

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : physique des matériaux

Par

Yagoubi Halima

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de
CoTiSb**

Soutenu le : 25/06/2020

devant le jury composé de :

Dr. Sahabi Toufik	M.C.A	Université Dr.Moulay.Tahar. Saida	Président
M^{me} Mokhtari Habiba	M.A.A	Université Dr.Moulay.Tahar .Saida	Rapporteur
M^{me} Temmar Fatma	M.A.A	Université Dr.Moulay.Tahar. Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université de Saïda. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à madame **Mokhtari Habiba** professeur à l'université de Saïda, qu'elle soit assurée de mon profond respect et de ma gratitude pour m'avoir aidée à rédiger mon mémoire.

Mes sincères remerciements au président du jury monsieur **Sahabi Toufik** et au membre du jury madame **Temmar Fatma** pour l'honneur qu'ils m'ont rendue en acceptant de juger ce travail. Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidée de près ou de loin à réaliser ce travail et spécialement monsieur (Djillali Yagoubi).

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion, pour l'ambiance amicale, pour les encouragements et le respect qu'ils m'ont témoignée....

Enfin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Toute ma famille (mes chers parents, mes frères,
soeurs)*

Tous les professeurs de l'université de Saïda.

*Tous mes enseignants de graduation et de post-
graduation.*

Tous mes collègues de promotion.

Tous ceux qui m'ont encouragée.

*Et mes amis (Asma, Aicha, Tourkia, Massouda, Zahra,
Khadija).*

Liste des figures

Figure I.1 : La structure cubique de Half-Heusler

Figure I.2 : Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma

Figure I-3 : Concept d'applications des composants spintronique [13].

Figure II.1: Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-sham

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

Figure III.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en régions interstitielles

Figure III.3 : Organigramme du code WIEN2k [11]

FigureIV.1: Convergence de la différence d'énergie en fonction des $RMT \times KMAX$.

Figure IV.2: Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de K point.

Figure IV.3: Illustration schématique de la structure du composé Half-Heusler CoTiSb avec CRySDen

Figure IV.4 : Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé CoTiSb avec l'approximation GGA-PBEsol pour les états ferromagnétique FM et paramagnétique PM

Figure IV.5 : Structure cristalline du composé demi-Heusler CoTiSb dans les trois phases de positions. Rouge C; bleu, Ti; vert, Sb [9]

Figure IV.6: Les directions de haute symétrie (W, , X , L, et [10].

Figure IV-7: Structure de bandes d'énergie du composé CoTiSb

Figure IV-8 : Les densités d'états totale et partielles de CoTiSb

Liste des tableaux

Tableau IV .1 : le Paramètre du réseau a (Å), théorique avec les approximations [GGA- PBEsol, GGA-wc [9] et expérimental [8]et dans la phase paramagnétique.

Tableau (IV-2) : Valeurs du paramètre de maille a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' calculées, E_{min} , pour les deux phases (PM) et (FM)

Tableau IV.3 : Les sites occupés par les atomes X, Y et Z dans les phases α , β et γ [8].

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisée

DOS : Densité d'états

APW : Méthode des ondes planes augmentées

FM : Ferromagnétique

LAPW : Ondes planes augmentées linéarisées

APW+Lo : Méthode des ondes planes augmentées+ local orbital

LAPW+Lo : Ondes planes augmentées linéarisées+ local orbital

FP-LAPW: La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel plein

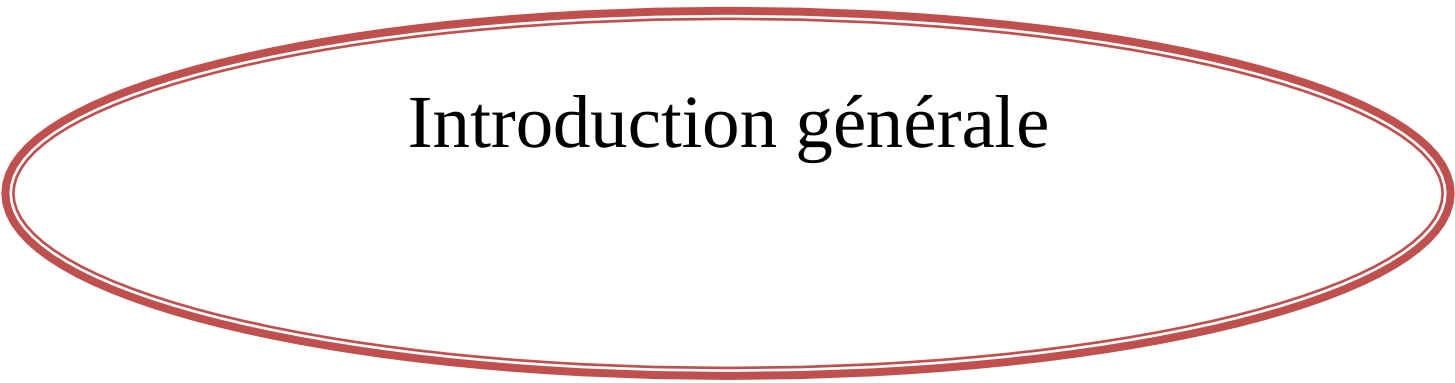
PM : paramagnétique

CFC : cubique à faces centrées

Table des matières

Introduction Générale.....	01
Bibliographie.....	05
CHAPITRE I : Présentation du matériau	
I.1/Introduction.....	07
I.2/Présentation du matériau semi-Heusler.....	07
1.2.1/Structure cristalline.....	07
1.3/Synthèse.....	08
I.4/La spintronique (Electron spin).....	10
Bibliographie.....	11
CHAPITRE II :Théorie de la fonctionnelle de densité	
II.1/ Introduction.....	13
II.2/Equation de Schrödinger	13
II.3/Approximation de Born-Oppenheimer.....	14
II.4/ Approximation Hartree-Fock.....	15
II-5/Théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory).....	15
II-5.1/ Introduction.....	15
II.5.2/Théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
II.5.2.1/ Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	17
II.5.2.2/ Second théorème de Hohenberg.....	17
II.6/ Approximation utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	20
II.6.1/Résolution numérique des équations de Kohn et Sham.....	20
II.6.2/ Approximation de la densité locale (LDA).....	23
II.6.3/ Approximation de la densité locale spin(LSDA).....	24
II.6.4/ L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	24
II.6.5/ L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol (08)).....	25
Bibliographie.....	26
CHAPITRE III : La méthode des ondes planes linéairement augmentées.	

III.1 / Introduction.....	28
III.2/ : La méthode des ondes planes augmentées APW.....	28
III.3/ La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	30
III.4/ Principe de la méthode LAPW.....	33
III.5/Développement en orbitales locales.....	35
III.6/Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	35
III.6.1/La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	35
III.6.2/La méthode APW+lo.....	36
III.7/ Le concept de la méthode FP-LAPW.....	37
III.8/Le code WIEN2k.....	37
Bibliographie.....	39
CHAPITRE IV : Résultats et discussions	
IV.1/Introduction.....	41
IV.2/Détails des calculs	41
IV.2.1/ Paramètres de convergence.....	41
IV.2.2/Tests de convergence.....	42
IV.3/Les propriétés structurales du composé CoTiSb.....	44
IV.3.1/Structure cristalline	44
IV.4 /Propriétés électroniques.....	50
IV.4.1/Structure de bande d'énergies.....	50
IV.4.2/Densité d'états de CoTiSb (DOS).....	52
IV.5/Propriétés magnétiques.....	53
Bibliographie.....	54
Conclusion générale.....	55



Introduction générale

Introduction générale

La Physique des matériaux est consacrée à un aspect très important de la science de la matière qui joue un rôle fondamental dans la compréhension et l'exploitation du comportement de la matière à l'état solide, elle est la base de nombreuses applications technologiques modernes, du laser à l'exploration du cosmos. L'impressionnant de l'avènement des nouvelles techniques de calcul, telle que la rapidité, permettent d'améliorer les propriétés structurale, électronique et magnétique...etc., dans le cadre de l'industrie. Utiliser ceci permet de synthétiser de nouveaux matériaux à travers le comportement spécifique de chaque matériau.

La recherche de nouveaux matériaux est l'enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (microélectronique, énergie.... etc.). La conception et la fabrication de nouveaux matériaux , aux propriétés souvent étonnantes (alliage spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, polymères, cristaux liquides, semi-conducteur etc....) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin d'optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en optoélectronique [2].

Récemment, on porte un intérêt considérable pour ce type de composants (CoTiSb), qui forment actuellement une nouvelle classe de matériaux émergents. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature, concernant les propriétés physiques dans des applications, comme la ferroélectricité [3], l'antiferromagnétisme [4] et les propriétés optiques [5,6].

Dans ce travail, nous présentons un calcul ab-initio [7] quantique-mécanique des premiers principes des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Half-Heusler CoTiSb de formule générale XYZ. Ce calcul utilise l'onde plane augmentée à potentiel plein FP-LAPW [8], implémentée dans la code Wien2k.

Les méthodes ab-initio ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées à potentiel plein FP-LAPW [8], elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentée dans le code de calcul WIEN2k qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques qu'optiques de notre système.

Le présent travail est organisé comme suit: une introduction générale,

- Dans le premier chapitre nous présentons le matériau semi-Heusler CoTiSb et sa structure cristalline.
- Dans le chapitre II nous illustrons la DFT, l'équation de Schrödinger et les deux théorème de Hohenberg et Kohn et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA-PBEsol [9].

Introduction générale

- Le chapitre III est un compte rendu sommaire de quelques méthodes standards de calcul de structures électroniques. Un accent particulier est mis sur les méthodes à potentiel plein et celle dite FP-LAPW.
- Le quatrième chapitre contient nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques où les grandeurs structurales à l'équilibre calculées sont les suivantes : paramètre de maille, énergie totale, module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B'ect.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

Références bibliographiques

- [1] P.Amaud, « chimie physique » édition Dunod(2001).
- [2] C.Pain, J.R.Willis, and R.Bullogh.Adv.Phys.39, 127(1990).
- [3] P.Berastegui, S.Hullandand SG.Eriksson, J.Phys. condens.matter.13, 5077 (2001).
- [4] J.Jullinard and J.nouet, Rev.Phys.Appl.10, 325(1975).
- [5] G.Horsch and F.Jpaus, Opt.commun 60, 61(1986).
- [6] R.Hua, B.Lie, D.Xie and C.Shi, J.Sol.SlateChen.175, 254(2003).
- [7] C.Pisani, R.Dovesi and C.Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems, springer-verlag (1986).
- [8] D.L.Singh.Plane Waves.Pseudopotentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).
- [9] J.P.Perdew, A.Ruzsinszky, G.I.Csonkz, O.A.Vy drov, G.EScuseria L.A.I-1.

