



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



*Faculté des Sciences de la Technologie*  
*Département des Sciences de la Matière*

*Mémoire de fin d'études pour l'obtention*  
*Du diplôme de Master Académique en*

*Filière : Physiques*  
*Spécialité : Nano-physique*

*Présenté par :*

- *Djellab Younes.*
- *Tioua Djahida.*

## **Thème**

étude des propriétés structurales et électroniques des composés  
half-Heusler  $\text{NiTiX}$  ( $X=\text{Si, Ge, Sn}$ ) par  
la méthode FP-LAPW

### **Devant le jury composé de :**

**Mr. Boumia Lakhdar**

**Président**

**MCA. Univ- Tissemsilt**

**Mr. Missoum Adda**

**Encadreur**

**MCA. Univ-Tissemsilt**

**Mr. Boucharef Mohamed**

**Examineur**

**MCA. Univ-Tissemsilt**

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

- *A mon meilleur exemple ma mère.*
- *A l'âme de mon père Abdelkader.*
- *A Mes frères*
- *A mes amies.*
- *A toute mes familles Et à tous ceux qui  
out donné une contribution ceux de  
réalisation de ce mémoire*

*جلاب يونس*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

- *A mon meilleur exemple ma mère .*
- *A l'âme de mon père .*
- *A Mes frères*
- *A mes sœurs.*
- *A mes amies.*
- *A toute mes familles Et à tous ceux qui  
ont donné une contribution ceux de  
réalisation de ce mémoire*

طيوه جملية

# *Remerciements*

Ce travail de mémoire de Master, en Nano-Physique a été effectué au sein du département des sciences de la matière, **CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT**, Sous la direction du

**Dr ADDA MISSOUM.**

Je remercie en premier Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et m'a accordé la puissance, la volonté et la sante pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur **Dr ADDA MISSOUM**, pour m'avoir encadré et proposé le sujet aussi passionnant et intéressant. Il m'a beaucoup soutenu avec son expérience et ses conseils.

Je le remercie aussi pour son dévouement, son engagement et pour sa confiance durant toute cette période de formation, Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à

Je remercie Monsieur président du jury.

Je remercie Monsieur membre du jury.

Mes profonds remerciements vont également à toute personne qui a contribué, aidé et soutenu de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille.

# ***Table des matières***

INTRODUCTION GENERALE.....1

## ***CHAPITRE I: Généralités sur les alliages Heusler***

I-1. Introduction.....4

1.2. Classification des alliages d'Heusler.....4

1.2.1 Les alliages demi-Heusler .....4

1.2.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler .....5

1.2.2. Alliages Full-Heuslers.....6

1.2.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heusler .....6

1.2.3. Alliages Full-Heusler inverse.....7

1.2.4. Alliages quaternaires Heusler .....7

1.3. Propriétés des alliages Heusler :.....9

1.4. Magnétisme et alliages Heusler.....10

1.5. Ferromagnétisme demi-métallique :.....11

1.6. Règle de Slater-Pauling :.....13

## ***CHAPITRE II: THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)***

2.1.Introduction générale :.....17

2.2- la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....18

2.3 L'approximation de la densité locale (LDA).....19

2.3.1 Modèle de Ceperley et Alder:.....20

2.3.2 Modèle de Hedin et Lundqvist:.....20

2.5 Equations de Kohn et Sham.....21

2.6 L'approximation du gradient généralisé( GGA):.....23

2.7 Domaine d'application.....24

2.8 Les systèmes de spin polarise:.....	24
2.9 Les méthodes du premier principe:.....	25
2.9.1 Introduction:.....	25
2.9.2. La méthode du pseudo potentiel.....	26
2.9.3. La méthode des orbitales de types muffin tin linéaire (LMTO) et ses applications.....	30
2.9.4. La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) .....	31

### ***CHAPITRE III: La méthode (LAPW)***

<b>3.2-La méthode (LAPW).....</b>	<b>36</b>
3.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	36
3.2. La méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW).....	38
3.2.1. Les bases de LAPW.....	38
3.2.2. La linéarisation des énergies.....	39
3.3. Représentation de la densité de charge et le potentiel.....	39
3.3.1. Introduction .....	39
3.3.2. Construction des étoiles.....	40
3.3.3. Le développement en harmoniques de réseau.....	42
3.4. La solution de l'équation de poisson.....	43
3.5. Le potentiel d'échange et de corrélation.....	45
3.6. La construction des fonctions de Base de la méthode LAPW .....	45
3.6.1. Introduction.....	46
3.6.2. Construction des fonctions radiales.....	46
3.6.3. Les fonctions radiales relativistes.....	47
3.6.4. Les coefficients $a_{lm}$ et $b_{lm}$ .....	49
3.7. Calcul de la densité de charge.....	50
3.7.1. La densité interstitielle.....	51
3.7.2. La densité de charge sphérique.....	52
3.8. La construction de l'Hamiltonien et les matrices de chevauchement.....	53
3.9. Potentiel total et densité de charge.....	53
3.10. La méthode des ondes planes augmentées totalement linéarisées (FP-LAPW)...	54
3.11.Le Code WIEN2K.....	56

## ***CHAPITRE VI: RESULTATS ET DISCUSSIONS***

4.1 Introduction : .....	59
4.2 Détail de calcul .....	59
4.3 L'énergie totale et le paramètre de maille : .....	60
4.4 Les propriétés électroniques: .....	63
4.5 Densité d'états (DOS) .....	66

# **LISTE DES FIGURES**

Figure	Titre	Page
<b><i>Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler</i></b>		
1.1	Tableau périodique des éléments . Le grande nombre d'alliages d'Heusler peut etre formé par la combinaison des différent élément selon le schéma de couleur	4
1.2	Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)	5
1.3	La structure Heusler L21 (Full-Heusler).	6
1.4	Structure Cristalline du Full-Heusler inverse	7
1.5	Structure Heusler quaternaire	8
1.6	Structure cristalline du quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).	9
1.7	Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu <sub>2</sub> MnAl, (b) désordre de type CsCl, (c) désordre de type CaF <sub>2</sub> , (d) désordre de type BF <sub>3</sub> , (e) désordre de type NaTl et (f) désordre de type tungstène	10
1.8	:(a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C1b) (b) composé full-Heusler de formule X <sub>2</sub> YZ (structure L21) [27].	11
1.9	Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (↑) spin majoritaire, (↓) spin minoritaire	12
1.10	: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique	13
1.11	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heuslers	14
<b><i>Chapitre III : La méthode(LAPW)</i></b>		
3.1	La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW).	37
3.2	Construction des étoiles	41
3.3	Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo charge.	44



3.4	Le potentiel d'échange et de corrélation.	45
3.5	$A^T$ et R sont utilisées pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa.	46
3.6	Le système des coordonnées a l'intérieur des sphères équivalentes.	50
3.7	Calcul de la densité de charge interstitielle	51
3.8	La détermination de la densité de charge de la sphère	53
3.9	WIEN2k- code	57
<b><i><u>Chapitre VI: RESULTATS ET DISCUSSIONS</u></i></b>		
4.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de composés NiTiSi	61
4.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de composés NiTiGe	62
4.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de composés NiTiSn	62
4.4	La structures de bande calculée les Composés NiTiGe	64
4.5	La structures de bande calculée les Composés NiTiSi	65
4.6	La structures de bande calculée les Composés NiTiSn	65
4.7	Densité des états de la bande interdite pour les composés NiTiGe	66
4.8	Densité des états de la bande interdite pour les composés NiTiSi	67
4.9	Densité des états de la bande interdite pour les composés NiTiSn	67

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C_{1b}$	5
1.2	Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler	8
4.1	le paramètre de maille à l'équilibre $a_0(\text{Å})$ , le volume d'équilibre de la maille $V_0(\text{a.u}^3)$ , le module de compression à l'équilibre B (GPa) et sa dérivée première par rapport à la pression B', l'énergie totale minimale $E_0$ (Ry) pour les deux matériaux Heusler NiTiSi et NiTiGe et NiTiSn	62

### Introduction générale

Avec les problèmes énergétiques croissants d'aujourd'hui, le dénuement de nouvelles sources d'énergie pour entretenir et réutiliser l'énergie est essentielle dans plusieurs domaines. La thermoélectricité l'une des solutions possible qui nous permet d'exploiter l'énergie thermique surtout dans un pays comme l'Algérie en raison des niveaux élevés de température pouvant atteints. C'est pourquoi, au cours des dix dernières années, on s'est intéressé de plus en plus aux matériaux thermoélectriques, qui ont la propriété de convertir la chaleur en électricité, et vice-versa.

Grace aux caractéristiques étonnantes des matériaux, les chercheurs ont découvert des nouvelles fonctionnalités et technologies, et ont développé des dispositifs électroniques surtout qui ouvre la porte devant une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques des atomes dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

Et puisque l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenues beaucoup plus rapide. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les méthodes ab-initio ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Les composés de Heusler sont des composés ternaires composés généralement d'un élément (Z) des groupes principaux III-V (de colonne 13 à la colonne 15) et deux métaux de transition (X et

Y). Ils peuvent être divisés en deux groupes : Composés de formule chimique  $X_2YZ$  appelée «Full-Heusler» et composés de formule  $XYZ$  appelée «Half-Heusler».

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales électroniques des alliages demi-Heusler des composés  $NiTiX$  ( $X=Ge, Si, Sn$ ) par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implanté dans le code Wien2K qui est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité. Après une introduction générale, notre travail est exposé en quatre chapitres [1].

