

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-MSILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N° :PhAPP 06/2019



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : PHYSIQUE  
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique  
Par :BOUGUERRA KHALIL

Intitulé

**L'effet de la structure sur les propriétés  
électroniques et magnétiques dans les alliages  
d'Heusler**

**Soutenu le 04 / 07 /2019 devant le jury composé de :**

H.BAAZIZ	Prof	Univ. de M'sila	Président
Z.CHARIFI	prof	Univ. de M'sila	Rapporteur
K.BOUFERRACHE	Dr	Univ.de M'sila	Examineur
T.GHELLAB	MCB	Univ.de M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2018/2019**

## *Remerciements :*

*Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur Pr. Charifi Zoulikha d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.*

*Je remercie les membres de jury :Baaziz .H ,Bouferrach.K ,Ghellab.T que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.*

*Un grand merci au Dr.saad essaoud saber, pour leurs aides, leurs savoir scientifique de qualité, leurs gentillesse, et disponibilité et leurs patience.*

*Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de section de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à ma formation.*

*Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.*

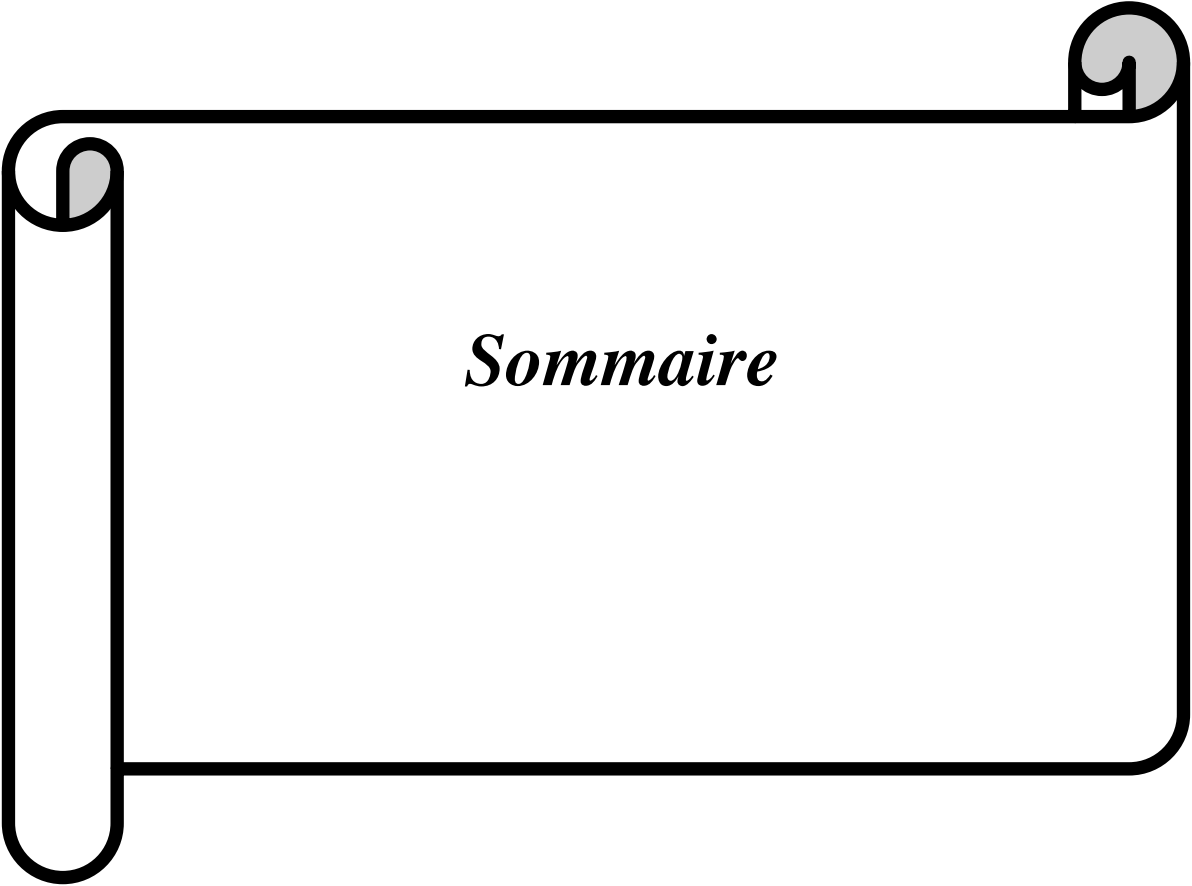
*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

- ❖ *à mes chers parents.*
- ❖ *à mes soeurs .*
- ❖ *à mes frères .*
- ❖ *à toute ma famille, Surtout Khawla et Amir .*
- ❖ *à tous mes amis.*
- ❖ *à tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*

*Khalil.*



*Sommaire*

## Sommaire :

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### Chapitre I: les alliages d'Heusler

I.1. Introduction .....	4
I.2. L'électronique de spin.....	4
I.3. Polarisation en spin .....	5
I.4. Les demi-métaux.....	5
I.5. Les propriétés physiques des alliages d'Heusler .....	6
I.6. Alliages Heusler .....	7
I.7. Alliages Heusler inverses .....	7
I.8. Les alliages Heusler quaternaires .....	8
I.9. Les alliages Full-Heusler.....	8
I.10. Les alliages Half-Heusler .....	8
I.11. Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling .....	8
I.12. Les différentes formes de magnétisme .....	9

### Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction .....	13
II.2. Équation de Schrödinger.....	13
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	14
II.4.1 Approximation de Hartree .....	15
II.4.2 Approximation de Hartree-Fock .....	15
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	16
II.5.1. L'approche de Thomas-Fermi.....	16
II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	16
II.5.3. Les équations de Kohn-Sham.....	17
II.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham .....	18
II.5.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	19
II.6. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	19
II.8.1. Approximations de gradient généralisé (GGA) .....	20
II.8.2. L'approximation mBJ.....	20

II.9. L'auto-cohérence dans les calculs.....	22
--	----

### **Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

III.1. Introduction.....	26
III.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	26
II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	26
III.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	28
III.4.1. Principe de la méthode (LAPW) .....	28
III .5. Les rôles des énergies de linéarisation (E <sub>l</sub> ) .....	29
III.6. Constructions des fonctions radiales.....	29
III.7.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	29
III.7.2. Les fonctions radiales relativistes.....	30
III.8. Résolution de l'équation de Poisson .....	32
III.10. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	33
III.11. Les fenêtres d'énergies multiples.....	33
III .12. Le développement en orbitales locales.....	34
III.13.Traitement des effets de spin-orbite.....	34
III.14. Le code WIEN2k.....	35

### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV .1. Introduction .....	41
IV .2. Détails de calculs.....	41
IV .3. La structure cristalline du alliages d Heusler.....	42
IV .4. Les Propriétés Structurales.....	44
IV .4.1. Etat d'équilibre et la stabilité structurale.....	44
IV .4.2. Les distances et les angles interatomiques .....	47

IV .5. Propriétés électroniques.....	48
IV .5.1. La structure de bande.....	48
IV .5.2. Densité d'états (DOS) .....	54
IV .5.3. La polarisation de spin.....	61
IV .6. Propriétés magnétique .....	61
IV .7. Les Propriétés élastiques.....	63
IV .7.1. Module de Young .....	63
IV .7.2. Paramètre anisotrope.....	63
IV .7.3. Module de cisaillement.....	63
IV .7.4. Coefficient de poisson.....	64
Conclusion générale .....	67

## Liste des Figures

Figure	Titre	Page
I.1	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).	6
I.2	Le tableau périodique	7
II.1	L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.	22
III.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	27
III.2	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	34
III.3	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	37
IV.1	Structure cristalline du composé $V_2YAl$ dans les deux types $Hg_2CuTi$ et $Cu_2MnAl$ .	44
IV.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $V_2YAl$ ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) dans les deux phases structurales $Cu_2MnAl$ et $Hg_2CuTi$	46
IV.3	Structure de bandes du composé $V_2CrAl$ en utilisant les approximations GGA et mBJ	51
IV.4	Structure de bandes du composé $V_2MnAl$ en utilisant les approximations GGA et mBJ	52
IV.5	Structure de bandes du composé $V_2FeAl$ en utilisant les approximations GGA et mBJ	53
IV.6	Structure de bandes du composé $V_2CoAl$ en utilisant les approximations GGA et mBJ	54
IV.7	Structure de bandes du composé $V_2NiAl$ en utilisant les approximations GGA et mBJ	55
IV.8	Densité d'états partielle et totale du composé $V_2CrAl$ en utilisant la GGA et mBJ	58
IV.9	Densité d'états partielle et totale du composé $V_2MnAl$ en utilisant la GGA et mBJ	59

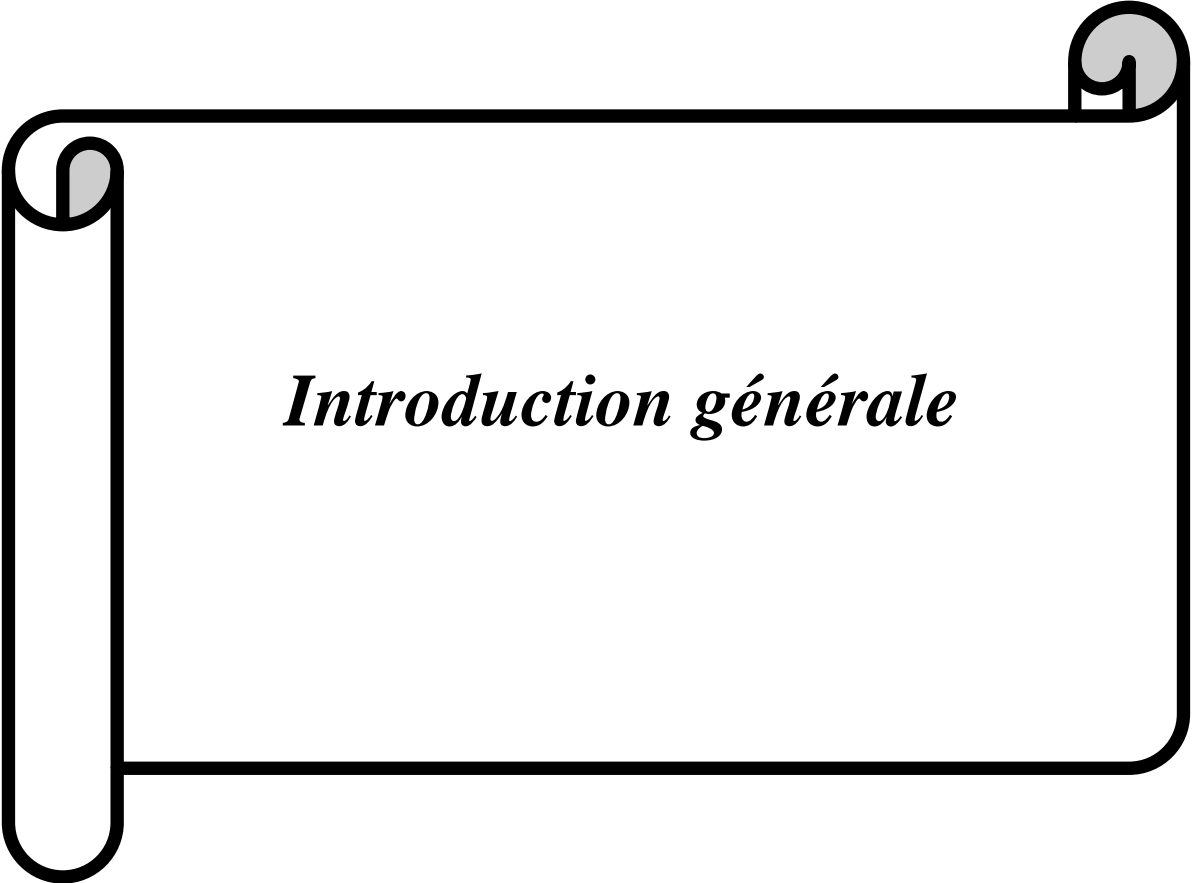
## Liste des figures

---

<b>IV.10</b>	Densité d'états partielle et totale du composé $V_2FeAl$ en utilisant la GGA et mBJ	60
<b>IV.11</b>	Densité d'états partielle et totale du composé $V_2CoAl$ en utilisant la GGA et mBJ	61
<b>IV.12</b>	Densité d'états partielle et totale du composé $V_2NiAl$ en utilisant la GGA et mBJ	62

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Résumé des différents types de comportement magnétique.	10
<b>IV.1</b>	Le paramètre du réseau $a$ , Le module de compressibilité $B$ et sa dérivée $B'_0$ pour les composés $V_2YAl$ ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co$ et $Ni$ ) par les approximations LDA et GGA	46
<b>IV.2</b>	Les distances interatomiques sélectionnées en ( $\text{\AA}$ ) de l'alliage $V_2YAl$ ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ).	47
<b>IV.3</b>	gaps énergétiques calculés par les deux approximations GGA et mBJ pour le deux composés $V_2YAl$ ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ).	54
<b>IV.4</b>	La polarisation calculées par les deux approximations GGA et mBJ deux composés $V_2YAl$ ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )	61
<b>IV.5</b>	Le moment magnétique total $\mu_{tot}(B)$ , avec le moment magnétique partielle des atomes $V_2YAl$ ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) calculé par les deux approximations GGA .	62
<b>IV.6</b>	Les constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{44}$ en (GPa), Module de cisaillement $G$ (GPa) et de Young $E$ , le coefficient de Poisson $\nu$ et l'anisotropie $A$ des Heusler $V_2YAl$ ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )	65



***Introduction générale***

## Introduction générale :

Le progrès rapide du monde est liée a l'utilisation correcte des matériaux dans les différentes filières de la vie, donc il est nécessaire de crée un champ spécialisé a l'étude par la caractérisation et la modélisation de ses matériaux, c'est la physique du solide qui est considérée comme une branche riche et diverse et une partie indissociable du développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier but de la physique du solide. Il existe un grand nombre des matériaux avec des propriétés et des comportements divers selon la nature et les conditions d'utilisation. Les Alliages *Heusler* [3], est une classe des matériaux très importante comprend de plus de 1000 composés. Dans le passé, les alliages *Heusler* ont souvent été cosidéré alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les propriétés de ces alliages ayant un intérêt pour les applications spinotroniques et nanoélectroniques qui attire l'attention des chercheurs pour développern ont blocs des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique. Les Alliages *d'Heusler* sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après *Friedrich Heusler*, qui en 1903 a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de *Groot* et Al. en 1983 [4] de l'alliage  $\text{NiMnSb}$ , l'intérêt scientifique des alliages *Heusler* a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de  $\text{NiMnSb}$ , plusieurs autres alliages *Heusler* ont été prédits, par des calculs **ab-initio**, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages d'Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie [1].

Les alliages d'Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Dans l'étude des propriétés d'un matériau on distingue trois types de méthodes, le premier est la méthode empirique (expérimentale), c'est un outil ancien valable consiste à tester par des expériences la validité d'une hypothèse pour lui confirmer ou infirmer, l'expérience permet d'obtenir des données nouvelles, qualitatives ou quantitatives.

La deuxième méthode est la méthode semi-empirique qui nécessite à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales. La troisième est la méthode ab-initio, elles consistent à étudier les résultats sans réaliser de l'expérience réellement mais par des dispositifs (l'ordinateur) et avec des code spéciaux.

Dans ce travail les composés  $V_2YAl$  à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est proposé, Nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et élastique. Sa particularité est qu'elle ne fait intervenir aucune donnée ajustable expérimentalement dans les calculs et à ne considère que les paramètres fondamentaux des matériaux étudiés (exemples: les positions atomiques, le numéro atomique,...).

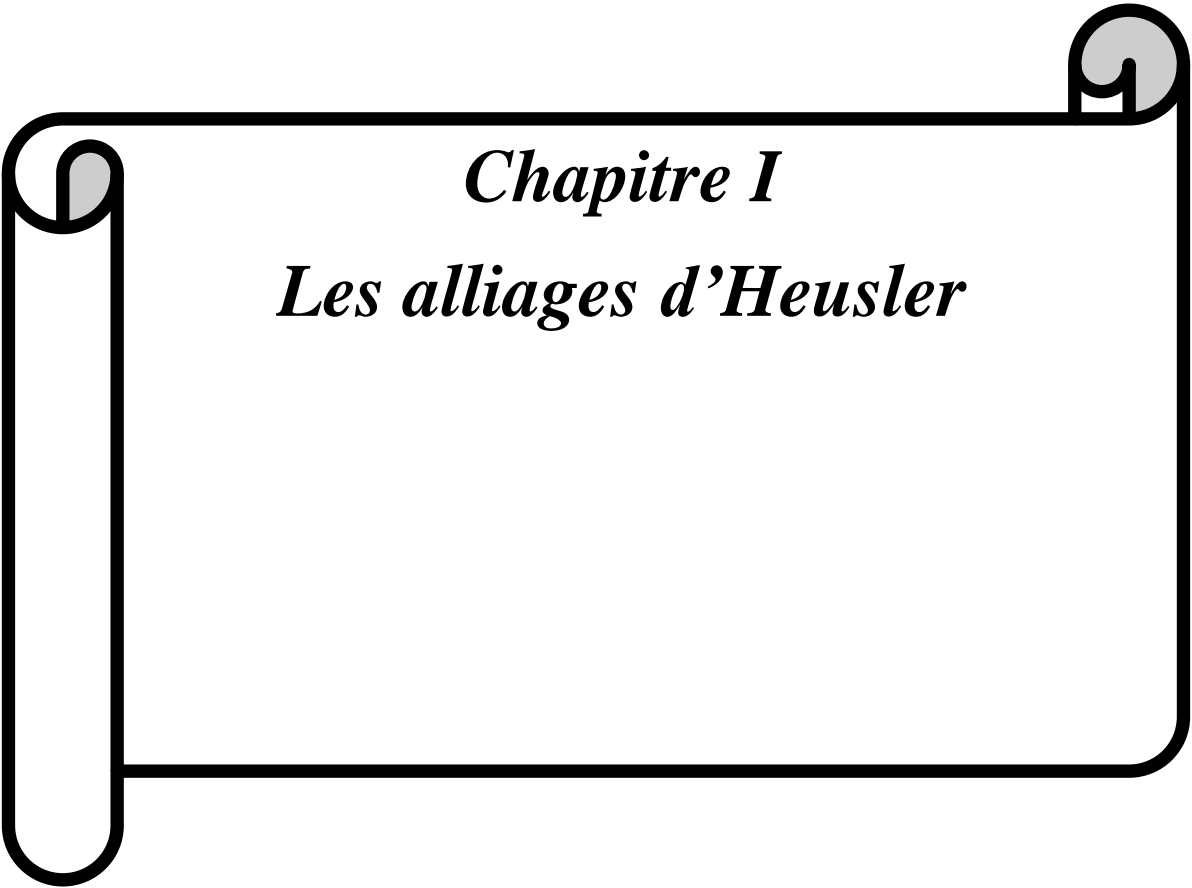
La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [2].

