



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences exactes et
sciences de la nature et de la vie
Département de Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière
Physique
Physique des matériaux
Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Nacer Ahlam

Nouar kherkhachi Rania

Le : 24-06-2021

Calcul ab-initio structural et électronique de V_2CoZ ($Z=Al, In$)

Jury :

Mr	Farhat Mohamdi	Pr	Université de Biskra	Président
Mme	Boudhib Leila	MAA	Université de Biskra	Encadreur
Mme	Meftah Afak	Pr	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

Nous remercions avant tout ALLAH le tout puissant qui nous a offert volonté, patience et santé, nous a permettant de mener à terme ce présent travail.

Nous remercions notre encadreur: **Boudhib Leila** enseiangante au département de physique, Faculté des Sciences, Université de Biskra, pour l'attention porté à nous, ET le cadre de travail qu'elle nous a apporté. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux.

Nous remercions vivement tous les membres du jury,

Mr. **Farhat Mohammadi**, Professeur à l'Université de Biskra, pour son intérêt pour ce travail et son accord pour présider notre jury de message.

Et, Mme. **Meftah Afak**, est professeur à l'Université de Biskra pour son intérêt pour notre travail et l'honneur de sa participation au jury.

Nous remercions Pr, **Lakel Abde alghani** professor au département de physique, Faculté des Sciences, Université de Biskra.

DEDICACES

Je dédie ce travail à:

A mon père qui a beaucoup souffert pour nous qui la vie nous soit de
mieux Merci mon Père!

A ma mère qui a donné cher et qui a tant sacrifié pour que j'arrive au
bon part Merci ma Mère!

A mes sœurs Zoulikha, Hanan.

ET mon frères Khaled, Chouaib, Fares, Adem.

ET les enfants de mes soeurs Alaa, Marouan, Ritaje, Younse, Amer.

A mes amis Salima, Siham, Imane, Hanan.

A tout la famille Nacer.

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

Ahlam
Ahlam

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à:

- ✚ Mes très chers parents.
- ✚ Mon très cher mari **Youcef**.
- ✚ Mes frères et Mes sœurs.
- ✚ Toute ma famille.
- ✚ Mon mari famille
- ✚ Tous mes amis.

Rania
Rania

Sommaire

Introduction Général	1
Référence :	4
Chapitre I: Généralité sur les alliages d'Heusler	5
I.1 Introduction :	6
I.2 Alliages Heusler :	6
I.2.1 Alliages Heusler inverses :	8
I.2.2 Alliages semi-Heusler :	8
I.2.3 Alliage full Heusler :	9
I.3 Les différentes formes de magnétisme :	9
I.3.1 Ferromagnétisme :	9
I.3.2 Ferrimagnétisme :	10
I.3.3 L'antiferromagnétisme	10
I.4 Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques:	11
I.4.1 La magnétorésistance géante (GMR):	11
I.4.2 Magnétorésistance à effet tunnel TMR :	11
Référence :	13
Chapitre II : La théorie de fonctionnelle de la densité DFT	15
II.1 Introduction :	16
II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):	16
II.3 Equation de Schrödinger :	16
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :	18
II.3.2 L'approximation de Hartree-Fock :	18
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	20
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	21
II.4.2 Equations de Kohn et Sham :	21

II.5	La solution des équations de kohn-Sham à une particule :	22
II.6	Le potentiel d'échange-corrélation:	24
II.6.1	L'approximation de la densité locale (LDA) :	25
II.6.2	Approximation du gradient généralisé (GGA) :	25
	Référence :	27
	Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(FP-LAPW)	28
III.1	Introduction :	29
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW) :	29
III.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	31
III.3.1	Les bases de la FP-LAPW:	31
III.4	Les rôles des énergies de linéarisation :	32
III.5	Construction des fonctions radiales :	33
III.5.1	Les fonctions radiales non relativistes :	33
III.6	Amélioration de la méthode (FP-LAPW):	35
III.6.1	Les fenêtres d'énergies multiples:.....	35
III.6.2	Développement en orbitale locale :	36
III.7	Wien2k:	36
III.7.1	Détermination des propriétés :	37
	Référence.....	39
	Chapitre IV: Résultats et discussions	41
IV.1	Introduction :	42
IV.2	Description de la structure :	42
IV.3	Test de convergence :	44
IV.3.1	Tests de convergences pour $R_{MT} * k_{max}$:.....	44
IV.3.2	Tests de convergences pour k-points :	44
IV.4	Propriétés Structurales :	46

IV.5 Les Propriétés électroniques :	49
IV.5.1 Structures de bandes :	49
IV.5.2 Densité d'état total et partiel :	52
Conclusion.....	54
Referance :.....	56

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur les alliages d'Heusler

- Figure I-1** : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler. 7
- Figure I-2** : Tableau périodique des éléments [7]..... 7
- Figure I-3** : Structure schématique de spin : Ferro-, antiferro- et ferri-magnétisme.....10
- Figure I-4** : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR [20].....12

Chapitre II : La théorie de fonctionnelle de la densité DFT

- FigureII-1** : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité..... 24

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

- Figure III-1** : Représentation du potentiel Muffin-Tin MT..... 30
- Figure III-2** : Les fenêtres d'énergies multiples.....36
- Figure III-3** : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K) [25].....38

Chapitre IV: Résultats et discussions

- Figure IV-1** : Illustration schématique obtenue par la visualisation xcrysden implémentée dans le code Wien2k pour (a) V_2CoAl (b) V_2CoIn43
- Figure IV-2** : La variation de l'énergie en fonction de $R_{MT} \cdot K_{Max}$45
- Figure IV-3** : La variation de l'énergie en fonction de K_{point}45
- Figure IV-4** : Variation de l'énergie totale du V_2CoAl en fonction du volume.....48
- Figure IV-5** : Variation de l'énergie totale du V_2CoIn en fonction du volume.....48
- Figure IV-6** : Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [34].....49
- Figure IV-7** : Structure de band de V_2CoAl calculée par l'approche GGA.....51
- Figure IV-8** : Structure de bande de V_2CoIn calculée par l'approche GGA.....51

FigureIV-9 : Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoAl calculée par GGA.....53

FigureIV-10 : Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoIn calculée par GGA.....53

Liste des Tableaux :

Chapitre IV: Résultats et discussion

Tableau IV-1 : Quelques propriétés des deux composés V_2CoAl , V_2CoIn43

Tableau IV-2 : Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et $R_{MT} \cdot K_{max}$ des composés V_2CoZ ($Z=Al, In$) calculés par l'approximation GGA.....46

Tableau IV-3 : Paramètre de maille a (Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' de composés V_2CoAl et V_2CoIn47

Introduction Général

Introduction Générale

Toujours l'homme cherche à améliorer ces conditions de vie en créant, à partir de son environnement, des outils. La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans l'amélioration des applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc. La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques : qui exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminé expérimentalement (elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs).
- Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe): utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA)[1] et l'approximation du gradient généralisé (GGA)[2]. Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Les composés Heusler couvrent un large éventail de propriétés physiques remarquables dans de nombreux domaines de recherche tels que, la supraconductivité, le magnétisme, l'optique, Ils ont été le sujet idéal pour une recherche sur les états demi-métalliques pour les applications technologiques dans le domaine de la spintronique. Comprendre l'origine du magnétisme de ces matériaux représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental et constituent une part importante du travail de recherche en physique de la matière condensée.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales, électroniques des alliages d'Heusler à base de vanadium V_2CoAl et V_2CoIn . Qui est considéré parmi les matériaux d'importance technologique et technique, et qui a été découvert en l'an 1898 après JC, 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 [3].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre une bref généralité sur l'alliage Heusler est présenté : l'objectif est de définir ces alliages, expliquer leurs structures.
- Dans le deuxième chapitre nous rappelons le fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans lequel l'approximation de la densité local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sont présentés.
- Le troisième chapitre comporte la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (FP-LAPW) que nous utilisons dans ce travail avec une description succincte du code Wien2K.
- Le quatrième chapitre contient les résultats obtenus des propriétés structurales, et électroniques sur les composés d'Heusler inverses V_2CoAl et V_2CoIn .

Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Référence :

[1] : J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, Vol. 45, No. 23, 1992

[2] : J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. , Vol. 77, No. 18, (1996)

[3] : P.J. Webster and K.R.A. Ziebeck 1988 Magnetic Alloy and Compounds of d- Elements with Main Group Elements (Landolt-Börnstein New Series Group III, vol 19c) ed H P J Wijn (Berlin: Springer) p 75 (1988).

Chapitre I: Généralité
sur les alliages
d'Heusler

I.1 Introduction :

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la spintronique conduit à la naissance d'une nouvelle classe de composés nommés les composés Heusler.

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

Plus de 3000 composés Heusler ont été découverts pour l'utilisation dans plusieurs domaines, entre autres le domaine de la spintronique, de l'optoélectronique et de la magnéto-optique. Au cours de ces dernières années, de nouveaux domaines d'applications émergent, comprenant des technologies environnementales comme la thermoélectricité [1-2] et la technologie des cellules solaires [3], même la découverte récente des isolants topologiques qui présente un nouveau quantum d'état de la matière ; toutes ces intéressantes propriétés ouvrent une grande porte aux technologies du futur avec des possibilités inimaginables pour l'utilisation des composés Heusler [4-5].

Dans ce premier chapitre, nous avons discuté des généralités sur les alliages Heusler auxquels appartiennent les alliages, en plus de leurs applications.