Dans le premier chapitre débute par la présentation de la spintronique généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés

Le chapitre 2 les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Le chapitre trois contient la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, les approximations utilisées (GGA-PBE, TB-mbj)[2,3], et on détermine la fonctionnelle d'échange et corrélation. Ensuite, on décrit l'outil numérique (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [4].

On regroupe les différents résultats de l'optimisation, de la structure de bande, de la densité d'état et consacré aux propriétés structuraux, électroniques obtenus dans le chapitre 4.

**Chapitre I**  
**Généralités sur les**  
**alliages Heusler**

**Introduction :**

Les alliages Heusler sont des matériaux passionnants remontant à 1903 lorsque Fritz Heusler a découvert un alliage avec formule  $Cu_2MnAl$  se comportant comme un élément ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique. La famille de ce matériau remarquable, qui actuellement comprend plus de 1000 composés est aujourd'hui connue par les alliages Heusler. Les alliages Heusler sont des alliages ternaires composés de deux métaux de transition et un élément non magnétique. Il existe deux classes : les alliages dits Full Heusler de formule  $X_2YZ$  et ceux dits Semi Heusler de formule  $XYZ$  ou, dans les deux cas, X et Y sont les métaux de transition et Z est l'élément non magnétique. [1]

**Composés Heusler  $X_2YZ$**

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra																																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

Figure I-1: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur [2]

**1.2. Classification des alliages d'Heusler :**

Les alliages Heusler sont classés en quatre sections comme suit....

**1.2.1 Les alliages demi-Heusler :**

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ; en 1983 Groot et ses collaborateurs [3] ont découvert un alliage demi-Heusler de type NiMnSb [4]. est un 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 (voir Figure 1.1). tel que 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. Tandis que l'élément le plus

électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [5-7].

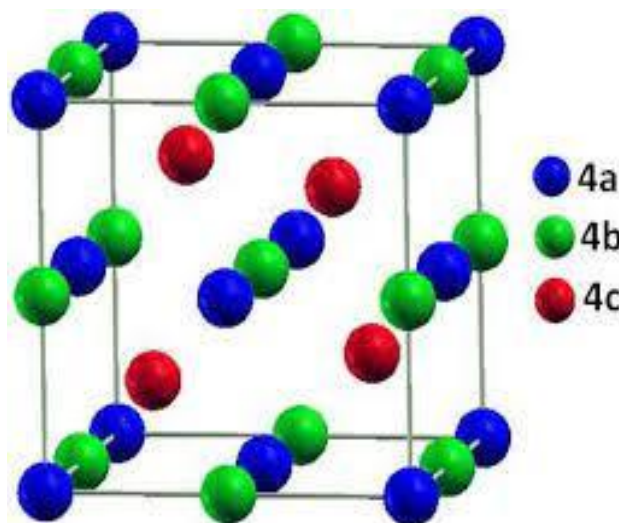
**1.2.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler :**

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 :1 :1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non- centrosymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure C1b, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés [8].

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [9]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2,1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau I 1.

**Tableau 1.1:** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C<sub>1b</sub>.

Les atomes	X	Y	Z
1er arrangement	4a	4b	4c
2ème arrangement	4b	4c	4a
3ème arrangement	4c	4a	4b



**Figure 1.2:** Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Les arrangements atomiques, cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques.

Souvent, la structure C1b est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages demi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype MgAgAs [10].

Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, le fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont MgCuSb est l'exemple [11, 12].

### **1.2.2. Alliages Full-Heuslers:**

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $X_2YZ$ ; qui sont une classe de composés intermétalliques, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev, Caractérisé par quelques cas exceptionnels:

tel que les éléments Y un métal alcalino-terreux, ou un élément des terres rares, l'exemple de  $Co_2MnSi$ , et  $Fe_2VAl$  [13,14] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément Z le plus électronégatif est placé à l'extrémité.

#### **1.2.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heusler :**

Selon le groupe d'espace  $Fm-3m$  (groupe d'espace N° 225), les alliages Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallisent avec  $Cu_2MnAl$  noté souvent (L21) comme prototype [15, 16], la position 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) est occupée par les atomes X quant aux position 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure L21, se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

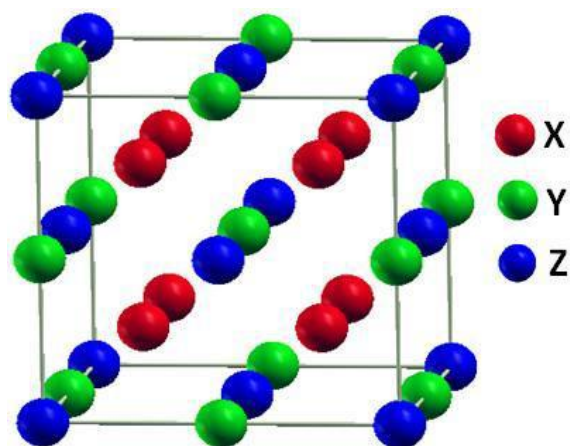


Figure 1.3: La structure Heusler L21 (Full-Heusler).



Dans ce cas, la structure de ZnS est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X, quant à la structure NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques.

### 1.2.3. Alliages Full-Heusler inverse :

Les alliages Full-Heusler sont basés sur un critère de stabilité des positions atomiques occupées par les éléments X et Y dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est plus grand que le numéro atomique de X c'est-à-dire  $Z(X) < Z(Y)$  sur la même période, nous obtiendrons des Alliages Full-Heusler inverses de composition  $2 : 1 : 1$  qui cristallisent dans la phase cubique type  $Hg_2CuTi$  (groupe d'espace  $F43m, N^{\circ}216$ ). Cette structure est observée pour les matériaux à base de  $Mn_2$  avec  $Z(Mn) < Z(Y)$  par exemple  $(Mn_2CoSn)$  où le X occupe  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $4d(3/4, 3/4, 3/4)$  et les atomes Y et Z sont situés à  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$  et  $4a(0, 0, 0)$  respectivement [15]

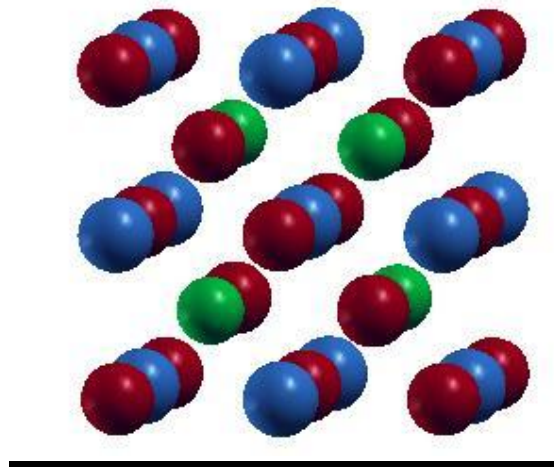


Figure 1.4: Structure Cristalline du Full-Heusler inverse

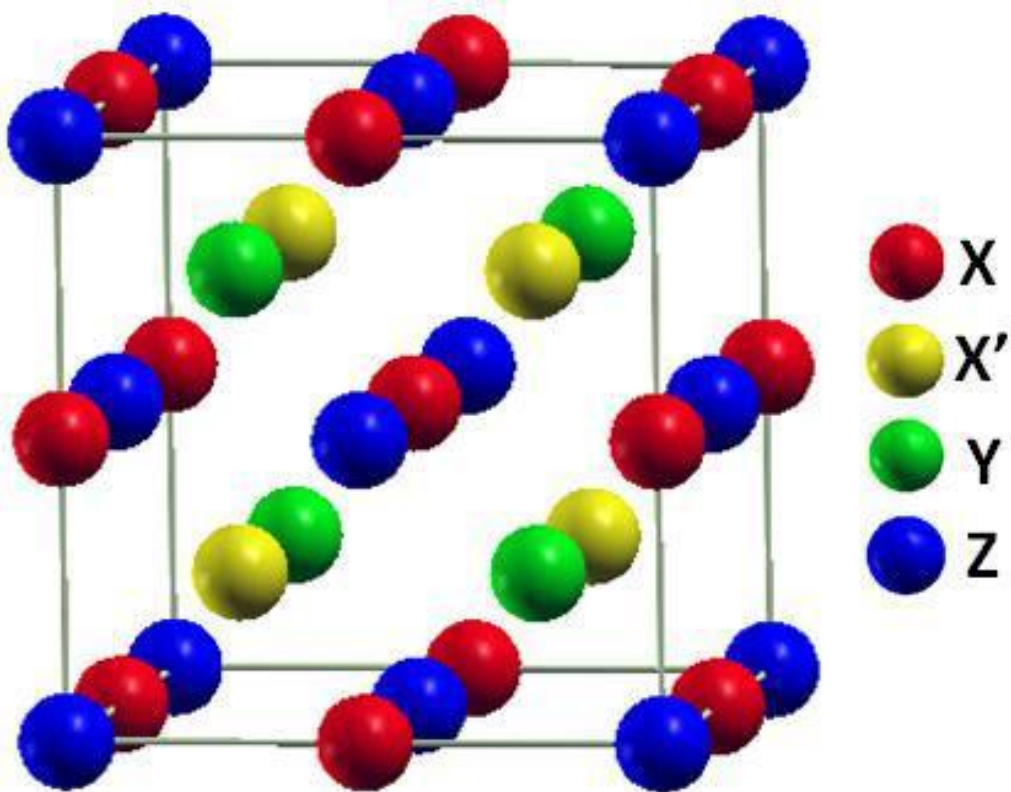
### 1.2.4. Alliages quaternaires Heusler :

Il existe une autre famille d'alliages Heusler connus sous le nom de composés Heusler quaternaires car il est dérivé de quatre atomes chimiques différents avec deux éléments X, X' différents situés respectivement en positions 4a et 4d, et l'élément Y est placé en positions 4b, pour l'élément Z, il est placé dans les positions 4c.