Ce travail est une contribution théorique à détermination des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des alliages  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) dans les deux types structurales  $Hg_2CuTi$  et  $Cu_2MnAl$ .

- Le travail est devisé en quatre chapitres, pour le premier chapitre on a présenté la méthode théorique utilisée, c'est une méthode quantique implanté dans le code de nos calculs, ainsi que les approximations de base et l'évolution de la méthode, Dans le deuxième chapitre nous exposerons la méthode qui utilise le formalisme de la DFT pour traiter le potentiel, c'est la méthode de tous électron FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW). Le troisième chapitre contient des informations générales sur la famille d'alliages de Heusler. Enfin, nous exposons dans le dernier chapitre notre travail de recherche en discutons les résultats du travail et nous terminerons par une conclusion générale.

Références:

- [1] H.Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ . Physique [physics]. Université Paris 13,( 2014).
- [2] S. Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen,( 2013).
- [3] I . Barkat . Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés:  $\text{CoVTiX}$  ( $X=\text{As}, \text{Si}$ ). Mémoire Master. Departement de Physique. Univ. de M'sila.(2017).
- [4] R. A.de Groot, F.M.Mueller, P.G.vanEngen,and K.H.J.Buschow. "New Class of Materials:Half-MetallicFerromagnets". *Phy.Rev.Lett*, 50(25): 2024, June (1983).



*Chapitre I*

*Les alliages d'Heusler*

## I.1. Introduction :

Depuis la naissance de la branche de spintronique, les Heuslers font encore l'objet de plusieurs recherches qui occupent une place intéressante en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. L'histoire de cette classe des matériaux peut être remontée à l'année 1903, quand Fritz Heusler a découvert un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [1] se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique [2]. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [3] et après une période, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler  $\text{NiMnSb}$  [4] qui est caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins. Aujourd'hui, innombrables des composés Heusler sont connus et présentant une grande variété de propriétés différents cas magnétiques [5] en plus de ferromagnétisme la plupart des alliages d'Heusler présentent un comportement demi-métallique [6], comme le composé  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  qui est ferrimagnétique demi métallique [7],  $\text{Ru}_2\text{MnGe}$  qui est demi-métal antiferromagnétique [8, 9] ainsi que de nombreuses autres propriétés intéressantes ont été trouvées comme la semiconductivité dans l'alliage  $\text{Fe}_2\text{TiSi}$ , la supraconductivité dans  $\text{Ni}_2\text{ZrGa}$  [10]. Pour ces avantages cette classe de matériaux attirent l'attention des physiciens grâce à des calculs ab-initio prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de cette famille [11–12]. Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos des alliages Heusler et nous essayons de fournir un aperçu générale de cette classe exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possible.

## I.2. L'électronique de spin :

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur la propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin) est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle il est basé sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier

totale de la technologie bien maîtrisée du silicium. Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [13] et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches **Fe/Cr** en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'**Albert Fert** de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de **Peter Grünberg** du Centre de recherche de **Jülich** en Allemagne [14,15]. Une équipe de recherche d'**IBM** menée par **Stuart Parkin** a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par **IBM** en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante.

### I.3. Polarisation en spin :

La Polarisation est un moyen de comprendre et d'identifier certaines propriétés électroniques et pour des raisons scientifiques et technologiques, il est important de pouvoir mesurer directement et facilement la polarisation des spins  $P(E_F)$  au niveau d'énergie de Fermi d'un matériau candidat. Cette tâche n'est pas facile expérimentalement [16], surtout pour un composé ferromagnétique avec ses bandes étroites « d » polarisées partiellement ou complètement et les large bandes « s » moins polarisées, hybridées avec les bandes « d ». Cela nécessite une technique spectroscopique qui peut discriminer entre les électrons de spin-up et spin-down au niveau Fermi comme la spectroscopie de photoémission à spin polarisé. Sa formule est directement liée avec des densités d'états électroniques DOS dépendantes des spins par l'expression suivante,

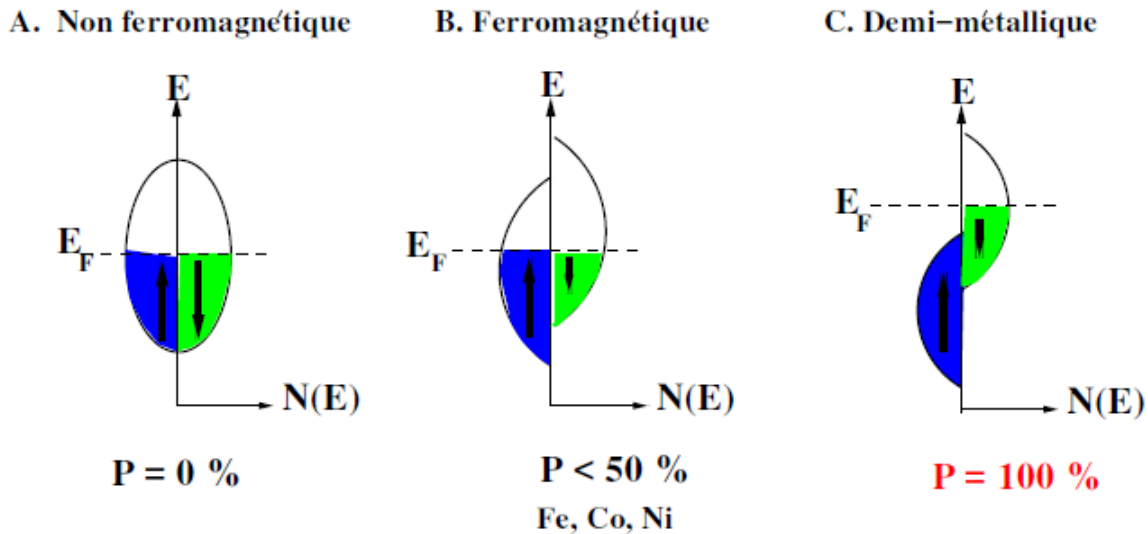
$$P = \frac{N(E_F)\uparrow - N(E_F)\downarrow}{N(E_F)\uparrow + N(E_F)\downarrow} \quad (I.1)$$

Où  $N\uparrow(E_F)$  et  $N\downarrow(E_F)$  sont les valeurs des densités d'états des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi.  $P(E_F)$  disparaît pour les matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques même en dessous de la température de transition magnétique.

### I.4. Les demi-métaux:

La première apparition du terme « demi-métal » est le début des années 1980 [17]. Dans un demi-métal, d'après **De.Groot**, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up↑ » ou « down ↓ ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un

comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up or down).



**Figure. I.1** : présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé : non magnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le **Co** ou le **Ni**. En effet, les bandes 3d du **Co** ou **Ni** sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de **Fermi**, ne sont pas polarisées. Des électrons « up↑ » ou « down↓ » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.[18]

### I.5. Les propriétés physiques des alliages d'Heusler :

Les alliages d'Heusler sont des matériaux magnétiques et beaucoup d'entre eux ont été prévus pour être demi-métalliques (la conséquence des interactions d-d ou d-p). La propriété ayant l'importance centrale est la polarisation de spin  $P$ , à  $E_F$ . Nous allons concentrer sur les moments magnétiques des alliages d'Heusler, le gap et la polarisation de spin des alliages demi-métalliques d'Heusler.

### I.6. les alliages d'Heusler :

Dans le passé, les alliages d'Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les alliages d'Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux [19].

**$X_2YZ$  Heusler compounds**

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

Figure. I.2 : le tableau périodique des éléments

### I.7. Les Alliages d'Heusler inverses :

Nous venons de voir que dans la structure full-Heusler, les deux atomes X sont équivalents par symétrie. Pour étudier les deux atomes X séparément, on utilise souvent le groupe d'espace N°216 (F43m) c'est-à-dire l'un des atomes X occupe le site 4c (1/4, 1/4, 1/4) et l'autre occupe le site 4d (3/4, 3/4, 3/4). Les atomes Y et Z occupent les sites 4a (0, 0, 0) et 4d (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Dans ce cas, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période une autre structure dit structure Heusler inverse est observée. Cette structure présente le prototype  $Hg_2CuTi$ , et encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages d'Heusler normaux par la formule  $(XY)XZ$ . Cette structure d'Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de  $Mn_2$  avec  $Z(Y) > Z(Mn)$ .

### I.8. Les alliages d'Heusler quaternaires :

Une autre famille des alliages d'Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [20] appelés les alliages d'Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX') YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (fcc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [21].

### I.9. Les alliages Full-Heusler :

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X<sub>2</sub>YZ dont X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L<sub>2</sub> prototype de cette structure régulière est Cu<sub>2</sub>MnAl [22, 23]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace Fm3m (n° 225).

### I.10. Les alliages Half-Heusler :

Les Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial n°216, Fm3m, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [24]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

### I.11. Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling :

Le moment magnétique est d'une grande importance dans le domaine de spintronique. Slater et Pauling ont développé une règle empirique liant le moment magnétique par atome  $m$  des éléments métayx de transition MT et leurs alliages au nombre moyen d'électrons de valence par atome qui est maintenant connu comme la règle Slater-Pauling. Nous allons discuter la façon dont une règle de type Slater-Pauling s'applique aux moments magnétiques dans les alliages Heusler. Si l'on définit  $(n\downarrow)$  comme le nombre de majorité-spin (minorité-spin) des électrons de valence par atome, le moment magnétique par atome (en  $\mu_B$ ) est : [25]

$$m = n\uparrow - n\downarrow \quad (I.2)$$

### I.12. Les différentes formes de magnétisme :

L'état magnétique de la matière est contrôlé par quatre facteurs :

- **Nature des atomes:** 1. Magnétisme: électrons dans l'orbite externe non appariée
- 2. Non magnétique: électrons sur une orbite externe non appariée

- **La distance entre les atomes** : magnétiques est liée aux interactions (Coulomb signifie la corrélation de charge et de spin).
- **la direction et la valeur des moments magnétiques** : des atomes (aléatoire, parallèle, non parallèle).
- **température curie  $T_c$**  : (lorsque le matériau atteint la température des matériaux coréens perdent leurs propriétés)

#### **I.12.1. Diamagnétisme :**

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale de toute matière, bien qu'il soit généralement très faible. Cela est dû au comportement non coopératif des électrons en orbite lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes qui n'ont pas de moments magnétiques nets (toutes les coques orbitales sont remplies et il n'y a pas d'électrons non appariés).

#### **I.12.2. Paramagnétisme :**

Cette classe de matériaux, certains des atomes ou des ions dans le matériau ont un moment magnétique net dû aux électrons non appariés dans les orbitales partiellement remplies. Ils seront les atomes portent un moment magnétique permanent dont l'orientation est aléatoire. Cependant, les moments magnétiques individuels n'interagissent pas magnétiquement entre eux (les distances interatomiques ou intermoléculaires sont suffisamment importantes pour que les moments n'exercent aucune interaction mutuelle), comme pour le diamagnétisme, l'aimantation est nulle lorsque le champ est supprimé. En présence d'un champ, il y a maintenant un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ, résultant en une aimantation positive nette et une susceptibilité positive.

#### **I.12.3. Ferromagnétisme :**

Les atomes dans la matière ferromagnétique possèdent chacun un moment magnétique individuel et **arrangé de façon parallèles** et ils sont en interaction avec leurs plus proches voisins => alignement collectif sur des domaines de l'ordre du micromètre

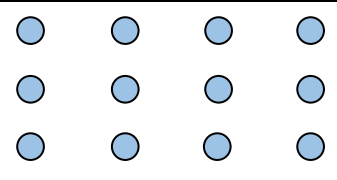
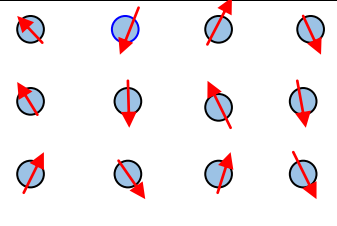
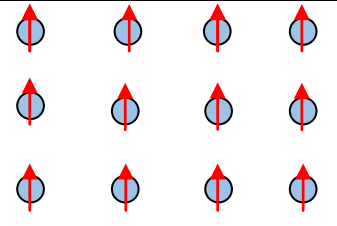
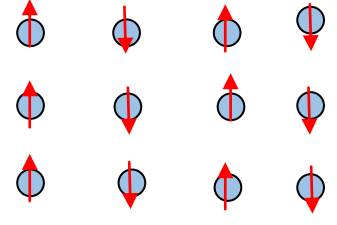
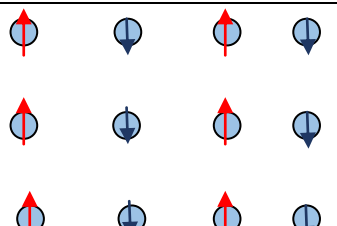
#### **I.12.4. L'antiferromagnétisme :**

Si les moments deux atomes A et B sont exactement égaux mais opposés, le moment net est égal à zéro. Ce type d'ordre magnétique est appelé antiferromagnétisme.

#### **I.12.5. Ferrimagnétisme :**

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure, on peut distinguer deux réseaux cristallins C et D, possédant les

moments magnétiques  $m_c$  et  $m_d$  antiparallèles et le plus souvent différents, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température. Au-dessus de la température de Curie ces matériaux deviennent paramagnétiques. Ces matériaux ont la conductivité très faible, ayant une grande importance pratique à haute fréquence. Mais la perméabilité est plus faible, le champ coercitif est plus élevé et le champ à saturation est plus faible. Les ferrites sont doux et durs. Du point de vue mécanique, les ferrites sont durs et cassants.

Type	carctéristique	Comportement	Atomique
<b>Diamagnetique</b>	non magnetique) (pas d'intercation)	Les atomes n'ont pas de moment magnétique. La susceptibilité est petite & négatif, $-10^{-6}$ à $-10^{-5}$	
<b>Paramagnetique</b>	(magnetique)(les moments désordonnés dans toutes les directions )(pas d'intercation)	Les atomes ont des moments magnétique oriente au hasard. La susceptibilité est petite & positif, $+10^{-5}$ à $+10^{-3}$	
<b>Ferromagnetique</b>	magnetique) (ordonnés parallèlement ) (intercation ) distance plus (AFM) $Mot \neq 0$	les moments magnétique sont parallèles magnétique aligné des moments. La susceptibilité est grande (sous $T_C$ )	
<b>Anti-ferromagnetique</b>	magnetique) $Mot = 0$ (ordonnés antiparallèlement ) (intercation ) distance siuffisamment petites	Sont alignés Moments magnétiques. La susceptibilité est petite & positif, $+10^{-5}$ à $+10^{-3}$	
<b>Ferrimagnetique</b>	( atomes mag ayant des M différents) $Mot \neq 0$ (ordonnés antiparallèlement ) (interaction )	moments magnétiques. La susceptibilité est grande (sous $T_C$ )	

**Tableau I.1 :** Résumé des différents types de comportement magnétique.

**Références :**

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* **5** (1903) 220.
- [2] F. Heusler. "Verhandlungender Deutschen Physikalischen Gesellschaft". Über magnetische Manganlegierungen, 5(219), 1903
- [3] A. J. Bradley, D. Sc., J. W. Rodgers, and B. Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". *Proceedings of the Royal Society of London: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 144(852): 340–359, March 1934
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [5] Tanja Graf, Stuart S. P. Parkin, and Claudia Felser. "Heusler Compounds - A Material Class With Exceptional Properties". *IEEE Trans. Magn*, 47(02): 367–373, December 2011.
- [6] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki. "Huge Spin-Polarization of L21-Ordered  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Epitaxial Heusler Alloy Film". *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(35): L1100–L1102, August 2005.
- [7] Markus Meinert, Manuel P. Geisler, Jan Schmalhorst, Ulrich Heinzmann, Elke Arenholz, Walid Hetaba, Michael Stöger-Pollach, Andreas Hütten, and Günter Reiss. "Experimental realization of a semiconducting full-Heusler compound:  $\text{Fe}_2\text{TiSi}$ ". *Physical Review B*, 90(08): 085127, March 2014
- [8] N. Fukutani, K. Inagaki, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano. "Structural and magnetic properties in Heusler-type ferromagnet/antiferromagnetic bilayers". *Journal of Applied Physics*, 113(17C): 103, March 2013.
- [9] Z. Aarizou, S. Bahlouli and M. Elchikh. "Structural, electronic and magnetic properties of  $\text{Ru}_2\text{CrGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{MnGe}$ : FP-LAPW calculations". *Modern Physics Letters B*, 15: 1550093, (2015)
- [10] Jürgen Winterlik, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Martin Jourdan, Kai Grube, Frédéric Hardy, Hilbert von Löhneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava. "Ni-based superconductor: Heusler compound  $\text{ZrNi}_2\text{Ga}$ ". *Physical Review B*, 78(18): 184506, (2008)
- [11] S. Fujii, S. Sugimura, I. Shida, and S. Asano. "Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$ )". *Journal of Physics:*

Condensed Matter, 2(43): 8583–8589,(1990)

[12] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida. "Magnetic Properties and stability of L21 and B2 phases in the Co<sub>2</sub>MnAl Heusler alloy". Journal of Applied Physics, 103(7): 07D718, 2008

[13] K. Yosida, "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys," Phys. Rev., vol. 106, no. 5, pp. 893–898, Jun. 1957.

[14] P. Grünberg, R. Schreiber, et al. Phys. Rev. Lett. 57: 2442 (1986).

[15] M. Baibich, N. J. M. Broto, et al. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices." Phys. Rev. Lett. 61: 2472 (1988).

[16] R.J. Soulen, Jr et al (1998) Science Vol. 282, Issue 5386, pp. 85-88

[17] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).