I.2 Alliages Heusler :

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que la figure (I.1) représente ces différents types d'alliages :

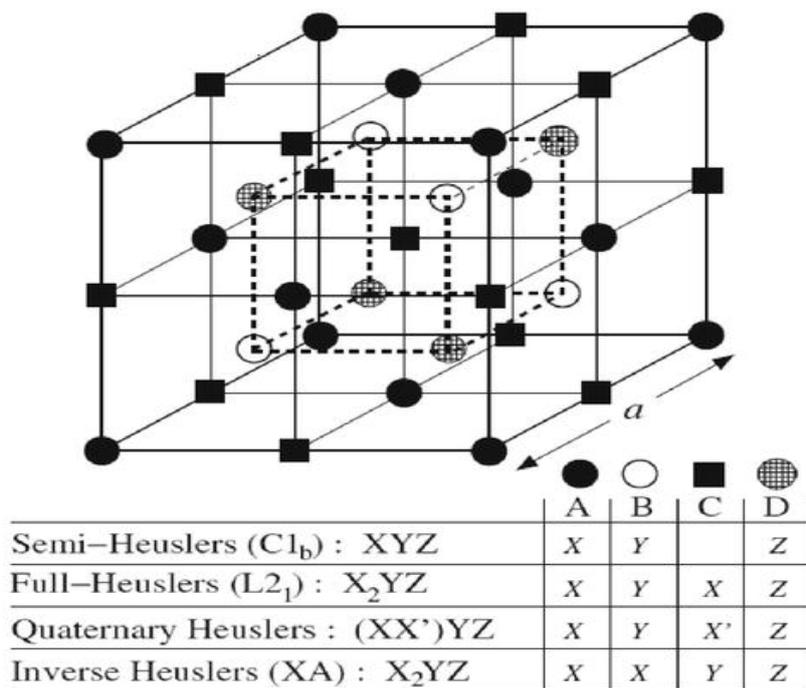


Figure I-1 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [6].

Les combinaisons possibles des éléments pouvant former ces matériaux peuvent être regroupés dans la figure (I.2). En effet, un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

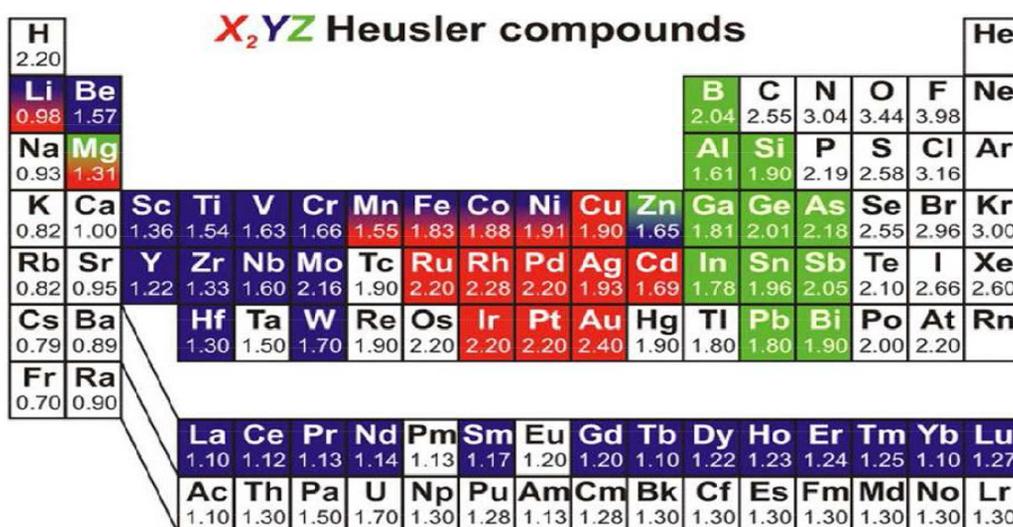


Figure I-2 : Tableau périodique des éléments [7].

I.2.1 Alliages Heusler inverses :

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [7]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [8-9]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les $1000^\circ K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [10].

I.2.2 Alliages semi-Heusler :

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, $LiAlSi$, $ZrNiSn$, $LuAuSn$ [11-12]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

I.2.3 Alliage full Heusler :

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [13-14].

Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées ($Fm\bar{3}m$). Les atomes de type Z occupent les sommets et les centres des faces, les atomes de type Y occupent les milieux des arêtes, alors que les atomes de type X occupent les positions tétraédriques : (i) les huit positions sont occupées dans le cas des alliages full Heusler, la structure cristalline est donc L21 ; (ii) la moitié de ces sites, quatre au total, sont occupées dans le cas des alliages semi Heusler, la structure cristalline est alors C1b.

I.3 Les différentes formes de magnétisme :

I.3.1 Ferromagnétisme :

Les matériaux ferromagnétiques possèdent une susceptibilité grande et positive au champ magnétique extérieure. Ils présentent une forte attraction aux champs magnétiques et sont capables de conserver leurs propriétés magnétiques après suppression du champ magnétique externe. Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non appariés, aussi leurs atomes ont un moment magnétique net. Leurs fortes propriétés magnétiques sont dues à la présence de domaines magnétiques. Dans ces domaines, de grands nombres de moment d'atomes sont alignés parallèlement de sorte que la force magnétique dans ces domaines est élevée. Lorsqu'un matériau ferromagnétique n'est pas aimanté, les domaines sont presque aléatoirement organisés et le champ magnétique net de la pièce est globalement égal à zéro. Lorsqu'une force d'aimantation est appliquée, les domaines deviennent alignés pour produire un puissant champ magnétique dans la pièce. Le fer, le nickel et le cobalt sont des exemples

de métaux ferromagnétiques. Des pièces, réalisées avec de tels métaux, sont habituellement contrôlées par magnétoscopie.

I.3.2 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 A et B, possédant les moments magnétiques m_A et m_B antiparallèles et le plus souvent différents, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température. Au-dessus de la température 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.

I.3.3 L'antiferromagnétisme

Ces matériaux ont même structure comme les matériaux ferrimagnétiques mais les moments m_A et m_B sont égaux en module à 0 K. Lorsque la température augmente, l'alignement des moments est perturbé par l'agitation thermique et la susceptibilité magnétique χ_m croît jusqu'à une température Θ_N appelé température de Néel. Au-dessus de la température Néel, ces matériaux deviennent paramagnétiques. Les matériaux avec la température Néel basse (70...293) K sont utilisés pour la réalisation des circuits magnétiques avec réluctance élevée.

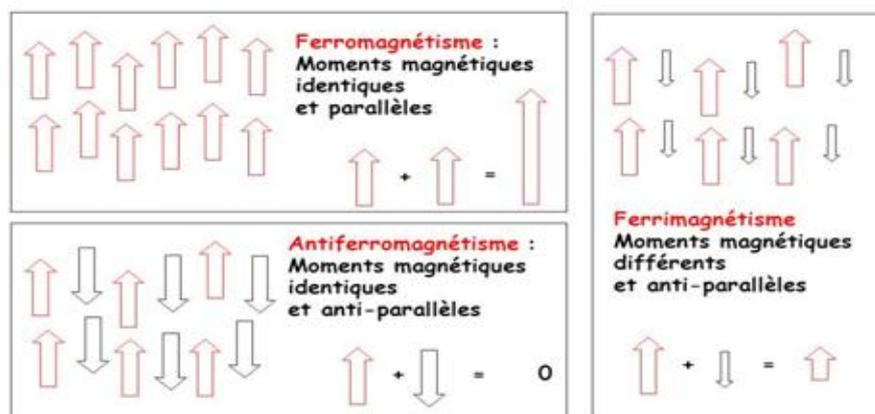


Figure I-3 : Structure schématique de spin : Ferro-, antiferro- et ferri-magnétisme

I.4 Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques:

I.4.1 La magnétorésistance géante (GMR):

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [15] et A. Fert [16] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information.

Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 [17].

La magnétorésistance géante (en anglais Giant Magnetoresistance ou GMR) est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste par une importante modification de la résistance de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique. En supposant qu'à champ nul, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont une aimantation antiparallèle, alors, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Si les champs coercitifs des deux électrodes ferromagnétiques sont différents, il est possible de les commuter indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Ce système, appelé vanne de spin ou spin-valve, présente un grand intérêt industriel et commercial car il est utilisé notamment dans les têtes de lecture des disques durs [18].

I.4.2 Magnétorésistance à effet tunnel TMR :

La magnétorésistance à effet tunnel TMR fut découverte en 1975 par Michel Jullière, professeur à l'INSA de Rennes, utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du Germanium comme isolant. C'est une propriété qui apparaît quand deux matériaux ferromagnétiques sont séparés par une fine membrane isolante de l'ordre de 1nm. La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à un autre à travers la couche isolante varie en fonction de l'orientation relative des deux couches magnétiques. Cette résistance atteint généralement son maximum dans un alignement antiparallèle. L'effet n'a pu être réalisé à température ambiante qu'à partir de 1995 grâce aux travaux de Jagadeesh Moodera après l'intérêt croissant dans le domaine motivé par la découverte de la GMR. Cet effet aujourd'hui est à la base de la mémoire magnétique MRAM (Magnetic Random Access Memory) [19] et des capteurs de disques durs.

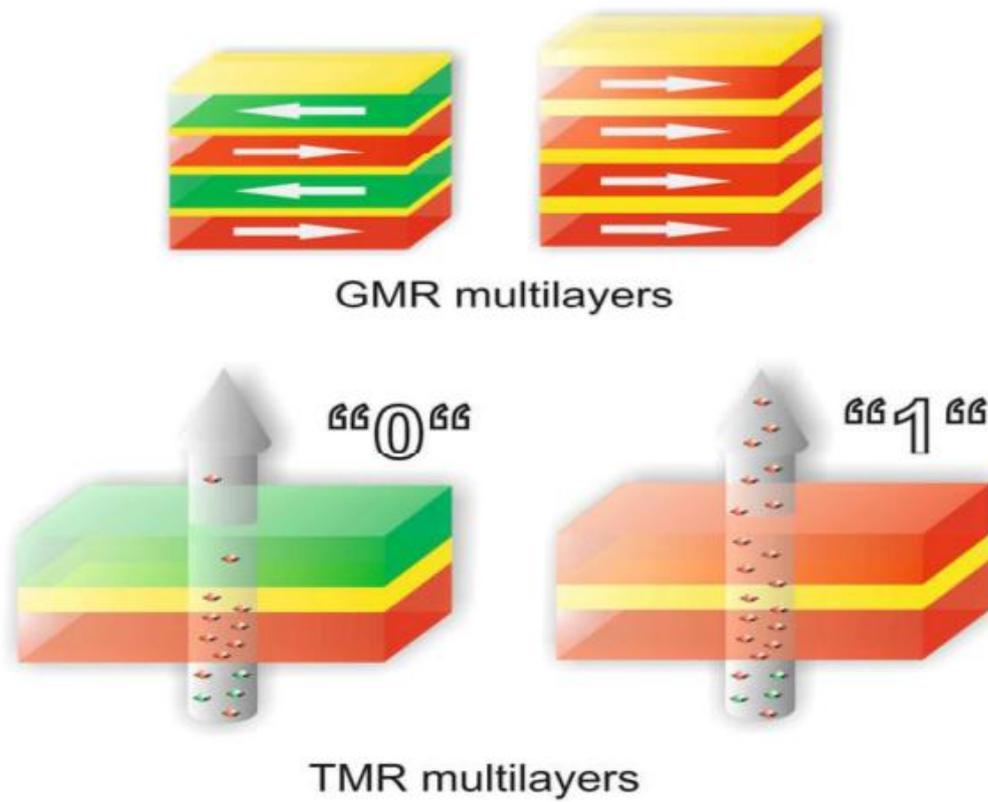


Figure I-4 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR [20]