Chapitre I

Présentation du matériau

I.1/Introduction

Les alliages Heusler sont des composés ternaires, quaternaires ou autres composés de nature ferromagnétique. Cette classe de matériaux nommés d'après **Friedrich Heusler** en **1903**, a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique [1,2]. Les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie telle que la spintronique et en plusieurs autres applications telles que les plaques solaires et les dispositifs thermoélectriques. Les alliages Heusler sont classés en deux familles : les **Heusler complet** et les **semi-Heusler**. Ce groupe de matériaux contient à peu près 3000 composés identifiés. Les Heusler complet ou Full-Heusler ont une formule chimique de la forme $\text{X}_2\text{Y Z}$, où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe III, IV ou V, Ils cristallisent dans la structure cubique (dans le groupe spatial 225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [3] alors que la famille de semi-Heusler comprend bien plus de 100 phases qui sont formées à partir d'une grande variété d'éléments différents et dans une phase typique de formule générale XYZ.

I-2 / Présentation du matériau semi-Heusler :

I.2.1/La structure cristalline :

Les composés de type XYZ, obtenus à partir de l'alliage d'Heusler X_2YZ en substituant une lacune aux atomes X sont appelés alliages semi-Heusler. La famille de semi-Heusler comprend bien plus de 100 phases qui sont formées à partir d'une grande variété d'éléments différents et dans une phase typique de formule générale XYZ, X est un métal de transition lourd, Y est un métal de transition léger ou un métal des terres rares, et Z est un élément sp-valent, du groupe principal (le plus souvent Sb ou Sn). La structure est analogue à celle du MgAgAs de groupe spatial 216, $\text{F}\bar{4}3\text{m}$.

Ils cristallisent dans un système cubique à face centrée comme c'est indiqué sur la **Figure I.1**. Dans la structure stable conventionnelle de notre composé CoTiSb, les atomes Z et Y sont situés à 4a (0,0,0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), [4] formant l'agencement de structure de sel gemme. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, proche du centre du cube et se positionne à 4c (1/4, 1/4, 1/4) en laissant les autres 4d (3/4, 3/4, 3/4) vides.

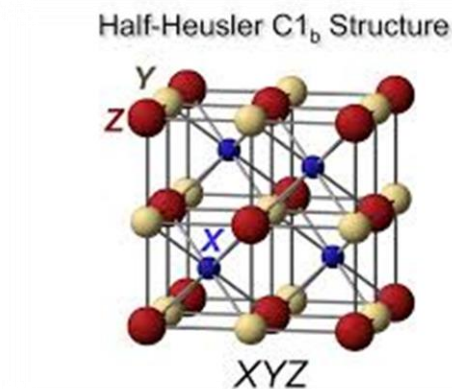


Figure I.1 : La structure cubique de Half-Heusler

I.3/Synthèse

Les méthodes de synthèse des composés semi-Heusler semi-métallique HMF (HalfMetallic Ferromagnétisme) sont diverses et variées. Les éléments de ces matériaux sont caractérisés par une haute température de fusion tel que **Ti (1668 °C)** et par une basse température de fusion tel que **Sb (631°C)** La méthode la plus utilisée reste le SPS [5] « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Cette méthode consiste à faire passer un courant continu ou pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments afin d'utiliser la dissipation thermique due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre sous pression très grande (**Figure I.2**).

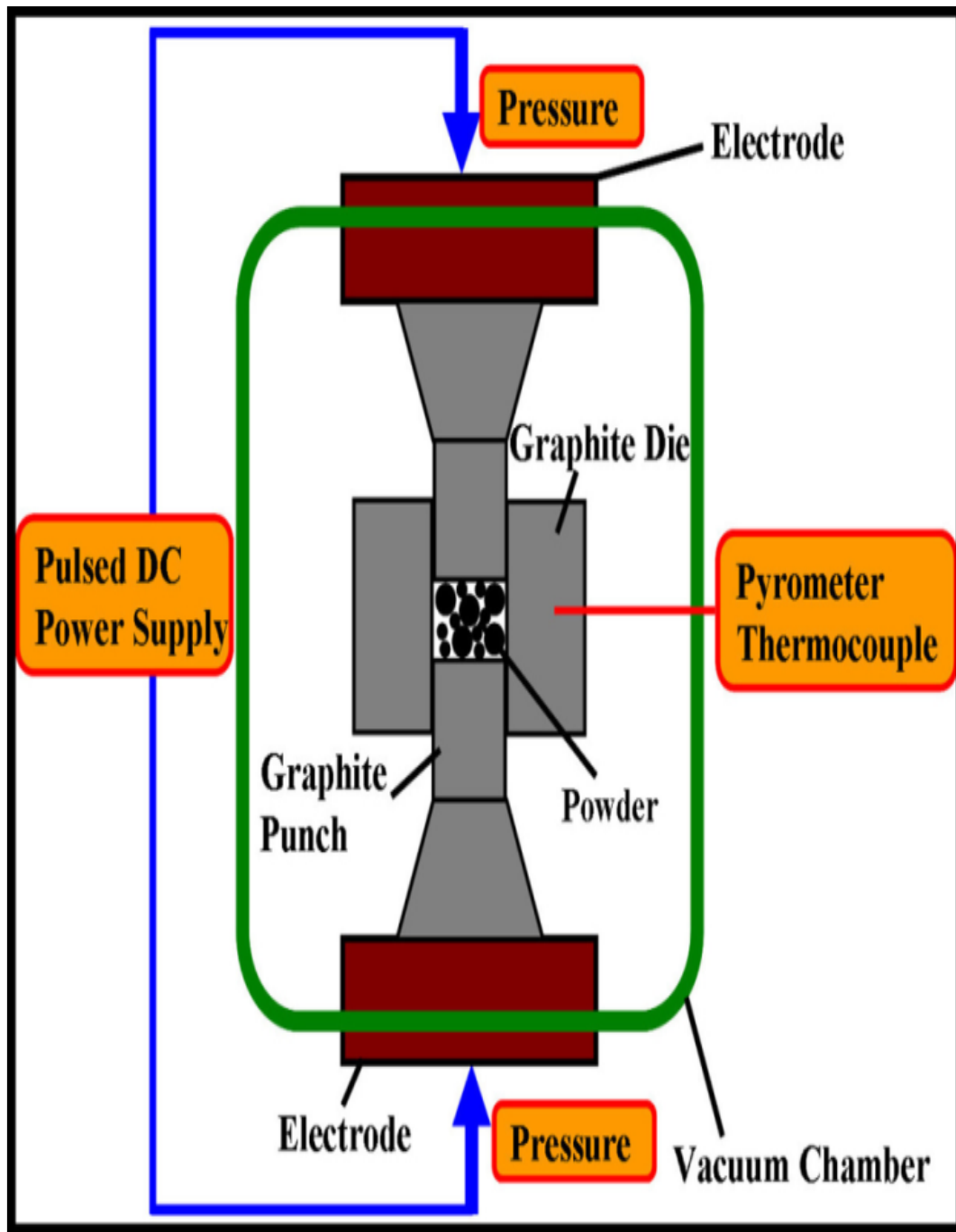


Figure I.2 : Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma

I.4/ La spintronique (*Electronique de spin*)

La spintronique est la combinaison de trois grandeurs physiques : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon (**Figure I.3**) [6,7] Ces trois grandeurs sont le support de trois branches différentes de la technologie de l'information et de la communication TIC, le traitement des données avec le transport des électrons, le stockage de l'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections des fibres optiques. En outre ; le spin de l'électron peut être reliée à l'optique par l'intermédiaire de l'hélicité du photon qui permet un transfert plus rapide des données. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport de la lumière qui est lié au spin électron [8,9] La GMR a déjà été employée dans les têtes des lecteurs de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante découverte bien avant la GMR mais n'a pas été réalisée à température ambiante que récemment [10, 11] La futur TIC aboutissait à un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique qui est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS utilisé dans les composants magnéto-optiques [12].

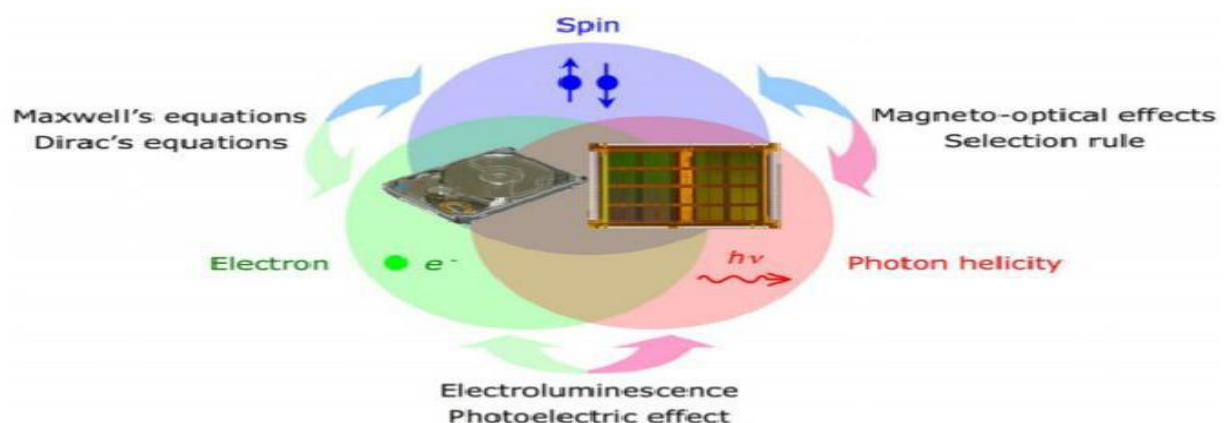


Figure I-3 : Concept d'applications des composants spintronique [13].