[18] F. Faid. Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe. 171 Pages. thèse de doctorat. Génie Physique. Faculté de Physique. Université Mohamed Boudiaf. Oran Algérie. (2018)

[19] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).

[20] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. **105**, 07E901 (2009)

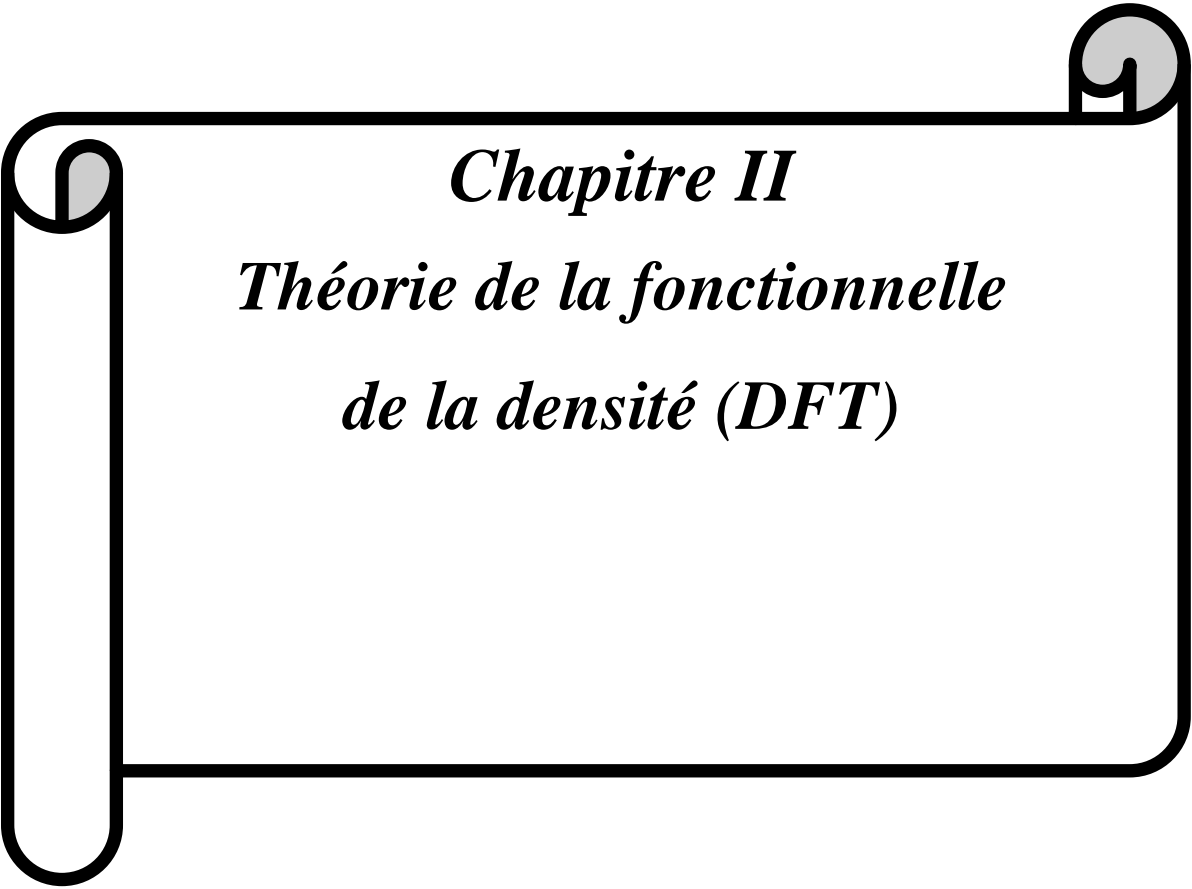
[21] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B **83**, 184428 (2011)

[22] Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". Über magnetische Manganlegierungen, 5(219), (1903).

[23] A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 144(852): 340–359, (1934).

[24] P. J. Webster. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese". Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32(6): 1221–1231, September 197

[25] M. Guezlane. Contribution à l'étude théorique des propriétés électroniques et magnétiques matériaux demi métalliques. 181 Pages. Physique des Matériaux. Université El-Hadj Lakhdar – BATNA. (2017).



***Chapitre II***  
***Théorie de la fonctionnelle***  
***de la densité (DFT)***

## II .1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques dans des systèmes complexes contenant un grand nombre d'atomes et d'électrons interagissant les uns avec les autres, en général, le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hoheberg-kohn et allant au-delà de l'approximation de Hartree Fock (HF) prenant en compte les effets de corrélation dans l'étude des propriétés physique de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly électroniques. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer les propriétés d'un système discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

## II .2. Équation de Schrödinger :

La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude par une description complète d'un système quantique a N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondant  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ .

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image des électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds dépendant du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude par une description complète d'un système quantique a N électrons requiert le calcul de principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II .1})$$

E : est l'énergie totale de système.

$\psi$  : est la fonction d'onde Independent de temps.

H : est l'Hamiltonien du système.

Où H est l'Hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{e-n} \quad (\text{II .2})$$

Ou :

- Énergie cinétique des N noyaux de masse M :

$$T_n = \sum_a T_a = \sum_{a=0}^{N_a} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_a}{2M_a} \right) \quad (\text{II.3})$$

-Énergie cinétique des M électrons de masse me :

$$T_e = \sum_{i=0}^{ne} T_i = \sum_{i=0}^{ne} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \right) \quad (\text{II.4})$$

- Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$U_{e-n} = - \sum_{i=1}^{ne} \sum_{\alpha=1}^{na} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

$$H = \sum_{i=0}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II.7})$$

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 [1] , avec  $10^{23}$  équation et le recours à des approximations s'impose.

### II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux  $T_n$  par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R)\Psi_e(r) \quad (\text{II-9})$$

où :  $\Psi_n$  est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.8) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

#### II.4.1. Approximation de Hartree :

En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ crée par tous les **autres** [5]. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_i) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.10})$$

#### II.4.2. Approximation de Hartree-Fock :

Fock a montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.10) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.11) on tient compte plus finement des interactions [6].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{II.11})$$

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ) définie dans l'espace

physique  $R^3$ . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable  $\rho$ , au lieu de l'espace de configuration à  $3N$  variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

### II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

Pour résoudre l'équation de *Schrödinger* avec  $N$  (utilise le même indice  $N_e$ ) électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode est basée sur l'approche de *Thomas-Fermi*

#### II.5.1. L'approche de Thomas-Fermi:

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité  $\rho(\vec{r})$  de ces électrons. Cette idée forme la base de L'approche de *Thomas-Fermi*. La théorie de *Thomas-Fermi* considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb  $V_e(\vec{r})$  créée par l'ensemble des noyaux fixes [7].

L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier la formule de l'énergie totale, la théorie a fait une approximation qui considéré l'énergie cinétique comme l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement en fonction de la densité  $V_e$  des électrons donnés comme suit [8]:

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}}}{10m} \quad (\text{II. 12})$$

#### II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de *Hohenberg* et *Kohn* [9] Les deux théorèmes sont comme suit:

##### **Théorème 01 :**

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

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0$  comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (II.13)$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (II.14)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

Notons que dans l'approximation de **Hartree**, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' + G[\rho] \quad (II.15)$$

$G[\rho]$  Représente l'énergie cinétique qui est la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

### **Théorème 02 :**

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (II.16)$$

**HohenbergetKohn** ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $E[\rho]$  et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

### **II.5.3. Les équations de Kohn-Sham:**

Ces équations ont pour objectif de déterminer les fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto-cohérente.

L'équation est donnée par [10] :

$$\left[ \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 17})$$

$\Psi_i(\vec{r})$  : : la fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$ : représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$  : :représente le terme de **Hartree** donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II. 18})$$

$$V_H = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \text{ à refaire } \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 19})$$

Donc les équations de **Kohn-Sham (K-S)** peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 20})$$

$$H = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\}$$

Où chaque électron subi l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

#### II.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équations de la forme suivante [11] :

$$\begin{aligned} H\Psi_i(\vec{r}) &= \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \right\} \Psi_i \\ &= \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II. 22})$$

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II. 23})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ : 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 construites, L'équation séculaire est définie comme suit:

$$(H - \phi \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II. 24})$$

Où

$$H_{ij} = \int dv \Phi_i H \Phi_j \quad (\text{II. 25})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II. 26})$$

$H$  : représente la matrice Hamiltonienne.

$S$  : la matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  n'est connu qu'approximativement [12].

### II.5.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [13].

### II.6. L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité local (*Local Density Approximation LDA*) [11] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\vec{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\vec{r}$  [14,17]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$  il sera associé à un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 27})$$

Où  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est:

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 28})$$

Enfin, le terme  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (II.27) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire),. L'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélration :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = (\varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho]) \quad (\text{II. 29})$$

Où le terme d'échange terme dit « d'échange de *Dirac* » est donné par :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 30})$$

La partie corrélration, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélration ont été développées par *Wigner* [16], *Vosko-Wilk-Nussair* [17], *Perdew-Zunger* [18] à l'aide de calculs Monté-carlo quantiques variationnels (*Variational Quantum Monté-Carlo VQMC*) effectué par *Ceperley et Alder* [19].

### II .8.1. Approximations de gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [20], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélration du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélration sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 31})$$

$\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ : exprime le gradient de la densité électronique.

Où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

### II.8.2. L'approximation mBJ:

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [21] et a été récemment publiée par Tran et Blaha [22]. Tran et Blaha [(23)] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [24] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélration de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha[25].ont introduit une simple

modification sur le potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides[26,27,28]et la méthode GW[29,30,31].La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [21] est comme :

$$\text{suit : } U_{\chi;\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi;\sigma}^{BR}(r) + \{(3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}\} \quad (\text{II. 32})$$

Où :

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité des électrons. $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[ 1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] \quad (\text{II.33})$$

$U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [32] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Le terme  $\sigma X$  dans l'équation (II.32) a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(r)$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}(r)$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$  et  $t_{\sigma}(r)$  ; tandis que le terme  $b_{\sigma}$  a été calculé en utilisant la relation suivante

$$b_{\sigma} = \left[ \frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 34})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [33]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend c=1 on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [23] Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de lamoyenne  $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 35})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha=-0.012$  (sans dimension) et  $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille élémentaire

### II.9. L'auto-cohérence dans les calculs:

Pour simplifier les calculs, En résolvant 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 II –1*. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (**K-S**), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (**K-S**) à 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  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 36})$$

i: représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$ : un paramètre de mélange (mixage).

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

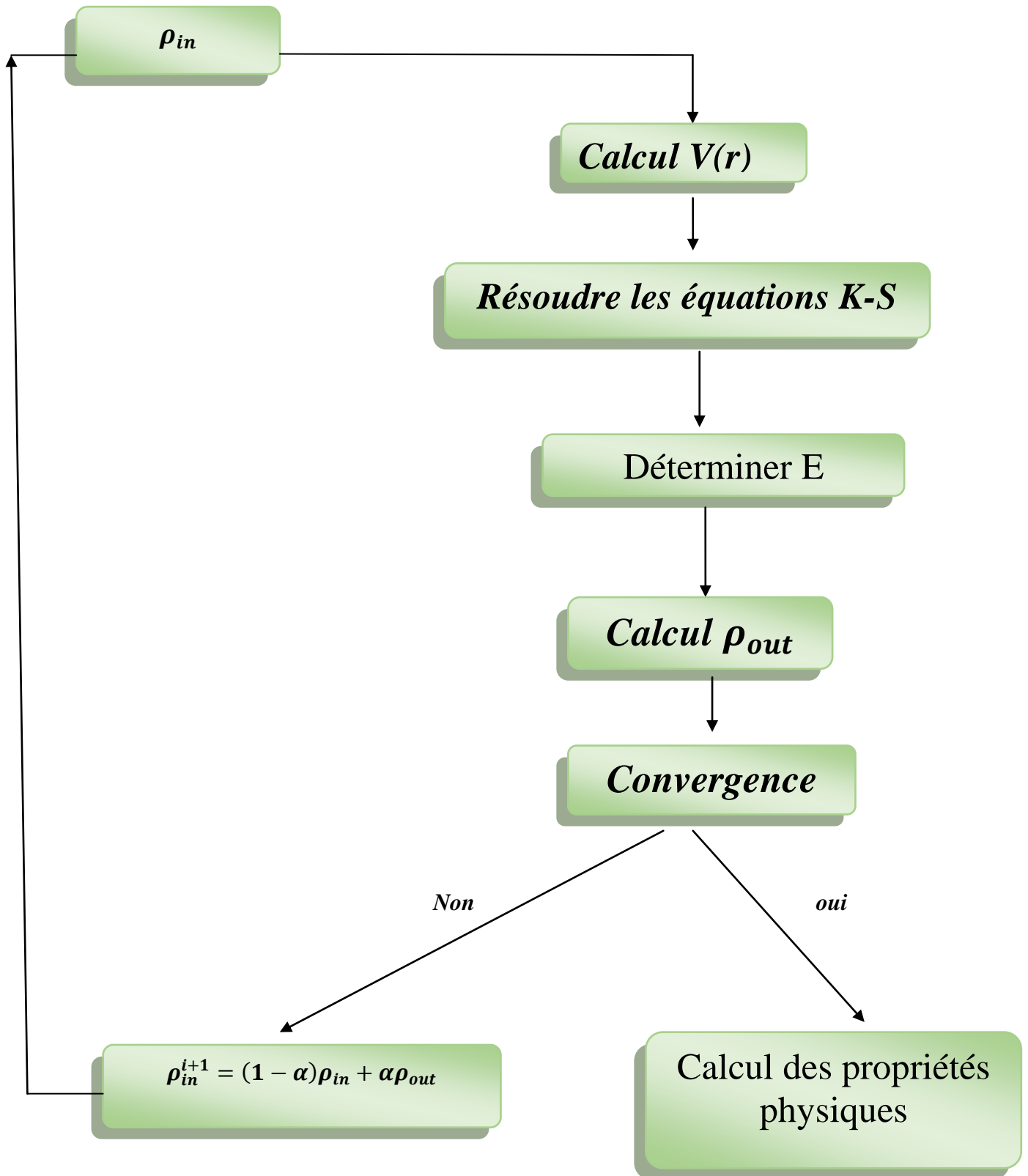


Figure II -1 : L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

**Reference :**

- [1] C.Kittel, Introduction à la physique de solide .5ème édition Dunod (1996).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Camb .Philos.Soc.24, 89 (1928).
- [5] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods”, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24,pp. 89–110, Cambridge University Press, 1928
- [6] J.C.Slater, Phys.Rev.81 ,385(1951).
- [7]L. H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73(1928).
- [9] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [12] R. M. Dreizler ,J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, New-York) (1985).
- [13] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [11]R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork).
- [14]A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098(1988).
- [15]J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671(1992).
- [16]E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, 678(1938).
- [17]S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [19] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [20]J.PPerdew,J.A. C hervay, S.H.Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, et C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46 6671(1992).
- [21]Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 221101.
- [22] F.Tran and P Blaha , *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- [23] F.Tran and P and K.Schwars , *J. Phy. Condens. Matter* **19** (2007) 196208.
- [24] A D .Becke and E R Johnson , *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 221101.
- [25] F.Tran and P.Blaha , *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- [26] J.Heyd ,J E. Peralta , G E.Scuseria and R L. Martin , *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 174101.

- [27] Paier, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 154709.
- [28] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 249901.
- [29] Aulbur W G, Stadele M, and Gorling A, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7121.
- [30] Faleev S V, Schilfgaarde M V and Kotani T, *phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 126406.
- [31] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 246403.
- [32] Becke A D and Roussel M R, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 3761.
- [33] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* **124**. 221101(2006).



*Chapitre III*

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

### III.1. Introduction :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de K-S dans le cadre de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées est développée par *Andersen* [1], la méthode FP-LAPW constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par *Slater* [2]. Ainsi, avant tout, nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW. 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 des harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par *Blaha* et *Schwarz* [3], basé sur la méthode FP-LAPW

### III.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [4, 5] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de *Slater* (1937-1964) [6, 7]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW).

### III.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

*Slater* considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure. III.1) : 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 :

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

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

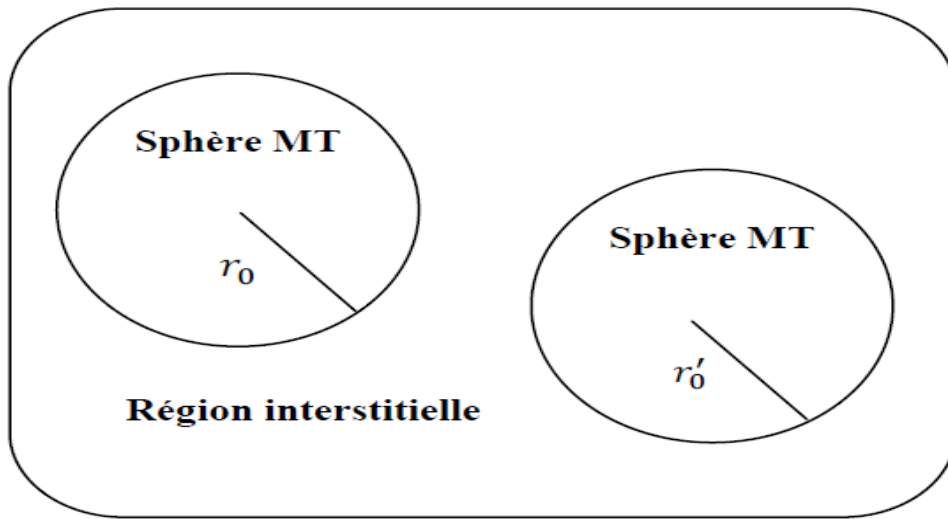
$C_G$ : Coefficients de développement.

$U_l(r)$ : La solution régulière de l'équation suivante [8] :

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

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$ : La composante sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure III.1. :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [9] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2rU_2}{d^2r} \quad (\text{III. 3})$$

$U_1U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

*Slater* 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 multipliées par les harmoniques sphériques 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 [2]

.Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  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 [8], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III. 4})$$

$J_l$ : La fonction de **Bessel**

$C_G$  :sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle

### III.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

#### III.4.1. Principe de la méthode (LAPW) :

les fonctions de base dans les sphères MT 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 :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III. 5})$$

Ces fonctions radiales  $\dot{U}_l$  et  $U_l$  assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III. 6})$$

Où :

$A_{lm}$  :sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l(r)$ .