Référence :

- [1] :S.Sakurada and N.Shutoh , Appl.Phys.Lett ,86, pp. 082105 (1-3) (2005).
- [2] :C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner, Phys Rev, B59, pp. 8615–8621(1999).
- [3] :D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn , Phys. Rev, B81, pp. 075208(1–6)(2010).
- [4] : S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, Nat. Mat, 9, pp. 541– 545 (2010).
- [5] :H.Lin, A.Wray, Y.Xia, S.Xu, S.Jia, R.J.Cava, A. Bansil and M.Z.Hasan, Nat.Mater, 9, pp. 546–549(2010).
- [6] C. Felser, H.Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [7] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, —Heusler alloy/semiconductor hybrid structures,|| Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [8] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [9] K.Zdogan,ù I. Galanakis, J. Magn. Mater. 321, L34 (2009).
- [10] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009).
- [11] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [12] :H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [13] :P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006)560.

- [14] :L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.
- [15] : S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, “CoMnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure,” Phys. Rev. B, vol. 66, no. 9, Sep. 2002.
- [16] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 (1986) 2442.
- [17] : H.Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl. Physique [physics]. Université Paris 13, 2014. Français.
- [18] : M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61 (1988) 2472.
- [19] : S.Das Sarma, Ameican Scientist, 89, p.516, (2001). “Spintronics”.
- [20] :S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl Phys Lett 85 (2004) 79.

*Chapitre II : La
théorie de
fonctionnelle de la
densité DFT*

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les N électrons, ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème mono corps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

II.3 Equation de Schrödinger :

En théorie quantique, un système constitue d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde qui satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante :

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

Avec \hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien.

Ψ : est la fonction d'onde du système.

E : est l'énergie totale du système.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ... etc.) [1].

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II-2})$$

Ou :

$$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{T}_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{2} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux – électrons.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Avec : m : masse de l'électron

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ Et } h \text{ la constante de Planck, } m \text{ la masse d'un électron}$$

M la masse du noyau et Z sa charge

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi = \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II-3})$$

L'équation de Schrödinger devient donc impossible à résoudre en raison de la présence d'un grand nombre d'inconnues et à partir d'elle des approximations pour simplifier l'équation nous la mentionnons:

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born et Oppenheimer constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, du fait de leurs masses très différentes. En effet, à cause de leur masse plus élevée d'un facteur d'environ 2 000 (~ 1836), les noyaux ont un mouvement beaucoup plus lent que les électrons. On peut donc considérer que les électrons s'adaptent de manière adiabatique à la position des noyaux.

Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux.

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

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

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II-6})$$

E_e : Il représente l'énergie des électrons affectés par un champ produit par des noyaux stationnaires. Et ce problème reste impossible à résoudre avec les méthodes mathématiques habituelles, nous utilisons une autre approximation.

II.3.2 L'approximation de Hartree-Fock :

En physique et chimie numérique, la méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à plusieurs corps utilisant le principe variationnel pour approximer la fonction d'onde et l'énergie du niveau fondamental stationnaire. La méthode suppose habituellement que la fonction d'onde du système à plusieurs corps peut être approximativement écrite sous la forme

d'un déterminant de Slater lorsque les particules sont des fermions, ou bien par un permanent pour le cas de bosons.

La méthode de Hartree-Fock est typiquement utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des atomes, molécules, nanostructures et solides, mais elle est de nos jours utilisée comme point de départ de résolution. Effectivement, cette méthode prend en compte l'impact de la densité électronique dans le terme de Hartree ainsi que le principe de Pauli à travers la forme d'un déterminant de Slater pour les fermions, mais elle oublie toutes les autres contributions de type corrélations associées aux systèmes à plusieurs corps interagissant. Pour inclure un minimum de corrélations, il faut passer à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La fonction d'onde totale de la phrase est écrite comme le résultat des fonctions d'état pour chaque électron :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots \dots \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) \quad (\text{II-7})$$

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (\text{II-8})$$

L'énergie totale du système s'écrit comme la somme des énergies correspondant à chaque état électronique:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \quad (\text{II-9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit pour les atomes à un électron comme suit :

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II-10})$$

Avec \hat{H}_i L'hamiltonien d'un atome représente un seul électron où:

$$\hat{H}_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + V_{ext}(r) + V_i(r) \quad (\text{II-11})$$

Avec $V_i(r) = \int \frac{\rho(\hat{r}')}{|r-\hat{r}'|} d^3\hat{r}'$

Et $\rho(\hat{r}')$: Densité d'électron

$$\rho(\hat{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\Psi_j(\hat{r}')|^2 \quad (\text{II-12})$$

Nous trouvons l'équation de Hartree, dont l'énoncé est le suivant :

$$\frac{-\hbar}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_{ext}(r) \Psi_i(r) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\hat{r}')|^2}{|r-\hat{r}'|} d^3 \hat{r}' \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-13})$$

Donc, Devient la fonction d'onde :

$$\Psi_i(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, \dots, r_{N_e} \sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1 \sigma_1) & \Psi_1(r_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(r_1 \sigma_1) & \Psi_2(r_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_{N_e}(r_1 \sigma_1) & \Psi_{N_e}(r_2 \sigma_2) & & \Psi_{N_e}(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-14})$$

Ou $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$: est la constante de normalisation.

Donc l'équation de Hartree-Fock s'écrit :

$$\left[\frac{-\hbar}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\hat{r}')|^2}{|r-\hat{r}'|} d^3 \hat{r}' + V_{HF} \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i \quad (\text{II-15})$$

$$\text{Avec : } V_{HF} = - \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\Psi_j^*(r) \Psi_i(r)}{|r-\hat{r}'|} d^3 \hat{r}'$$

L'un des problèmes les plus importants dans le calcul de la structure de la bande d'énergie est la détermination du potentiel interne d'un cristal.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [2] et Fermi [3]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'un fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [4] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [5]. Les deux théorèmes sont comme suit :

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

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-16})$$

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

$$E[\rho] = F_{HK}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext} d^3r \quad (\text{II-17})$$

Le fonctionnel $F_{HK}(\rho)$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ est connue. Alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}(\rho)$.

II.4.2 Equations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham [6], publiées en 1965, rendent la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ comme suit:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II-18})$$

Où T_s est l'énergie cinétique du système sans interaction, désigne le terme E_H de Hartree et $E_{xc}[\rho]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \quad (\text{II-19})$$

Et
$$V_{eff} = (V_H + V_{XC} + V_{EXT}) \quad (\text{II-20})$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-21})$$

La densité d'état s'écrivant alors :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-22})$$

Où f_i et φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état φ_i . Le terme dit énergie d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$E_{XC} = \frac{\partial V_{XC}[\rho]}{\partial n(r)} \quad (\text{II-23})$$

$$V_{XC} = (V_{e-e} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad (\text{II-24})$$

Il est seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme « d'échange » provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons). Cette anti symétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique. Les équations (II-21), (II-22) et (II-23) sont appelées équations de Kohn-Sham.

II.5 La solution des équations de kohn-Sham à une particule :

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad (\text{II-25})$$

Où $\varphi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit:

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (\text{II-26})$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

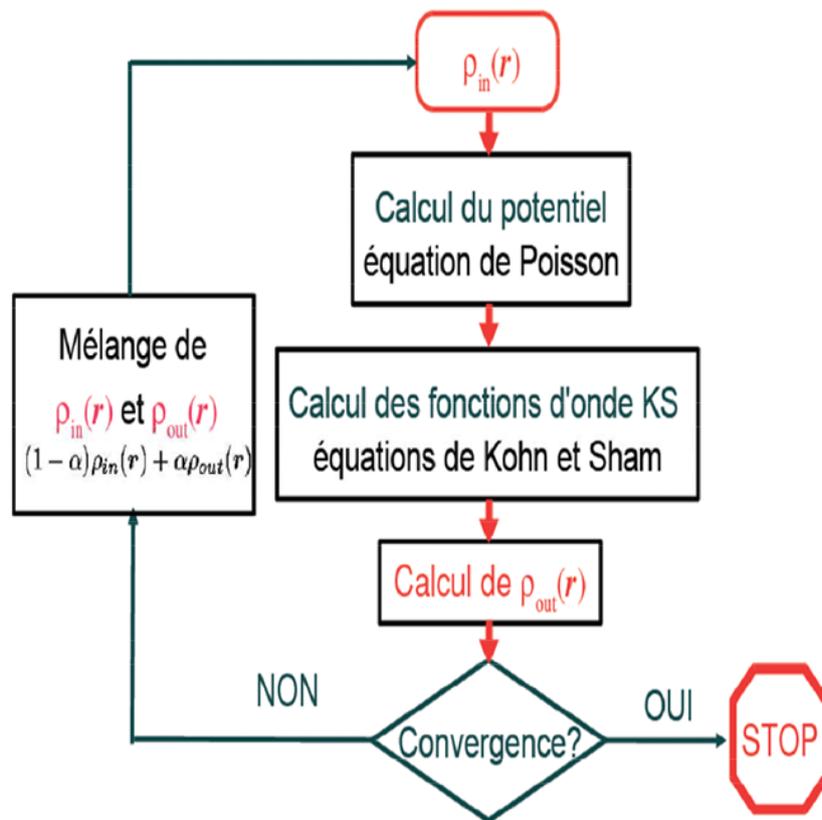
$$(\hat{H} - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-27})$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation $E(\rho_0) = \min E(\rho)$, si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-28})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.