Référence bibliographiques

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: **220** (1903).
- [2] Heusler F, Verhandlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 :219,1903.
- [3] Graf, T., Felser, C., Parkin, S. S. P., Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in solid state chemistry, 2011, 39(1), 1-50
- [4].L. Offernes *, P. Ravindran, C.W. Seim, A. Kjekshus Prediction of composition for stable half-Heusler phases from electronic-band-structure analyses; journal of alloys and compounds, 458(2008) 47-60
- [5].O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, and M.Herrmann..Advanced Engineering Materials, 16(7) ,830- 849(2014).
- [6]M.Ziese and M. J. Thornton (Ed) liver Spin Electronics (Berlin: Springer) (2001) page 3.
- [I.7] Magnetoelectronics G.A. Prinz; Science 282 (Nov. .1998) 1660-1663.
- [8]. Bloch Equations with Diffusion Terms H. C Torrey Phys. Rev. B 104- 563(Nov1956).
- [9]. Our current understanding of giant magnetoresistance in transition-metal multilayers P. M Levy Solid State Phys. 47 367 (1994).
- [10] Interlayer exchange coupling and magnetoresistance in FM/Os/FM trilayers P.Gronberg, R Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H Sowers.Phys Rev. Lett. 57 2442 (1986).
- [11]. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics N. F . Mott. Proc. Phys. Soc. 47 571 (July. 1935).
- [12]. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L Chien. Phys. Rev. Lett. 68 3749 (1992).
- [13]. Measuring the Spin Polarization of a Metal With a Superconducting Point Contact R.J.Jr. Soulen et al. Science 282 85 (1998).

Chapitre II
La théorie De la fonctionnelle
De la densité

II.1 / Introduction

L'étude des propriétés d'un système d'électrons et noyaux en interaction mutuelle peut être réalisée si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la mécanique quantique. Les calculs de la structure électronique et de l'énergie totale constituent les premiers pas dans la détermination de toutes les informations que l'on cherche sur les propriétés physico-chimiques d'un système. Théoriquement, et d'après le premier postulat de la mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble des caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique indépendant du temps.

Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux, constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas. Ce deuxième chapitre sert à la description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour résoudre l'équation de Schrödinger.

II.2/ Equation de Schrödinger

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système à plusieurs noyaux et électrons en principe établir par Erwin Schrödinger (1887-1961) en (1927) [1] appelée équation de Schrödinger :

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

Où H est l'Hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'Hamiltonien sont respectivement les operateurs énergie cinétique de

N électrons (indexés i) et des A noyaux atomique (indexés I). Les autres termes sont respectivement les différents potentiels d'interaction : électron-noyaux, électron-électron et noyaux-noyaux. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [2] dite approximation de Born Oppenheimer.

II.3/ L'approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer considère que les noyaux sont fixes (immobiles) car la position instantanée des noyaux ne peut être influencée par le mouvement des électrons et leur énergie cinétique peut donc être négligée. Cela signifie que les électrons sont traités de façon adiabatique, Aussi l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante (que l'on notera E_2), qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies potentielles, cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et celle des électrons.

L'équation de Schrödinger (II.1) devient alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_2 \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

De manière symbolique les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U . L'équation s'écrit alors sous une forme plus condensée :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

A cause de la complexité des interactions électron-électron, cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule pour résoudre l'équation de Schrödinger, pour cette raison on cherche on cherche une autre approximation dite approximation de Hartree-Fock.

II.4/Approximation de Hartree-Fock :

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectronique [3]. En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe de l'antisymétrie de la fonction d'onde [4]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde polyélectronique doit s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater. L'objectif de la méthode de Hartree-Fock [5] est d'aboutir à une solution numérique exacte d'un système quantique de l'équation de Schrödinger.

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

II.5.1/Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiquesect, de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [6,7]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [8].

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme, par exemple, l'énergie.

La DFT a été à l'origine, développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors TDDFT pour Time-Dépendent Density Functional Theorie) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé par le prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [8].

La DFT s'est donné pour but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental

d'un système composé par des nombres fixes d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [9] en (1964-1965).

II.5.2/Théorème de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler le théorème de la fonctionnelle de la densité.

II.5.2.1/Premier Théorème :

Un système de N électrons en interaction, dans un potentiel extérieur, est déterminé uniquement par sa densité électronique de l'état fondamentale et par son Hamiltonien et donc des valeurs moyennes sont associées.

II.5.2.2/Second Théorème :

La fonctionnelle universelle de H-K exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ est valable pour n'importe quel V_{ext} . L'énergie de l'état fondamental du système c'est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exact $\rho_0(r)$ de l'état fondamental.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.4})$$

La fonctionnelle est inconnue, plus particulièrement, la fonctionnelle de l'énergie cinétique. En 1965 Walter Kohn et Lu Sham proposèrent un processeur qui remplace le système d'électrons en interactions par un système fictif c à d sans interaction (les électrons indépendants), ce formalisme permet de calcul

$[\rho]$ en se basant sur la densité électronique de système fictif égale à celle de système réel. Fonctionnelle de l'énergie totale de Hohenberg et Kohn :

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.5})$$

Par l'expression suivante :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + V_S[\rho] \quad (\text{II.6})$$

Où $T_S[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons sans interactions, $V_S[\rho]$ est le potentiel dans lequel ces électrons se déplacent. La densité électronique $\rho_S(r)$ est strictement égale à la densité électronique apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe $V_S[r]$ est défini comme :

$$V_S = V + U + (T - T_S) \quad (\text{II.7})$$

Où V est le potentiel externe ressenti par les électrons, U est le potentiel d'interaction électron-électron et $(T - T_S)$ est la correction de l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. L'intérêt du formalisme de Kohn et Sham est de reformuler l'équation de Schrödinger en définissant un Hamiltonien monoélectronique avec de nouveaux termes ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (K.S) monoélectronique. L'équation de Schrödinger peut être alors résolue analytiquement :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_S \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

La résolution des équations Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(\vec{r})$, pour obtenir une meilleure densité du système multiélectronique d'origine.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel effectif mono-électronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée

$$V_s = V_{ext} + \int \frac{\rho_s(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{XC}[\rho_s(\vec{r})] \quad (\text{II.10})$$

$V_{ext}(\rho)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation qui contient, outre l'échange et la corrélation électroniques, les corrections à l'énergie cinétique.

Comme on peut observer dans l'équation (I.10), le potentiel d'échange-corrélation dépend de la densité électronique et même les calculs dépendent de la fonction d'onde des électrons indépendants, ces fonctions sont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham, et permet d'obtenir la densité de l'état fondamental à partir de traitement dit self-consistant (ou méthode du champ auto-cohérent).

Le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\rho)$ contient tous les termes qui ne sont pas connus avec exactitude. Il est aussi important de noter que le formalisme de Kohn-Sham n'est pas uniquement basé sur l'utilisation de la densité électronique au sens strict, car le calcul du terme $T_s[\rho]$ est fait à partir des orbitales moléculaires. Néanmoins, cette approximation est la manière la plus efficace d'appliquer la DFT dans l'approche de Kohn et Sham.

II.6/Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.6.1/Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

Le processus de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn et Sham

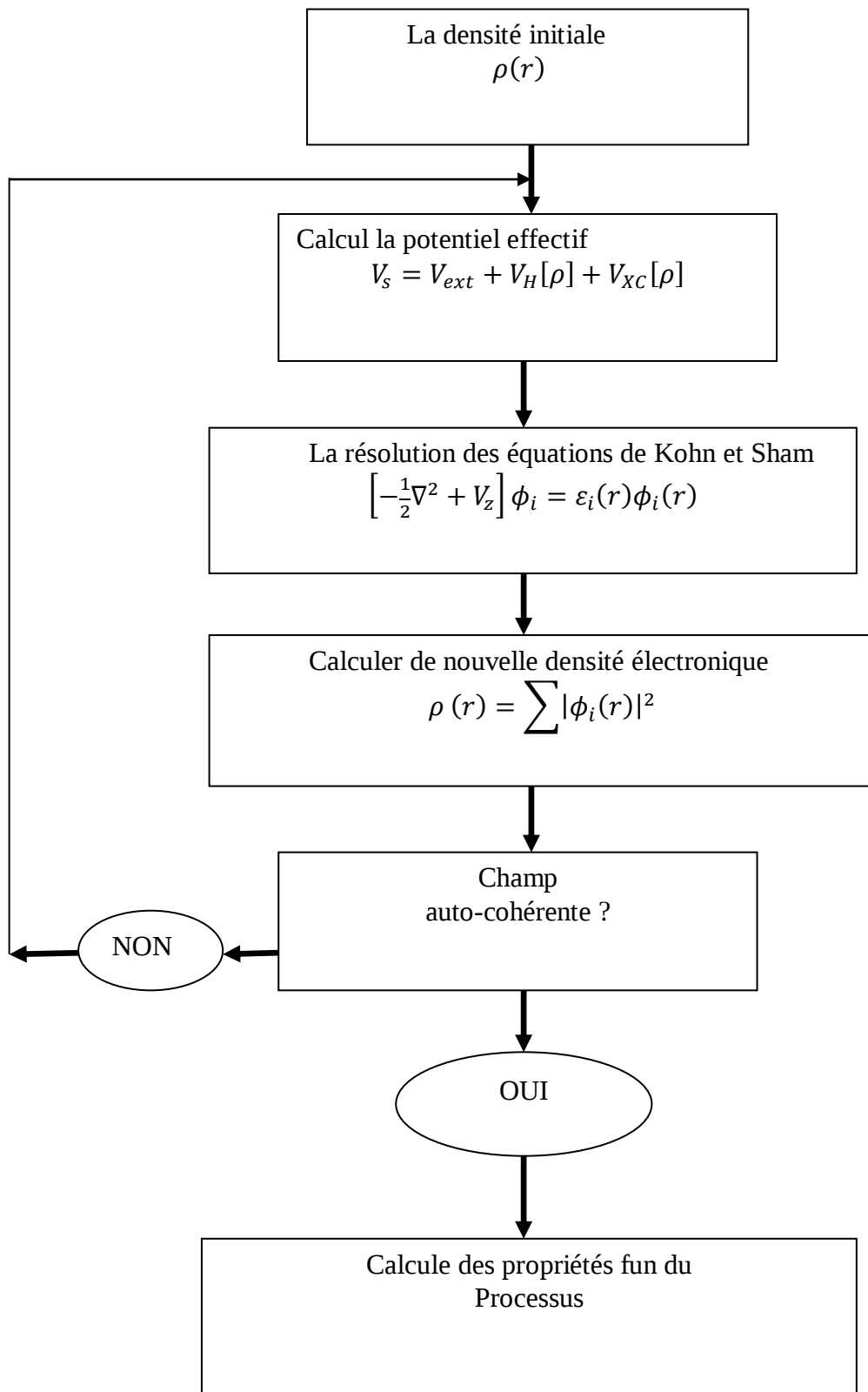
$$\left[\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (\text{II.11})$$

$$h_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II.12})$$

La résolution numérique de ces équations permet d'obtenir la densité exacte et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière itérative selon un processus self consistent (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de Hartree-Fock.