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

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  $E_l$  [8] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III. 7})$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$  [10]. 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.

### **III.5. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :**

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à la valeur propre  $E$ , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [11].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  aux états du coeur n'est satisfaite que si ces états du coeur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode LAPW dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du coeur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du coeur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [12].

### **III.6. Constructions des fonctions radiales :**

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base sont des ondes planes dans la zone interstitielle et des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que

1- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$ .

2- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisferont 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  $G_{max}$ .

#### **III.7.1. Les fonctions radiales non relativistes :**

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_l$ .

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{III. 8})$$

Où  $V(\vec{r})$  : La composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$  d'après [8] est :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l \quad (\text{III. 9})$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  d'après [8] est donnée :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{III. 10})$$

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.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III. 11})$$

Où  $E$  est le paramètre d'énergie et  $E_l$  l'énergie des bandes  $l$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 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 Goedeker [13].

### III.7.2. Les fonctions radiales relativistes :

Pour les éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient en compte l'effet relativiste qui concerne seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III. 8) et (III.9) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, **Koelling** et Harman [14] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (**Roskey** [15], **Wood** et **Boring** [16] **Tekeda** [17], **Macdonald** et Al [18]). Les solutions de l'équation de *Dirac* sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III.12})$$

$k$ : le nombre quantique relativiste.

$\chi_{kv}$ : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

**Koelling** et **Harmon** [19] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{III. 13})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{III. 14})$$

$g'_k$ : Est la dérivée radiale de  $g_k$ .

$m$ : est la masse.

$C$ : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle  $lm$  [8] s'écrit comme suit :

$$\phi_{lms} = \left[ \frac{g_l Y_{lm} \chi_s}{2MC} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{III. 15})$$

Où  $\chi_s$ : est le spin non relativiste.

Définissant  $P_l r g_l$  et  $Q_l = r C \phi_l$ , l'équation séculaire relativiste devient

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (\text{III. 16})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III. 17})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de **Schrödinger** non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left( \left[ l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right) \quad (\text{III. 18})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme  $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right) (k+1)P$  (au membre droit de l'équation (II.14)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [20].

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{III. 19})$$

Et les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\phi_l$ .

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III. 20})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge où l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U_l^2$  est remplacée dans l'équation (III.10) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$  [20].

### III.8. Résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn et Sham contient le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(\vec{r})$ . Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(\vec{r})$  et du potentiel nucléaire.  $V_C(\vec{r})$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire):

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{III. 21})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [21]. et Weinert [22] est basée sur deux observations :

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III. 22})$$

Le développement de la fonction de **Bessel**  $J_l$  permet de calculer les ondes planes  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III. 23})$$

Alors :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{III. 24})$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère et  $R_{MT}$  son rayon

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III. 25})$$

En intégrant l'équation (III.25), on trouve:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{III. 26})$$

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

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III. 27})$$

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

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III. 28})$$

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

### III.10. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-coeur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de coeur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état semi-coeur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de coeur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

1. L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
2. L'utilisation d'un développement en orbitales locale [23].

### III.11. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [24].

Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure ( III.2). Dans ce traitement par le moyen des fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-coeur 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  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  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.

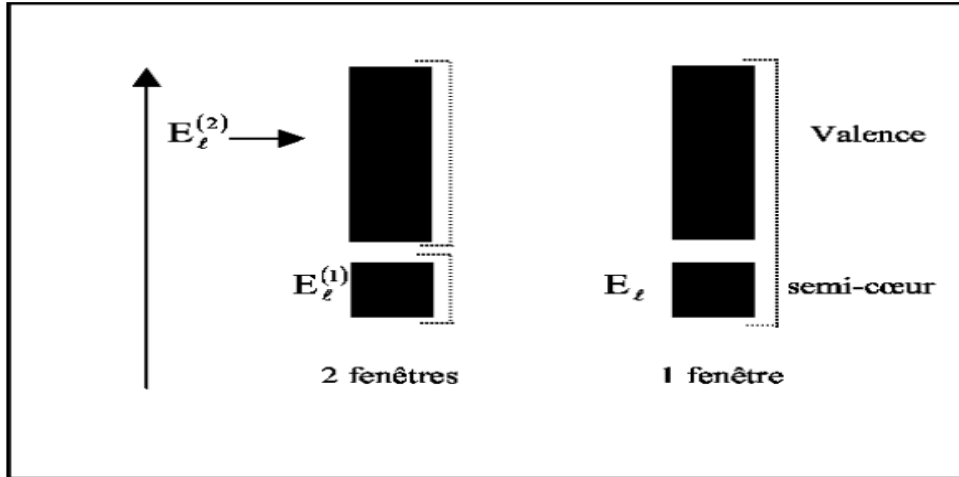


Figure III.2 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

### III.12. Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale de cette méthode est le traitement de tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [25], Perta [26], smrka [27], Shaughnessy [28] et Sngi a proposé une combinaison linéaire de deux fonction radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad (\text{III. 29})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence

### III.13. Traitement des effets de spin-orbite :

Dans l'étude non relativiste, le terme spin-orbite 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 [29]:

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm \ l' m'} [A_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle] + \\
 & B_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & A_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & B_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle
 \end{aligned} \tag{III.30}$$

$$\text{Avec } \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \sigma_{ll'} (\chi_{\sigma'}^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l' m'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2MC} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \tag{III.31}$$

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

#### III.14. Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [30] (Vienna University of Technology, Austria). Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants représentés sur la Figure (III -3) et qui sont liés par C. Shell Script :

**NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance  $f$ , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure cas.struct (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas.outputnn.

**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 coeur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes

**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 (POTENTIEL)** : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V$  ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [31].

✓ **LAPW1 (BANDES)** : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier cas.vector) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [31].

✓ **LAPW2** : utilise le fichier cas.vector ; il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

✓ **LCORE** : calcul les états du coeur de la partie sphérique du potentiel [31].

✓ **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du coeur, des états de semi-coeur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [31] qui sera utilisée à l'itération suivante.

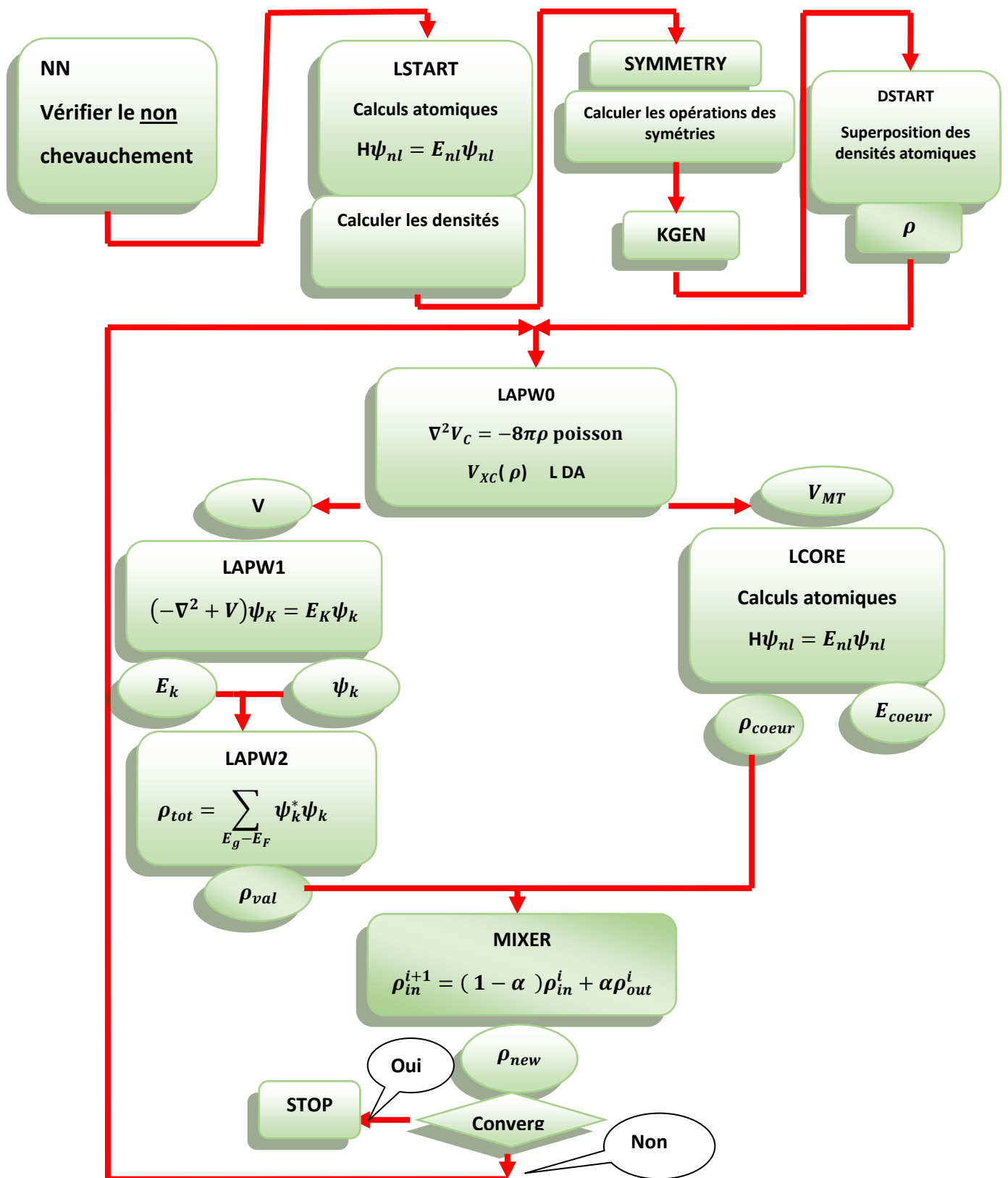


Figure.III.3: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

***Référence:***

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 5 N, 846 (1937)..
- [3] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz . Comp. Phys. commun. 59, 399(1990).
- [4] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [5] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [6] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697 (1983).
- [7] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [8]M. 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, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [9] O. Andersen, Phys .Rev .B, vol. 12, p. 3060,(1975).
- [10] C.SIFI .Thèse Doctorat ,Université d'Annaba (2010).
- [11] D.J.Singh,Phys.Rev.B44,7451(1991).
- [12] S.Goedecker, K.Maschke, Phys. Rev.B42, 8858 (1990).
- [13] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [14] D. Koelling, B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [15] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [16] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [17] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [18] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [20] K. Athmane .Thèse Magister. Université de M'sila, (2009).
- [21] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981)
- [22] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audo Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [23] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPWmethod, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition, (2006)
- [25] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [26] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).

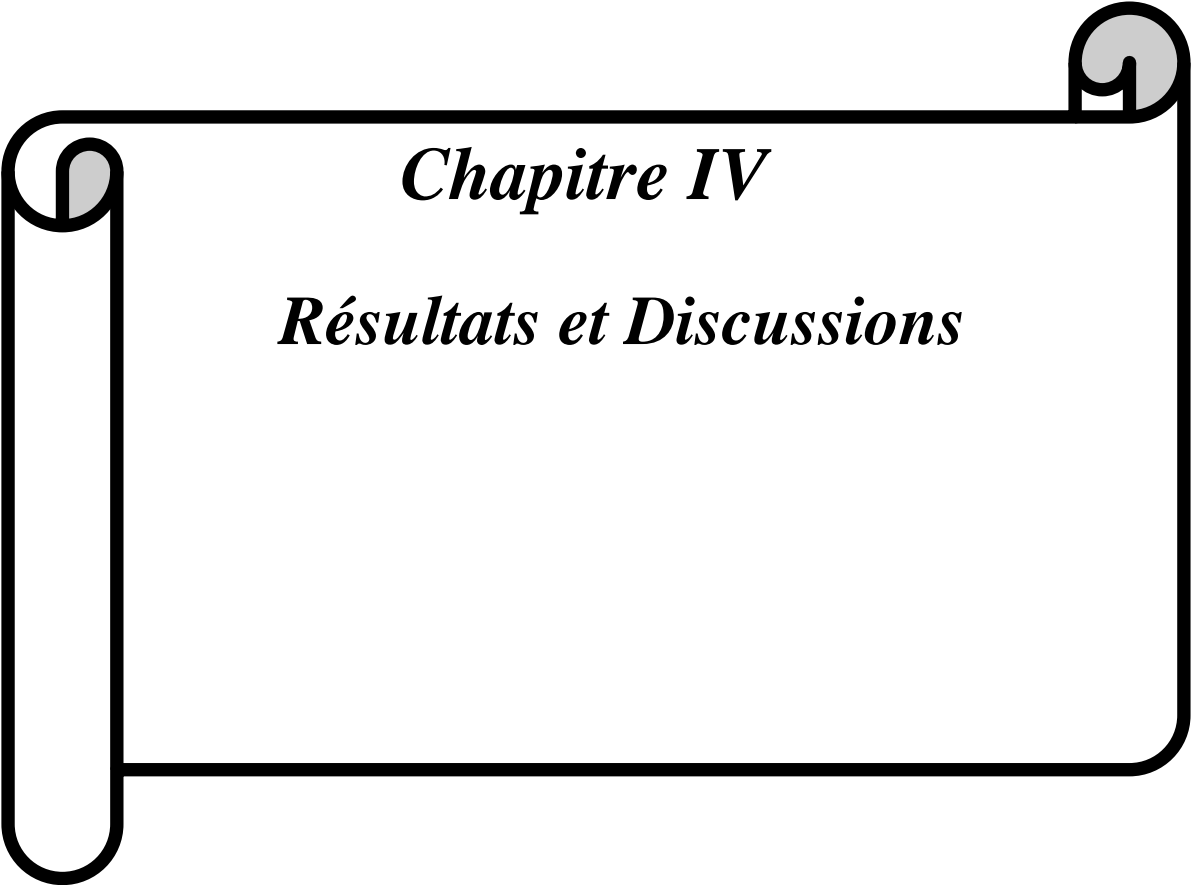
[27] G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).

[28] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

[29] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).

[30] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 5815 (2001).

[31] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).



*Chapitre IV*

*Résultats et Discussions*

# Chapitre IV :

## Résultats et discussion

---

IV .1.Introduction : .....	41
IV .2.Détails de calculs : .....	41
IV .3.La structure cristalline des alliages d Heusler : .....	42
IV .4.Les Propriétés Structurales : .....	43
IV .4.1.Etat d'équilibre et la stabilité structurale : .....	43
IV .4.2.Les distances et les angles interatomiques : .....	47
IV .5.Propriétés électroniques .....	48
IV .5.1.La structure de bande : .....	48
IV .5.2.Densité d'états (DOS) : .....	54
IV .5.3.La polarisation de spin .....	61
IV .6.Propriétés magnétique : .....	61
IV .7.Les Propriétés élastiques : .....	62

## IV.1. Introduction :

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Cependant l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et magnétique et élastiques des composés  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) dans le cadre de la DFT. Les calculs ont été réalisés par le code WIEN2K en utilisant la méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation LDA [1] et GGA [2]. Etant donné que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques l'approximation GGA et mBJ [3].

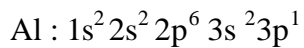
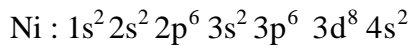
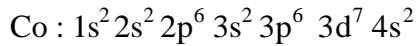
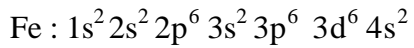
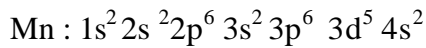
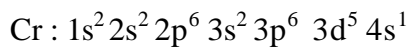
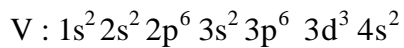
## IV .2. Détails de calculs :

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de la série des alliages  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec Full potentiel (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille élémentaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT, (ii) la région interstitielle (la région qui reste).

Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (MT) de 2.30 u.a pour chacun des atomes V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et 2.00 unité atomique (u.a) pour Al respectivement. La valeur du paramètre  $RMT \times K_{max}$  est égale à 9, où RMT est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin avec 1400 k. Le processus d'auto-coherent s'arrête quand l'énergie de convergence soit égale à  $10^{-4}$  Ry ainsi que la limite de la convergence de charge est fixée à  $10^{-4}$  e.

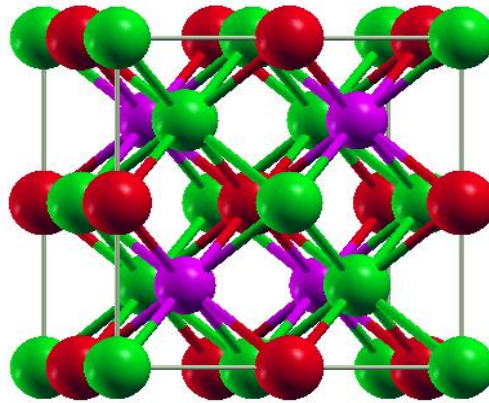
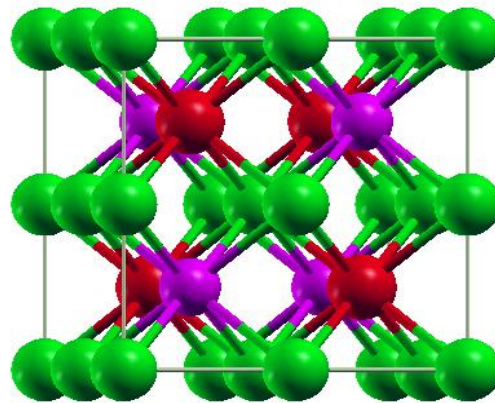
La configuration électronique de chaque élément est :



### IV .3. La structure cristalline des alliages d Heusler :

Les alliages d'Heusler  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni.$ ) ont la formule  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique. En général, les alliages d'Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées. Selon les positions atomiques on peut distinguer deux types structuraux différents :

- $Hg_2CuTi$  : les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et B (1/4, 1/4, 1/4), l'atome Y occupe le site C (1/2, 1/2, 1/2), et l'atome Z le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure III.1.1 (a).
- $Cu_2MnAl$  : les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4), et l'atome Z le site D (3/4, 3/4, 3/4) (voir la la figure III.1.1 (b)).

Types:  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ Type:  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .

**Figure . IV.1 :** Structure cristalline du composé  $\text{V}_2\text{YAl}$  dans les deux types  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .

#### IV .4. Les Propriétés Structurales :

Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales qui, constituent un pas important pour comprendre les autres propriétés des matériaux de point de vue microscopique.

##### IV.4.1. Etat d'équilibre et la stabilité structurale :

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les

comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'une autre étude théorique. 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 [4] donnée par :  $E(V) =$

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

Où  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire la constante du réseau correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{tot}$ .

Le module de compressibilité est donné par la formule suivante :

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

$B'$  : La dérivée du module de compressibilité :

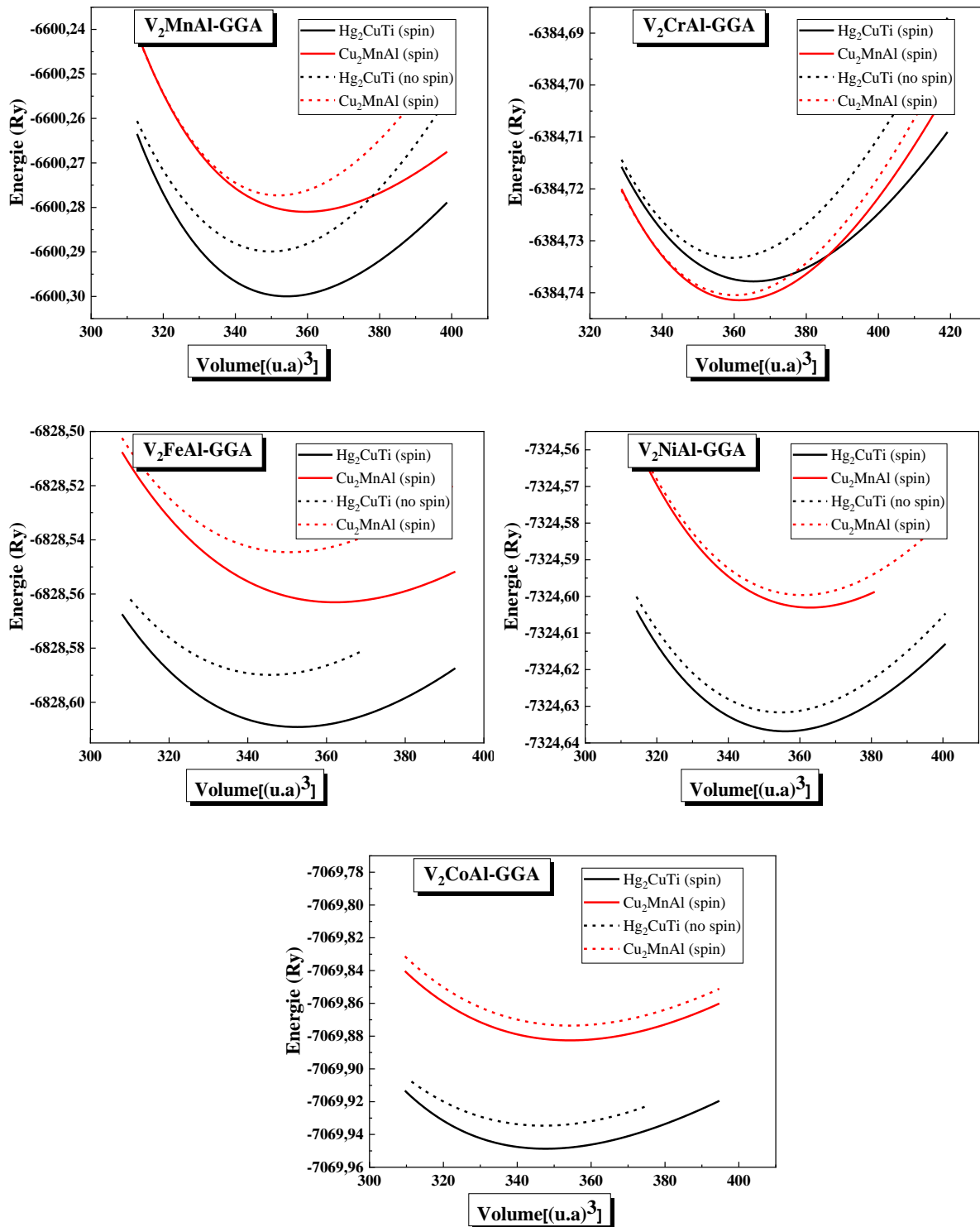
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV. 3)$$

Dans l'étude de l'état d'équilibre est l'analyse de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille, on a examiné les composés  $V_2YAl$  pour déterminer la phase structurale la plus stable parmi les deux types structuraux  $Hg_2CuTi$  et  $Cu_2MnAl$  en tenant en compte les deux états magnétiques paramagnétique et ferromagnétique.

Les figures ci-dessous présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée par l'approximation GGA dans les deux phases structurales et pour les deux cas magnétiques (paramagnétique « sans spin » et ferromagnétique « avec spin »)

la figures(IV. 2) montrent que :

- 1- l'état ferromagnétique est le plus stable pour tous les alliages et dans les deux types structurales  $Cu_2MnAl$  et  $Hg_2CuTi$
- 2- le type structurale  $Hg_2CuTi$  est le plus stable pour les composés  $V_2FeAl$ ,  $V_2MnAl$ ,  $V_2CoAl$  et  $V_2NiAl$  où cette type présente toujours l'énergie totale la plus basse.
- 3- le type structural  $Cu_2MnAl$  est le plus stable pour le composé  $V_2CrAl$  où cette structure présente toujours l'énergie totale la plus basse.



**Figure. IV.2:** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de V<sub>2</sub>YAl (Y= Cr, Mn, Fe, Co, Ni) dans les deux phases structurales Cu<sub>2</sub>MnAl et Hg<sub>2</sub>CuTi

4- Après l'ajustement des données par l'équation de Murnaghan nous avons déterminé les différentes valeurs des paramètres structuraux à l'état d'équilibre comme la constante de réseau ( $a_0$ ),

le module de rigidité ( $B$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) pour les deux phases structurales  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ .

		Type $\text{Hg}_2\text{CuTi}$				Type $\text{Cu}_2\text{MnAl}$			
		GGA		LDA		GGA		LDA	
		sans spin	spin	sans spin	spin	sans spin	spin	san spin	spin
$\text{V}_2\text{CrAl}$	$a(\text{Å})$	5.97	6.00	5.84	5.85	5.97	5.98	5.86	5.86
	autre calcul	6.05 [5]							
	Erreur	1.34%	0.83%	3.59%	3.41%				
	$B(\text{GPa})$	179.78	141.39	203.82	213.50	183.00	174.62	225.71	218.76
$\text{V}_2\text{MnAl}$	$a(\text{Å})$	5.91	5.94	5.79	5.81	5.93	5.97	5.81	5.81
	autre calcul	5.95 [5]	5.94 [6]						
	Erreur	0.67%	0.16%	2.76%	2.39%				
		0.50%	0 %	2.59%	2.23%				
	$B(\text{GPa})$	182.38	152.23	228.91	204.41	191.14	127.17	224.62	216.33
$\text{V}_2\text{FeAl}$	$a(\text{Å})$	5.89	5.93	5.77	5.79	5.92	5.98	5.80	5.82
	autre calcul	5.92 [5]							
	Erreur	0.50%	0.16%	2.59%	2.24%				
	$B(\text{GPa})$	184.83	169.08	217.76	193.67	182.81	148.86	210.07	184.36
$\text{V}_2\text{CoAl}$	$a(\text{Å})$	5.90	5.91	5.77	5.78	5.94	5.97	5.81	5.84
	autre calcul	5.93 [5]	5.91 [7]	5.92 [6]					
	Erreur	0.50%	0.33%	2.77%	2.59%				
		0.16%	0%	2.42%	2.24%				
		0.33%	0.16%	2.59%	2.42%				
$B(\text{GPa})$	177.58	174.54	209.35	205.04	4.26	159.88	200.52	193.87	
$\text{V}_2\text{NiAl}$	$a(\text{Å})$	5.94	5.95	5.81	5.81	5.97	5.99	5.85	5.85
	autre calcul	5.96 [5]							
	Erreur	0.33%	0.16%	2.58%	2.58%				
	$B(\text{GPa})$	163.30	155.58	192.98	198.03	165.51	156.39	188.99	184.68

**Tableau IV.1** : Le paramètre du réseau  $a(\text{Å})$ , le module de compressibilité  $B$  et erreur pour les composés  $\text{V}_2\text{YAl}$  ( $\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ ) par les approximations LDA et GGA

On peut déduire à partir du Tableau IV.2 les points suivants :

- 1- Les deux approximations LDA et GGA donnent des résultats différents en raison de la formule de calcul de l'énergie d'échange-corrélation.

2- Ces résultats montrent que l'approximation LSDA donne des résultats relativement éloignés aux de autres résultats théoriques par contre l'approximation GGA nous donne de bons résultats notamment les valeurs du paramètre de maille sont en bon accord avec celles trouvées dans travaux théoriques précédentes [5–7].

Le module de rigidité volumique (compressibilité) est une mesure de l'énergie requise pour produire d'une déformation donnée, nous avons calculé le module de compressibilité de l'alliage  $V_2YAl$  pour différents éléments Y dans les deux différentes phases structurales  $Cu_2MnAl$  et  $Hg_2CuTi$  et dans les deux cas magnétiques en utilisant l'approximation LDA et GGA. Nos résultats montrent que le module de compressibilité des alliages augmente avec l'augmentation du nombre Z (charge) jusqu'à 26 (le Fe ) puis il redescend pour les deux structures, alors on peut dire que l'alliage  $V_2FeAl$  deviennent plus dure (dure) .

#### IV.4.2. Les distances et les angles interatomiques :

La distance entre deux atomes qui exprime la longueur de la liaison varie selon la nature des deux atomes. Avant de calculer les distances interatomiques, nous allons déterminer la nature des liaisons composantes l'alliage  $V_2YAl$  et avec le logiciel Xcrysden [8] nous observons quatre types de liaisons V-V ,V-Y,V-Al et Y-Al. Dans l'états le plus stable, les distances interatomiques sont calculés à l'aide de l'approximation GGA et sont présentés dans le Tableau (IV.2)

D'après les résultats, on peut simplement observer que :

Les distances V-Al et Y-Al V-V sont presque égales et la distance entre les deux atomes de V-Y est de 3.001-2.955 Å

$V_2YAl$	V1-V2 (Å)	V-Y (Å)	V-Al (Å)	Y-Al (Å)
$V_2CrAl$	2,599	3,001	2,599	2,599
$V_2MnAl$	2,573	2,971	2,573	2,573
$V_2FeAl$	2,569	2,967	2,569	2,569
$V_2CoAl$	2,599	2,955	2,559	2,559
$V_2NiAl$	2,577	2,976	2,577	2,577

**Tableau IV.2.** : les distances interatomiques sélectionnées en (Å) de l'alliage d'Heusler  $V_2YAl$  (Y= Cr, M ,Fe, Co, Ni)

## IV.5. Propriétés électroniques :

### IV.5.1. La structure de bande :

Afin d'étudier le caractère demi-métallique dans les composés  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ). Nous avons essayé d'étudier leurs structures électroniques en utilisant les deux approximations GGA et mBJ. Les figures IV( 3,4,5,6,7) illustrent les structures de bandes polarisées en spin des alliages  $V_2YAl$  calculées aux paramètres d'équilibre, correspondant le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour les deux directions des spins majoritaires et minoritaires.

- Les deux approximations donnent des résultats presque similaires pour tous les composés  $V_2YAl$  et dans les deux directions de spins.
  - Pour le composé  $V_2CrAl$  (le seul composé qui est stable dans la phase structurale  $Cu_2MnAl$ ) Nous observons un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction autour du niveau de Fermi, ce qui indique le comportement métallique les deux directions de spins.
  - Pour les deux composés étudiés  $V_2MnAl$  et  $V_2FeAl$  qui sont stables dans la phase structurale  $Hg_2CuTi$ , les structures de bandes pour la direction des spins majoritaires (*up*) ont montré des comportements métalliques à cause de la présence des intersections des états au niveau de Fermi  $E_F$ , tandis que dans la direction de spin minoritaire (*down*) on trouve un gap énergétique autour du niveau de Fermi  $E_F$  0,54701 states/(eV.unit cell) et 0,6012 states/(eV.unit cell) pour  $V_2MnAl$  et  $V_2FeAl$ , respectivement calculé par l'approximation GGA. donc les composés  $V_2MnAl$  et  $V_2FeAl$  est un demi-métal avec un gap indirect  $Eg_l^W$ .
  - la structure de la bande du composé  $V_2NiAl$  dans l'approximation GGA et mBJ montre l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaire (*up*) et minoritaires (*down*), pour cette raison le composé  $V_2NiAl$  est un métal.
- Le  $V_2CoAl$  est métallique à cause de l'absence du gap énergétique dans le cas spin minoritaire, mais dans le spin majoritaires il présente un gap énergétique autour du niveau de Fermi  $E_F$  de 0,021 states/(eV.unit cell) donc le composé  $V_2CoAl$  est un demi-métal avec un gap indirect  $Eg_X^F$ .

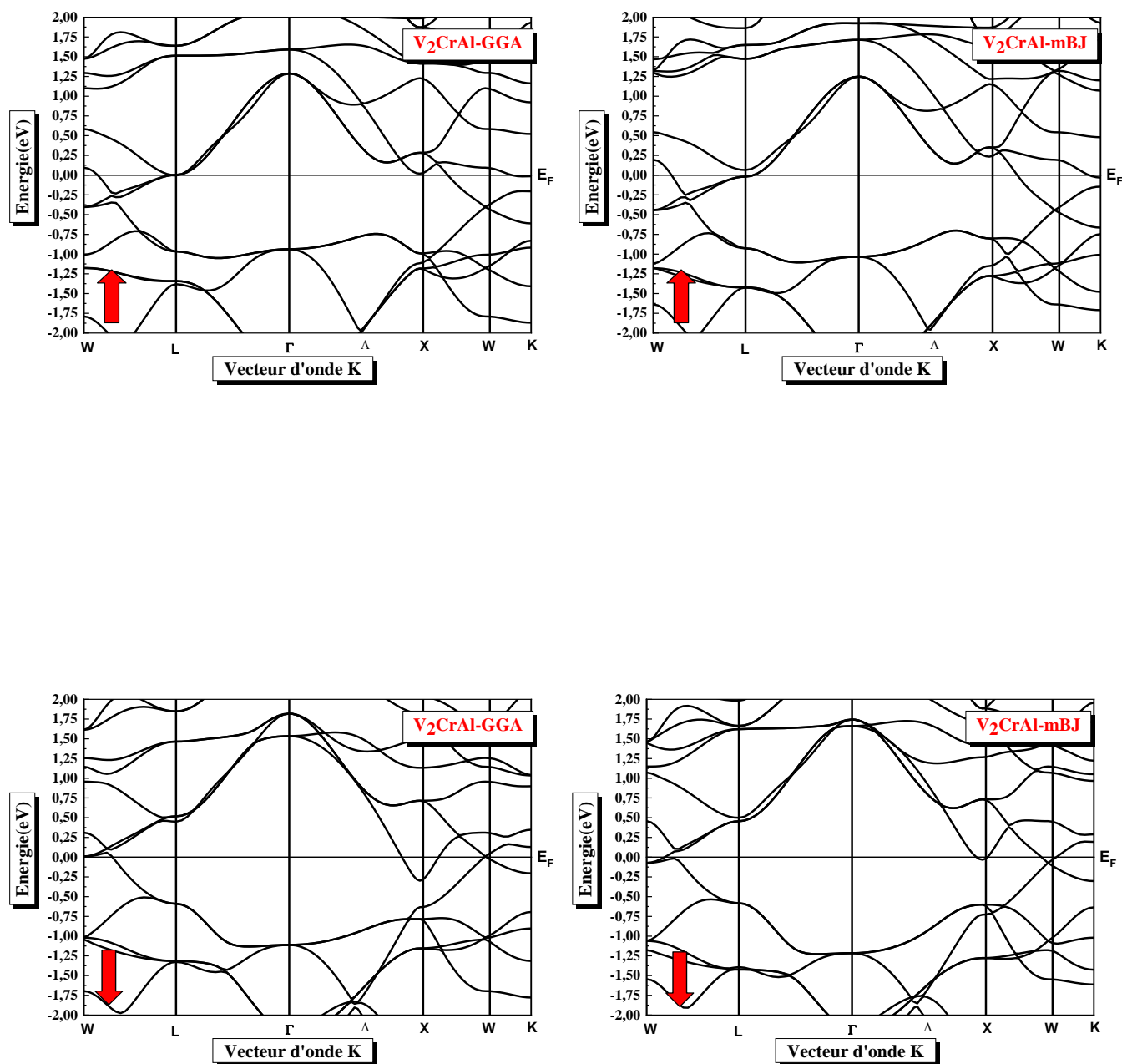


Figure IV.3: Structure de bandes des composés  $V_2CrAl$  en utilisant les approximations GGA et mBJ

