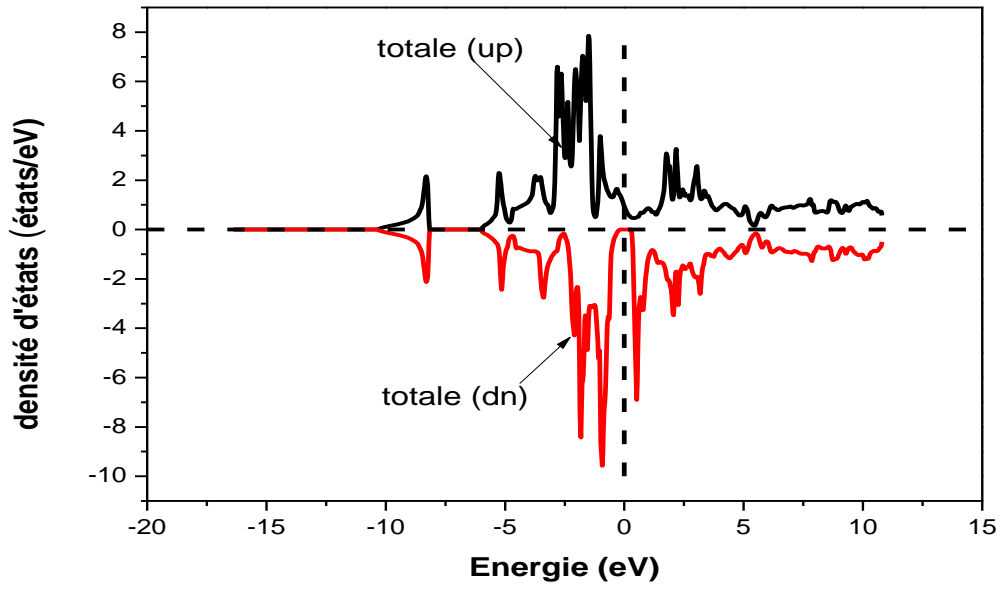


Figure III.12 : La densité d'états totale de  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  avec spin polarisé "dn"( $\downarrow$ ) et "up"( $\uparrow$ ) .