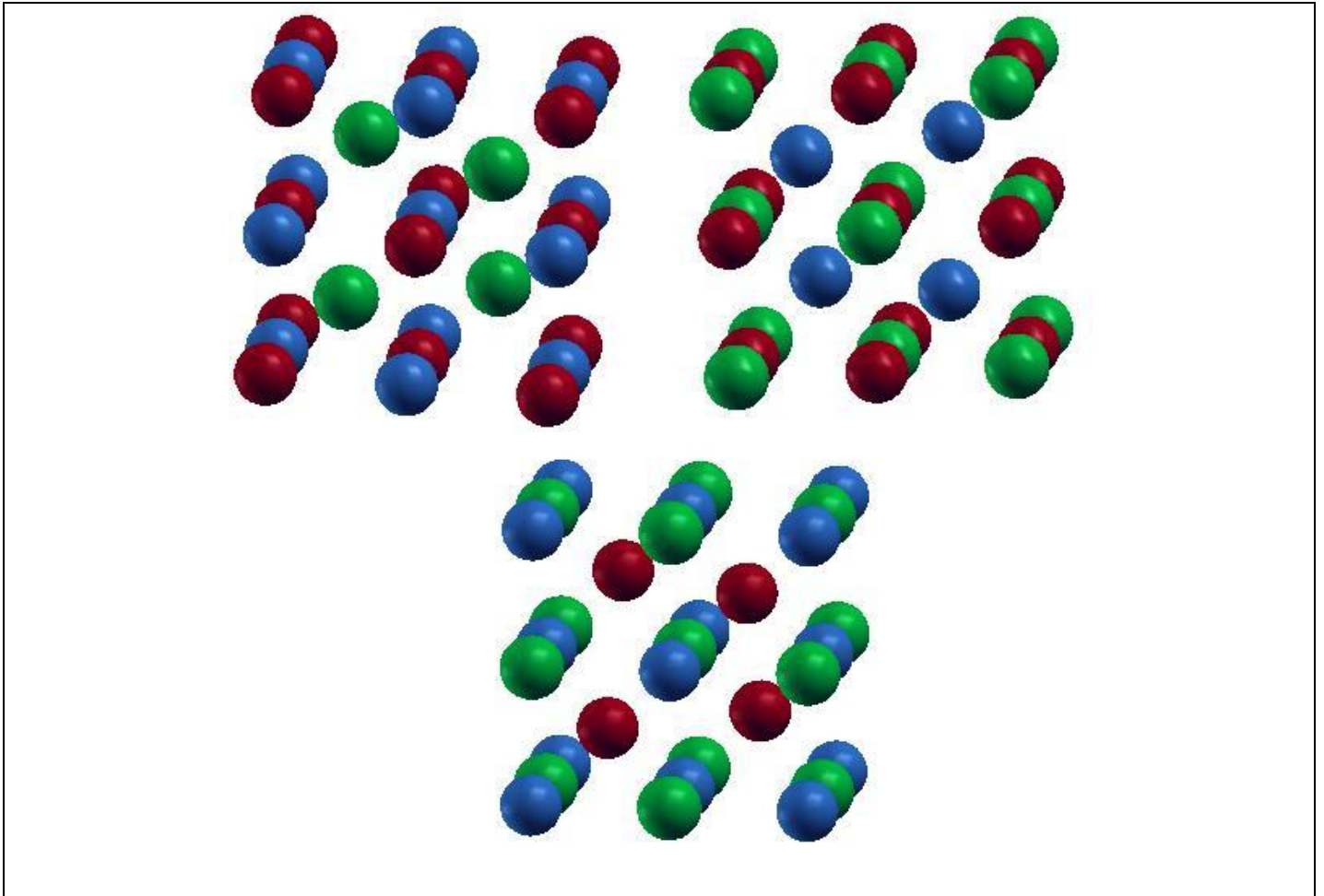
Ces alliages ont la structure dite de type  $LiMgPbSb$  [18] avec le groupe d'espace  $F-43m$  [19] (No 216) sous la formule chimique  $XX'YZ$ , où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X')

**Tableau 1.2:** Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler

Eléments	X	X'	Y	Z
Type I	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type II	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)
Type III	4a (0, 0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)



**Figure 1.5:** Structure Heusler quaternaire



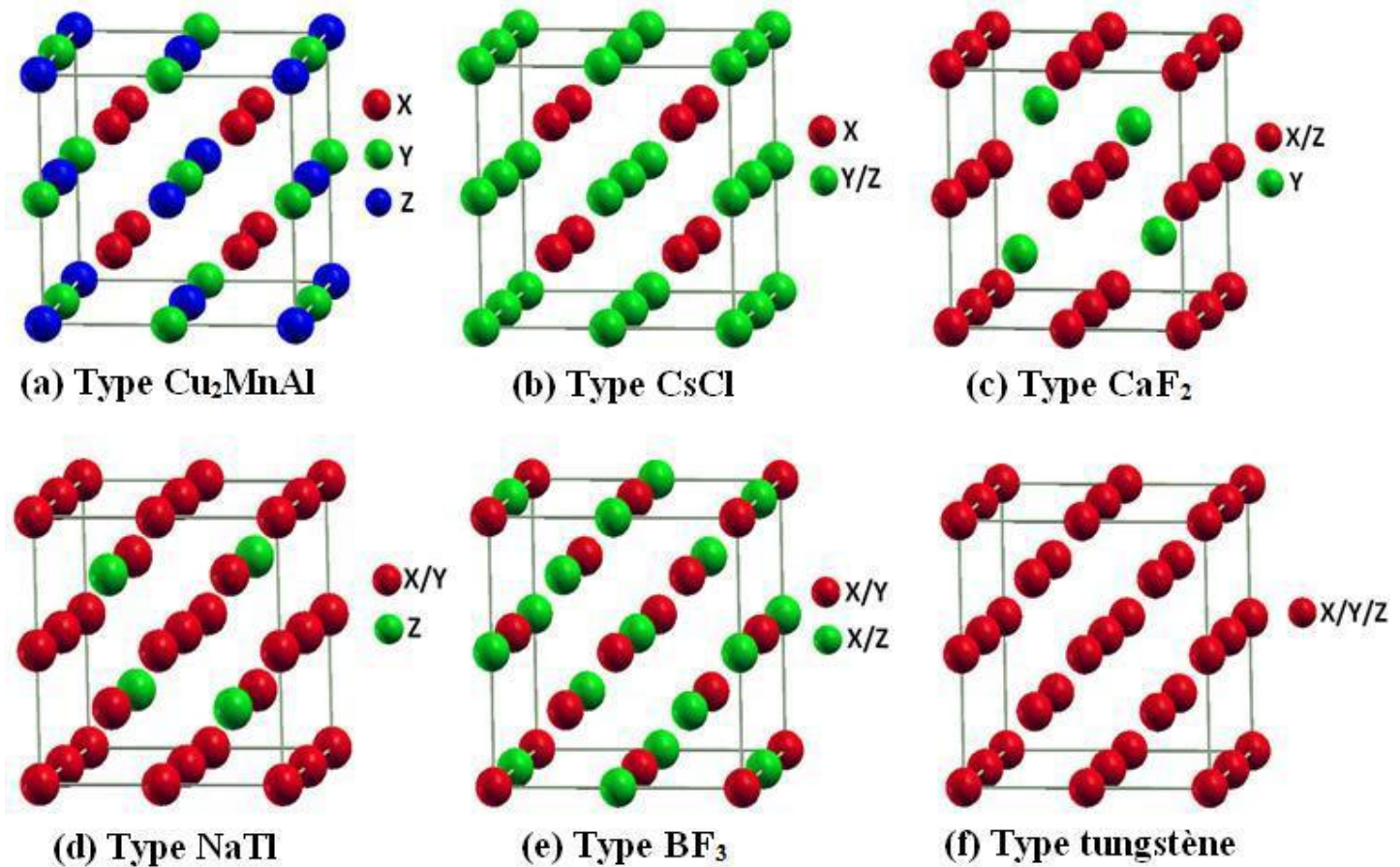
**Figure 1.6** : Structure cristalline du quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).

### 1.3. Propriétés des alliages Heusler :

Les propriétés des alliages Heusler sont décrites par leurs arrangements atomiques, et leur modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Différents types de turbulence atomique peuvent être observés dans la structure des alliages Heusler, et ces types de perturbations sont illustrés par les différents mélanges de positions Wyckoff, et les différentes étapes possibles sont énumérées ci-dessous:

- La première phase: C1b groupe d'espace Fm-3m, où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b.
- La deuxième phase: L21 groupe d'espace Fm-3m obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d.
- La troisième phase: B2 groupe d'espace Pm-3m obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- La quatrième phase: B32a groupe d'espace Fd-3m obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.

•La cinquième phase: W groupe d'espace Im-3m, où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d)



**Figure 1.7:** Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (b) désordre de type  $\text{CsCl}$ , (c) désordre de type  $\text{CaF}_2$ , (d) désordre de type  $\text{BF}_3$ , (e) désordre de type  $\text{NaTl}$  et (f) désordre de type tungstène.