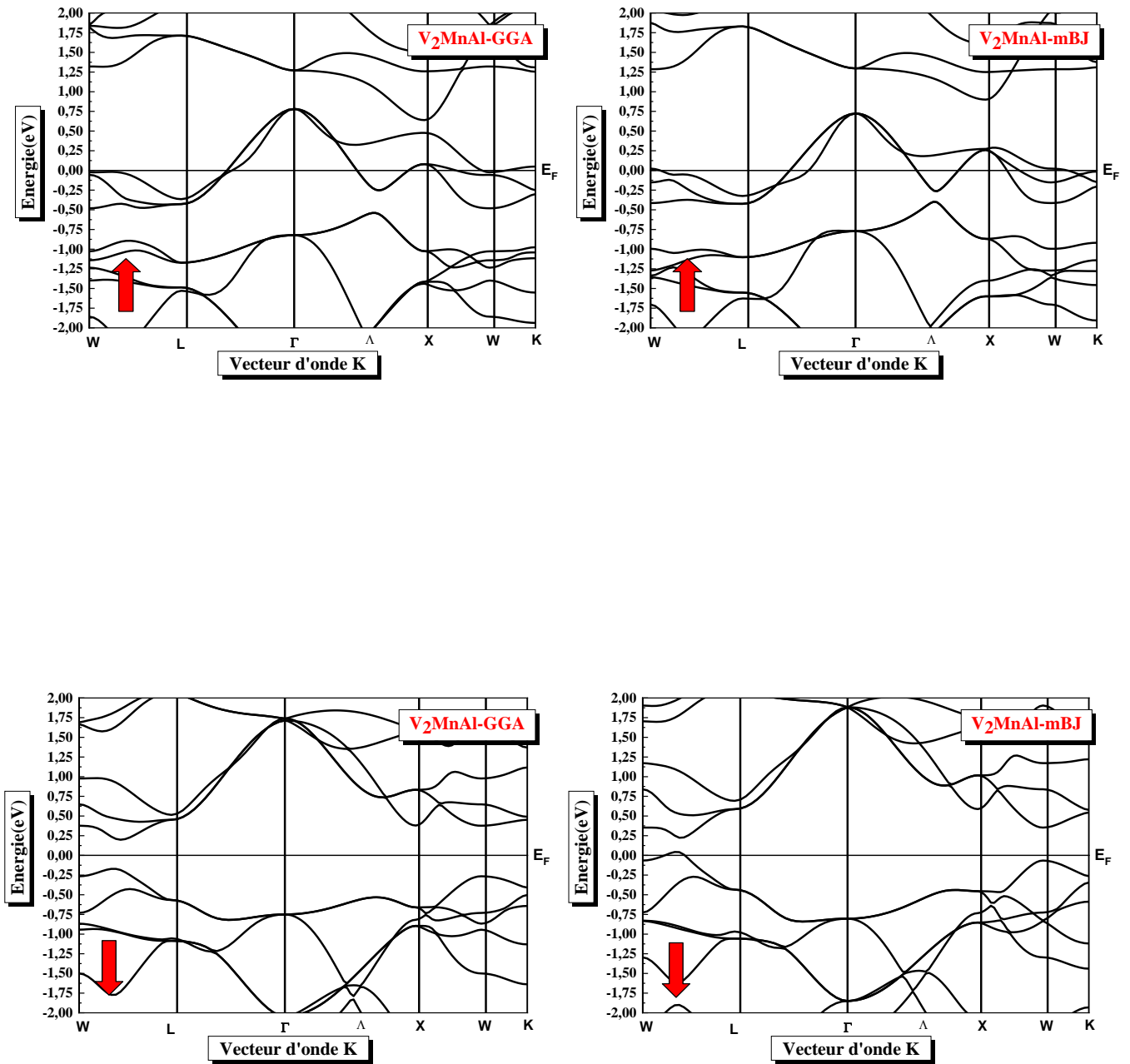


Figure IV.4: Structure de bandes des composés  $V_2MnAl$  en utilisant les approximations GGA

et mBJ

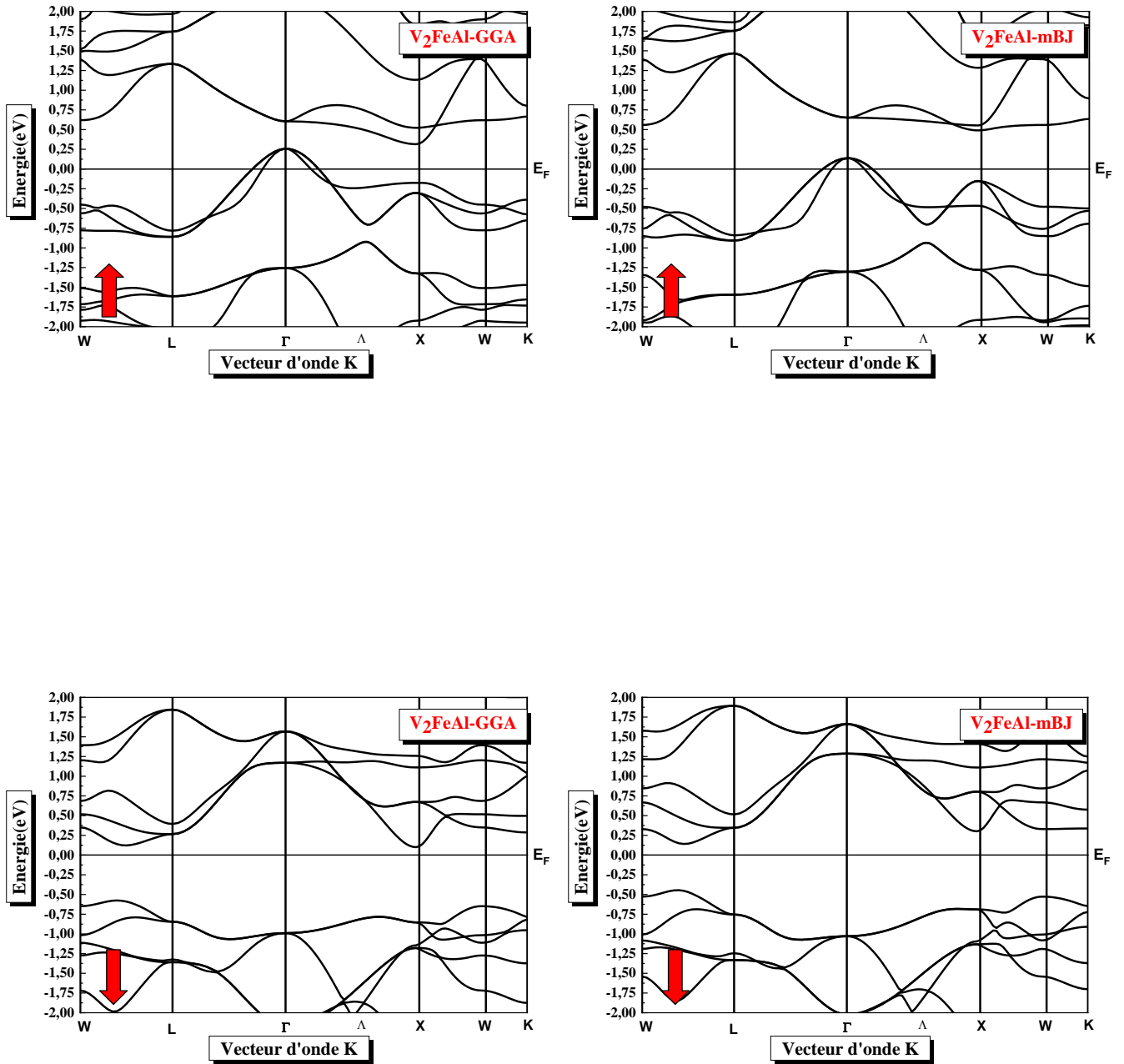


Figure IV.5: Structure de bandes des composés  $V_2FeAl$  en utilisant les approximations GGA

et mBJ

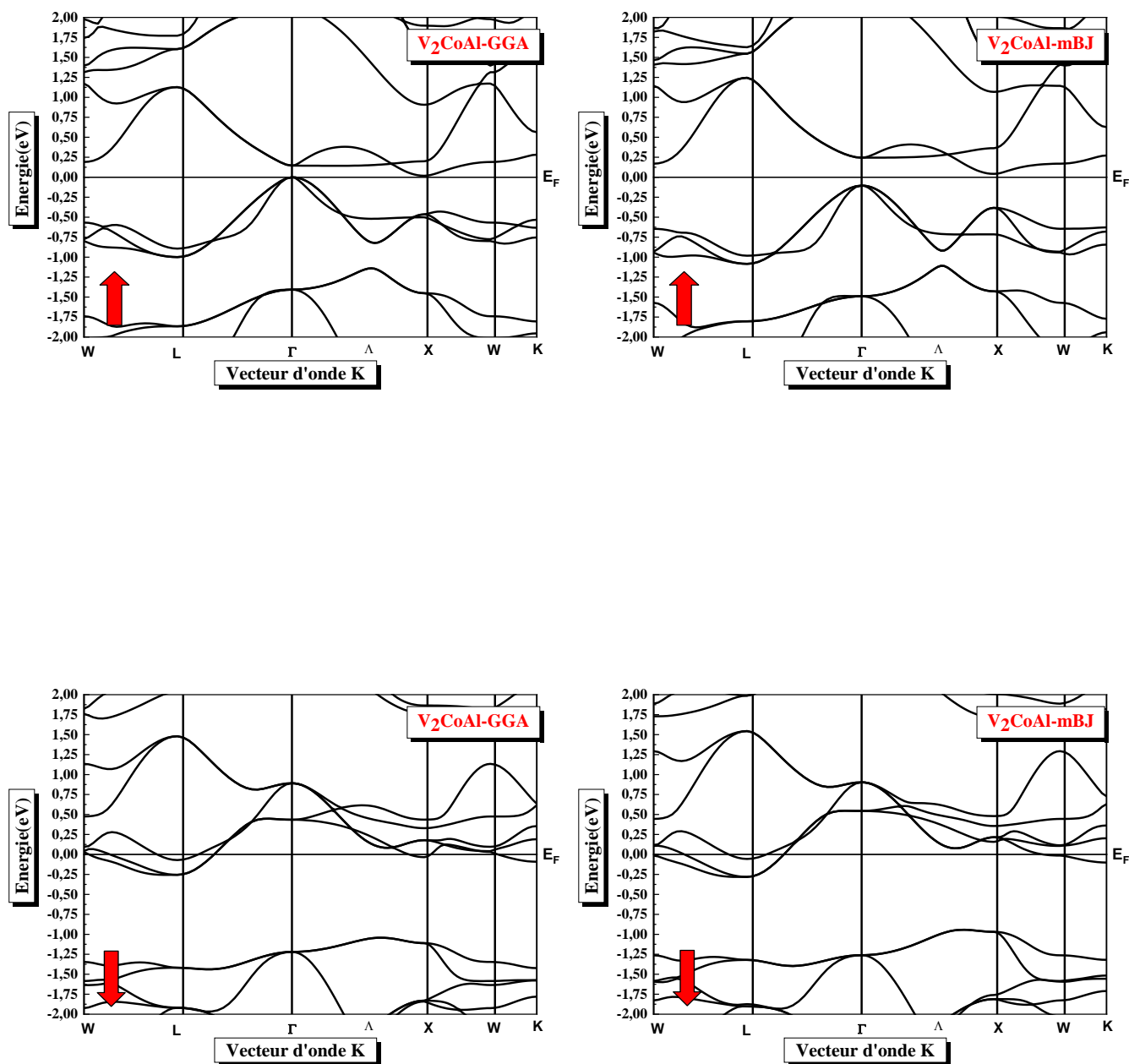


Figure IV.6: Structure de bandes des composés  $V_2CoAl$  en utilisant les approximations GGA

et mBJ

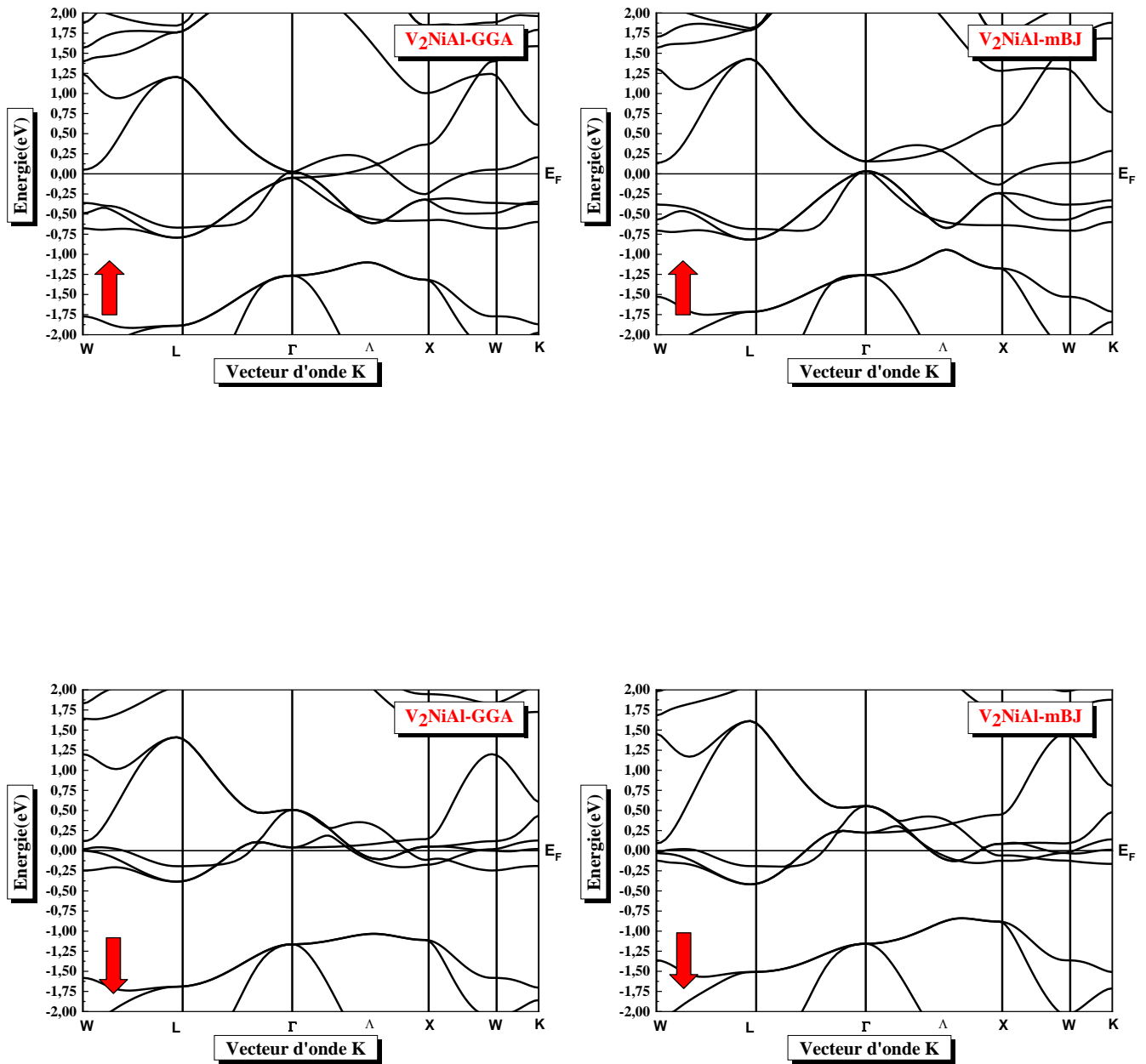


Figure IV.7: Structure de bandes des composés  $V_2NiAl$  en utilisant les approximations GGA

et mBJ

Les valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ pour les deux composés  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) sont représentés dans le **Tableau. IV.3**:

Les composés	Gap(eV)			
	GGA		mBJ	
	down	up	down	up
$V_2CrAl$	-	-	-	-
$V_2MnAl$	0,54	-	0,38	-
$V_2FeAl$	0,67	-	0.74	-
$V_2CoAl$	-	0,02	-	0.14
$V_2NiAl$	-	-	-	-

**Tableau. IV.3:** gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ pour les composés  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ).

#### IV.5.2. Densité d'états (DOS) :

Le calcul de la densité électronique permet de comprendre la structure de bande est son origine. Les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et des spins minoritaires des composés ferrimagnétiques  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co$  et  $Ni$ ) sont données respectivement dans les figures (8, 9, 10, 11, 12) en utilisant les deux approximations GGA et mBJ. L'analyse des figures de la densité d'état autour du niveau de Fermi résulte d'une hybridation entre les états  $3d$  des atomes de transitions ( $V(1)$ ,  $V(2)$  et  $Y$ ). Les états  $s$  et  $p$  de l'élément  $Al$  présentent une faible contribution autour de niveau de Fermi.

Pour tous les composés, les zones de contribution de l'orbite  $s, p$  et  $d$  pour chaque atome peuvent être confinés comme suit :

- Pour les deux directions de spins majoritaire et minoritaire .nous remarquons pour tous les composé  $V_2YAl$  une contribution faible de l'atome  $Al$  par l'orbitale  $s$  dans la région (-8 eV et -6 eV).

##### 1- Les alliages $V_2CrAl$ , $V_2MnAl$ et $V_2FeAl$ :

- pour la direction de spin majoritaire :

les figures de la densité partielle des alliages  $V_2CrAl, V_2MnAl$  et  $V_2FeAl$  montrent que dans la zone énergétique (-4 eV et -0.5 eV) une contribution combiner entre les orbitales des atomes  $Y$

(une intensité forte) avec les orbitales d des atomes  $V_1$  et  $V_2$  par une intensité moyenne. La zone énergétique (-0.5 eV et +1 eV) est formé par la contribution entre les orbitales d des atomes  $V_1$  (une intensité forte) avec les orbitales d des atomes Y et  $V_2$  par une intensité moyenne. dans la zone énergétique (+1.5 eV et +4 eV) une contribution rassemble orbitales d avec une intensité moyenne des atomes  $V_1$ ,  $V_2$  et Y.

- **pour la direction de spin minoritaire :**

Les figures de la densité partielle des alliages  $V_2CrAl$   $V_2MnAl$  et  $V_2FeAl$  montrent que dans la zone énergétique (-4 eV et -4 eV) formé par la contribution entre les orbitales d des atomes  $V_1$  (une intensité forte) avec les orbitales d des atomes Y et  $V_2$  par une intensité moyenne.