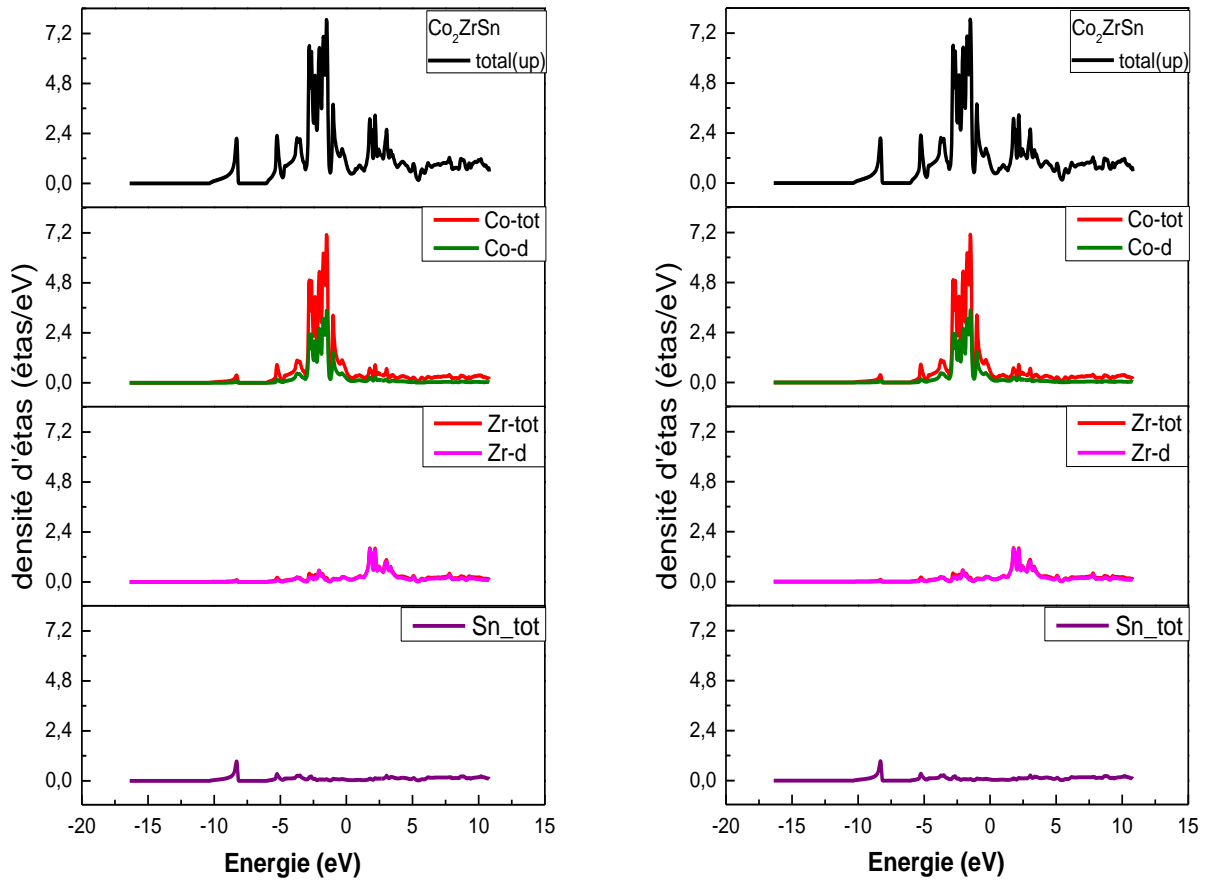
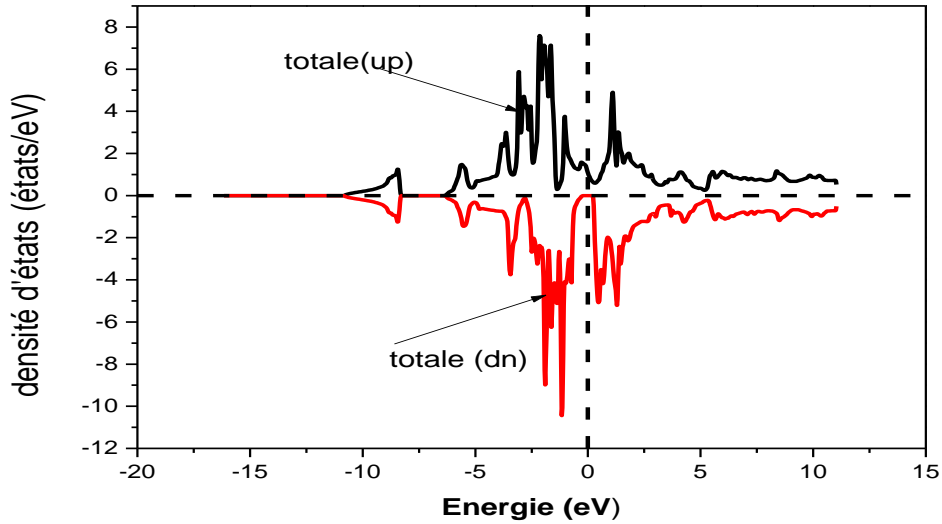
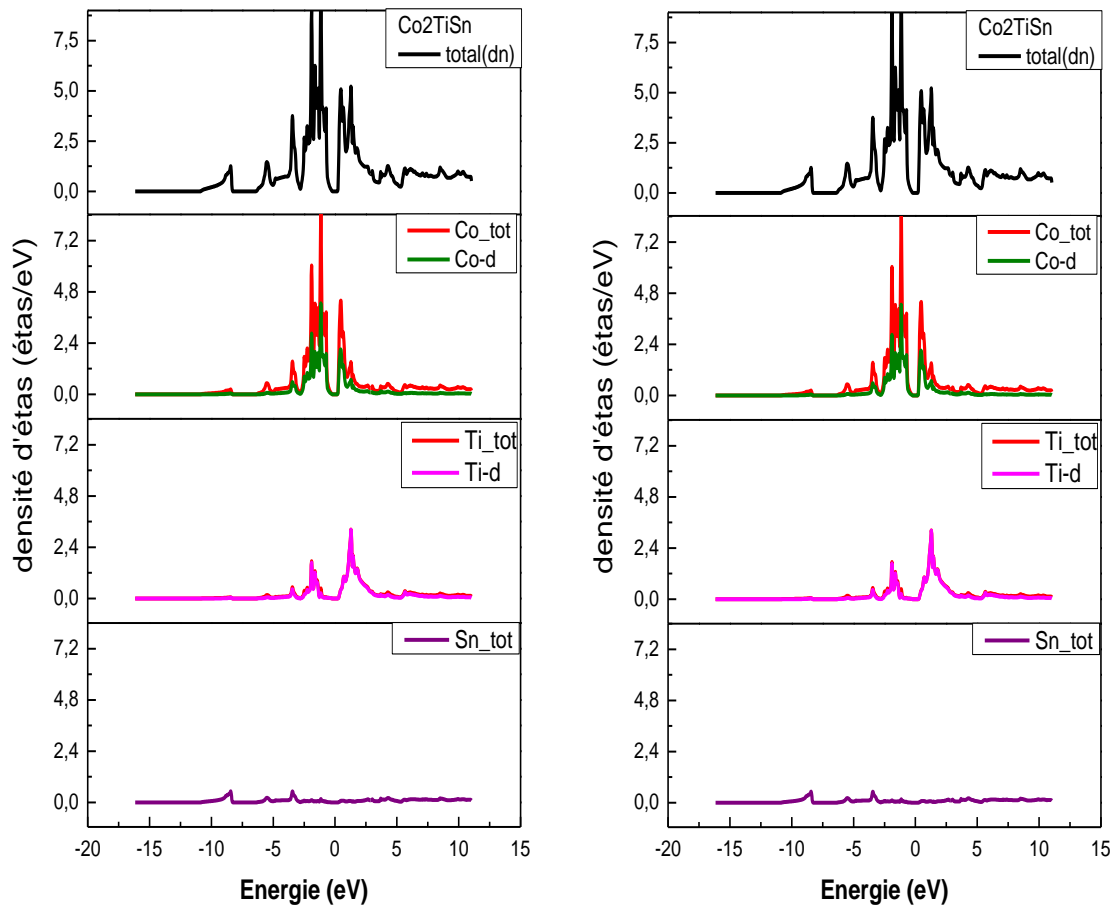