Les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour:

- Structure Demi-Heusler: trouble  $\text{CaF}_2$ , perturbation  $\text{NaTl}$ , perturbation  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , perturbation  $\text{CsCl}$  et perturbation de type tungstène.
- Structure de Heusler: perturbation  $\text{CsCl}$ , perturbation  $\text{BiF}_3$  pour perturbation  $\text{NaTl}$  et trouble tungstène [20].

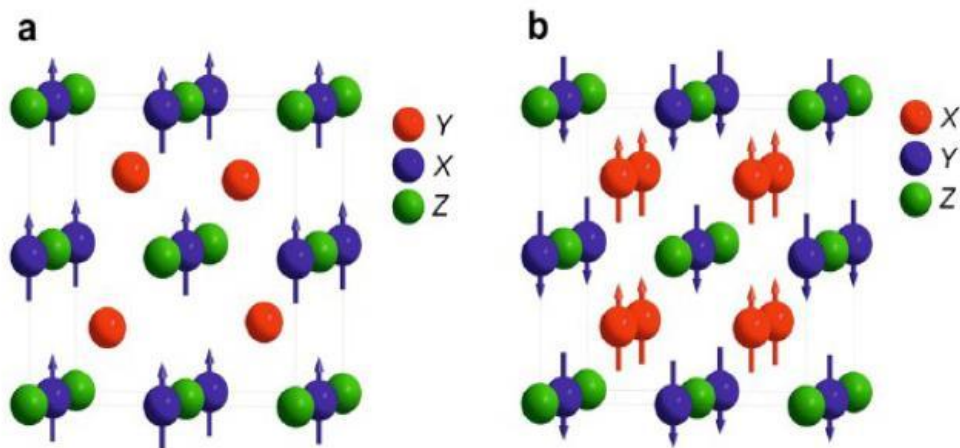
#### 1.4. Magnétisme et alliages Heusler :

En 1903, F. Heusler a découvert que  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  devient un ferromagnétique, même si ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques. Cependant, il a fallu trois décennies pour que la structure cristalline soit déterminée comme étant une cubique à faces centrées [22,21]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli au cours des décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [23,24].



Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans le MnNiSb par de Groot et al [25]. Et dans Co<sub>2</sub>MnSn de Kübler et al [26]. En 1983, les matériaux Heusler retrouvent un intérêt technologique. Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme le montre la Fig. 1.8.

Les matériaux Half Heuslers (XYZ) affichent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes des sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique atomique. Dans les composés Heuslers complets (X<sub>2</sub>YZ), la situation est complètement différente du fait de la présence de deux atomes X occupant les sites tétraédriques et permettant l'interaction magnétique entre les deux derniers, formant ainsi un réseau magnétique secondaire indéterminé du fait de ces deux matrices magnétiques différentes, Les composés Heuslers X<sub>2</sub>YZ présentent toutes sortes de phénomènes et d'ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tels que: le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi- métallique.



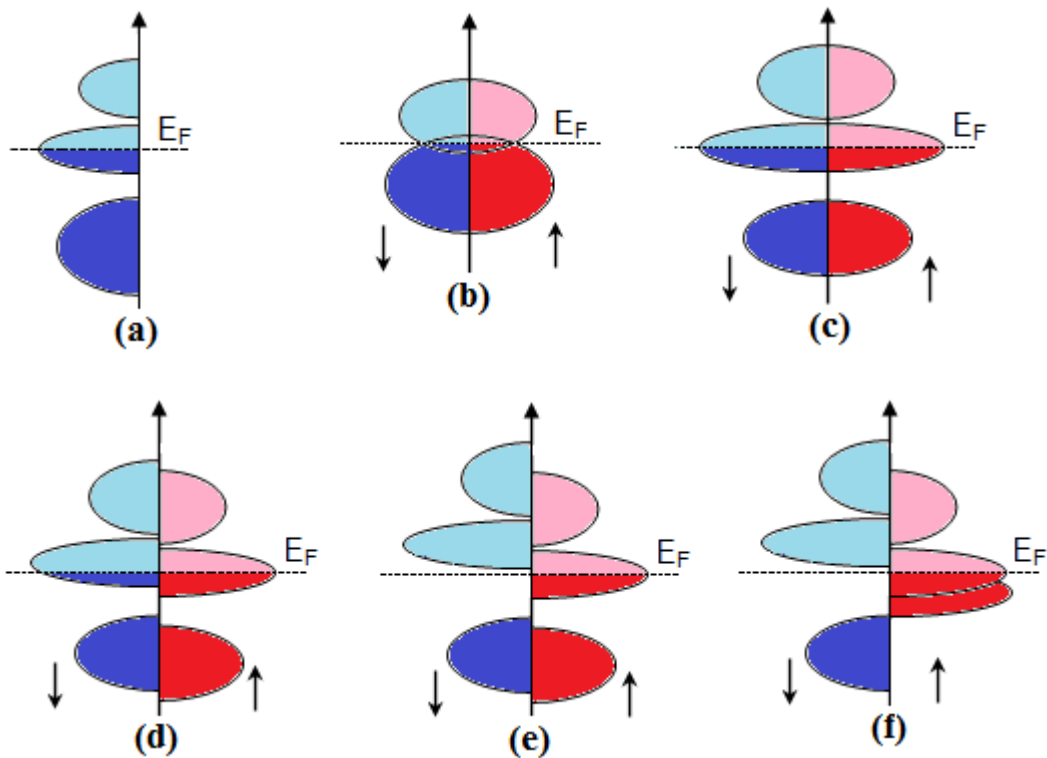
**Figure 1.8** : (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C1b) (b) composé full-Heusler de formule X<sub>2</sub>YZ (structure L21) [27].

### 1.5. Ferromagnétisme demi-métallique :

Dans les années 1980, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés full-Heuslers ont motivé l'étude de leur structure électronique, conduisant à un résultat inattendu.

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans un sens de rotation («spin-up» ou «spin-down») et comme un isolant électrique ou semi-conducteur dans le sens opposé [28]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [29,30]. Bien que la moitié des métaux soient ferromagnétiques, la plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

Le terme semi-métallique a été introduit pour la première fois par Groot et al au début des années 1980 [31], intéressés par le calcul de la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [32], seuls les électrons avec une direction de spin spécifique ("vers le haut" ou "vers le bas") avaient le caractère métallique, tandis que les électrons avec le sens du spin L'autre a un comportement isolant ou semi-conducteur.



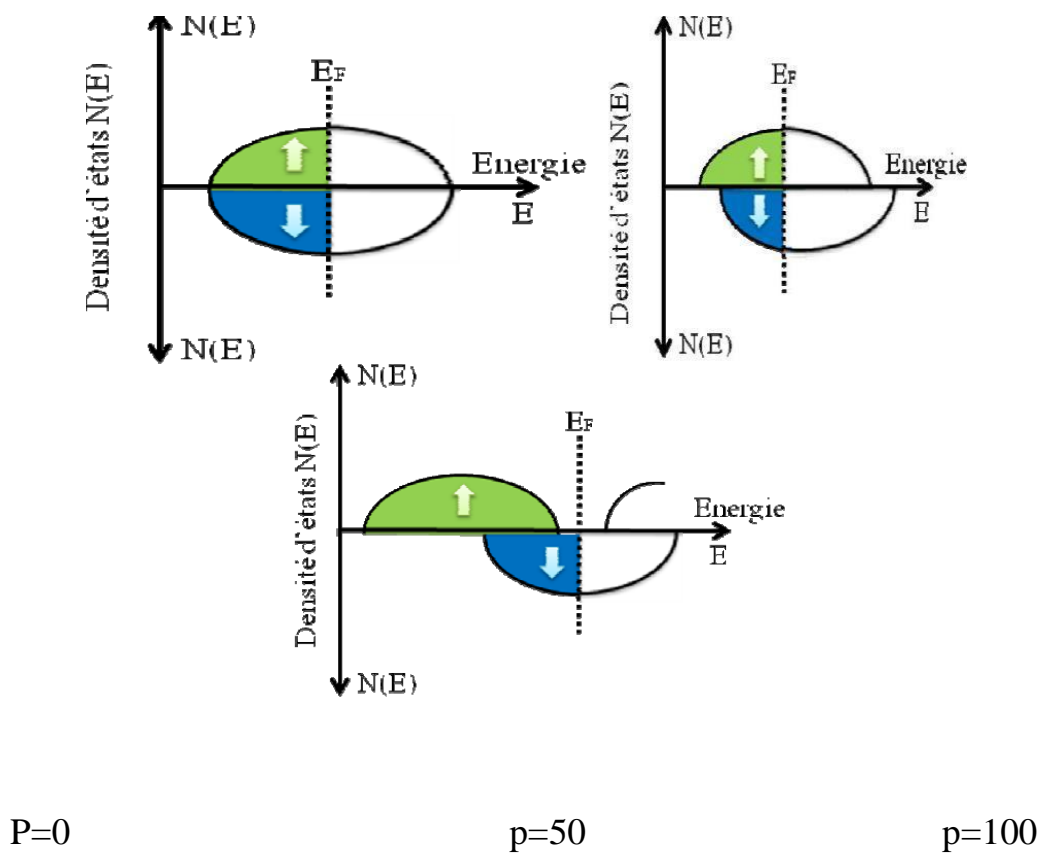
**Figure 1.9 :** Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. ( $\uparrow$ ) spin majoritaire, ( $\downarrow$ ) spin minoritaire

La figure 1.14 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivants les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en

spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin (f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

En d'autres termes, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ( $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires ( $N\downarrow(E_F)$ ).