FigureII-1 : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

II.6 Le potentiel d'échange-corrélation:

La première approximation est dite de densité locale, (LDA ou LSDA si on tient compte du spin). Ici, l'énergie d'échange-corrélation en chaque point de l'espace est remplacée par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, ayant la même densité au point considéré. Malgré les succès de cette approximation, des expressions tenant compte des variations de la densité électronique au voisinage du point considéré ont été développées (approximation de type gradient généralisé (GGA)), améliorant généralement l'accord avec les données expérimentales.

II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-29})$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho[r] \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II-30})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{XC} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II-31})$$

ε_x : est l'énergie d'échange.

ε_c : est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle (II-31) peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [7], Perdew et Zunger [8], Kohn et Sham [9], Hedin et Lundqvist [10] et Perdew et Wang [11].

II.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa

variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al. [9]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [12]:

$$E_{XC}^{GGA}(n) = \int n(r) \varepsilon_{XC} [n(r) \varepsilon_X^{hom}] d^3r = \int n(r) \varepsilon_X^{hom}(n) F_{XC} [n|\nabla_n|] d^3r \quad (\text{II-32})$$

Ou ε_X^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{XC} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [13], Perdew et Wang (PW91) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

Référence :

[1] :E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.

[2] :L. H. Thomas, Proc. Cambridge. Phlis. Soc. 23 (1928) 542.

[3] :E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48 (1928) 73.

[4] :P. Hohenberg W. Kohn, Phys. Rev. B.136 (1964) 864.

[5] :P. Hohenberg and W Kohn , "Inhomogeneous Electron Gas ,"Physical Review , vol . 136, 1964, pp. B864-B871.

[6] :W. Kohn et L.J. Sham : "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." Physical Review, 140(4A) :, 1965, A1133.

[7] :F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.

[8] : J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B 69 (2004) 094306.

[9] :J. P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[10] : S. Limpijumnong, S. Jungthawan, Phys. Rev. B 70 (2004) 054104.

[11] :S. Desgreniers, Phys. Rev. B 58 (1998) 14102.

[12] :F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 807.

[13] :J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem. 57 (1996) 309.

[14] :A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

[15] :J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.

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

III.1 Introduction :

Les méthodes ab-initio sont utilisées en planétologie [1], qu'en chimie-physique [2], dans l'étude des plasmas [3] et dans la physique du solide, elles sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et dynamiques des systèmes les plus complexes. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [4], ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul, ces méthodes originales de calcul sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et la GGA, qui montrent leur puissance d'accord avec l'expérience, surtout dans le domaine de la matière condensée. Il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code qui est réalisé pour les solide cristallins de plus de vingt ans, appelé WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible.

Dans ce chapitre, nous expliquerons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et identifierons son principe, puis nous présenterons une présentation détaillée du code de Win2K.

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

En 1937, Slater a exposé la méthode des ondes planes augmentées (APW) comme fonction de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron[5,6],qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive illustrée sur la figure (III-1) est divisée en deux types de régions. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'ondes ont similaires à ceux d'un atome isolé. Donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) du rayon r_s , le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales¹. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions utilisées sont des ondes planes.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in R_{MT} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in \text{Interstitielle} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où, C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , Ω est le volume de la maille unitaire. E_l Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre qui s'écrit sous la forme:

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

Dans laquelle $V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et E_l représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont :

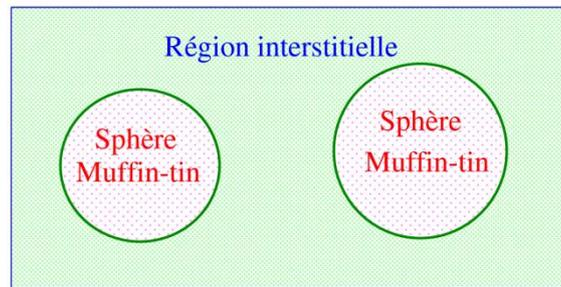


Figure III-1 : Représentation du potentiel Muffin-Tin MT.

Orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de l'asphère comme le montre l'équation de Schrödinger,

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

Où, U_1 et U_2 sont respectivement, des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a utilisé l'approximation muffin-tin dans laquelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et a une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères, fournissent ainsi une énergie E_l égale à la valeur propre. Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes. Ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante:

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

Où R est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients A_{lm} sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont variationnel dans ma méthode APW.

Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées APWs. La fonction qui apparaît dans l'équation (A_{lm}) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, causant ainsi une décompletent des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen.

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

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

III.3.1 Les bases de la FP-LAPW:

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

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante [7]:

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

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

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

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

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [8]:

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

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

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O((E - E_l)^4)$ [20]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

III.4 Les rôles des énergies de linéarisation :

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW, elle se réduit à la méthode APW lorsque E_l est égale à la valeur de l'énergie E , en plus comme on l'a dit dans le paragraphe précédent, les erreurs commise sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et sont de l'ordre de $O((E - E_l)^4)$ sur les bandes d'énergies, ce indique que, le meilleur choix du paramètre E_l doit être au centre de la bande pour assurer de bons résultats. Par ailleurs on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne par la suite le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Cependant, les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère LAPW. Malheureusement cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre azimutal l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode LAPW sont sensibles au choix du paramètre E_l . Le problème très fréquent rencontré dans cette méthode, c'est lorsqu'il y a chevauchement entre

les bases LAPW et les états du cœur [9], ceci introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connu sous le nom de bandes fantômes (the ghost band).

Cependant, ces bandes fantômes sont facilement identifiables, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans les sphères. La solution idéale pour éliminer ces bandes fantômes du spectre, c'est de mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

III.5 Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

III.5.1 Les fonctions radiales non relativistes :

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

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

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie \dot{U}_l , d'après [10] est :

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

La normalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ d'après [10] est donné :

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

La fonction \dot{U}_l est normalisée.

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{III-11})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 \left[\dot{U}_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha) \right] = 1 \quad (\text{III-12})$$

$$\text{Avec : } U_l'(E, r) = (\partial U_l(E, r) / \partial r) \quad (\text{III-13})$$

$$\text{Et } \dot{U}_l(E, r) = (\partial U_l(E, r) / \partial E) \quad (\text{III-14})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{III-15})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$ devient $\|\dot{U}_l\|$ 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 [11] :

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III-16})$$

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

1. On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
2. On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
3. On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée. Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [12].

III.6 Amélioration de la méthode (FP-LAPW):

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FPLAPW). Puisque, au voisinage de E_{l0} , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

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

III.6.1 Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [19]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (Figure III-2).

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

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

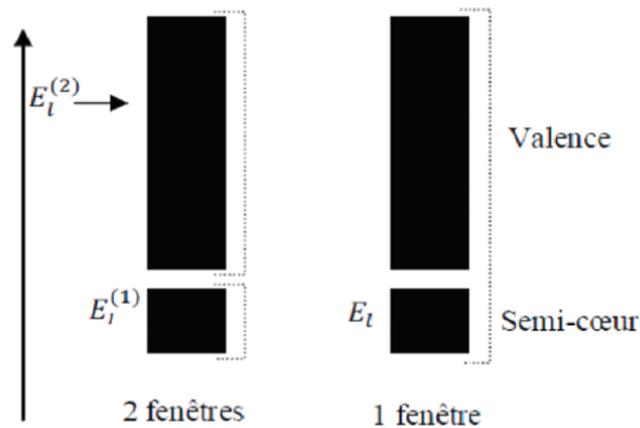


Figure III-2 : Les fenêtres d'énergies multiples

III.6.2 Développement en orbitale locale :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [13], Perta [14], smrka [15], Shaughnessy [16] et Singh [17] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{2,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})] \quad (\text{III-17})$$

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

III.7 Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [18] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne(Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie la méthode FP-LAPW est le programme Wien. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [19,20], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [21], les oxydes non ferromagnétiques [22] et même les molécules [23].