Figure III.13 : La densité d'états partielle de  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  avec spin polarisé(a)"dn"( $\downarrow$ ) et (b)"up"( $\uparrow$ ) .



**Figure III.14** : La densité d'états totale de  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  avec spin polarisé "dn"( $\downarrow$ ) et "up"( $\uparrow$ ) .



**Figure III.15** : La densité d'états partielle de  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  avec spin polarisé(a) "dn"( $\downarrow$ ) et (b) "up"( $\uparrow$ ).

### III.5-Propriétés thermiques :

Nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye pour étudier les propriétés thermiques des éléments étudiés précédemment. Rappelons que les composés  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  pour les composés ternaires. Nous avons étudié l'effet de la température sur le paramètre de maille (a), le module de compression(B), le coefficient de la dilatation thermique ( $\alpha$ ) et la capacité calorifique (Cv). L'intervalle de température prise en considération varie entre de 0 K à 1000K.

#### III.5.1-Modèle quasi harmonique de Debye :

Dans le cas quasi-harmonique, on a plusieurs points constituant la courbe donnant l'optimisation du volume et on calcule le module de compression par la dérivée de tous ces points, ainsi on a plusieurs paraboles [38].

Dans ce modèle, le solide est considéré comme un milieu continu, élastique et isotrope (dans la limite des grandes longueurs d'onde où la structure atomique n'est plus sentie). Dans ce cas, la température de Debye s'écrit sous la forme [39] :

$$\theta_D = \hbar \left( 6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{K_B^2 M}} \quad (\text{ III. 3})$$

Où V est le volume, M la masse molaire, n le nombre d'atome et  $B_s$  le module de compression adiabatique et  $K_B$  la constante de Boltzmann. La fonction  $f(\sigma)$  est une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson,  $\sigma$ , pour le solide isotrope, donnée par [40]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{ III. 4})$$

Le coefficient de Poisson est pour un solide isotrope correspond à  $\sigma = \lambda (2\lambda + 2\mu)$  [38]. Ce coefficient est caractéristique de chaque substance, il varie entre -1.0 et 0.5. Les paramètres  $\lambda$  et  $\mu$  correspondent au coefficient de Lamé du solide. Le module de compression adiabatique est égal au module de compression iso-thermique  $B(V)$ , ce qui donne :

$$B_s \approx B(V) = V \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{ III. 5})$$

Où E représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume V donné, à la température  $T = 0$  K.