La définition de la polarisation en spin ( $P$ ), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [33] :



**Figure 1.10:** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique

### 1.6. Règle de Slater-Pauling :

Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d et 4s s'élargissent pour former une structure de bandes ou une densité d'états de la bande d, elle est plus importante que celle de la bande s au voisinage du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Il existe un recouvrement

important des orbitales d des deux atomes voisins, il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de la bande.

Les alliages Heuslers à base du cobalt sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinérant. L'explication de l'origine du magnétisme pour ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de la façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et en fonction de la structure cristalline. Ce comportement est appelé le comportement de Slater-Pauling [34, 35, 36].

Comme il est discuté ci-dessus, le moment magnétique total des alliages demiHeusler demi-métalliques de structure C1b suit la règle simple de Slater-Pauling:  $M_t = Z_t - 18$ , où  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence qui est donné par la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down, tandis que le moment total  $M_t$  est donné par la différence suivante.

$$Z_T = N \uparrow + N \downarrow, M_T = N \uparrow - N \downarrow, M_T = Z_T - 2N \downarrow \quad (I-2)$$

Comme les 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, nous obtiendrons une règle d'estimation du moment magnétique total appelée "base 18" pour les alliages demi-Heuslers à trois atomes selon la formule unitaire qui a un caractère demi-métallique.

$$M_T = Z_T - 18 \quad (I-3)$$

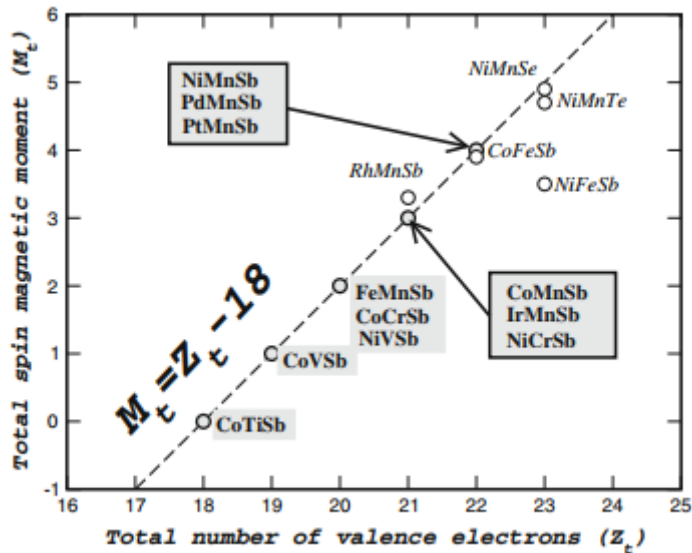


Figure 1.11 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heuslers [35].

La Figure 1.18 illustre les moments magnétiques totaux calculés en fonction du nombre total d'électrons de valence pour les alliages demi-Heuslers. Les composés situés sur la diagonale pointillée obéissent à la règle



suivante  $M_t = Z_t - 18$ , où  $M_t$  est le moment magnétique total en une quantité entière, et  $Z_t$  le nombre d'électron total compris dans la valence du composé demi-Heusler.

D'après la courbe, on remarque que la valeur du moment magnétique total est comprise dans l'intervalle entre 0 et 5  $\mu\text{B}$  si  $Z_t$  est supérieur ou égale à 18 électrons. Il est important de Chapitre I Les Alliages Heuslers 23 noter que la valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 correspond au cas où tous les 10 états d majoritaires sont complètement remplis.

Les composés demi-Heuslers  $\text{CoYSb}$  et  $\text{NiYSb}$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}$  et  $\text{Mn}$ ) ont un caractère demi-métallique, d'autant plus qu'ils sont soumis à la règle 18, par contre, les deux autres composés ( $\text{CoFeSb}$  et  $\text{NiFeSb}$ ) perdent leur demi-métallique caractère parce que les pays majoritaires sont occupés; L'état de  $\text{NiFeSb}$  montre que l'électron supplémentaire doit être filtré par les états minoritaires d, pour que le niveau de Fermi tombe dans les états minoritaires de l'atome Fe, donc pour démontrer le caractère métallique, il faut que le moment magnétique total soit égale à 5  $\mu\text{B}$ , ce qui n'est clairement pas possible avec ce composé.

# **Chapitre II**

## ***la théorie de la fonctionnelle de fa densité (DFT)***

## 2.1.Introduction générale :

Le calcul de la fonction d'onde d'un système à  $n$  corps (électrons, noyaux) en interactions mutuelles et plongé dans un potentiel extérieur est une tâche qui ne peut être réalisée et n'a de sens que pour les systèmes avec quelques dizaines d'électrons [1].

Une possibilité est de d'écrire les observables avec des fonctionnelles de la densité électronique, une fonction de trois variables,  $x, y, z$ , au lieu de la fonction d'onde qui dépend de  $3n$  variables. Une première tentative historique en ce sens est la théorie de Thomas-Fermi [2, 3].

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70. L'arrivée d'algorithmes de dynamique moléculaire grâce notamment à Roberto Car et Michelle Parrinello dans les années 80, ont permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et la relaxation structurale des matériaux.

Donc dans le cadre de la DFT les équations Kohn-Sham (KS) décrivent bien le comportement des particules indépendantes se déplaçant dans un potentiel extérieur.

Ainsi la DFT fournit avec les équations KS théoriquement une stricte procédure de la description du système réel de l'interaction d'électrons par un faux système de sans interactions d'électrons qu'on appelle électrons de Kohn-Sham.

De cette manière, les équations de KS fournissent un outil puissant pour la détermination numérique de l'état électronique d'un système à  $n$  électrons.

D'un point de vue fondamental, une fois l'équation de Schrödinger écrite, le problème est donc résolu, car elle est le fondement du théorème de Hohenberg et Kohn.

Le théorème(HK) [4,5], affirme qu'il existe une relation biunivoque entre  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et  $n(\mathbf{r})$  :  $V_{ext}(\mathbf{r})$  étant un potentiel extérieur arbitraire. Il tient ensuite :

- a) Pour un état non dégénéré  $|\psi\rangle$  du système, le potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est déterminé, à une constante additive près, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ .
- b) Etant donné un potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , la densité  $n(\mathbf{r})$  minimise l'état d'énergie  $E_0$ , qui est une fonctionnelle unique déterminé par  $n(\mathbf{r})$ .

avec  $E_0 \leq E_n[\rho]$  où  $\rho(\mathbf{r})$  est n'importe quelle fonction d'essai et  $\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$ ,  $N$  étant le nombre d'électrons dans le système.

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer ab initio avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients élastiques, les propriétés optiques ou encore la structure de bandes. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise

finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Comme on a fait l'entendre, que la base des calculs du premier- principes est l'énergie totale, une fois déterminée, on peut obtenir les autres propriétés. Par exemple la constante d'équilibre du réseau est la constante du réseau qui minimise l'énergie totale ; l'énergie active de la diffusion des atomes dans le solide, les fréquences des vibrations du réseau. L'énergie joue un rôle très important dans l'approche basée sur les interactions empiriques, mais dans ce cas, il est spécifique en avance qu'elle est explicite. Dans le schéma du premier- principes, l'énergie totale est calculée quantiquement pour plusieurs nouveaux arrangements d'atomes.

## 2.2- la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le théorème de la fonctionnelle de densité repose sur les résultats de Hohenberg et Kohn [5-6]. L'énergie totale  $E$ , d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron  $\rho$  [7]:

$$E = E(\rho) \quad (2.1)$$

Ils montrent que la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système, ainsi que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental à une particule, et que tous les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de la même densité :

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \quad (2.2)$$

Pour un système à spin polarisé on peut généraliser et affirmer [7] que l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E = E[\rho\uparrow, \rho\downarrow] \quad (2.3)$$

Mais malgré l'importance de ce théorème, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues car la fonctionnelle est inconnue.

On pose :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (2.4)$$

Avec  $F(\rho)$  la somme de l'énergie cinétique des électrons et l'énergie d'interaction coulombienne,  $F(\rho)$  est une fonction unique de  $\rho(r)$ . Kohn et Sham [8], [9] utilisant l'analyse vibrationnelle pour les fonctionnelles de  $\rho$ , pour déterminer l'énergie de l'état fondamental.

Ecrivons l'énergie totale comme suit:

(Valable pour un atome et qu'on peut généraliser pour les molécules et les solides)

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r) V(r) d^3r \quad (2.5)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (2.6)$$

Où  $T_s(\rho)$  : est l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$ : est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons - noyau.

$E_{ii}(\rho)$  : est l'interaction noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$  : est le terme de Hartree de l'énergie.

$$E_H(\rho) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}.d^3\mathbf{r}' \quad (2.7)$$

Le problème est que  $E_{xc}$  reste inconnu.

### 2.3 L 'approximation de la densité locale (LDA)

Comme on l'a remarqué auparavant l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est inconnue et pour cela la (LDA) propose une approximation de cette énergie en supposant qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule [10,11], cette dernière se trouve plongée dans un gaz d'électrons. En d'autres termes, cela veut dire qu'au point  $r$ , l'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électrons homogène, notée  $\epsilon_{xc}(r)$ , est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène mais ayant la même densité  $\rho(r)$ . Alors, l'énergie d'échange et de corrélation totale  $E_{xc}[\rho(r)]$  est donnée pour tout le volume comme étant :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(r) \rho(r) d^3r \quad (2.8)$$

avec

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{homo}[\rho(r)] \quad (2.9)$$

ou  $\epsilon_{xc}^{homo}[\rho(r)]$  est la densité homogène d'un gaz d'électrons. On peut la supposer constante, mais il existe d'autres paramétrisations :

celles de Wigner (1938), de Kohn et Sham, de Hedin et al (1971), de Vosko et al (1980), de Perdew et al (1981).