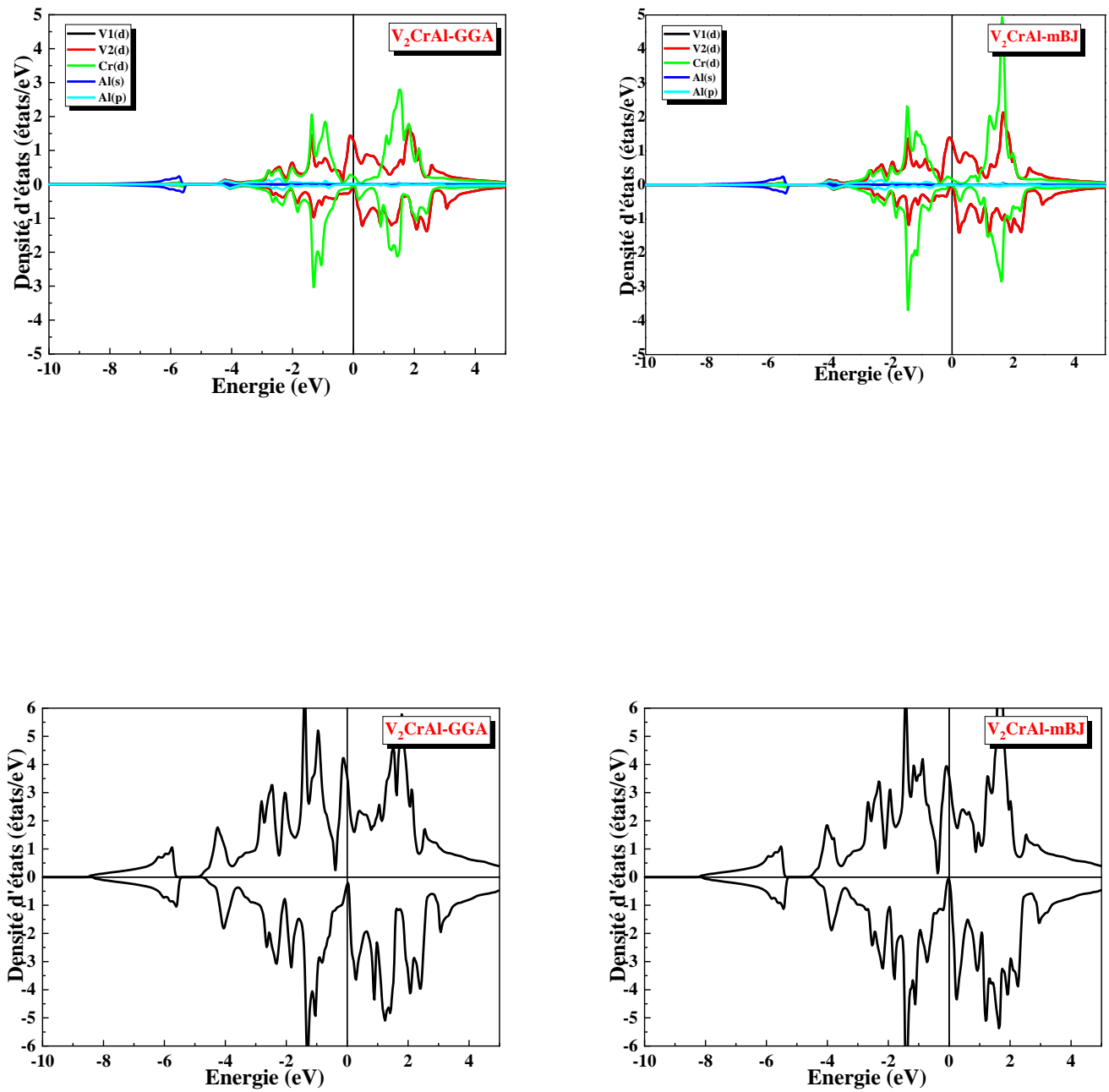
**2- Les alliages  $V_2NiAl$  et  $V_2CoAl$  :**

• **pour la direction de spin majoritaire :**

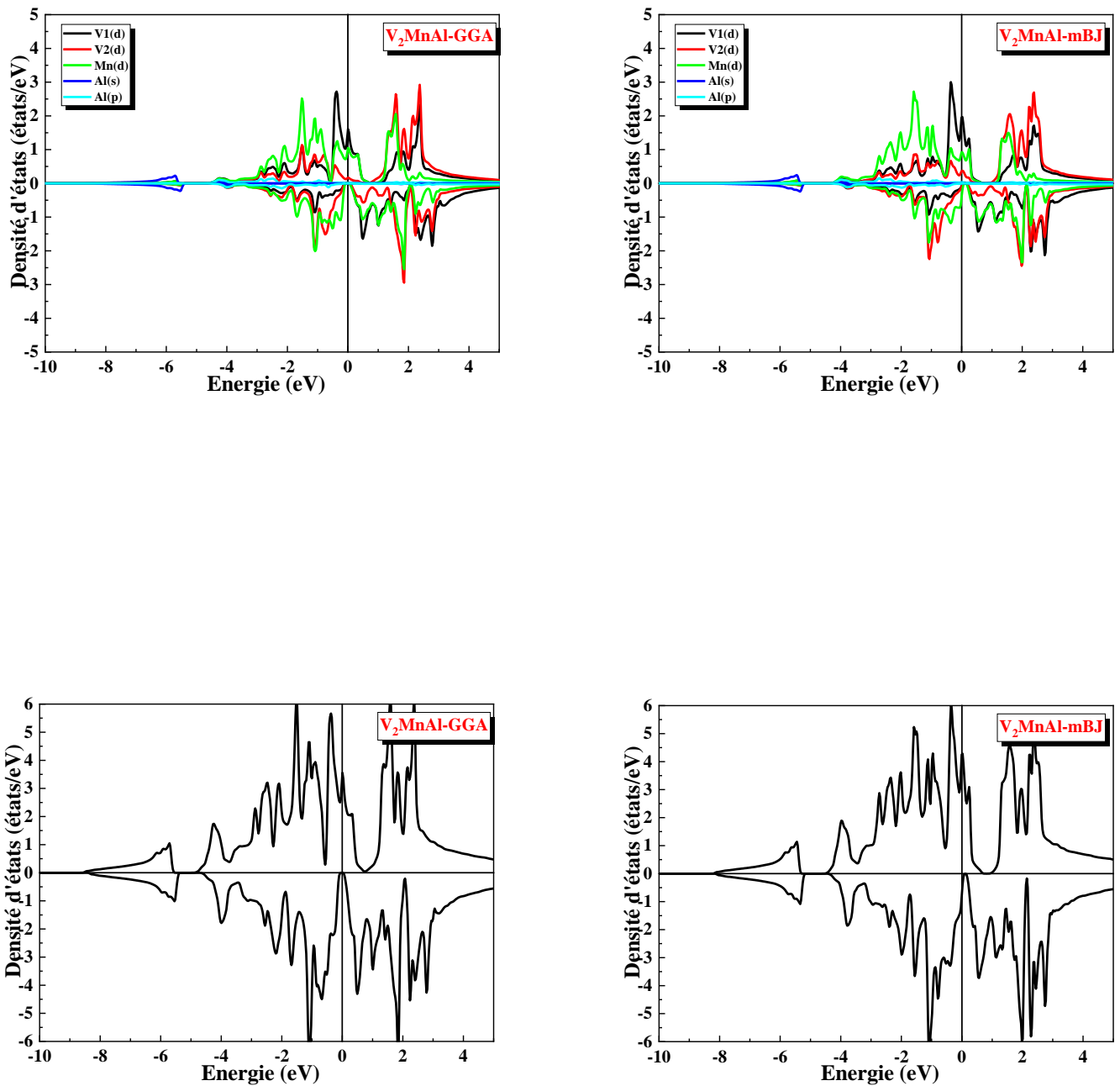
Les figures de la densité partielle des alliages montrent que dans la zone énergétique (-4 eV et -1.5 eV) montre une contribution combiner entre les orbitales d des atomes Y avec une intensité forte avec les atomes  $V_1$ ,  $V_2$  par une intensité faible. dans la zone énergétique (-1.5 eV et -0.5 eV) nous remarquons les contributions des orbitales d des trois atomes  $V_1$ ,  $V_2$  et Y mais l' intensité la plus forte viendra de l'atome  $V_1$ . Dans la zone énergétique (0 eV -4 eV) est formé par la contribution entre les orbitales d des atomes  $V_1$  (Y et  $V_2$  par une intensité moyenne.

• **pour la direction de spin minoritaire**

Les figures de la densité partielle des alliages montrent que dans la zone énergétique (-4 eV et -1.5 eV) formé par la contribution des orbitales d des atomes Y (une intensité forte) avec les orbitales d des atomes  $V_1$  et  $V_2$  par une intensité moyenne. La zone énergétique (-0.5 eV et 4 eV) est formé par la contribution entre les orbitales d des atomes  $V_1$  (Y et  $V_2$  par une intensité moyenne. Notons que nos résultats obtenus sont similaires aux autres résultats théoriques [5].



**Figure IV.8:** Densité d'états partielle et total des composés  $V_2CrAl$  en utilisant les approximations GGA et mBJ



**Figure IV.9:** Densité d'états partielle et total des composés  $V_2MnAl$  en utilisant les approximations GGA et mBJ

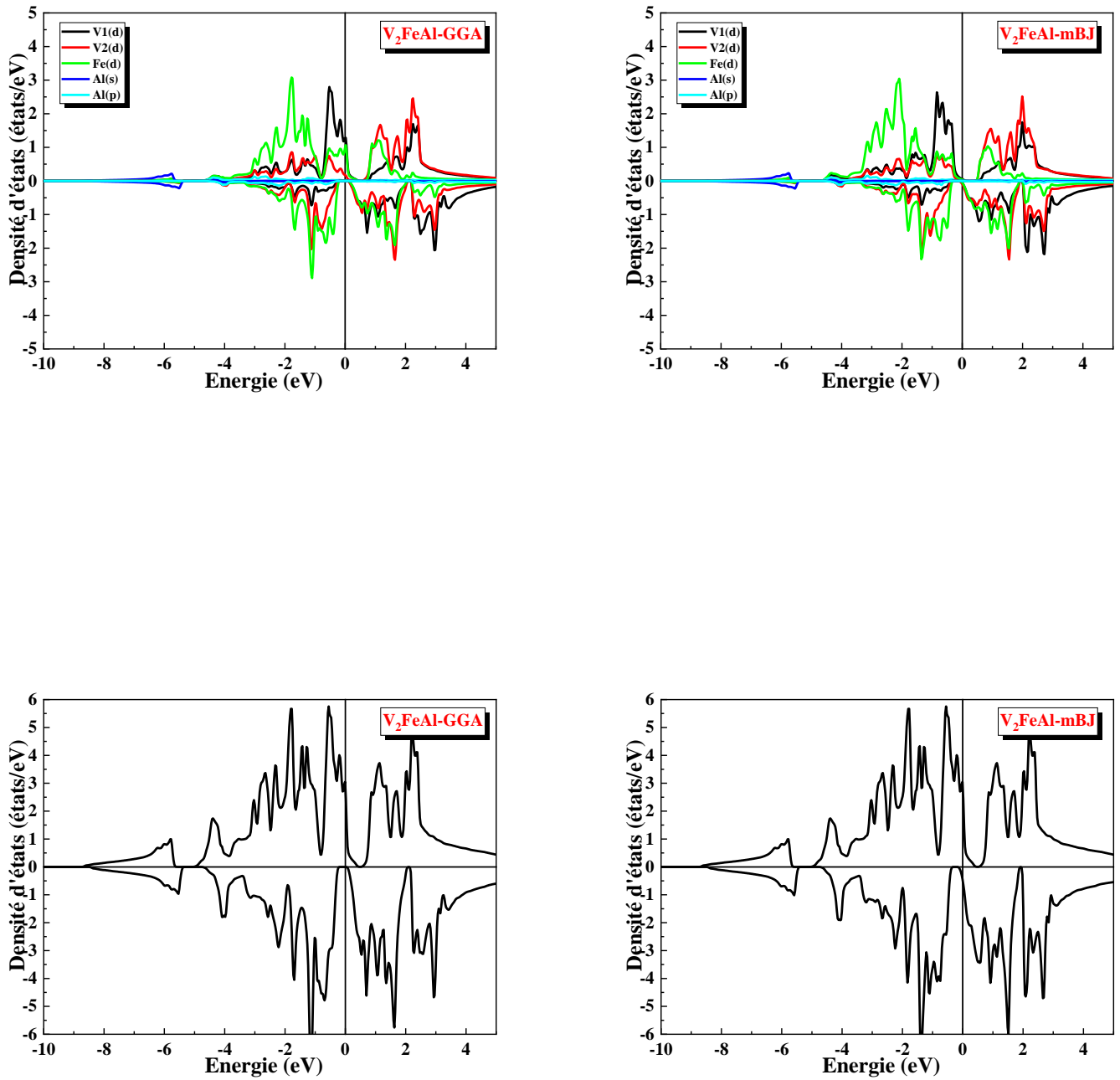
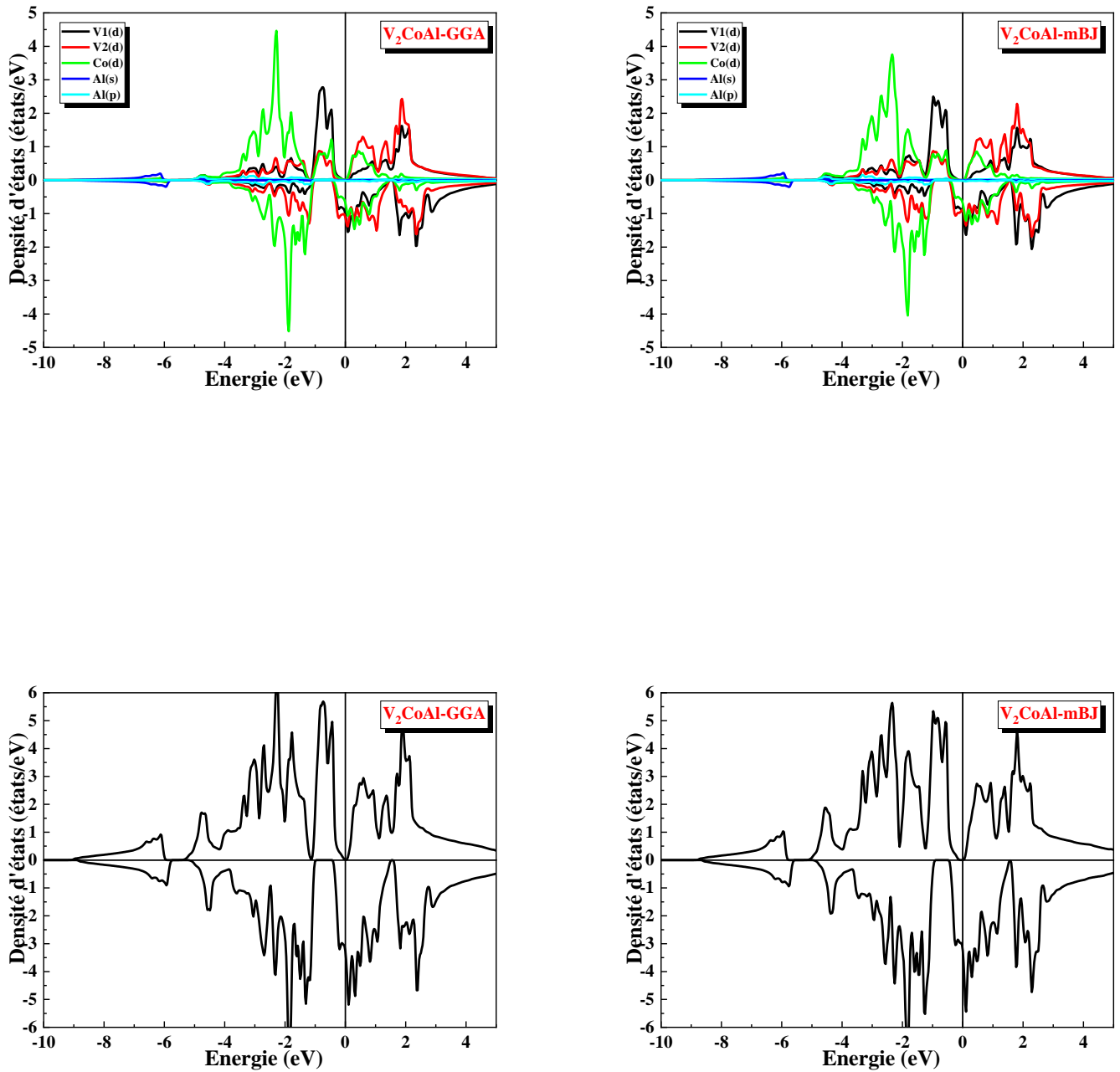
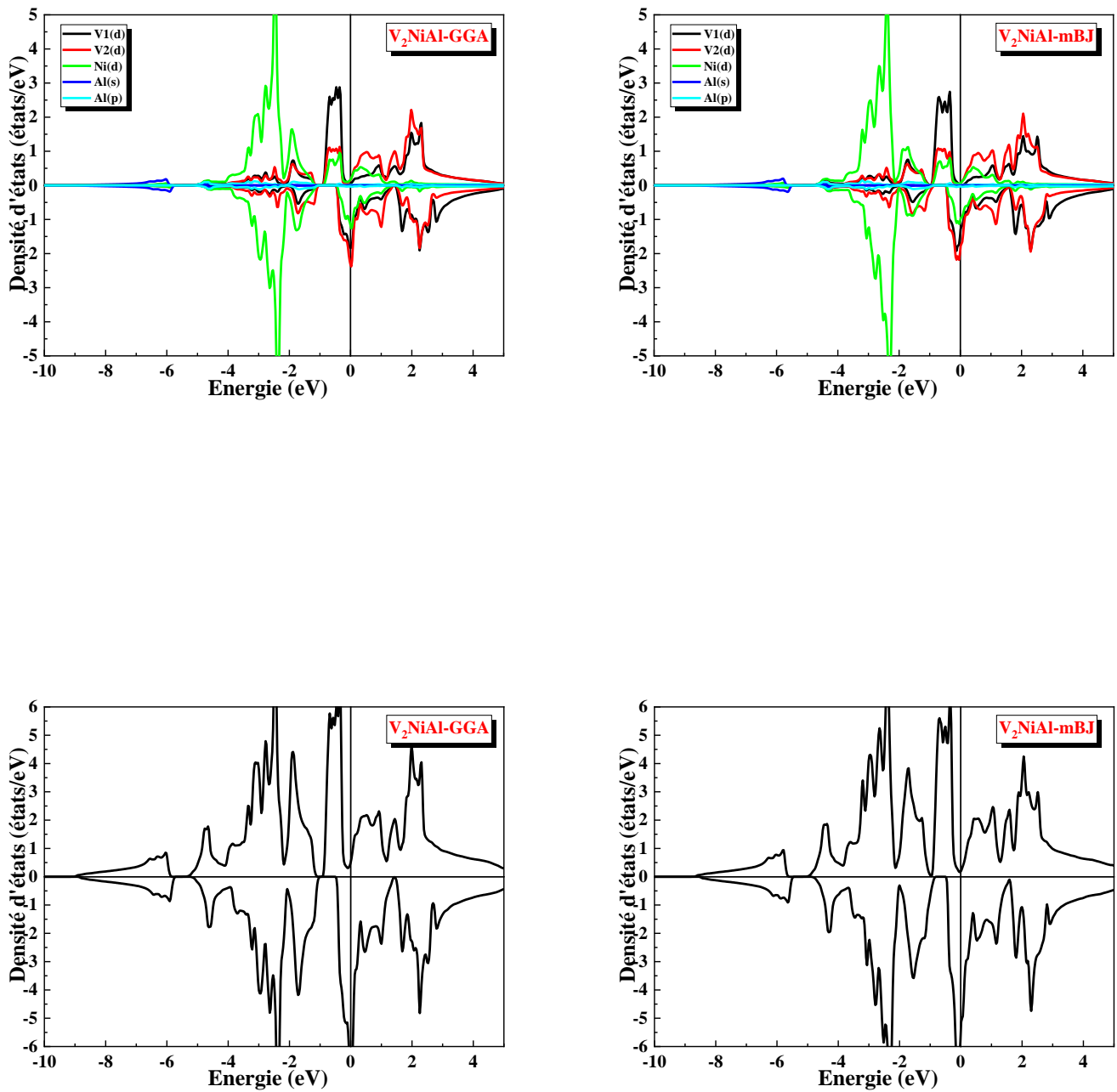


Figure IV.10: Densité d'états partielle et total des composés  $V_2FeAl$  en utilisant la GGA et mBJ



**Figure IV.11:** Densité d'états partielle et total des composés  $V_2CoAl$  en utilisant les approximations GGA et mBJ



**Figure IV.12:** Densité d'états partielle et total des composés  $V_2NiAl$  en utilisant les approximations GGA et mBJ

### IV .5.3. La polarisation de spin :

La grandeur qui permet d'exprimer les propriétés d'une couche magnétique est la polarisation de spin. Cette grandeur est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour le spin *up* et le spin *down*. Nous pouvons alors définir ces propriétés intrinsèques du matériau qui mesure l'asymétrie de spin par l'expression suivante :

$$P = \frac{N(E_F) \uparrow - N(E_F) \downarrow}{N(E_F) \uparrow + N(E_F) \downarrow} \quad (\text{IV.5})$$

avec  $n \uparrow(E_F)$  et  $n \downarrow(E_F)$  sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires, respectivement, au niveau de  $E_F$ .