Le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs non équilibrée  $G^*$ , donnée sous la forme :

$$G^*(V, T, P) = E(V) + PV + A_{\text{vid}}(T; \theta(V)) \quad (\text{ III. 6})$$

Où  $A_{\text{vid}}$  représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de Debye comme suit :

$$A_{\text{vid}}(T, \theta(V)) = nK_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta}{T}} - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right) \right] \quad (\text{ III. 7})$$

Où  $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$  représente le volume de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{ III. 8})$$

La minimisation de la fonction de Gibbs,  $G^*$ , par rapport au volume à pression et température constantes, permet d'obtenir l'équation d'état thermique [41] (EOS : Equation Of State :  $V(P; T)$ ) Cette équation d'état permet de donner le module de compression par :

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{d^2 G^*(V, T, P)}{dV^2} \right)_{P, T} \quad (\text{ III. 9})$$

La capacité calorifique et la dilatation thermique sont définies respectivement comme suivant

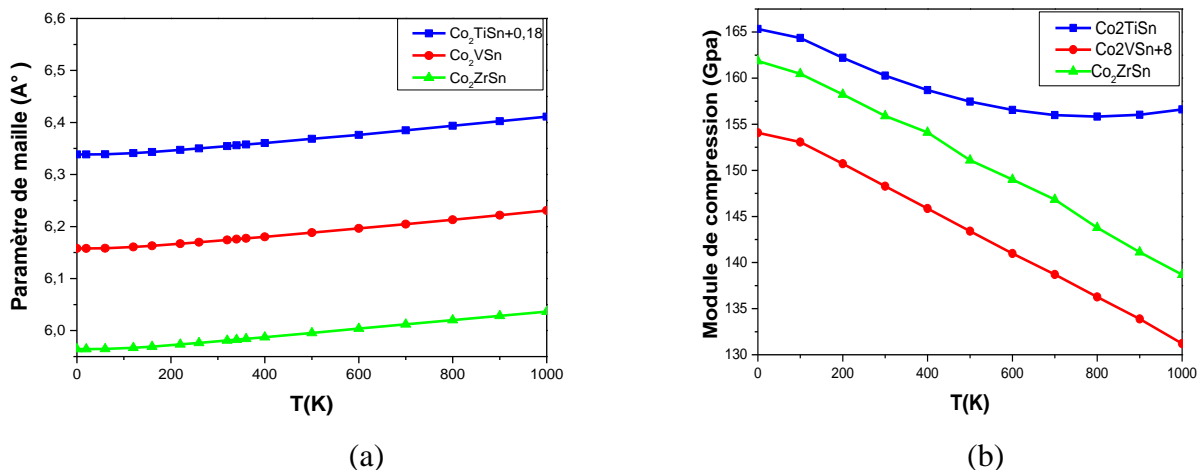
$$C_v = nK_B T \left[ 4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\left(\frac{\theta}{T}\right)}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right] \quad (\text{ III. 10})$$

$$\alpha = \frac{yC_v}{B_T V} \quad (\text{ III. 11})$$

Où  $\gamma$  défini le paramètre de Grüneisen donné par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{ III. 12})$$

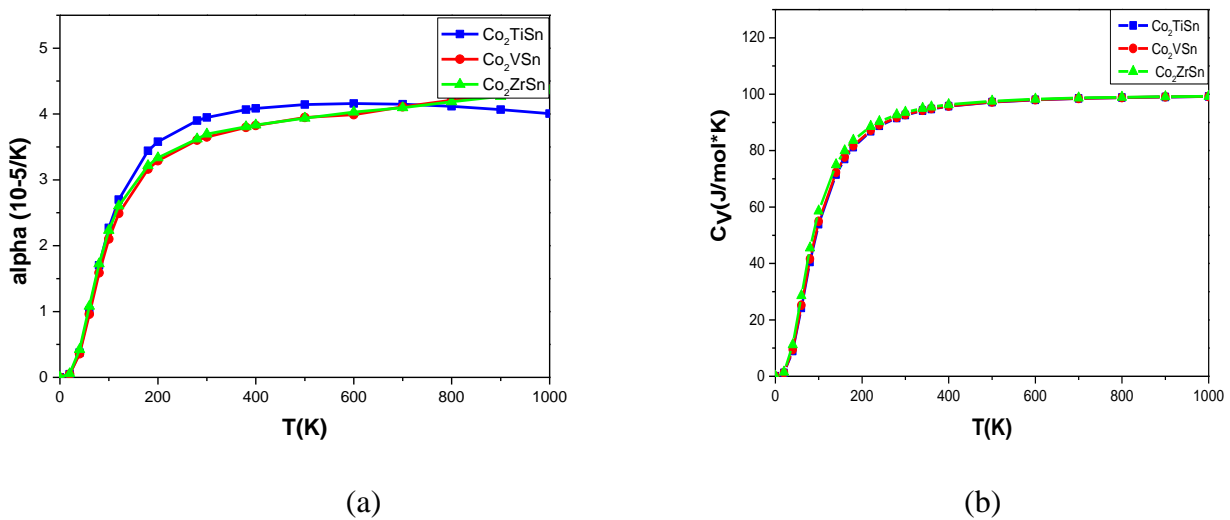
La figure (III.16), donne la variation du paramètre de maille et du module de compression des trois composés ternaires  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $Y=\text{V}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ). La première courbe, montre que le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. La deuxième courbe montre que le module de compression diminue légèrement avec l'augmentation de la température pour chaque composé.