$\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  Peut être écrite en deux contributions :

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (2.10)$$

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation  $E_{xc}(\rho)$  s'écrit:

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.11)$$

### 2.3-a Modèle de Ceperley et alder:

$\epsilon_x[\rho(r)]$  étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\epsilon_x[\rho(r)] = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (2.12)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

$$\text{Il en résulte: } V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.14)$$

$\epsilon_c[\rho(r)]$ : Fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrisée.

On adopte la par métrisation proposée par Perdew et Zunger[12] des résultats de Ceperley et Alder[13] obtenu d'un calcul Monte-Carlo :

Ainsi en posant: le rayon de **Wigner- Seitz** :

$$r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3} \text{ on a:} \quad (2.15)$$

$$V_c(r_s) = \begin{cases} 0.311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s \ln(r_s) - 0.0084r_s, & r_s < 1 \\ \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s)^2}, & r_s > 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

Le modèle de Ceperley et Alder paramétrisée par Perdew et Zunger a les avantages sur les autres approches pour les motifs suivants :

- (i) Les résultats de Ceperley et Alder sont bases sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- (ii) Leurs résultats interpolés par Perdew et Zunger donnent des résultats convenables dans les limites de faible densité.
- (iii) Une extension possible a la polarisation de spin.

### 2.3-b/ Modèle de Hedin et Lundqvist:

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist[14]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont détermines séparément. Le terme d'échange est défini par :

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} \quad (2.17)$$

ou  $r_s$  est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi(a_B r_s)^3}{3} = \rho^{-1} \quad (2.18)$$

Le terme du potentiel d'échange devient

$$V_x(\mathbf{r}_s) = \varepsilon_x(\mathbf{r}_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(\mathbf{r}_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(\mathbf{r}_s) \quad (2.19)$$

L'énergie de corrélation résultante de Hedin-Lunqvist a la forme :

$$\varepsilon_c(\mathbf{r}_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[ (1+x^3) \log(1+1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - 1/3 \right] \quad (2.20)$$

A=21, c=0.045,  $x=r_s/A$

Le potentiel de corrélation est:

$$V_c(\mathbf{r}_s) = \varepsilon_c(\mathbf{r}_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(\mathbf{r}_s)}{dr_s} = -\frac{ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (2.21)$$

## 2.4/L'énergie totale de Kohn et Sham:

Kohn et Sham [8] donnent la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique, où les états sont doublement peuplés, selon l'expression suivante

$$E[\psi_i] = \int \psi_i \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ion}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r + Exc[\rho(\mathbf{r})] + E_{ion}(\mathbf{R}_l)$$

E est l'énergie de Kohn et Sham.

$\psi_i$  étant les fonctions d'ondes associées aux états électroniques.

$E_{ion}$  est l'énergie de Coulomb associée aux ions situés aux positions  $\mathbf{R}_l$ .

$V_{ion}$  est le potentiel électrostatique total associé à l'interaction ion-électron.  $\rho(\mathbf{r})$  étant la densité de charge électronique donnée par la relation suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.23)$$

$Exc[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation.

Rappelons que seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, qui correspond à la valeur de l'état fondamental du système.

Reste maintenant à déterminer les fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale E.

## 2.5/ Equations de Kohn et Sham:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière self consistante. L'équation est donnée par

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

$i$ : est l'état caractérisé par la fonction d'onde  $\psi_i$  par la valeur propre particulière de Kohn et Sham  $\varepsilon_i$  et par le potentiel de Hartree-Fock[15] des électrons dont:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

Le potentiel ionique est une fonction locale simple, réelle et fonction de  $r$  dans la théorie de la fonctionnelle de densité.

Il est clair que les équations de Kohn et Sham donnent une vue d'ensemble sur un système à plusieurs électrons ou chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons.

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

En utilisant quelques techniques numériques, on peut construire l'équation séculaire suivante:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = 0 \quad (2.28)$$

Où  $\mathbf{H}$  représente la matrice Hamiltonienne et  $\mathbf{S}$  la matrice de chevauchement.



## 2.6/ L 'approximation du gradient généralisé( GGA):

La théorie de la fonctionnelle de la densité réduit le problème de l'état fondamental à plusieurs électrons à la forme d'un problème d'un seul électron dans un champ self consistent (SCF), en utilisant les équations de Kohn et Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite la supposition de certaines approximations.

L'approximation de la densité locale (LDA) a été pour longtemps un choix standard. La LDA donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes.

Cependant, la LDA n'est pas bonne pour décrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation). Cette approximation produit aussi une surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides.

D'autre part, il existe aussi beaucoup d'exemples, où la LDA présente un mauvais ordre énergétique, même qualitativement, des phases cristallines pour certains matériaux.

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes qui peuvent résoudre les équations de Kohn et Sham appliquées pour les solides. Elles se différencient surtout dans leurs vitesses de calcul, la précision et leurs applications. Parmi les approches qui donnent des résultats plus au moins exactes pour résoudre les équations de Kohn et Sham est la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées (FP-LAPW). C'est une méthode tous électrons contrairement à la méthode du pseudo potentiel et donc très souhaitable pour calculer des quantités physiques qui dépendent des fonctions d'ondes proches du cœur.

Cette méthode ne rencontre pas des problèmes trouvés par la méthode du pseudo potentiel pour traiter les métaux et les systèmes magnétiques.

Dans ces dernières années, l'approximation de la densité locale standard (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est remplacée de plus en plus par la GGA.

Puisque, dans plusieurs cas des améliorations significatives au delà de la LDA sont demandées, plusieurs nouvelles fonctionnelles de la GGA ont été déterminées à la fois, non seulement à partir des approximations du premier principe mais aussi à partir d'ajustement des données exactes des atomes et des petites molécules.

Cette approximation a pour but la correction de la LDA malgré ces résultats obtenus qui étaient importants et intéressants, mais étaient loin par comparaison à l'expérience, pour cela il fallait ajouter un terme à l'énergie d'échange et de corrélation afin de corriger les résultats.

Pour cela, une expression similaire à l'expression (2.11) est utilisée en remplaçant  $\epsilon_{xc}[\rho]$  par  $\epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]$ .

Alors, l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) est donnée par :

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}), \nabla \rho \uparrow(\mathbf{r}), \nabla \rho \downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (2.29)$$

Différentes paramétrisations ont présenté la GGA, en citera comme exemple, Perdew et Wang [1992] [16] et Perdew & al [1996] [17].

Plus récemment, une nouvelle fonctionnelle appelée meta-GGA a été proposée, ou en outre, la densité locale et ces gradients et aussi le laplacien est introduit dans

les équations, cette approximation a été testée pour plusieurs, petits et grands systèmes qui ne sont pas bien décrit par les fonctionnelles semi-empiriques.

Cette meta-GGA définie par Perdew et al [18] a donnée une bonne description de tels systèmes, elle représente un pas important vers une fonctionnelle de la densité très générale et exacte.

## 2.7/Domaine d'application:

Par analogie à la méthode de Hartree-Fock, les calculs basés sur la DFT fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

## 2.8/ Les systèmes de spin polarisé:

La fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique est présentée par Kohn & Sham [18] sous la forme suivante :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (2.30)$$

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est décomposée en deux types de densités :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho \uparrow(\mathbf{r}) + \rho \downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

Dans ce cas le théorème de Hohenberg & Kohn pour l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin:

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.32)$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation (2.30), les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre  $T_s$  et  $E$  deviennent fonctionnelles de deux types de densités.

$$E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = (T_s + E_{xc})(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + (E_{ei} + E_{ii} + E_H)(\rho) \quad (2.33)$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$(T + V_{ei} + V_H + V_{xc,\sigma})\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{ou } \sigma \text{ indexe le spin.} \quad (2.34)$$

$$\text{Avec } \bar{\rho}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \varphi_{i\sigma}^* \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

L'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimée par :

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.36)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé par (2.37):

$$\frac{\delta E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Alors, l'énergie totale devient:

$$E = E_{ii} + E_{xc} + \sum_{occ} \varepsilon - \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + 1/2 V_H(\mathbf{r})] \quad (2.38)$$

D'une façon générale les équations de Kohn & Sham sont établies sous la forme suivante:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène tous jours à la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarisés.

## 2.9/ Les méthodes du premier principe:

### 2.9-a / Introduction:

L'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, etc. ..., est l'un des problèmes les plus ardues. Cependant, plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau

réciroque de la zone de Brillouin, la relation de dispersion  $E_n(\mathbf{k})$  de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions interbandes ne peuvent se modéliser que sous l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel. Dans ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés, et précisément la structure de bandes. Parmi elles : la méthode du pseudo potentiel ab-initio, la méthode des ondes planes augmenté (APW) [18,19], la méthode des fonctions de Green (KKR)[20,21], la méthode linéaire de la combinaison des orbitales atomiques (LCAO)[22], et la méthode linéaires des orbitales muffin tin (LMTO)[23,24].

Ces méthodes peuvent être divisées en trois groupes, les méthodes de premier principe tel que la méthode du pseudo potentiel, les méthodes empiriques ou phénoménologiques (en utilisant les données expérimentales pour déterminer les autres paramètres), et les méthodes semi empiriques tel que la méthode APW et KKR.