Un certain nombre d'approximation doit être envisagé. Klaus Capelle recense ainsi deux type d'approximation qui peuvent être observées en DFT [7]. Dans le premier type d'approximations, celles-ci sont purement conceptuelles et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres E_i obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'approximations mais plutôt de réflexions sur la signification physique des valeurs propres. Le second type d'approximations est d'ordre technique et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de base et de la réduction du nombre d'électron à prendre en considération dans les calculs.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham h_{KS} (II.12), la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approche LDA (Local Density Approximation) qui consiste à considérer la densité comme celle du gaz d'électrons homogène, dépend de la position (r). Vient ensuite l'approche LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est un modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes GGA (Generalised Gradient Approximation) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, plus la méthode de GGAPBEsol.

**Figure II.1:** schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-sham

II.6.2/Approximation de la densité locale (LDA)

Les équations de Kohn et Sham peuvent être utilisées pour trouver l'énergie approximative de l'état fondamental et la densité de tout système électronique sur la base de la disponibilité d'approximations simples et efficaces, dans lesquelles la LDA est l'approche fondamentale basée sur le modèle de gaz d'électrons homogène (HEG). Elle provient de l'approximation de la somme de l'énergie XC par des expressions énergétiques locales (type Thomas-Fermi) :

$$E_{XC}^{KS}[\rho] = E_{XC}^{LDA-KS}[\rho] = \int \varepsilon_x^{HEG}(\rho(r))\rho(r)d^3r + \int \varepsilon_c^{HEG}(\rho(r))\rho(r)d^3r \quad (\text{II.13})$$

Où $\varepsilon_x^{HEG}[\rho]$ et $\varepsilon_c^{HEG}[\rho]$ sont respectivement les énergies d'échange et de corrélation par électron dans un HEG. Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [10] (symbolisé par S fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement par:

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{II.14})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho]$ ne peut être exprimée exactement. L'approximation de ce terme établie par **Vosko, Wilk et Nusair** (VWN)[11] a obtenu plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par **Ceperlry** et **B.J Alder** [12]. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de **Zunger** et **Freeman** [13]. En particulier, l'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés.

II.6.3/Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle ; on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin densité approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [14] et permet de résoudre certains problèmes liés à l'approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme suit:

$$-2^{1/3} \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_{\alpha}(\vec{r})^{4/3} \rho_{\beta}(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{II.15})$$

Où α et β expriment les spins up et down.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent de bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c.-à-d. qu'elles permettent de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elles surestiment l'énergie de cohésion et le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ces approximations restent insuffisantes dans les systèmes inhomogènes.

II.6.4/Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un système d'électron homogène et de manière générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales

ont été non développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité électronique, expriment les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). En général, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta] d^3r \quad (\text{II.16})$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux procédures différentes. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notées B (Becke) [15], PW (Perdew-Wang) ou bien encore mPW (modifier Perdew-Wang) [16], la seconde procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (ce qui est plus rationnel).

II.6.5/Approximation du Gradient Généralisé (GGA PBEsol)

Les approximations de gradient généralisées moderne populaires sont biaisées lors de la description des énergies de l'atome libre. La restauration du gradient des premiers principes pour l'échange sur une large gamme de gradients de densité élimine ce biais. Perdew et al. ont introduit une approximation de gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerof qui améliore les propriétés d'équilibre des solides d'empilement compactés et de leurs surfaces [17, 18, 19].

Référence bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, phys.Rev.28, 1049(1926).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [3] D.R.Hartree, Proc.Cambridge Philos.Soc.24, 89(1928).
- [4] V.Fock, Physik 61,126-148(1930).
- [5] J.L.Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ieme CNRS Edition(1999).
- [6] L.Thomas, Proc. Cambridge Phil.roy.Soc.23, 542(1927).
- [7] Fermi, Rend.Accad.Naz.Lincei6, 602(1927).
- [8] W.Kohn and L.j.Sham, Phys.Rev.140, 1133 (1965).
- [9] P.Hohenberg, W.Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas".Phys.Rev.136, p.B 864-B887 (1964).
- [10] Dirac.P.A.M;Proc.Cambridge Phil.Soc.26;376,(1930).
- [11] K.Cappelle, Braz.J.phys. 36 (4A) ,1318(2006).
- [12] S.H.Vosko, L.Wilk, and M.Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.Can. J.Chem., 58, p.1200-1211(1990).
- [13] D.M.Ceperley, and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett.45.566 (1980).
- [14] A.Zunger and A.J.Freeman, Rev.B15, 5049(1977).
- [15] A.D. Becke, phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [16] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [17] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A.Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys.Rev. Lett. 100, 136406 (2008).
- [18] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka,O.A. Vydrov, G.E.Scuseria, L.A.Constantin, X.Zhou,K.Burke, Phys.Rev.Lett.102,039902 (2009).
- [19] J.P.Perdew, K.hof, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys.Rev.Lett.77, 3865(1996); 78,1396 (E) (1997).

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

III.1 / Introduction

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [2], cette méthode est devenue la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

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

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

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

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

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

Slater exposa la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [1]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons r_0 .
- Une région interstitielle restante.

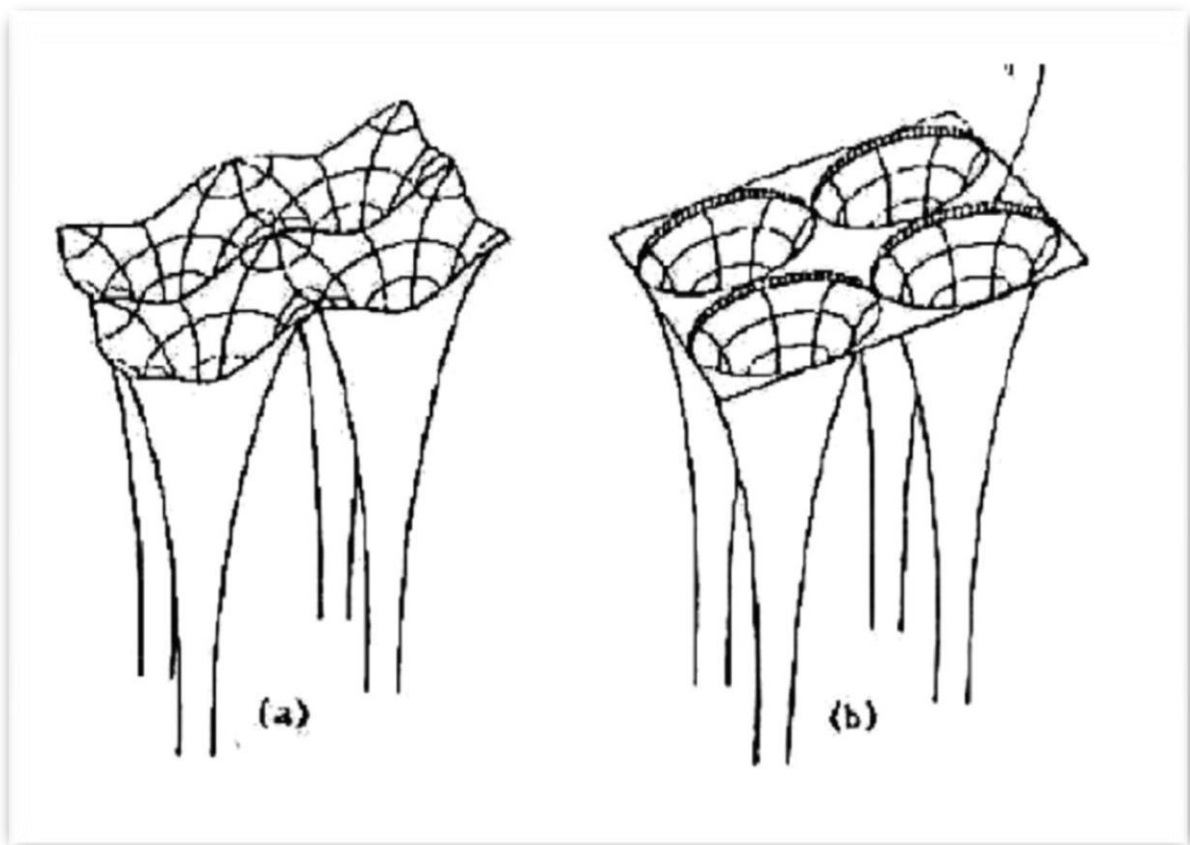


Figure II.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:

(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

III. 3/La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon r_0 . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure. III.2**).