**Figure III.16:** Variation du paramètre de maille (a) et du module de compression (b) des composés ternaires  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $Y=\text{V}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ) 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.17). On constate que l'effet de la température est remarquable jusqu'à 300 K au-delà de cette température jusqu'à 1000 K le coefficient de dilatation est presque constante.

. Les courbes de la capacité calorifique des trois composés,  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $Y=\text{V}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ) 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  $99,26541 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Cette valeur s'approche de la limite classique de Dulong et Petit,  $\text{CV} = 3R$ .



**Figure III.17 :** Variation du coefficient de dilatation thermique (a) et de capacité calorifique (b) des composés ternaires  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $Y=\text{V}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ) en fonction de la température.

# **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (la stabilité des phases, le paramètre de maille, le module de compression et l'énergie totale d'équilibre), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états totale et partielle), les propriétés magnétiques (moment magnétique) et les propriétés thermiques (coefficient de dilatation thermique et capacité calorifique) des composés ternaires  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ , et  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ .

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation (GGA(96))

- Les principaux résultats obtenus sont:

✓ **Propriétés structurales**

\* Les valeurs de paramètre de maille ( $a$ ) dans l'état d'équilibre sont en bon accord avec les données expérimentales [38].

\* La phase la plus stable pour les trois composés est à l'état  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  et  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  magnétique

✓ **Propriétés électroniques et magnétique**

\* Nos calculs de la structure électronique des composés  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  et  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  indiquent l'absence d'un gap d'énergie pour le spin (up).

\* Les courbes des densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des composés  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  et  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  sont asymétriques.

\* L'asymétrie des courbes des densités d'états est due en grande partie à la contribution de l'atome de Co.

✓ **Propriétés thermiques**

\* L'augmentation de la température engendre une augmentation du paramètre de maille et une légère diminution du module de compression des trois composés ternaires  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  et  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ .

\* A haute température, le coefficient de la dilatation thermique devient linéaire pour les trois composés  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  et  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ .

\* A basse température, la capacité calorifique des trois composés varie en  $T^3$ , comme le montre le modèle de Debye. Par contre, à haute température, la capacité calorifique devient une constante égale à  $99,26541 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Cette valeur est proche de la limite classique de Dulong et Petit,  $CV = 3R$ .

# **Références bibliographiques**

---

## Références

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B864, (1964) **136**
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A1133, (1965) **140**
- [3] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [4] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge, University Press.2006.
- [5] C. Kittel ; *Introduction à la physique de solide*. 5e édition Dunod (1983).
- [6] M. Born et R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) **84** 457 (1927)
- [7] D.R. Hartree ; Proc. Cambri. Phil. Soc. **24** 89 (1928)
- [8] J V. Fock ; Z. Phys. **61** 126 (1930) ; **62** 795 (1930)
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **B 136** 864 (1964)
- [10] E. Wimpe ; J. Computer-Aided. Mat. Des. **1** 215 (1993)
- [11] J.P. Perdew et Y. Wang ; Phys. Rev. **B 45** 13-244 (1992)
- [12] D.M. Ceperley et B.J. Alder ; Phys. Rev. Lett. **45** 566–569 (1980)
- [13] G. Ortiz et P. Ballone ; Phys. Rev. **B 43** 6376 (1991)
- [14] J.P. Perdew et Y. Wang ; Phys. Rev. **B 33** 8800 (1986)
- [15] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof ; Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996)
- [16] W. Kohn ; Rev. Mod. Phys. **71** 1253 (1999)
- [17] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [18] J. C. Slater, Phys. Rev. **51** 846 (1937)
- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B 12** 3060 (1975)