En définissant la structure de bandes d'un solide comme étant la dépendance de l'énergie de l'électron  $\epsilon_n(\vec{\mathbf{k}})$  en fonction du vecteur d'onde dans les diverses bandes d'énergie.

Dans l'approximation du spectre d'énergie d'un électron dans le cristal, le spectre d'énergie peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

Dans ce qui suit, on donnera un bref aperçu sur ces méthodes qui sont largement utilisées dans le domaine de la matière condensée.

## 2.9-b/ La méthode du pseudo potentiel:

L'utilisation du pseudo potentiel [5] dans le formalisme de la fonctionnelle de densité [7], [8] a prouvé son efficacité dans les dernières années par les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [26-27].

Ce succès est surtout attribué à l'introduction des potentiels à norme conservée qui ont des propriétés désirées comme la transférabilité. Une autre partie de ce succès est le fait qu'il est possible

D'obtenir des résultats qui s'accorde avec l'expérience en utilisant la LDA pour l'échange et la corrélation. Le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé (frozen core) qui

suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration atomique, car le théorème de Bloch quoiqu'il suppose que les fonctions d'ondes peuvent être développées en utilisant des ondes planes, la base d'ondes planes est habituellement peu adaptée à l'expansion des fonctions d'ondes électroniques parce qu'un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour étendre les limites étroites des orbitales du cœur et pour suivre les oscillations rapides des fonctions d'ondes des électrons de valence dans la région du cœur. Une base d'ondes planes extrêmement large est nécessaire pour effectuer un calcul tout électrons, et un temps énorme et nécessaire pour calculer les fonctions d'ondes électroniques. L'approximation du pseudo potentiel (Phillips –Kleinmann,1958) [28] permet d'étendre les fonctions d'ondes électroniques en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes dans la base. Cependant il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent plus des électrons de valence que des électrons du cœur. L'approximation du pseudo potentiel exploite ceci en éliminant les électrons du cœur.

Le fort potentiel ionique est remplacé par un pseudo potentiel faible qui agit sur des pseudo fonctions d'ondes plutôt que sur les vraies fonctions d'ondes de valence. Ainsi la sophistication et l'efficacité du pseudo potentiel ont évolué considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été motivée par les buts suivants :

- (1) le pseudo potentiel doit être aussi lisse que possible, c'est à dire qu'il doit permettre l'expansion des pseudo fonctions d'ondes de valence en utilisant un faible nombre d'ondes planes que possible ;
- (2) il doit être aussi transférable que possible pour assurer des résultats fiables dans les applications de l'état solide, ou le potentiel cristallin est nécessairement différent du potentiel atomique ;
- (3) que la pseudo-densité de charge construite en utilisant les pseudo fonctions d'ondes doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

Le concept de la norme conservée [29], [30] représente un important avantage dans la réalisation de ces buts. Avec les pseudo potentiels à norme conservée, les pseudo fonctions d'ondes (et le potentiel) sont construits à être égales aux fonctions d'ondes actuelles (et le potentiel) à l'extérieur de quelques rayons de coupure  $r_c$ . À l'intérieur de  $r_c$ , les pseudo-fonctions d'ondes diffèrent des vraies fonctions d'ondes, mais la norme les contraint à être égales :

$$\int_0^{r_c} r^2 \phi^{ps*}(r) \phi^{ps}(r) dr = \int_0^{r_c} r^2 \phi^*(r) \phi(r) dr \quad (2.41)$$

Où les fonctions d'ondes sont référées à l'état atomique de référence. Bien sûr la fonction d'onde et la valeur propre de l'énergie sont différentes pour différents moments angulaires  $l$ , et ceci implique que le pseudo potentiel doit être aussi dépendant de  $l$ . Les pseudo potentiels de ce type sont souvent appelés semi-locaux (le pseudo potentiel qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire de la fonction d'onde est appelé pseudo potentiel local). La conservation de la norme assure aussi que les dérivées logarithmiques des deux fonctions d'ondes

soient égales à une énergie de référence, aussi bien pour les premières dérivées. Donc la différence entre les deux dérivées logarithmiques est du deuxième ordre par rapport à la déviation de la référence et ceci aide à assurer la transférabilité des pseudo-potentiels à norme conservée. Les méthodes pour construire les pseudo-potentiels semi-locaux à norme conservée ont été développées par Hamann et ses collaborateurs [31], et raffinées par Bachelet et ses collaborateurs (BHS) [32], qui ont tabulé des pseudo-potentiels précis pour tous les éléments du tableau périodique. Kerker [33] a présenté une approche alternative qui donne des pseudo-potentiels de la même qualité. Plusieurs modifications des formulations de BHS et Kerker ont été développées pour améliorer les pseudo-potentiels résultant en termes de transférabilité et de dureté, par Vanderbilt [34], Shirley et ses collaborateurs [35], Rappe et ses collaborateurs [36], Troullier et Martins [37], et par Kresse et ses collaborateurs [38].

Ces modifications exploitent la flexibilité du choix de la pseudo-fonction d'onde avec  $r_c$ .

On décrit maintenant le calcul de l'énergie totale pour un système électronique en utilisant le pseudo-potentiel à norme conservée et une base d'ondes, avec la LDA, on aura :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

Où  $T$  est l'énergie cinétique pour un système d'électrons non interagissant, le deuxième terme est l'interaction classique de Coulomb, et  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange et de corrélation. La densité d'un électron et l'énergie cinétique sont obtenus par l'équation de KS:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_1^M |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.44)$$

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_1^M \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

Où  $(i)$  désigne l'état propre d'un électron  $\psi_i(\mathbf{r})$  est sa fonction d'onde, et  $M$  est le nombre des états occupés. La normalisation de la fonction d'onde exige:

$$\int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (2.46)$$

La fonction d'onde est exprimée en ondes planes :

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_G \psi_{i,k}(G) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.47)$$

Ou  $i$  est l'indice de bande,  $k$  est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin,  $G$  est un vecteur du réseau réciproque et  $\psi_{i,k}(G)$  est un coefficient de l'onde plane.

L'équation de KS (2.34) est représentée dans l'espace des moments par:

$$\sum_G \frac{1}{2} (k + G)^2 [\delta_{G,G'} + V_{k+G,k+G'}] \psi_{i,k}(G) = \lambda_{i,k} \psi_{i,k}(G') \quad (2.48)$$

$$V_{k+G,k+G'} = V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') + V_{local} + \sum_l V_{non\ local}^l(k + G, k + G') \hat{P}_l \quad (2.49)$$

Ou  $\lambda_{i,k}$  est la valeur propre et  $P_l$  est un opérateur de projection pour  $l$ . Les densités de charges dans l'espace réel et l'espace des moments étant:

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} \sum_k \rho_{i,k}(r) \quad (2.49)$$

$$\rho_{i,k}(r) = \left| \sum_G \psi_{i,k}(G) e^{iGr} \right|^2 \quad (2.50)$$

$$\rho(G) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(r) e^{-iGr} = \sum_i^{occ} \sum_k \rho_{i,k}(G) \quad (2.51)$$

$$\rho_{i,k}(G) = \frac{1}{\Omega} \int \rho_{i,k}(r) e^{-iGr} dr = \sum_{G'} \psi_{i,k}(G') \psi_{i,k}^*(G' - G)$$

Ou l'intégration est sur le volume de la cellule unité  $\Omega$

On obtient premièrement les  $\psi_{i,k}(G)$  comme valeurs propres et ensuite on calcule  $\rho_{i,k}(G)$ ,  $\rho(G)$ ,  $\rho_{i,k}(r)$ ,  $\rho(r)$ .

$$\begin{aligned} E_{total}^{(n)} = & \sum_i^{occ} \sum_k \lambda_{i,k} - 4\pi\Omega \sum_{G \neq 0} \frac{\rho^{*(n-1)}(G)}{G^2} \rho^{(n)}(G) + \\ & \sum_G V_{xc}^{*(n-1)}(G) \rho^{(n)}(G) + \sum_{G \neq 0} \frac{\rho^{*(n)}(G)}{G^2} \rho^{(n)}(G) + \sum_G E_{xc}^{*(n)}(G) \rho^{(n)}(G) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \end{aligned}$$

Ou l'indice  $n$  indique la nième itération,  $\alpha_1 Z$  est le terme de correction du pseudo potentiel local, et  $\gamma_{Ewald}$  terme d'Ewald qui est une énergie électrostatique des ions et la partie uniforme de la densité de l'électron.

## 2.9-c/ La méthode des orbitales de types muffin tin linéaire (LMTO) et son application :

La méthode (LMTO) développée par Anderson et Skriver [25-39], a été utilisée pour un certain nombre d'alliages à base d'oxydes supraconducteurs, dans laquelle on a introduit plusieurs approximations dans les solutions self-consistantes des équations d'un seul électron qui permettent des calculs plus rapides. Le principe de la méthode LMTO [25] est similaire à celui de la méthode LAPW [25-40]. Dans cette méthode, l'espace est divisé en des régions centrées sur chaque atome et l'autre moitié, c'est pour les régions interstitielles. L'orbitale « muffin tin » est une fonction locale (telle que la fonction sphérique de Newman à l'extérieur de chaque sphère) et elle est augmentée par des solutions radiales linéaires en énergie à l'intérieur de chaque sphère, et des solutions de l'équation de Laplace dans la région interstitielle. Ainsi, la première approximation consiste à augmenter le rayon de la sphère jusqu'au chevauchement des sphères (cela veut dire que la somme des volumes des sphères soit égale au volume de la maille).