Wien2k [24] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

III.7.1 Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

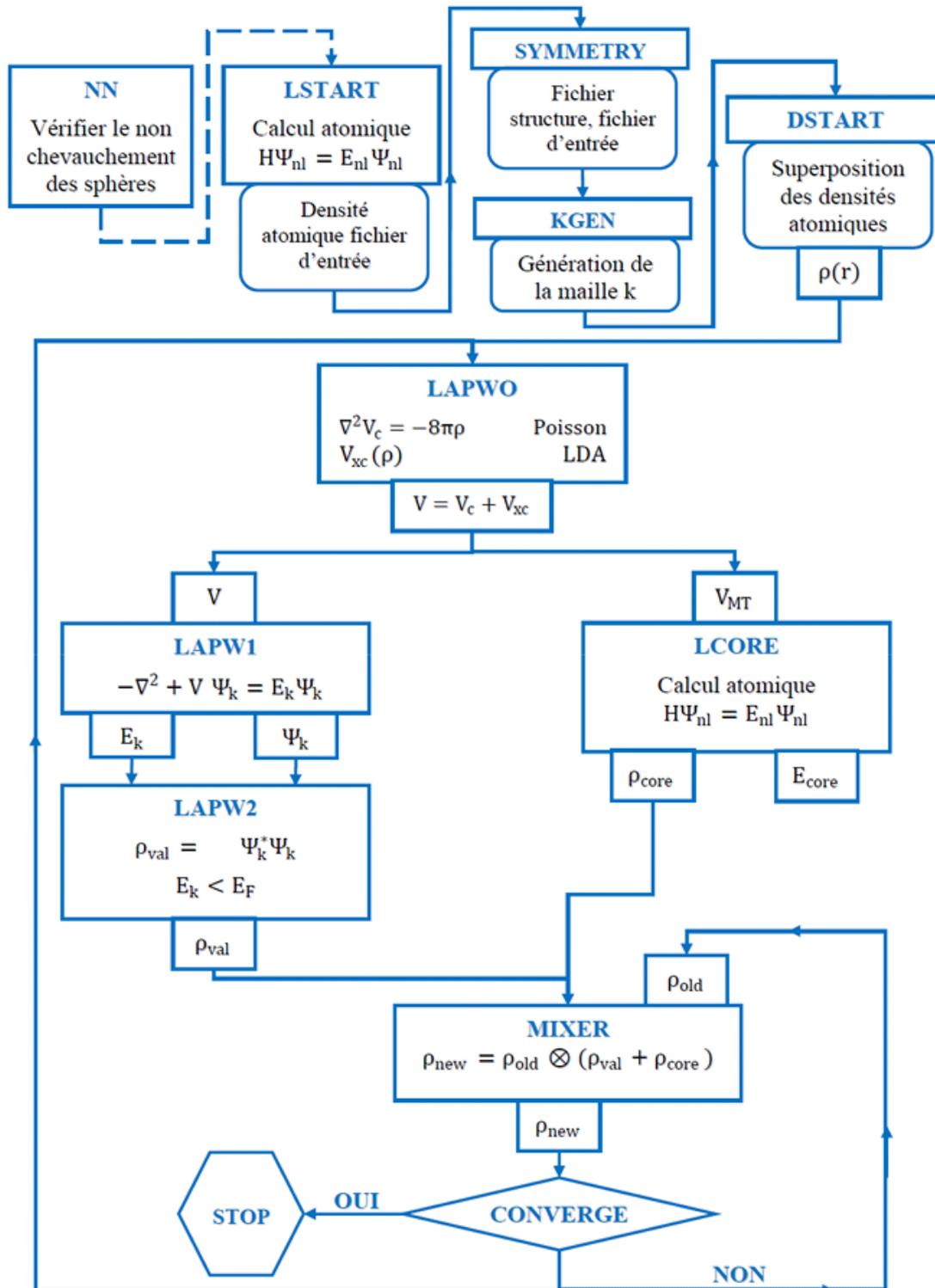


Figure III-3: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K) [25].

Référence :

[1] : An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz.(2008).

[2] : Thèse doctorat : Étude des propriétés structurales et thermodynamique des composés à base de carbone et de cuivre et de leurs alliages.

[3] : J.P. Perdew and Wang, Phys.Rev. B45 (1992) 13244.

[4] : Fundamentals of ceramics. M. W. Barsoum.

[5] : J. C. Slater. "Wave Functions in a Periodic Potential". Physical Review, 51(10): 846–851, May 1937.

[6] :J. C. Slater. "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method Advances in Quantum Chemistry". CODEN =AQCHA9, DOI=<https://doi.org/10.1016>, vol. 1: 35–58, 1964.

[7] :B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems. Université de Tlemcen (2004).

[8] : S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.ULeuven, Belgium), ISBN 90 807215 (2002)

[9] : E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys.Rev. B 40, 3652 (1989).

[10] : O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.

[11] :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, université de Tlemcen (2004).

[12] :S. Goedecker, Phys. Rev. B 47 (1993) 9881.

[13] :T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.

- [14] :J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35 (1985) 62.
- [15] : L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34 (1984) 694.
- [16] :G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14 (1987) 1671.
- [17] : D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [18]: P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [19]: P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [20]: P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [21]: K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [22]: B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [23]: B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [24]: X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [25] : Hasni Wassila. These de doctorat en Sience des Matérieaux. UDL, 2016.

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques des composés V_2CoZ ($Z=Al, In$), dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1-2]. Les calculs ont été réalisés par le code (Wien 2K) [3] basé sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel total (FP-LAPW+lo) [4,2], Ce code permet de calculer la structure de bande électronique, la densité d'états électroniques et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais et la symétrie de groupe spatial donnée. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA.

IV.2 Description de la structure :

Dans les composés X_2YZ , si le nombre de valence de l'atome X est plus élevé que celui de l'atome Y, suivant la même période du tableau périodique, la séquence atomique observée est X-Y-X-Z avec Cu_2MnAl comme structure prototype. Cette structure est dite Heusler régulière. Cependant, si la valence de l'atome Y est plus élevée que la valence de l'atome X, les composés cristallisent dans une structure dite XA où la séquence des atomes observée est X-X-Y-Z et la structure Hg_2CuTi comme prototype. Ces derniers composés sont également connus sous le nom de composés Heusler inverses [5].

Dans la suite de cette section, nous allons montrer que la structure de type Hg_2CuTi est plus favorable que la structure de type Cu_2MnAl dans les composés V_2CoZ ($Z=Al, In$). Ceci est conforme à la précédente règle parce que l'atome Co est plus électro-négatif que l'atome V puisque le cobalt a plus d'électrons de valence que les atomes de vanadium.

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que : Les éléments dans les matériaux, Le système cristallin réseau de Bravais, (groupe d'espace), Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) Les positions des atomes. Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau (IV – 1).

Composés	V ₂ CoAl	V ₂ CoIn
Groupe d'espace	F -4 3 m (a=b=c α=β=γ=90°)	F -4 3 m (a=b=c α=β=γ=90°)
Etats de Valence	V ²³ : 3d ³ 4s ² Co ²⁷ : 3d ⁷ 4s ² Al ¹³ : 3s ² 3p ¹	V ²³ : 3d ³ 4s ² Co ²⁷ : 3d ⁷ 4s ² In ⁴⁹ : 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Les positions des atomes	V1 :(0, 0, 0) V2 :(1/4, 1/4, 1/4) Co :(1/2, 0, 0) Al :(3/4,1/4,1/4)	V1 :(0, 0, 0), V2 :(1/4,1/4,1/4) Co :(1/2, 0, 0) In :(3/4,1/4,1/4)

Tableau IV-1 : Quelques propriétés des deux composés V₂CoAl, V₂CoIn.

La structure cristalline des composés V₂CoZ (Z=Al, In) à base de Vanadium est représentée dans la figure suivante :

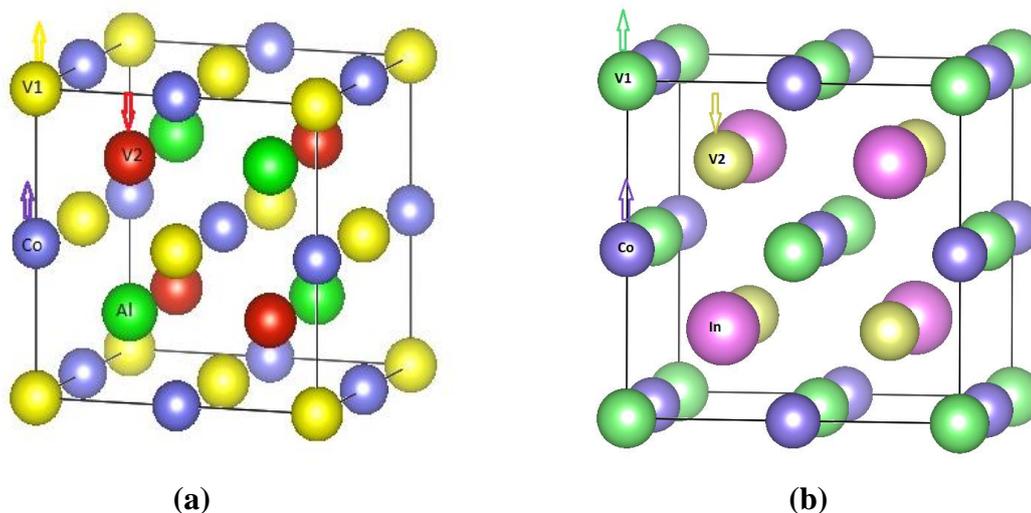


Figure IV-1 : Illustration schématique obtenue par la visualisation xcrysden implémentée dans le code Wien2k pour (a) V₂CoAl (b) V₂CoIn.

IV.3 Test de convergence :

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de (R_{MT}) que nous avons utilisé pour V, Co, Al et In représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 - ✓ Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 - ✓ Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le paramètre de coupure $R_{MT} \cdot K_{max}$, R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes des fonctions propres.
- Le nombre de points K est le plus petit nombre pour atteindre la convergence

Ces grandeurs ont été précisées pour les deux composés V_2CoZ ($Z=Al, In$) dans les deux types de chaque alliage en utilisant l'approximation GGA. Le tableau (IV-2) ressemble toutes ses grandeurs effectuées par un test de convergence.

IV.3.1 Tests de convergences pour $R_{MT} \cdot k_{max}$:

La figure (IV-2) illustre l'énergie en fonction de $R_{MT} \cdot k_{max}$. On remarque que l'énergie diminue proportionnellement avec le $R_{MT} \cdot k_{max}$. Pour optimiser la valeur $R_{MT} \cdot k_{max}$ nous avons donc choisi la valeur de 8.5 puisque au-delà de cette valeur, aucune modification importante n'a été remarquée.

IV.3.2 Tests de convergences pour k-points :

Pour augmenter la précision de calcul nous avons optimisé aussi le nombre de points k . La courbe d'optimisation des points k est donnée dans la figure (IV-3). On remarque que la courbe est stabilisée aux points k de 1000. Au-delà de cette valeur (les points k) le temps de calcul va augmenter sans aucune forte amélioration sur la précision.