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

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [1]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

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

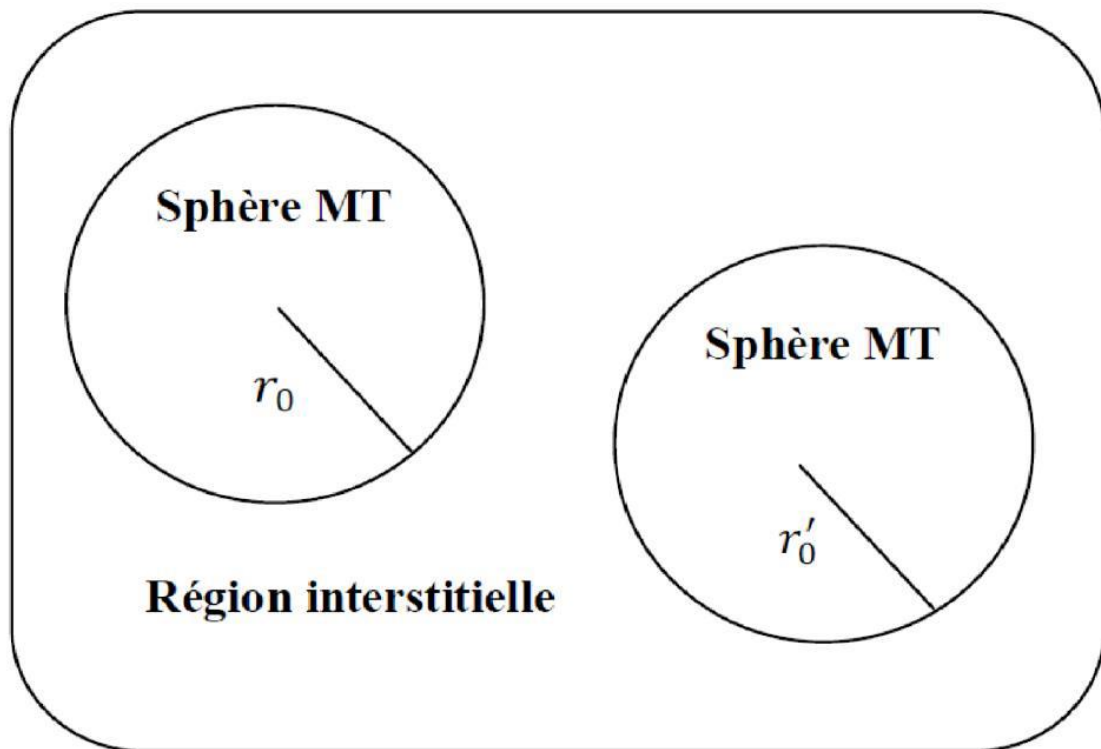


Figure III.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.4) et en l'intégrant par parties. **Slater** a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve qu'elle 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 [1]. Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [3], nous trouvons que:

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

j_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère, Ainsi les sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie sont des coefficients vibrationnels dans la méthode (APW).

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

Pour l'énergie, les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de r , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [2], ainsi que celui de Koelling et Abrman [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivés par rapport à l'énergie.

III.4 / Principe de la méthode LAPW

Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r) Y_{lm}'(r)$ par rapport à l'énergie. E_l comme dans la méthode APW ; Les fonctions U sont définies de même manière, et la fonction $U_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l'(r) \quad (\text{III.6})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales l et l' assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G e^{i(G+K)r} & r < r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction U_l sont de la même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Chapitre III La méthode des ondes planes augmentées linéairasées

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP- LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $O((E - E_l)^4)$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul El , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée ' U_l ' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler [5] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre El de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N < 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP- LAPW standard. Singh [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

III.5 / Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [2]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [7,8] et les métaux de transition [9]. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.6/ Amélioration de la méthode FP-LAPW

III.6. 1/La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [6] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)] & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un ‘**l**’ et un ‘**m**’ donnés et également pour un atome donné. Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d’un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base des bandes de conduction.

III.6.2/ La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l’ensemble des fonctions de base. Sjösted, Nordström et Singh [10] ont apporté une amélioration en réalisant une base de même taille qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+lo. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l’énergie (comme était la méthode LAPW+LO). Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant (r) pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l’avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Une base « APW+lo » est définie par l’association des deux types de fonctions d’onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d’énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l^0(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

III.7 / Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (FP-LAPW) [11], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Donc, elle garantie la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{lm} V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r < r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

III.8 / Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [12] , ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [13,14], les systèmes supraconducteurs à haute température [15], les minéraux [16], les surfaces des métaux de transition [17], les oxydes non ferromagnétiques [18].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la **Figure III.3.**

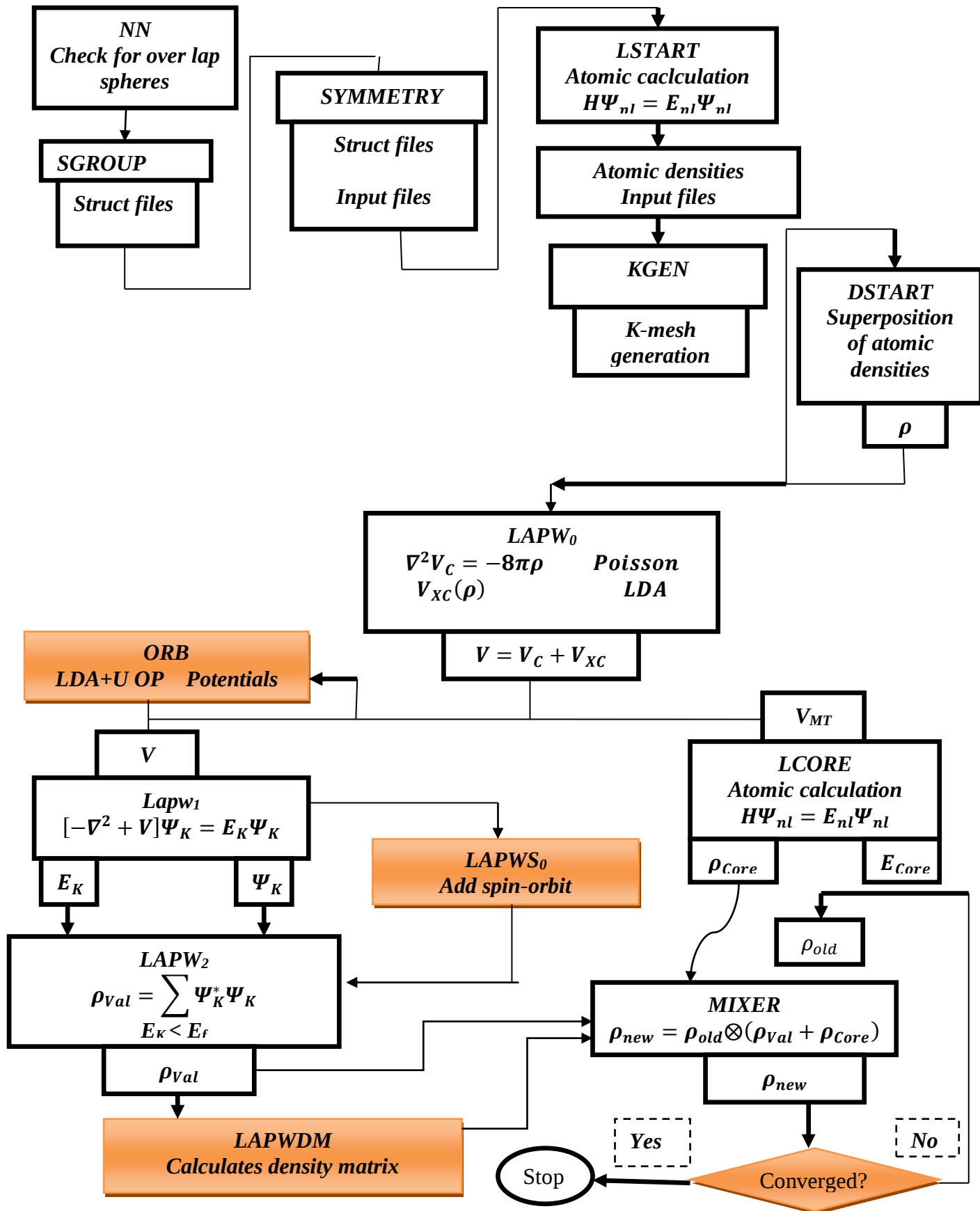


Figure III.3 Organigramme du code WIEN2

Référence bibliographiques

- [1] J. C. Slater; Phys. Rev. 51 846 (1937)
- [2] O. K. Andersen; Phys. Rev. B 12 3060 (1975)
- [3] 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).
- [4] S. Goedecker; Phys. Rev. B 47 9881 (1993)
- [5] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [6] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [7] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [8] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [9] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [10] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15(2000).
- [11] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [13] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, (1974) 767.
- [14] W. A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev. B 10, (1974) 1516.
- [15] S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F.R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, (1974) 2850.
- [16] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, (1962) 2093.
- [17] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, (1972) 1063.
- [18] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, (1974) 3316.

Chapitre IV
Résultats et discussion

IV.1/ Introduction

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé CoTiSb avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et implémentée dans le code wien2k [2] avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol, pour le potentiel de corrélation et d'échange. Les résultats trouvés avec cette approximation sont plus proches de ceux de l'expérimental que ceux trouvés avec les autres approximations de nos calculs utilisées (LDA, GGA(96)).

IV.2/Détails de calculs

Les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont effectués par le code Wien2K [2] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein pour le potentiel d'échange et de corrélation.

IV.2.1/Paramètres de convergence :

L'exactitude des calculs auto-cohérents SCF dans la code Wien2k dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de la base Ψ_K , de l'échantillonnage des points spéciaux $\vec{K}$ dans la zone de Brillouin et de l'énergie de coupure $R_{MT} * K_{MAX}$. Donc, il est primordial de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [2].

Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés :

- ✓ Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin- tin moyen R_{MT} et le vecteur K_{MAX} noté $R_{MT} \times K_{MAX}$.
- ✓ Le deuxième paramètre est Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

IV.2.2. Tests de convergence :

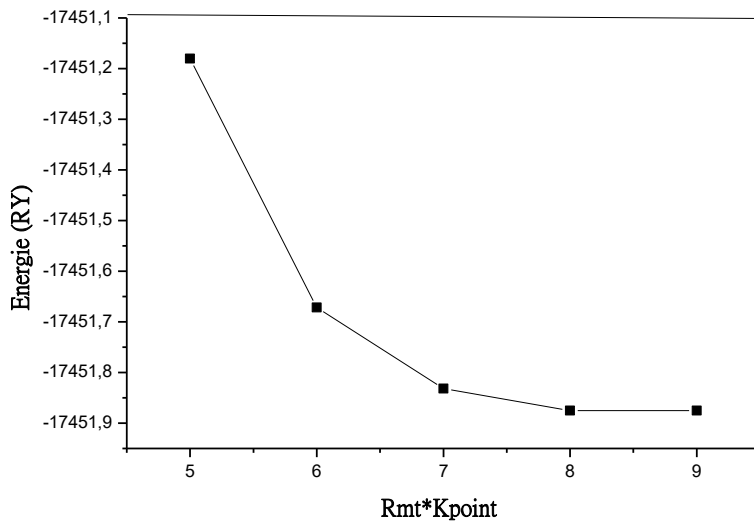


Figure IV.1: Convergence de la différence d'énergie en fonction des $R_{MT} \times K_{MAX}$.

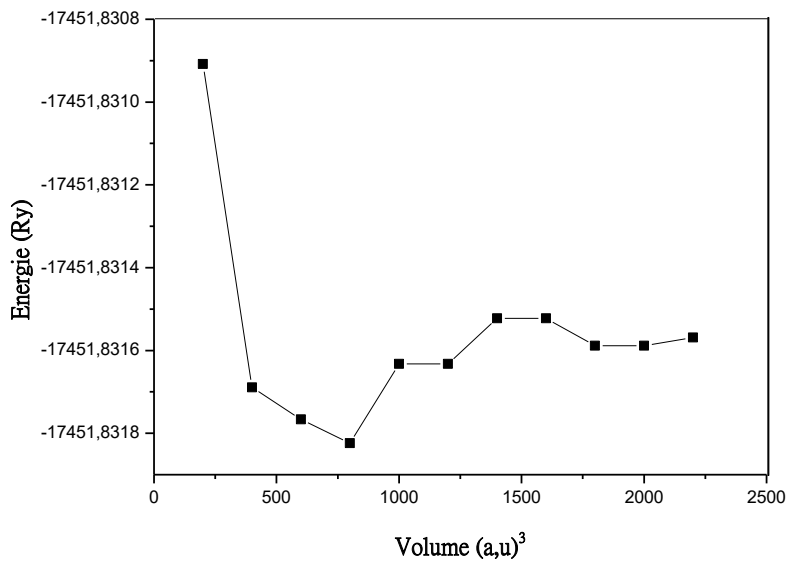


Figure IV.2: Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de K point.

Les rayons des sphères "muffin-tin" (R_{MT}) des atomes formant le composé CoTiSb sont choisis automatiquement par le code Wien2k sont 2.13 (u.a), 2.08 (u.a) et 2.13 (u.a) pour les atomes Co, Ti, Sb respectivement. Le paramètre de réseau optimisé par ce calcul est $a = 5.832 \text{ \AA}$, le paramètre expérimental étant $a_{exp} = 5.832 \text{ \AA}$ [4].

Les configurations électroniques de ces éléments présents sont : [Ar] $4s^2 3d^7$ pour Co^{27} ; [Ar] $4s^2 3d^2$ pour Ti^{22} ; [Kr] $6s^2 5d^1$ pour Sb^{51}

Dans la littérature, le test de convergence est réalisé pour l'étude de l'énergie totale en fonction des deux paramètres chacun à ajuster. Cependant beaucoup de travaux scientifiques [IV.3] montrent que les propriétés physiques dépendent de l'évolution de la variation de l'énergie en fonction des paramètres en question.

Pour réaliser ceci, nous avons calculé l'énergie de coupure $R_{MT} * k_{MAX}$ (énergie de coupure, où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT dans une première exécution du cycle self consistent SCF en fixant k_{MAX} qui est le cutoff du vecteur d'onde des ondes planes) à 1000 et variant $R_{MT} * k_{MAX}$ de 7 à 9 , et après le tracé de la courbe de $E(R_{MT} * k_{MAX})$ nous avons constaté que l'énergie converge vers 9. Dans une deuxième exécution du cycle SCF en variant, le nombre de points K dans la zone de Brillouin de 200 à 1000 et fixant le à 9 et après le tracé de la courbe de l'énergie $E(K \text{ points})$ on a pu constaté que l'énergie converge au nombre 1000 . Ce sont ces deux valeurs $k \text{ points} = 1000$ et $R_{MT} * k_{MAX} = 9$ qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement **Figure IV.1** et **Figure IV.2**.

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

zone de Brillouin à été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [4,5].

IV.3/ Les propriétés structurales du composé CoTiSb :

IV.3.1/ Structure cristalline :

Les positions des atomes dans cette phase du composé semi-heusler (X, Y, Z) CoTiSb, les atomes Z et Y sont situés à 4a (0,0,0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, proche du centre du cube et se positionne à 4c (1/4, 1/4, 1/4) en laissant les autres 4d (3/4, 3/4, 3/4) vides [6], la figure suivante donnée par le code Wien2k illustre cette phase structurale :

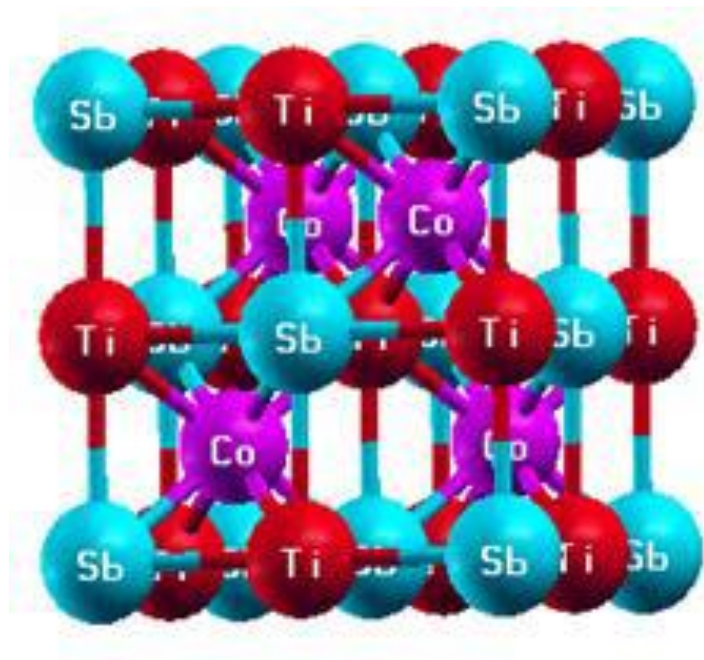


Figure IV.3: Illustration schématique de la structure du composé Half-Heusler CoTiSb avec CRySDen

L'énergie totale a été calculée en fonction du volume dans le but de déterminer, à l'équilibre, les propriétés structurales tels que le paramètre du réseau a (A°), le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0 . Les courbes obtenues sont été ajustées par l'équation d'état de Birch-Murnaghan, cette équation donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive [7] :

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9}{16}\right) \left(\frac{B}{14703,6}\right) V_0 \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (\text{IV. 1})$$

B_0 Est le module de compressibilité.

B'_0 Est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : volume de la maille.

E : énergie totale $E_{0,0}$, (l'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de la fonction (V) au minimum V_0 :

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{IV. 2})$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{IV. 3})$$

Le **tableau (IV.I)** résume les valeurs de a (A°) avec toutes les approximations, la valeur la plus proche de celle de l'expérimentale c'est l'approximation GGAPBEsol et dans une autre phase cristalline la GGA-06 [8].

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

Dans nos calculs, nous nous sommes basés sur le paramètre de réseau $a(\text{\AA}^\circ)$ expérimental et l'avons comparé aux valeurs théoriques trouvées par chaque approximation (**Tableau IV .1**) :

paramètre de réseau	l'approximation GGA-PBEsol	l'approximation GGA-wc(06) Autre Travail	l'approximation GGA-PBE96	l'approximation LSDA
Théorique $a(\text{\AA}^\circ)$	5.8241	5.8325 [8]	5.8911	5.7726
Expérimental $a(\text{\AA}^\circ)$	5.832[6]			

Tableau IV .1 : le Paramètre du réseau $a(\text{\AA})$, théorique pour les approximations [GGA- PBEsol, GGA-wc [8] et expérimental [6]et dans la phase paramagnétique.

Nos calculs avec GGA-PBEsol de $a=5.8241(\text{\AA}^\circ)$ sont en bon accord avec la valeur expérimentale $a=5.832(\text{\AA}^\circ)$ que celles des autres approximations vu que l'incertitude absolue est de $0.008(\text{\AA}^\circ)$

Le figure suivante présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé semi-Heusler CoTiSb, c'est le résultat de l'optimisation du paramètre de maille,

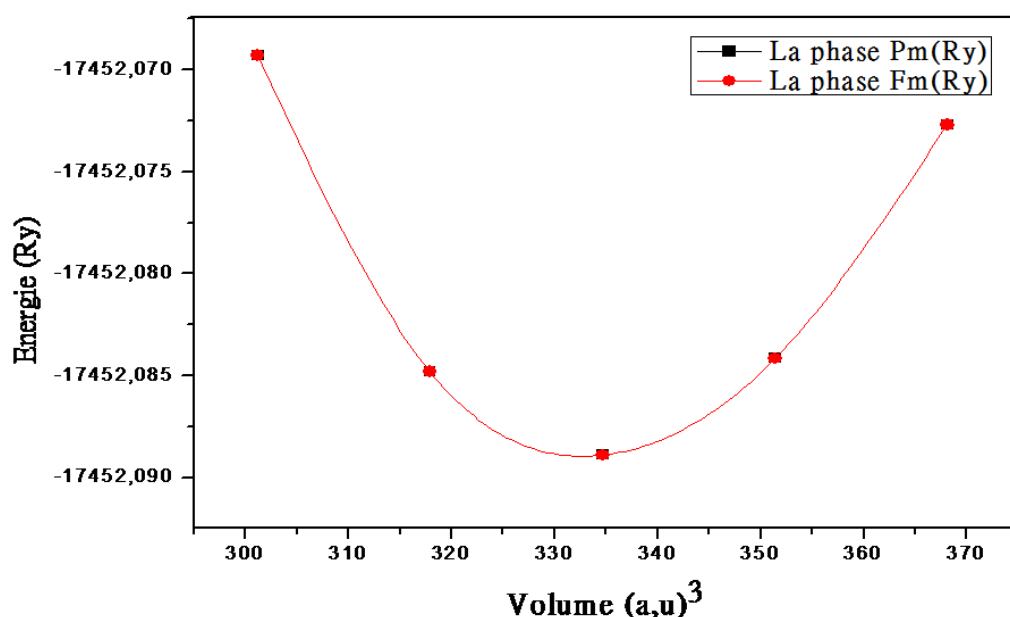


Figure IV.4 : Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé CoTiSb avec l'approximation GGA-PBESol pour les états ferromagnétique FM et paramagnétique PM.