- [20] 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).
- [21] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), ISBN 90 807215 (2002)
- [22] S. Goedecker ; Phys. Rev. **B 47** 9881 (1993)
- [23] R. Hamann ; Phys. Rev. Lett. **42** 662 (1979)
- [24] M. Weinert ; J. Math. Phys. **22** 2433 (1981)
- [25] Takeda et J. Kubler ; J. Phys. **F 5** 661 (1979)
- [26] J. Petru et L. Smrcka, Czech ; J. Phys. **B 35** 62 (1985)
- [27] L. Smrcka, Czech ; J. Phys. **B 34** (1984) 694
- [28] R. Evans, M. I. Drby ; J. Phys. **F 14** (1987) 1671
- [29] D. J. Singh ; Phys. Rev. **B 43** (1991) 6388
- [30] C. Chauvin, Thèse de Doctorat " Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques", Université de Grenoble (2005).
- [31] F. Heusler, Verhandl. Deut. Phys. Ges. 219(1903).
- [32] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak, Philos. Mag. **B 49** 295 (1984) .
- [33] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kanter, V.V. Kokorin, R.C. O'Handley, Appl.Phys.Lett.**69** 1966-1968 (1996).
- [33] Y.Fujita,K.Endo,M.Terada and R.Kimura,J.Phys.Chem.Solid**33** 1443(1972).
- [34] M. Kido, H. Ido, and G. Kido, J. Magn. Magn. Mater., **705** 104-107 (1992).
- [35] 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 (kalheinz Schwarz, Techn. Univeritat W ienna, Austria) (2001)

- [36] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A, (1944).
- [37] V.G. Tyuterev, N. Vast, Computational Materials science, Volume **38**, issue 2, (2006).
- [38] T. Ouahran, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen (2011).
- [39] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. J.Phys. Comm.**158** 57 (2004).
- [40] E. Francisco, J.M.Recio, M.A.Blanco, A.M.Pendás, J.Phys.Chem.102 1595 (1998).
- [41] L. Rabahi. Mémoire de Magistère, USTHB Alger (2010).
- (\*) S.NOUI Mémoire de Magistère "étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des composés  $\text{NaZnX}$  ( $X=\text{P}$ ,  $\text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) " Université El Hadj Lakhdar Batna (2012).
- (\*\*) Z. SOUADIA Mémoire de Magistère "Modélisation des propriétés thermiques des alliages intermétalliques  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{AlZr}$ ,  $\text{Fe}_2\text{AlNb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  et  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ . " universite des sciences et de la technologie houari boumediene (2012).
- (\*\*\*) A. DIF, Thèse de master "Les propriétés électroniques et magnétiques des composés  $\text{YFe}_2$  et  $\text{ZrFe}_2$  dans la phase de Laves : calcul ab-initio", UNIVERSITE DE M'SILA (2012).

## Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de trois composés de Heusler  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  et  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA(96)) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés thermiques ont été calculées par le code Gibbs.

Les valeurs du paramètre de maille d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les propriétés électroniques montrent que les trois composés sont des semi-métaux ferromagnétiques. Le modèle de Debye utilisé, pour les trois systèmes étudiés, donne de bons résultats pour les propriétés thermiques.

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

## Abstract

Structural, electronic and magnetic properties of three Heusler compounds:  $\text{Co}_2\text{VSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  and  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  of Heusler investigated by using the full-potential (Linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) within density functional theory. We employed generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential. The thermal properties were calculated by the Gibbs code.

The equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental. The electronic properties show that the three compounds are semi-metals ferromagnetic. Debye model used gives good results for the thermal properties of the systems studied.

## ملخص

تمت دراسة الخصائص البنوية، الإلكترونية والمغناطيسية بواسطة طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والتي تركز على نظرية وقد استعملنا تقريب التدرج المعمم  $\text{Co}_2\text{VSn}, \text{Co}_2\text{ZrSn}, \text{Co}_2\text{TiSn}$  للمواد التي تدعي سبانك هوسلر وهي DFT الكثافة الدالية Gibbs كما قمنا بحساب الخصائص الحرارية باستعمال برنامج (XC) من أجل كمون التبادل الارتباط (GGA) ثوابت الشبكة تقريبا متوافقة مع النتائج التجريبية. بينت الخصائص الإلكترونية أن المركبات الثلاث هي مواد مغناطيسية نصف معدنية. أعطى نموذج ديبي نتائج جيدة للخصائص الحرارية.

Heusler اطوار Gibbs , ab-initio , DFT , LAPW الكلمات المفتاحية: حساب