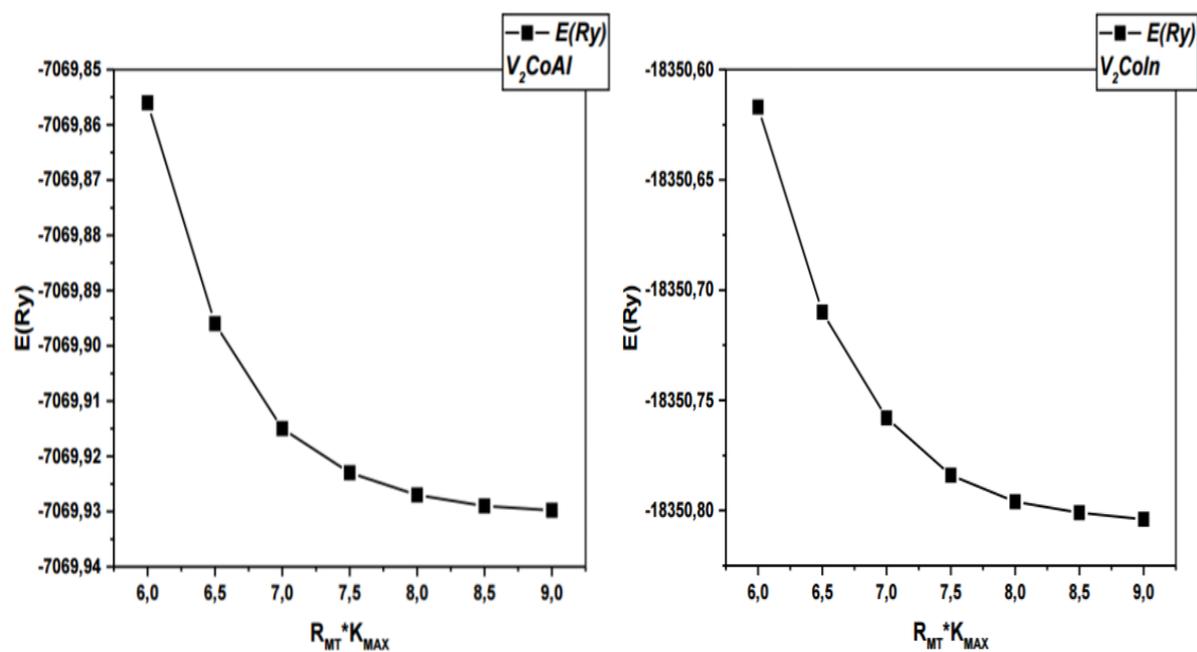


Figure IV-2 : La variation de l'énergie en fonction de $R_{MT} * K_{MAX}$.

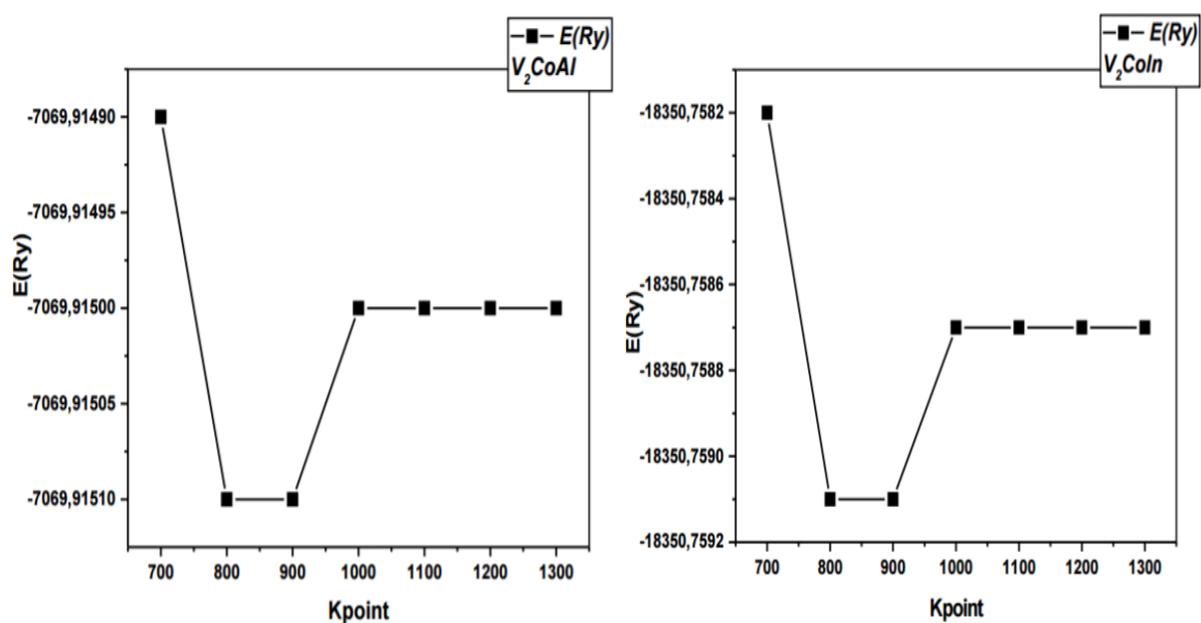


Figure IV-3 : La variation de l'énergie en fonction de K_{point} .

V_2CoAl	$R_{MT} * K_{Max}$	K_{point}	$R_{MT}(V)$	$R_{MT}(Co)$	$R_{MT}(Al)$
	8.5	1000	2.2	2.3	2
V_2CoIn	$R_{MT} * K_{Max}$	K_{point}	$R_{MT}(V)$	$R_{MT}(Co)$	$R_{MT}(In)$
	8.5	1000	2	2.1	2.3

Tableau IV-2 : Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et $R_{MT} * K_{max}$ des composés V_2CoZ ($Z=Al, In$) calculés par l'approximation GGA.

IV.4 Propriétés Structurales :

L'étape la plus importante dans notre calcul est la détermination de la structure la plus stable et le paramètre de maille d'équilibre du matériau étudié. La connaissance de ces informations va nous permettre d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (mécaniques, électroniques, magnétiques,...).

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression P . Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'états de Murnaghan [6] donnée par :

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

Où, V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre sont donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Le module de compression B_0 est déterminé par :

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

Les figures (IV-4) et (IV-5) présentent les résultats de l'optimisation structurale et magnétique effectuée pour chaque composé. Nous avons étudié trois configurations non magnétique NM-I, ferromagnétique FM-I et ferrimagnétique FeM-I pour la structure Heusler inverse. Les résultats obtenus montrent bien que la configuration magnétique la plus stable est la

configuration ferrimagnétique FeM-I pour les deux composés V_2CoAl et V_2CoIn . Il ya aussi d'autre étude montre que pour les deux composés l'énergie d'équilibre de type Cu_2MnAl est supérieure à celle du type Hg_2CuTi , ce qui indique que la dernière structure est énergétiquement plus stable [7].

Après ajustement, on a obtenu les paramètres du réseau a (Å), le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' qui sont donnés dans le tableau (IV-3) et nous avons comparés avec d'autre calcules, pour le paramètre de maille a (Å) nous avons remarqué que les résultats que nous avons obtenus sont plus proches avec d'autres résultats.

La valeur de B (module de compressibilité) du composé V_2CoAl est plus grande que le composé V_2CoIn . Donc V_2CoAl est plus compressible.

Compounds	V_2CoAl		V_2CoIn	
	Ce travail	Autres calculs	Ce travail	Autres calculs
a (Å)	5.9155	5.91 [7.8]	6.1525	6.14 [7]
B(GPa)	189.5376	169.83 [7]	161.1776	147.22 [7]
B'	3.1696	4.48 [7]	3.8325	5.01 [7]
E_0(Ry)	-7069.949035		-18350.809	

Tableau IV-3 : Paramètre de maille a (Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' de composés Heusler inverses V_2CoAl et V_2CoIn .

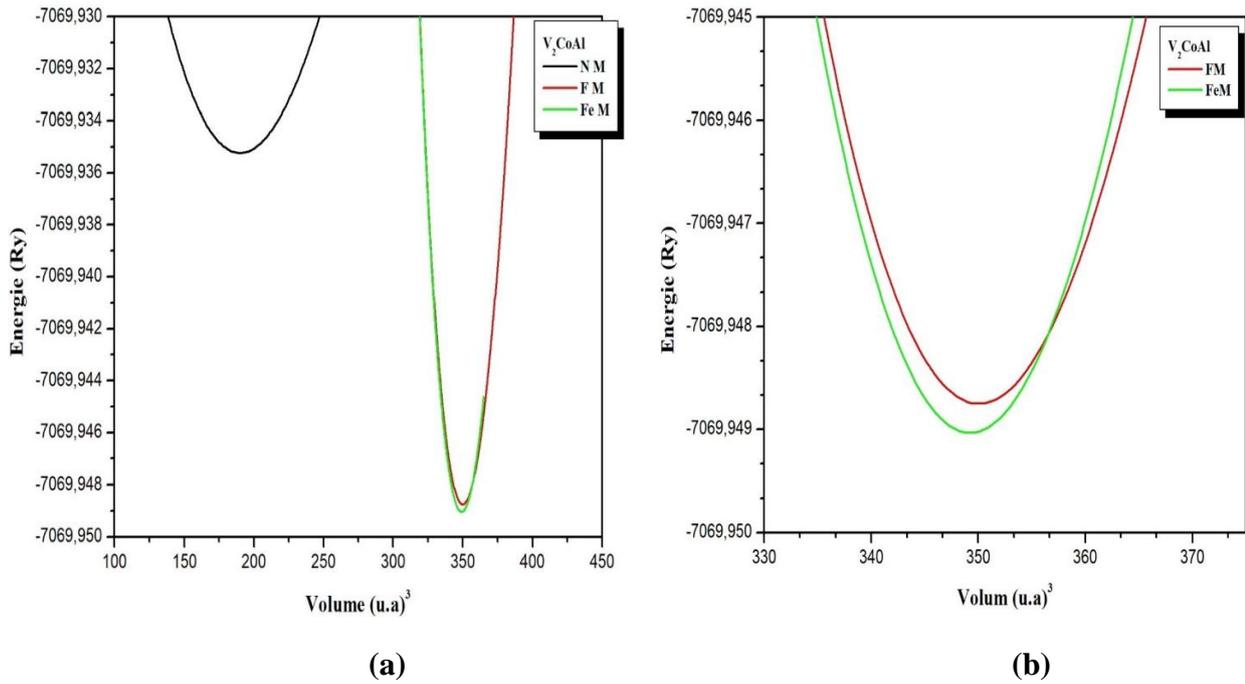


Figure IV-4 : L'énergie totale en fonction du volume pour le composé V₂CoAl.