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de Fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour les composés  $V_2YAl$  dans les cas spin *up* et *down* sont rassemblées dans le Tableau IV.4.

Les compses	Approximation		P
	GGA		
	$N(E_F) \downarrow$	$N(E_F) \uparrow$	
$V_2CrAl$	0.27	3.61	85.90%
$V_2MnAl$	0	3.55	100%
$V_2FeAl$	0	0,27	100%
$V_2CoAl$	3.57	0	100%
$V_2NiAl$	6.79	0.49	87.5%

**Tableau IV.4 :** La polarisation de spin dans les composés  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ).

Selon les valeurs du Tableau IV.4, nous constatons les composés  $V_2MnAl$ ,  $V_2FeAl$ , et  $V_2CoAl$  ayant une polarisation en spin  $P=100\%$ , avec une densité électronique totale au niveau de Fermi  $N(E_F) = 0$  pour les spins majoritaires (*up*). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé tandis que les deux composés  $V_2CrAl$  et  $V_2NiAl$  la polarisation de spin  $P$  au niveau de Fermi  $E_F$  est 85.90%, 87.5% respectivement

#### IV.6. Propriétés magnétiques :

les trois alliages d'Heusler,  $V_2CoAl$ ,  $V_2CrAl$  et  $V_2MnAl$  le moment magnétique total calculé par maille élémentaire aux paramètres d'équilibre, est entier et exactement égales à  $1.000 \mu_B$  pour  $V_2CrAl$  et  $2.000 \mu_B$  pour les deux  $V_2CoAl$  et  $V_2MnAl$ . Une valeur entière du moment magnétique traduit le caractère demi-métallique de ces composés tandis que pour les deux composés restants ils une valeur non-entière du moment magnétique, on peut dire que  $V_2YAl$  est foux demi-métal.

Le tableau IV.5 montre les moments magnétiques total et atomique ainsi que la contribution des régions interstitielles pour les alliages d'Heusler  $V_2YAl$ , Selon ce tableau on peut noter que :

- l'atome Y y'a un effet remarquable sur le moment magnétique total.
- les alliages d'Heusler étudiés sont en arrangement ferrimagnétique.
- l'atome Al porte un moment magnétique négligeable qui ne contribue pas largement au moment magnétique total.
- le moment magnétique total est plus grand dans le composé  $V_2FeAl$ .
- Le composé  $V_2CrAl$  et  $V_2MnAl$   $V_2FeAl$  suit la règle  $M_t = Z_t - 18$ . [5]
- Le composé  $V_2CoAl$  et  $V_2NiAl$  suit la règle  $M_t = Z_t - 24$ . [5]

composés	$M_{v1}(\mu_b)$	$M_{v2}(\mu_b)$	$M_Y(\mu_b)$	$M_{Al}(\mu_b)$	total	Autre calcul
$V_2CrAl$	0.62105	-0.43325	0.62282	0.00837	1.00733	1.00. [5]
$V_2MnAl$	1.24164	-0.31790	0.88816	-0.00184	1.99872	2.00. [5]
$V_2FeAl$	1.71932	-0.19597	1.14382	0.00151	2.93436	3.00. [5]
$V_2CoAl$	1.44057	-0.23220	0.55471	0.00948	1.99342	2.00. [5]
$V_2NiAl$	1.01426	-0.24016	0.11045	0.01216	1.08593	1.08. [5]

**tableau IV.5.** Le moment magnétique total  $\mu_{tot} (B)$ , avec le moment magnétique partielle des atomes  $V_2YAl$  (Y= Cr, Mn, Fe, Co, Ni) calculé par approximations GGA .

#### IV.7. Les Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques, comme on le sait bien, jouent un rôle important dans la description des propriétés mécaniques des matériaux solides. Elles renseignent sur l'énergie d'un corps solide subissant de légères déformations quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les informations sur le caractère contraignant entre les plans atomiques, le caractère anisotrope et le type de liaisons dans la cellule cristalline, sont

fournies par les propriétés élastiques qui sont d'une importance capitale. nous allons ainsi calculer leurs constantes élastiques par la méthode de Mehl et al [9].

Il n'existe que trois constantes élastiques indépendantes nommées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dans le cas du système cubique. Pour calculer ces constantes, on utilise les distorsions tétraédriques et rhomboédriques, à volume conservé de la structure cubique. Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  comme suit:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV.6})$$

on peut déterminer facilement les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .  $C_{44}$ . La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang [10] qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité  $C_{ij}$  par les critères suivants:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{IV.7})$$

Dans le but d'étudier la dureté des composés d'Heusler  $V_2YAl$ , nous avons calculé d'autres grandeurs mécaniques, notamment le module de cisaillement  $G$  (GPa), l'anisotropie  $A$ , le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  qui sont directement déduites des constants élastiques obtenus:

#### IV .7.1. Module de Young :

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. C'est le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) qui avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

Dans le cas d'un matériau cristallin, le module de Young exprime la « force de rappel » électrostatique qui tend à maintenir les atomes à distance constante. Il est exprimé sous la forme suivante :

$$E = \frac{9 B G_v}{3 B + G_v} \quad (\text{IV.7})$$

#### IV .7.2. Paramètre d'anisotropie :

1. Un milieu isotrope est un milieu dont les propriétés sont identiques quelle que soit la direction d'observation. Par exemple, les liquides ou les solides amorphes sont (statistiquement) isotropes alors que les cristaux, dont la structure est ordonnée et dépend donc de la direction, sont anisotropes. L'isotropie caractérise l'invariance des propriétés physiques d'un milieu en fonction de la direction. Le contraire de l'isotropie est l'anisotropie, qui est la propriété d'être dépendant de la direction. Son expression est donnée sous la forme :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{IV.8})$$

#### IV .7.3 Module de cisaillement :

En résistance des matériaux, le module de cisaillement, aussi appelé module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement. Ce module est donné en fonction des constantes élastiques sous la forme suivante :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{IV. 9})$$

#### IV .7.4. Coefficient de poisson :

Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est compris entre -1 et 0,5. Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur théorique (1/4). Pour un matériau quelconque, on obtient en moyenne 0,3. Il existe également des matériaux à coefficient de Poisson négatif. Le coefficient de poisson est donné sous la forme suivante :

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{IV.10})$$

Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ont été calculées en ajustant l'énergie totale du cristal déformé. Les constantes élastiques sont regroupées dans le Tableau IV.6, Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale sur les propriétés élastiques de ces composés les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau IV.6. le module de cisaillement  $G_V$ , l'anisotropie  $A$ , le module d'Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le rapport  $B/G_V$  sont calculés à partir de ces équations .

Composés	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	B(GPa)	$G_v$ (GPa)	A	E(GPa)	$\nu$	$B/G_v$
$V_2CrAl$	271,31	128,54	67,8678	176,13	69,28	0,95	183,74	0,33	2,54
$V_2MnAl$	231,25	125,29	105,6441	160,61	84,58	1,99	215,85	0,29	1,89
$V_2FeAl$	191,41	136,99	67,096	155,13	51,14	2,47	138,24	0,35	3,03
$V_2CoAl$	257,01	133,13	97,8474	174,43	83,48	1,58	215,99	0,29	2,08
$V_2NiAl$	270,55	116,01	106,84	167,53	95,02	1,38	239,73	0,28	1,76

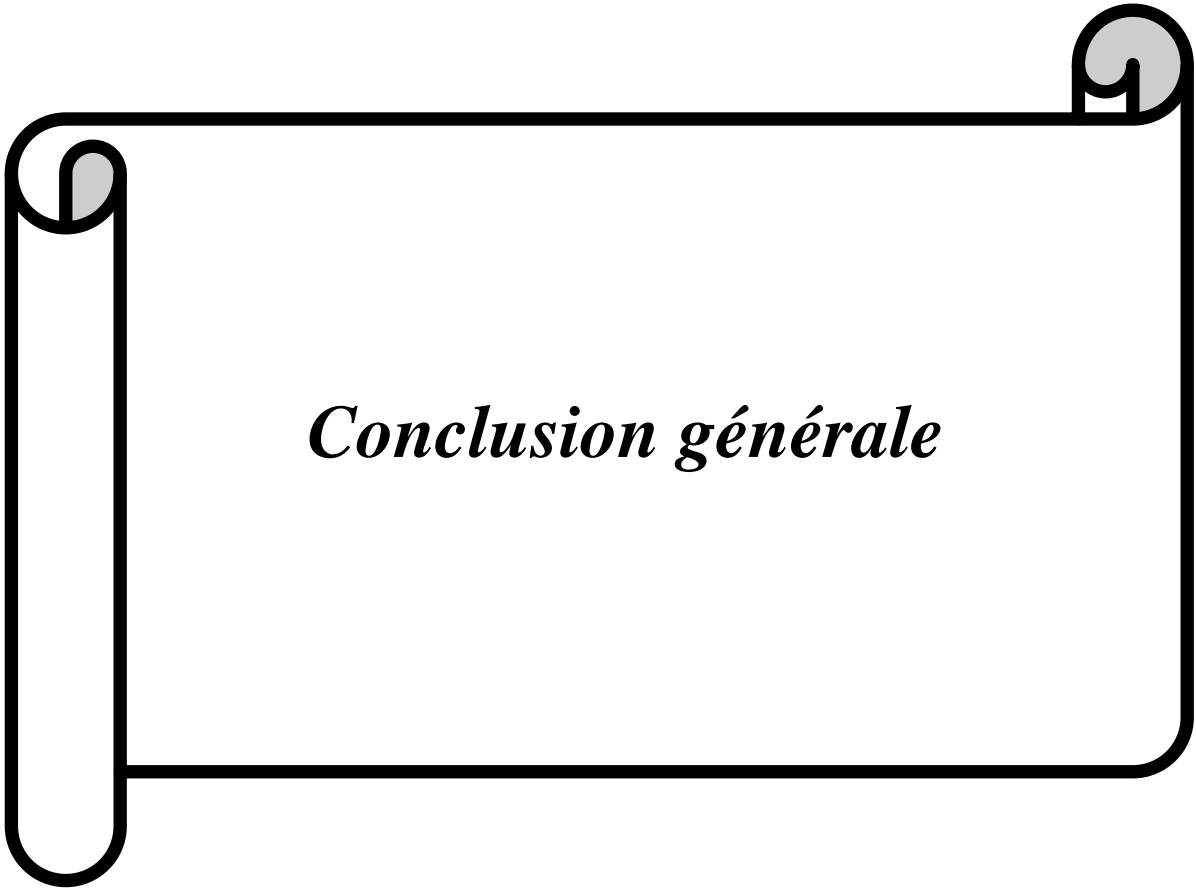
**Table IV.6 :** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en (GPa ), Module de cisaillement  $G$  (GPa) et de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  et l'anisotropie  $A$  alliage d'Heusler  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co$  et  $Ni$ )

D'après ce tableau, les constantes élastiques calculées sont positives et elles vérifient les critères de stabilité donnés par l'équation (IV.6) ce qui indique que tous les cinq composés sont stables.

- Le coefficient de Poisson également fournit des informations sur le type de liaison chimique, qui est généralement au voisinage de 0,25 pour les matériaux ioniques et environ 0,1 pour les matériaux covalents, tandis que pour les matériaux métalliques 0,33 ce qui nous permet de dire que nos composés sont la valeur de  $\nu$  est presque supérieur de 0,33 indique le caractère métallique de ces composés
- La valeur du facteur d'anisotropie  $A$  de  $V_2CrAl$  est proche de 1 donc ce composé est complètement isotrope tandis que le reste des composés ne sont pas isotrope
- Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport  $B/G$  pour les cinq matériaux est en général supérieur à la valeur critique 1,75 qui sépare le comportement ductile/ fragile ( $fragile < 1,75 < ductile$ ) ce qui nous permet de classer les composés comme des matériaux ductiles.
- les modules de Young  $E$  obtenus sont assez élevés (sauf le composé  $V_2FeAl$ ) conduisant à la rigidité des alliages Heusler étudiés

**Références :**

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, *Phy Rev* 140, A1133 (1965).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phy Rev Lett* 77, 3865 (1996).
- [3] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [4] F. D. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30, 244 (1944).
- [5] X. M. Zhang, X. F. Dai, G. F. Chen, H. Y. Liu, H. Z. Luo, Y. Li, W. H. Wang, G. H. Wu, and G. D. Liu, *Comp Mat Sci* 59, 1 (2012).
- [6] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, *Physical Review B* 87, 024420 (2013).
- [7] F. Faid, M. Elchikh, S. Bahlouli, and K. Kaddar, *J of Super, and Novel Magnetism* 1 (2018).
- [8] A. Kokalj, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 17, 176 (1999).
- [9] M. J. Mehl, *Phy Rev B* 47, 2493 (1993).
- [10] M. Born and K. Huang, *Publishers, Berlin* (1982).



*Conclusion générale*

### Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétique, et élastiques des composés  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ), en utilisant une méthode des ondes planes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre des deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les principaux résultats obtenus sont :

- L'investigation des propriétés structurales des alliages d'Heusler a montré que les résultats relatifs au paramètre du réseau et au module de compressibilité, les distances interatomiques et les angles concordent bien avec les données théoriques disponibles dans la littérature.

L'étude de la stabilité structurale montre que les composés  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) sont des matériaux magnétiques.

- Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les alliages d'Heusler Pour les deux composés étudiés  $V_2YAl$  ( $Mn, Fe$ ), les structures de bandes pour la direction des spins majoritaires (*up*) ont montré des comportements métalliques à cause des composés ( $V_2CrAl, V_2NiAl$ ) on montre l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaires (*up*) et minoritaires (*down*), pour cette raison le composé  $V_2NiAl$  est un métal.  $V_2CoAl$  reste se comporte comme métal dans le cas spin minoritaire, mais dans le spin majoritaires on trouve un gap énergétique autour de niveau de Fermi  $E_F$  donc on peut dire que le composé  $V_2CoAl$  est un demi-métal.

- Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques sont déterminées à partir des approximations mBJ, GGA

- Les états constituant les bandes de valence et de conduction des alliages d'Heusler  $V_2YAl$  ont été étudiés et analysés en calculant la densité d'états totale et partielle.

- l'atome Y a un effet sur le moment magnétique total. Et l'atome Al porte un moment magnétique négligeable qui ne contribue pas largement au moment magnétique total. le moment magnétique total est plus grand dans le composé  $V_2FeAl$

- Les constantes élastiques des alliages d'Heusler  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) obéissent aux critères de stabilité. Nous avons évalué aussi les modules élastiques, Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotrope, le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$ , ont montré la décroissance des valeurs de ces paramètres en passant de  $V_2CrAl, V_2MnAl, V_2FeAl, V_2CoAl$  et  $V_2NiAl$

Il faut noter que nous ne disposons pas des valeurs expérimentales de ces grandeurs élastiques pour une éventuelle comparaison.

### **Abstract :**

We performed a theoretical study using the augmented linearized plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, magnetic, and elastic properties of  $V_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn, Fe, Co$  and  $Ni$ ). The potential for exchange and correlation is addressed by the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA).

To calculate the structural properties such as (the lattice parameter, the compressibility and minimal energy modulus ..etc) and the electronic properties (the band structure, total and partial density of states) we also calculated the elastic properties

### **Résumé :**

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques des composés  $V_2YAl$  ( $Y=Cr, Mn, Fe, Co$  et  $Ni$ ). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Pour calculer les propriétés structurales telles que (le paramètre de maille, le module de compressibilité et énergie minimale ..etc) et propriétés électroniques (la structure de bandes, densité d'états totale et partielle). Nous avons calculé aussi les propriétés élastiques

### **ملخص:**

قمنا بدراسة نظرية باستعمال تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنيوية الالكترونية المرورية ومغناطسية للمركبات  $V_2YAl$  ( $Y= Cr, Mn, Fe, Co$  et  $Ni$ ). تم حساب كمون التبادل باستعمال التقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) تمت دراسة الخصائص الالكترونية من خلال حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية. حيث قمنا باستخدام GGA و mBJ. وكذا لك درسنا الخصائص المغناطسية والمرورية لهذه المركبات .