Aux conditions de température et de pression ($P=0\text{Pa}$, $T=0\text{ K}$), ces courbes sont tracées à l'aide de l'équation d'état de Birch- Murnaghan [7]. À partir de l'output-eos obtenu, on peut noter le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 à l'équilibre. On remarque que les courbes de la phase paramagnétique PM et de la phase ferromagnétique FM sont confondues ce qui ne peut pas confirmer la phase de stabilité du composé, alors nous recourons aux valeurs minimales des énergies E_{min} pour pouvoir comparer deux phases. De ces grandeurs, on remarque (**Tableau IV-2**) on remarque E_{min} de la phase paramagnétique est légèrement inférieure à E_{min} de la phase ferromagnétique. Donc on peut conclure que notre matériau est stable dans la phase paramagnétique.

CoTiSb			
		NM	M
GGA-PBEsol	a(Å)	5.8241	5.8241
	B(GPa)	156.2669	156.2696
	B'	4.2638	4.2673
	E _{min} (Ry)	-17452.088918	-17452.088917

Tableau (IV-2) : Valeurs du paramètre de maille a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' calculées, $E_{\min}$, pour les deux phases (PM) et (FM).

Les composés semi-Heusler (XYZ) CoTiSb cristallisent dans la structure cubique à facettes (cfc) (**Figure IV.5**) dans le groupe spatial F-43m (n ° 216). Les positions atomiques des phases structurales α , β , γ **Tableau IV.2** : Les sites occupés par les atomes X, Y et Z dans les phases α , β et γ [9] sont indiquées dans le **Tableau IV.3**

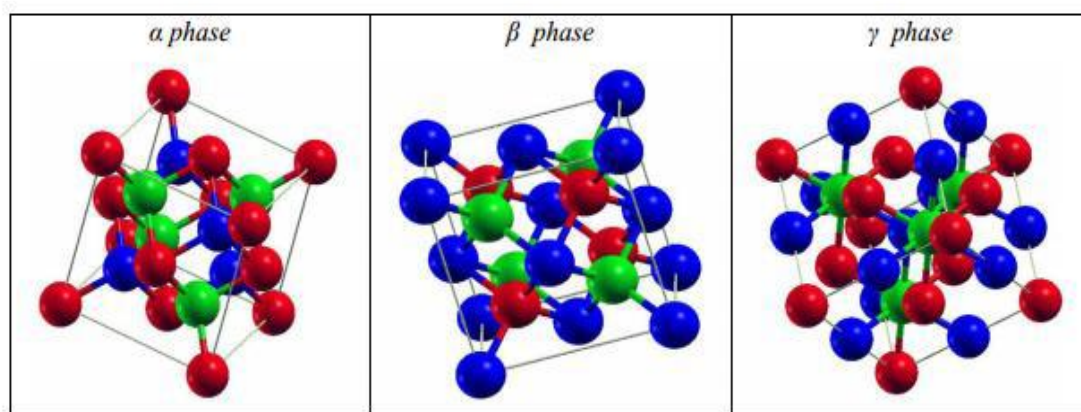


Figure IV.4 : Structure cristalline du composé demi-Heusler CoTiSb dans trois phases de positions. Rouge Co; bleu, Ti; vert, Sb [9].

	Co	Ti	Sb
Phase α	4a(0 ,0 ,0)	4c(1/4 ,1/4 ,1/4)	4d(3/4 ,3/4 ,3/4)
Phase β	4c(1/4,1/4 ,1/4)	4a(0 ,0 ,0)	4d(3/4 ,3/4 ,3/4)
Phase γ	4a(0 ,0 ,0)	4b(1/2 ,1/2 ,1/2)	4d(3/4 ,3/4 , 3/4)

Tableau IV.3 : Les sites occupés par les atomes X, Y et Z dans les phases α , β et γ [9].

Dans notre travail, nous avons étudié le matériau dans une *phase* [6] où les positions des atomes sont les suivantes Ni $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, Ti $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, Sb (0,0,0) **Figure IV.3**, cette structure de phase est équivalente par symétrie de translation de module 1/4 selon la diagonale principale à la phase α (**tableau IV.3**)

IV.4/ Propriétés électroniques :**IV.4.1/ Structure de bandes d'énergies :**

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La première zone de Brillouin de la structure de phase de semi-Heusler, des composés Semi-Heusler de CoTiSb est illustrée dans la figure. (IV.7).

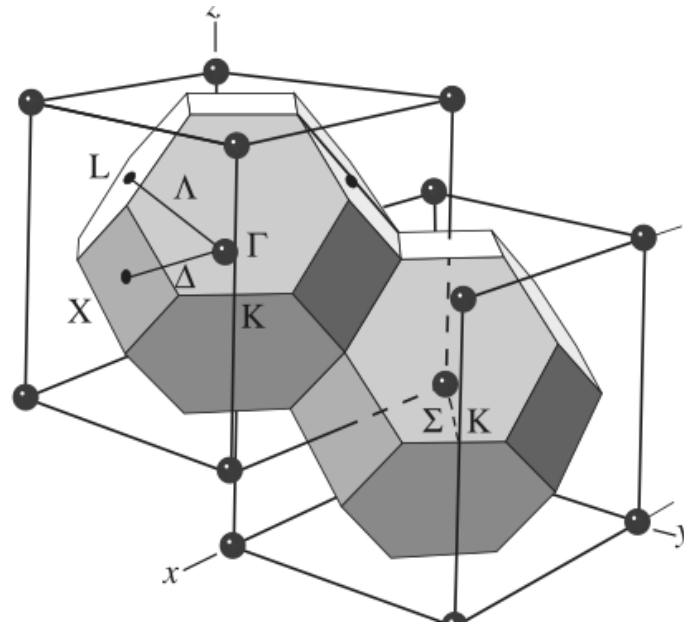


Figure IV.6: Les directions de haute symétrie [10].

Nous avons calculé les bandes d'énergie des composés Semi-Heusler de CoTiSb le long des lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin de la phase de semi-Heusler sans spin polarisé. Les résultats obtenus avec l'approximation GGA-PBEsol sont illustrés dans la figure (IV.7)

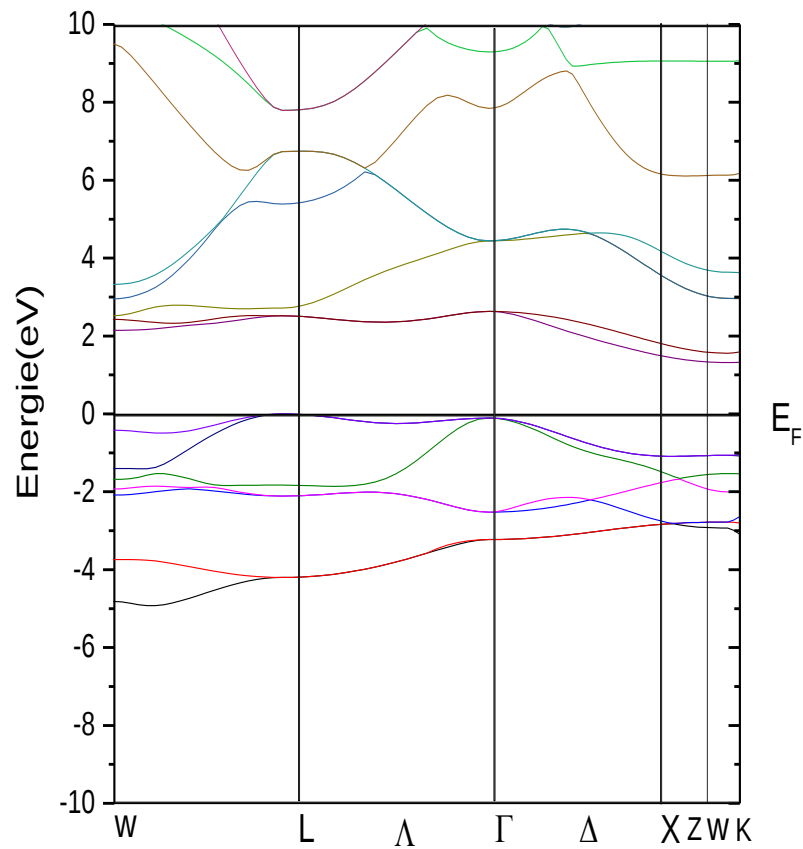


Figure IV-7: Structure de bandes d'énergie du composé CoTiSb

La **figure (IV.7)** montre la courbe de dispersion d'énergie du composé CoTiSb, on remarque que cette structure présente un gap d'énergie indirect à peu près égal à 1,4 eV, il se produit entre le haut de la bande de valence au point Γ et le bas de la bande de conduction au point K.

La présence de ce gap implique que notre matériau est un semi-conducteur à gap indirect, les bandes d'énergie dans la bande de valence s'étale entre le niveau de Fermi et le niveau d'énergie égale à -5 eV. La bande de conduction son minimum commence au niveau d'énergie égale à peu près 1.4 eV.

IV.4.2/ Densité d'états de CoTiSb (DOS) :

Les densités d'états (DOS) totale et partielles du composé semi-Heusler de CoTiSb sont calculées en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. La figure (IV.9) représente la densité d'états totale et partielle de CoTiSb.