a: NM, FM, FeM

b : Zoome FM, FeM

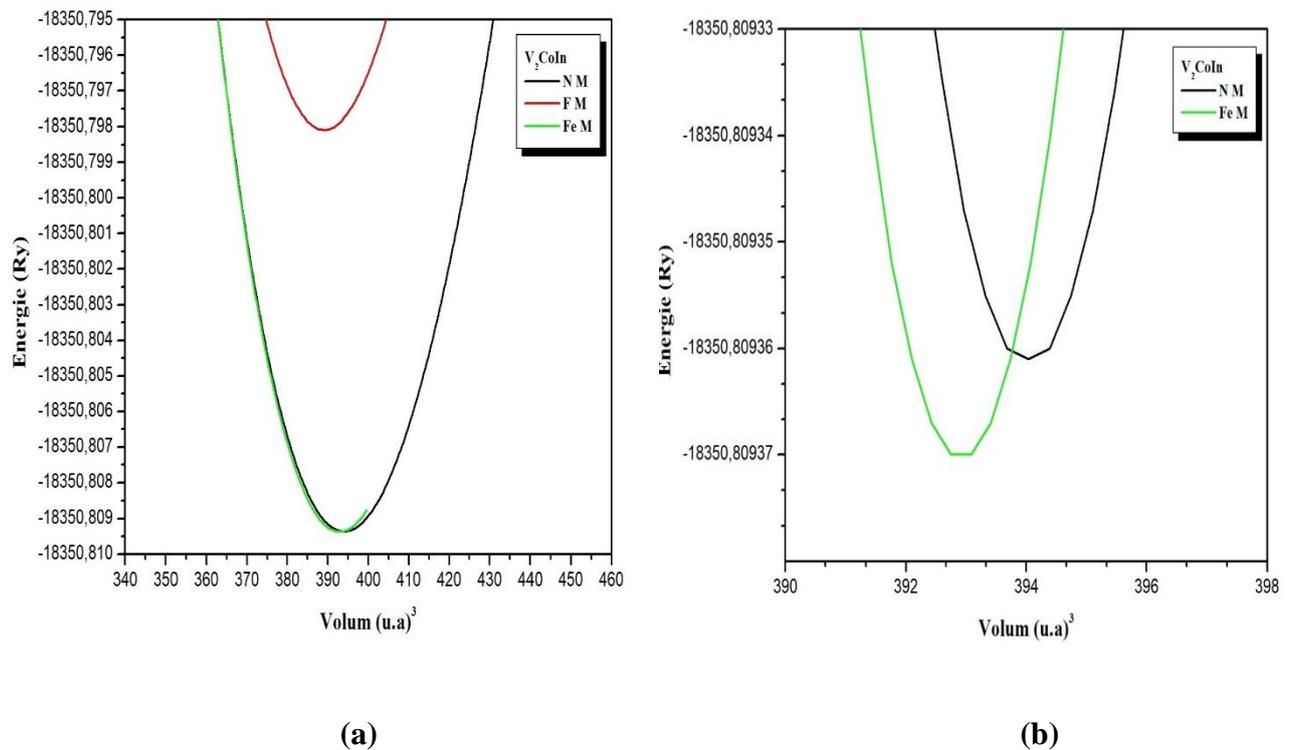


Figure IV-5 : L'énergie totale en fonction du volume pour le composé V₂CoIn.

a:NM, FM, FeM

b : Zoome FM, FeM

IV.5 Les Propriétés électroniques :

Ces propriétés s'avèrent importantes dans l'information sur la conductivité électronique et thermique, permettant aussi d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui existe entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés englobent les structures de bande, les densités de charge et les densités d'états.

IV.5.1 Structures de bandes :

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte à plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie, où ces bandes d'énergie s'appellent les bandes d'énergies « autorisées » qui sont séparées par des zones « interdites », une illustration est sur la Figure(IV-6).

Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation », au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on obtiendra soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant [9].

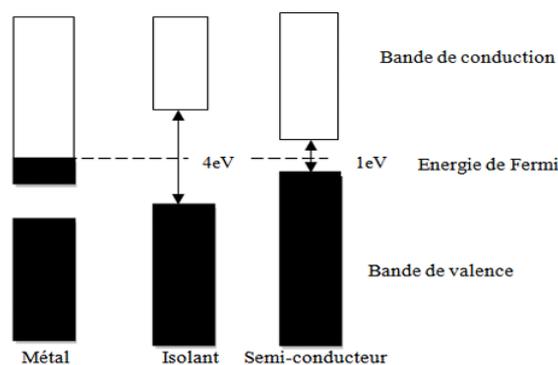
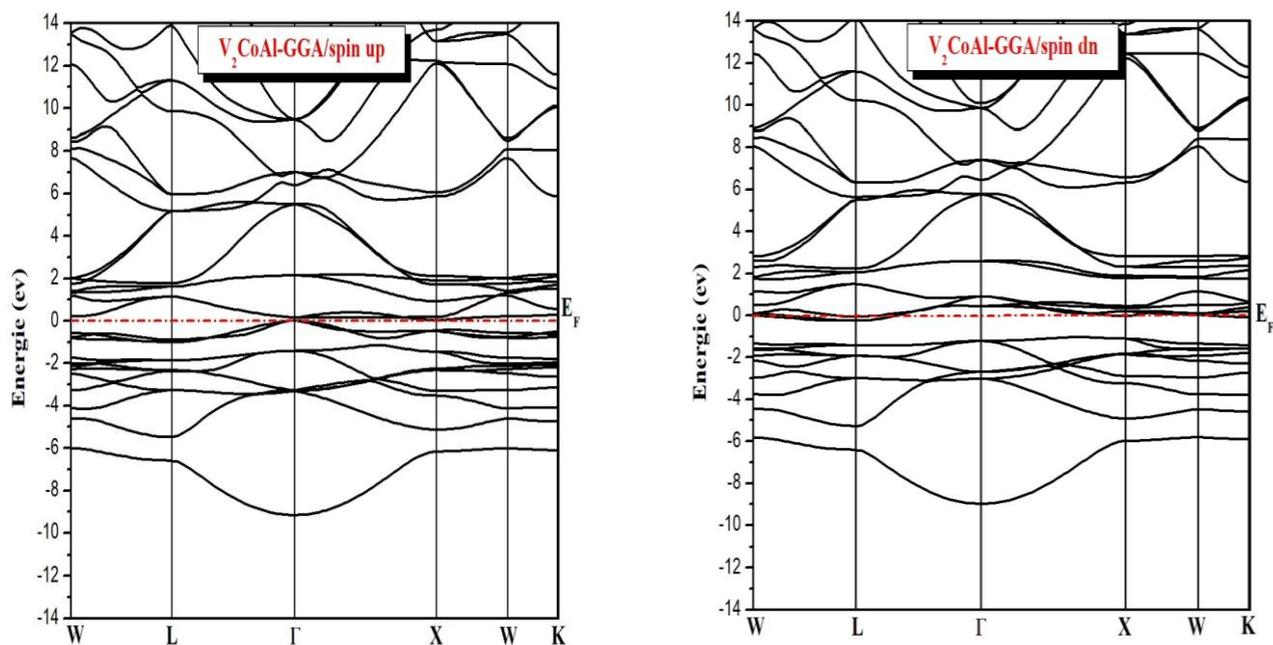


Figure IV-6 : Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [9].

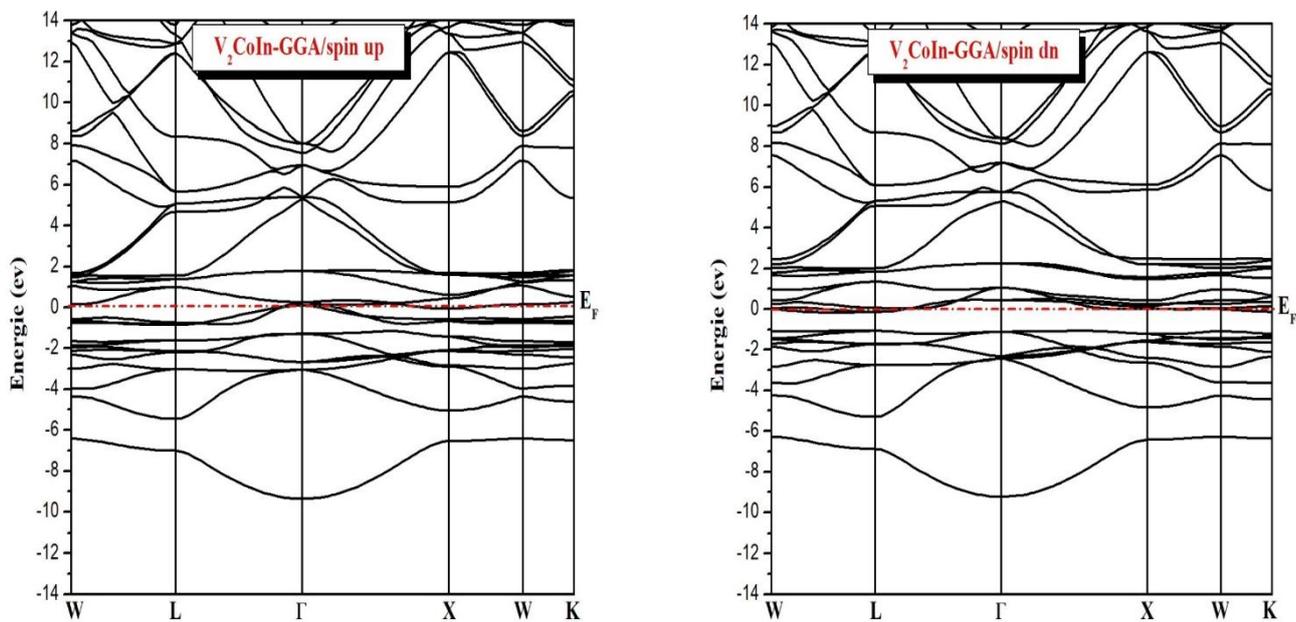
Nous avons étudié la structure de bandes des composés en utilisant l'approximation GGA, avec les paramètres de maille optimisée obtenus dans le travail précédent. Les structures de bandes pour V_2CoZ ($Z=Al, In$) calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour les spins majoritaires et minoritaires sont données par les figures (IV-7) et (IV-8).

On remarque que les caractéristiques générales des structures de bandes pour les deux composés étudiés sont qualitativement semblables en raison de la similarité de leur structure cristalline et leur environnement chimique, alors qu'il existe quelques différences dans les détails de structures. Pour les deux composés étudiés, les structures de bandes pour la direction des spins majoritaires (up) ont révélé des comportements métalliques à cause de présence des intersections des états au niveau de Fermi E_F , alors que l'autre direction de spin c'est-à-dire la direction de spin minoritaires (down) présentent des états presque nulle autour de niveau de Fermi pour V_2CoAl et V_2CoIn .

Il est clair à partir de ces figures que les deux matériaux ont un caractère demi-métalliques parce que Les deux matériaux présentent également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins minoritaires $E_g=1.05$ eV pour V_2CoAl i et $E_g=0.93$ eV pour V_2CoIn .



FigureIV-7 : Structure de band de V_2CoAl calculée par l'approche GGA.



FigureIV-8 : Structure de bande de V_2CoIn calculée par l'approche GGA.

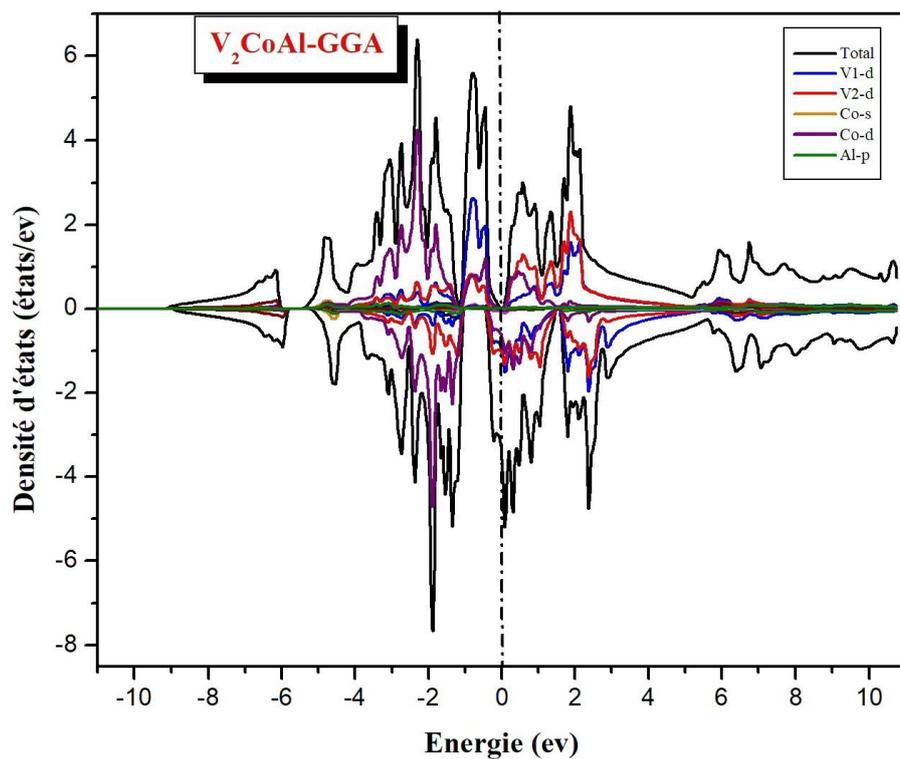
IV.5.2 Densité d'état total et partiel :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison.

Les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et des spins minoritaires des composés ferrimagnétiques V_2CoAl et V_2CoIn sont calculées en utilisant les approximations de GGA dans les figures (IV- 9) et (IV-10).

A partir de ces figures Nous pouvons distinguer :

- L'existence du gap d'énergie dans le spin minoritaire (dn), pour les deux composés dans la région [-1.05 ev, -0.2 ev].
- L'allure des courbes de la densité d'états partielle des composés V_2CoAl et V_2CoIn avec spin polarisé dn et up presque la mêmes.
- La densité d'état autour de niveau de Fermi est résulter d'une hybridation entre les états 3d des atomes de transitions V1, V2 et Co.
- Les états : p de l'élément Al et s de l'élément In occupent les parties bases d'énergie et présentent une faible contribution autour de niveau de Fermi.
- On remarque que l'état 3d de l'atome V1 et Co présente une séparation importante entre l'état de spin majoritaire (up) et l'état de spin minoritaire (dn).



FigureIV-9 : Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoAl calculée par GGA.

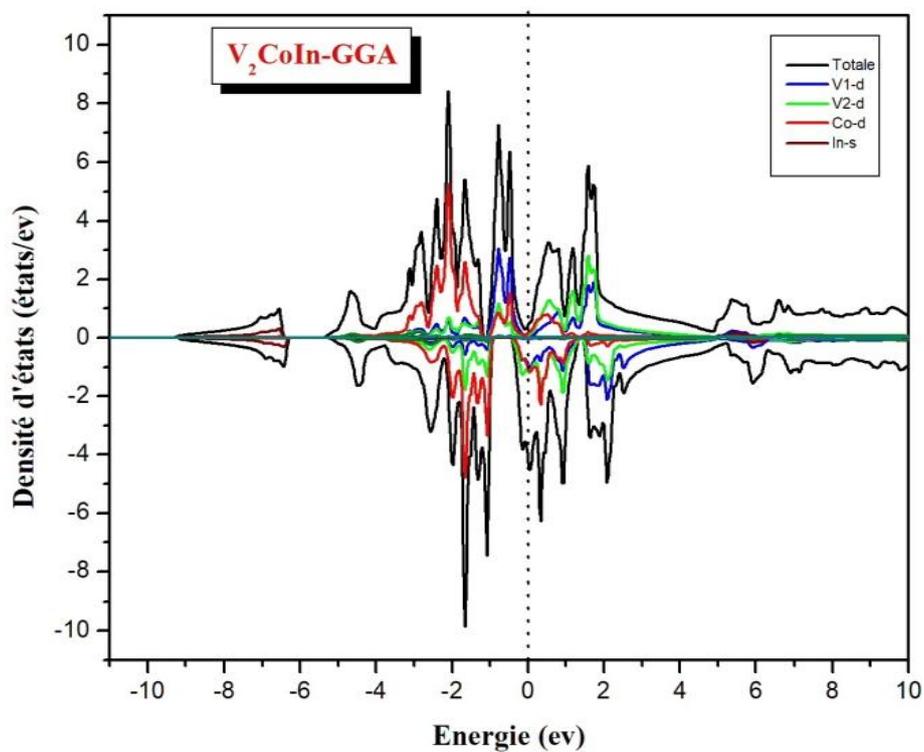


Figure IV-10 : Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoIn calculée par GGA.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler inverses V_2CoZ ($Z=Al$ et In). Pour plus de précision sur le calcul, nous avons optimisé les paramètres $R_{mt} \cdot K_{max}$ et nombre points k à 8.5 et 1000 respectivement (Teste de Convergence).

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), En utilisant l'approximation GGA (Approximation du gradient généralisé).

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- ✓ L'optimisation de volume selon l'équation de Murnaghan a donné un paramètre de maille a , un module d'incompressibilité B et sa dérivée B' . Ces résultats obtenus sont en très bons accord avec d'autre résultats théoriques [7]. Ce paramètre de maille (correspondant à l'état fondamental) est utilisé dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques.
- ✓ Les résultats obtenus de l'optimisation structurale dans différents configurations : non magnétique NM, ferromagnétique FM et ferrimagnétique FeM montrent bien que la configuration magnétique la plus stable est la configuration ferrimagnétique FeM pour les deux composés V_2CoAl et V_2CoIn .
- ✓ Les Structures de bandes montre bien que les deux matériaux ont un caractère demi-métaux ferrimagnétiques parce que Les deux matériaux présentent également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins minoritaires $E_g=1.05$ eV pour V_2CoAl et $E_g=0.93$ eV pour V_2CoIn . Ces gaps sont dus aux hybridations des états 3d du couplage V1, Co avec les orbitales 3d des atomes V2.
- ✓ Les densités d'états totales et partielles dans l'approximation de GGA montre bien l'existence du gap d'énergie dans le spin minoritaire (dn), pour les deux composés dans la région $[-1.05\text{ev}, -0.2\text{ ev}]$.

Finalemment, nous proposons une future étude pour les mêmes composés mais avec L'approximation de LDA (Approximation de la densité locale) et MBJ (modified Becke-Johnson) pour améliorer les propriétés électroniques.

Referance :

- [1] : P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864
- [2] : W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [3] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An
- [4] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [5] : E. Şaşıoğlu S. Skaftouros, K. Özdoğan and I. Galanakis. "Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds". Physical Review B, 87(2-1): 024420, January 2013.
- [6] : F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [7] : F.Faid, Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe, université d'Oran, diplôme de doctorat, juillet 2018.
- [8] : I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys". Physical Review B, 66(17): 174429, November 2002
- [9] : Jérôm Faist, " Introduction à la Physique des Semi-Conducteurs, " Neuchâtel (2001).

Résumé

Les propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler inverses V_2CoAl , V_2CoIn ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA, appliquée dans le code Wien2k. Les valeurs du paramètre de maille d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les propriétés électroniques montrent que les deux composés sont des semi- métaux ferrimagnétique. Du fait de l'existence d'un pseudo-gap de spin chez les spins minoritaires au niveau de Fermi, ces composés possèdent une forte polarisation de spin.

Mots Clés : Wien2k, DFT, FP- LAPW, GGA, Heusler.

Abstract

Structural and electronic properties of reverse Heusler compounds V_2CoAl , V_2CoIn investigated by using the full-potential Linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within density functional theory. We employed generalized gradient approximation (GGA) applied in the Wien2k code. The equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental. The electronic properties show that the tow compounds are semi-metals ferrimagnetic. Due to the existence of a pseudo-spin gap in minority spin at Fermi level, these compounds have a strong spin polarization.

Keywords : Win2k, DFT, FP-LAPW, GGA, Heusler.

الملخص:

تمت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركبي هسلر العكوس V_2CoAl , V_2CoIn بواسطة طريقة الأمواج المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على دالة الكثافة DFT باعتماد تقريب التدرج المعمم GGA باستعمال برنامج Wien 2K. قيم ثوابت الشبكة تقريبا متوافقة مع النتائج التجريبية. بينت الخصائص الإلكترونية للمركبين أنهما مواد فيري مغناطيسية نصف معدنية نظرا لوجود شبه فجوة في السبينات الأقلية عند مستوى فيرمي، هذه المركبات لها قوى استقطاب لسبين.

الكلمات المفتاحية: Wien2K, DFT, FP-LAPW, GGA, هسلر.