On remarque la présence de deux bandes appelées bande de valence VB et bande de conduction CB, séparées par un gap indirecte d'énergie interdite. Dans les densités d'états totale TDOS du matériau et dans la bande de valence on remarque la présence de deux de pics un à -34 Ev et un autre à -27 Ev des éléments Ti2p et Sb3f respectivement et dans l'intervalle d'énergie de [-5, 0] eV, on constate que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Co avec une très faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Ti. Tandis que dans la région CB est dans l'intervalle d'énergie de [1, 4.5] eV, les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Co avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome de Ti, de [5.15] eV on remarque la contribution des orbitales d et f de Co et d de Ti. Le gap est indirect et il est bien visible entre le niveau de Fermi et le niveau d'énergie, il est égal à peu près à 1.4 Ev.

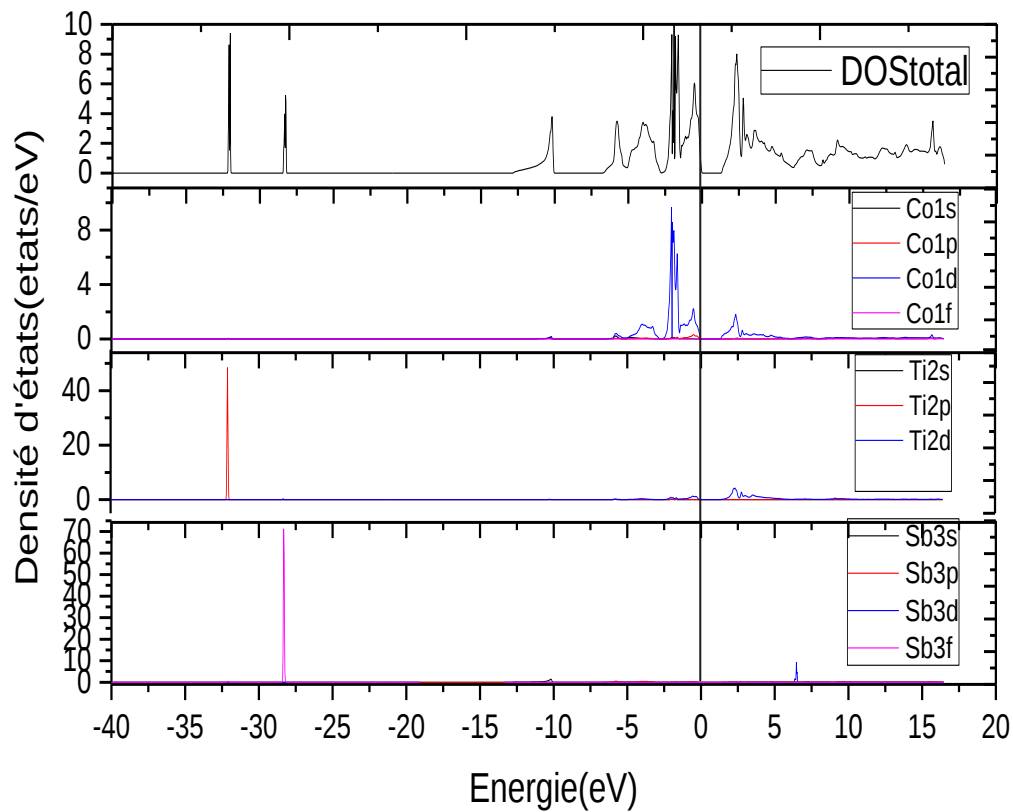


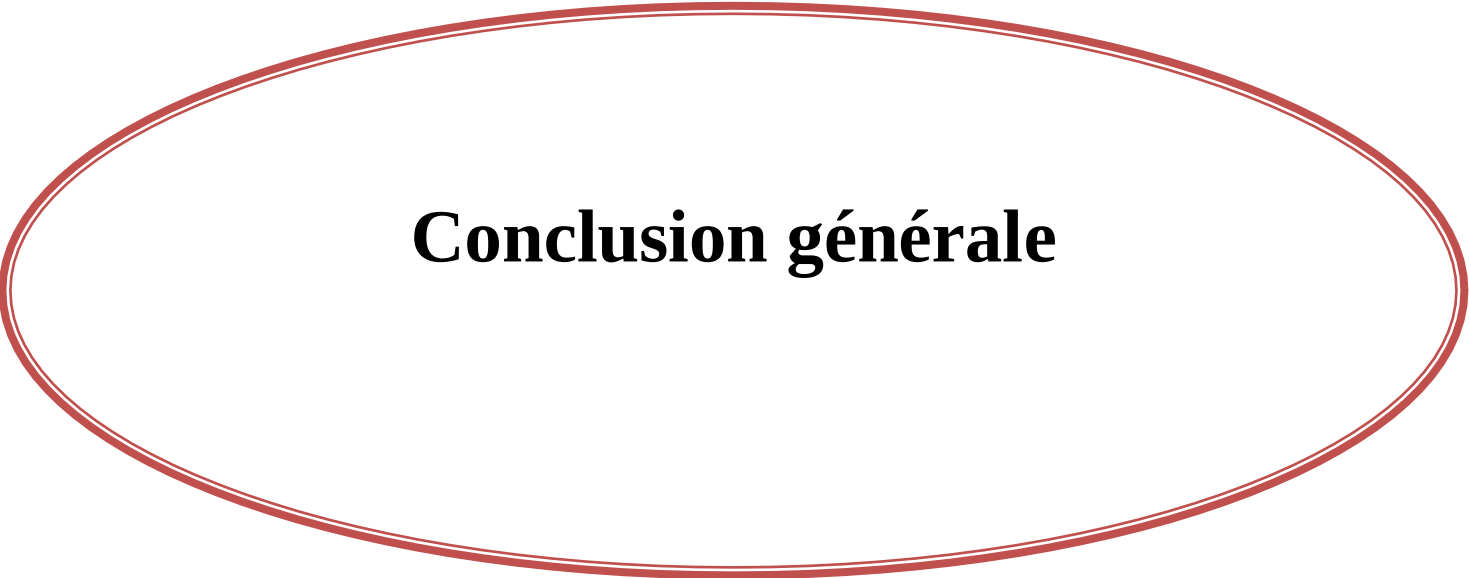
Figure IV-8 : Les densités d'états totale et partielles de CoTiSb.

IV.5/ Propriétés magnétiques :

Dans le code Wien2k, aucun affichage des résultats des moments magnétiques n'est apparu pour les matériaux paramagnétiques du moment où on a le moment magnétique total de la cellule conventionnelle est égal à zéro ($M_{\text{tot}} = 0$).

Référence bibliographiques

- [1] P.Hohenberg and W.Kohn ,phys.rev.136(1964)B864 ;W.khon and L.J.Sham,phys.Rev.140(1965)A1133
- [2] P.Blaha ,K .Schwarz , G.K.H.Madsen ,D.Kvasnicka ,and J .Luitz, Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Karlheinz Schwarz, techn .Universita' t WienAustria,2001,ISBN3-950131-1-2.
- [3] Cottenier S, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [4] J. D. Pack et H. J. Monkhorst ; Phys. Rev. **B 16** 1748 (1977)
- [5] H.J.Monkhorst.J.D.Pack.Phys.Rev.B13(1976)5188.
- [6].L. Offernes *, P. Ravindran, C.W. Seim, A. Kjekshus Prediction of composition for stable half-Heusler phases from electronic-band-structure analyses; journal of alloys and compounds, 458(2008) 47-60
- [7] F. D. Murnaghan ; Proc. Natl. Acad. Sci.USA **30** 244 (1944).
- [8] M.Ibrir, S.Berri, S Berra, Journal of science and technologyA 83-88(2015)
- [9].M.Mokhtari1, F.Dahmane, L.Zekri; S. Benalia, N. Zekri; Ab Initio Investigation of Structural Stability and Electronic and Magnetic Properties of the Half-Heusler Alloys: MTiSb (M = Fe, Co, and Ni) Springer Science+Business Media, LLC, Springer Nature 2018
- [10] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire était de présenter une étude théorique des propriétés structurales, électronique et magnétiques de l'alliage semi-Heusler CoTiSb, cela en se basant sur la méthode de premier principe de la mécanique quantique. Une étude par le calcul ab-initio, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été faite avec la méthode FP-LAPW qui est implémentée dans le code Wien2k. Des résultats sont obtenus sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Les valeurs obtenues par optimisation du paramètre de maille a , du module de compressibilité B_0 et de sa dérivée B'_0 au voisinage de l'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles, la stabilité du matériau dans les conditions de température et de pression égales à $T=0^\circ\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$, a été constatée dans la phase paramagnétique.

Les propriétés électroniques montrent que le composé CoTiSb est un semi-conducteur à gap indirect à peu près égale à 1.4 eV. Aussi, les calculs obtenus pour le moment total du composé montrent que ce matériau est paramagnétique.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية حول الخصائص البنيوية الالكترونية والمغناطيسية للمادة تدعى نصف سبانك هوسلر

CoTiSb من خلال طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية الكامنة (FP-LAPW) على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع تقرب التدرج العام (GGA08) نفذت في قانون (wien2k). الخصائص الهيكلية التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج التجريبية و النظرية المتاحة. من خلال الخصائص الالكترونية نستنتج أن مادة (CoTiSb) لها سلوك شبه موصل .

Abstract: The electronic and magnetic structural properties of the CoTiSb semi-Heusler material were calculated by the full potential linearized augmented plane wave (FP-lapw) method based on density functional theory (DFT) with generalized gradient approximation (GGA08) implemented in the code wien2k. The structural properties obtained, such as the pitch of the grating, are in agreement with the experimental and theoretical results available. From the electronic properties, the material (CoTiSb) has a semi-conductor behavior.

Résumé: Les propriétés structurales électroniques et magnétiques du matériau semi-Heusler CoTiSb ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéairasées à potentiel plein (FP-lapw) basée sur la théorie fonctionnelle densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisée (GGA 08) implémentée dans le code wien2k. propriétés structurales obtenues, telles que le pas du réseau, sont Les accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. en partir des propriétés électroniques, le matériau (CoTiSb) a un À comportement semi-conducteur.