Ceci est la base de l'approximation (ASA). Sans entrer dans les détails on peut définir l'(ASA) comme étant une approximation qui a été utilisée dans l'équation des fonctions d'ondes orthogonalisées et qui nécessite l'utilisation des dérivées des fonctions logarithmiques avec des constantes de structures appropriées pour la sphère atomique. Grâce aux calculs self-consistant, l'approximation (ASA) est très efficace dans la génération de la moyenne sphérique de la distribution de l'électron dans chaque sphère [25].

Strictement parlant, la fonction de base est doublement spécifiée dans les régions interstitielles. Donc, il est important de remplir la maille unitaire avec un faible chevauchement dans les contraintes de structure. Dans la plupart des implémentations de (LMTO), seulement la partie sphérique de la densité de charge dans chaque sphère est calculée:

$$\Delta \chi_{lm}(\vec{r}) = 0 \quad (2.52)$$

ou  $\tilde{\chi}_{lm}$  peut être représenté par des harmoniques sphériques

$$\tilde{\chi}_{lm}(\vec{r}) = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \quad (2.53)$$

La fonction  $\chi_{lm}$  est utilisée dans la région sphérique du rayon  $r_s$ .  $\tilde{\chi}_{lm}$  et  $\chi_{lm}$  sont égales, à la limite des sphères. Donc,  $\chi_{lm}$  s'écrit sous la forme :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \tilde{\chi}_{lm}(r) + [\chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}(\vec{r})] \theta(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \theta(\vec{r}) = \begin{cases} \mathbf{1}, & x < r_s \\ \mathbf{0}, & x > r_s \end{cases} \quad (2.57) \quad (2.58)$$

la densité de charge électronique peut être donnée par :



$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm,ij} A_{ij}^* A_{lm} [\tilde{\chi}_{ij}^*(\vec{r}) \tilde{\chi}_{ij}(\vec{r}) + (\chi_{ij}^*(\vec{r}) \chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}^*(\vec{r}) \tilde{\chi}(\vec{r})_{lm}) \theta(\vec{r})] \quad (2.59)$$

le premier terme de cette équation, nous permet de calculer la densité de charge non sphérique située dans la région interstitielle.

Cette densité de charge donne une augmentation a la forme complexe du potentiel, mais seulement la partie sphérique est retenue. Ainsi il y'a plusieurs approximations dans la méthode (LMTO). En effet, la plupart des atomes demandent seulement neuf orbitales de base (s , p , d) mais les états de symétrie f peuvent être aussi nécessaire pour les résultats très convergents (seize orbitales de base). Ce nombre peut être compare a 80 jusqu'aux 120 fonctions de base par atome dans la méthode (LAPW). Ainsi, la matrice de diagonalisation est accélérée par un facteur de (2.2).

Donc, en pratique la méthode (LMTO) est moins rapide que la méthode(LAPW)

Dans les solides a structure fermée, les approximations introduites dans la méthode (LMTO) sont très bonnes, et en plus il est possible d'implémenter les corrections aux bandes d'énergies pour compenser le manque qui existe dans les sphères chevauchées.

Plusieurs études ont montre que lorsque les corrections sont inclues, les structures de bandes de la méthode (LMTO) ainsi que les surfaces de Fermi sont rebelles et par conséquent la méthode a été très utilisée pour les études de l'energie totale.

## 2.9-d/ La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO):

Les calculs DFT-LDA ont permit l'etude des grands systèmes avec un effort de calcul raisonnable et une assez bonne précision des résultats. Cependant, il y a encore plusieurs systèmes qui sont trop grand pour être étudiier par les techniques du premier principe, par exemple les grands agrégats (clusters), les biomolécules, et les solides amorphes. L'étude de ces systèmes complexes nécessite des méthodes approximées. L'une de ces méthodes est la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité [41], [42].

En utilisant les états propres de Kohn-Sham  $\psi_i$ . pour représenter  $\rho(r)$

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} |\psi_i(r)|^2$$

L'énergie totale peut être écrite sous la forme:

$$\sum_i^{occ} \left\langle \psi_i \left| -\left(\frac{1}{2}\right) \Delta + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{ext} + V_{xc}[\rho] \right| \psi_i \right\rangle - \left(\frac{1}{2}\right) \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' d^3 r - \int V_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3 r + E_{xc}[\rho] + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{\alpha\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$$

Le premier terme dans l'équation est équivalent à la somme sur les énergies propres  $\epsilon_i$ , les autres termes correspondent respectivement à la contribution de Hartree, la contribution d'échange et de corrélation, et la répulsion nucléaire  $E_N$ .

Selon l'idée de Foulkes et Haydock [43], l'énergie totale a une densité de référence  $\rho_0$  développée au deuxième ordre dans les fluctuations de la densité  $\delta\rho = \rho - \rho_0$  est donnée par :

$$\sum_i^{occ} \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle - \left( \frac{1}{2} \right) \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} - \int V_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_0] + E_N$$

$$+ \left( \frac{1}{2} \right) \iint \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r})} \Big|_{\rho_0} \right) \delta\rho(\mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}$$

L'opérateur hamiltonien  $H_0$  dépend seulement de la densité de référence  $\rho_0$  :

$$\hat{H}^0 = - \left( \frac{1}{2} \right) \Delta + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{ext} + V_{xc}[\rho_0]$$

En plus la contribution de l'énergie répulsive  $E_{rep}$  est définie comme dans la théorie des liaisons fortes [43] :

$$E_{rep}[\rho_0(\mathbf{r})] = - \left( \frac{1}{2} \right) \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} - \int V_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_N$$

En combinant la répulsion nucléaire et toutes les contributions de l'énergie qui dépendent seulement de  $\rho_0$ .

Avec l'abréviation  $E^{(2)}$  pour les termes du second ordre dans  $\delta\rho$ , l'énergie totale DFT approximée contient trois contributions, qui sont les contributions de l'ordre zéro et du second ordre dans les fluctuations de la densité,

$$E_{total}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + E_{rep}[\rho_0(\mathbf{r})] + E^{(2)}[\delta\rho, \rho_0] \quad (2.65)$$

L'approche de la fonctionnelle de Harris [44] est utilisée en négligeant

$E[\delta\rho, \rho_0]$ .

Maintenant, en écrivant la densité de la charge initiale comme une superposition des densités de charge atomiques neutres :

$$\rho_0 = \sum_{\alpha} \rho_0^{\alpha}$$

Centres sur l'atome  $\alpha$ , l'énergie répulsive  $E_{rep}$  ne dépend plus des fluctuations de la charge et ne contient pas des interactions de Coulomb à long porte à cause de la neutralité des densités atomiques  $\rho_0^\alpha$ . En plus  $E_{rep}$ , peut être approximée par une séparation des contributions à deux centres: (2.67):

$$E_{rep}[\rho_0] = \sum_{\alpha} E_{rep}[\rho_0^\alpha] + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} (E_{rep}[\rho_0^\alpha + \rho_0^\beta] - E_{rep}[\rho_0^\alpha] - E_{rep}[\rho_0^\beta]) + \dots$$

et puisque  $\rho_0^\alpha$  correspond à la densité de charge d'un atome neutre, les termes à trois centres dans les interactions électron-électron sont annulés par les interactions noyau noyau. À cause de ceci les contributions à deux centres peuvent être supposées à courte porte. Par conséquent,  $E_{rep}$  peut être approximée comme une sommation des termes à deux centres et à courtes porte, et avec une densité donnée  $\rho_0^\alpha$ ,  $E_{rep}$  peut être calculée. Sur la base de ces considérations le modèle des liaisons fortes (TB) basé sur la DFT peut être formulé.

Dans l'approche TB les fonctions d'ondes de Khon-Sham  $\psi_i$  sont étendues en une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)  $\varphi_\nu$ , dénotée par les coefficients de l'expansion  $c_{\nu i}$  :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu i} \varphi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (2.68)$$

La combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) conduit à un problème séculaire de la forme:

$$\sum_{\nu}^M c_{\nu i} (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i$$

Les éléments de la matrice hamiltonienne  $H_{\mu\nu}^0$ , ainsi que la matrice de chevauchement  $S_{\mu\nu}$  définis comme suivant :

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | \hat{H}^0 | \varphi_{\nu} \rangle \text{ et } S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle \quad (2.69)$$

Les  $H$  sont liés au premier terme de l'équation (2.6):

$$\sum_i^{occ} \langle \varphi_i | \hat{H}^0 | \varphi_i \rangle = \sum_i^{occ} \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^i c_{\nu}^i \langle \varphi_{\mu} | \hat{T} + V_{eff}[\rho_0] | \varphi_{\nu} \rangle \equiv \sum_i^{occ} \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^i c_{\nu}^i H_{\mu\nu}^0$$

avec le potentiel effectif de Khon-Sham:

$$V_{eff}[\rho_0] = V_{ext} + V_{xc}[\rho_0] + \int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} d^3 r'$$

Le potentiel peut être décomposé en des contributions atomiques:

$$V_{eff}[\rho_0] = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) = V(\mathbf{r})$$

Ainsi la méthode LCAO-DFT en négligeant les intégrales à trois centres et en utilisant un potentiel d'interaction répulsif à court porte dans les calculs de l'énergie, devient une méthode extrêmement rapide, qui évite les problèmes d'ajustement des paramètres et les problèmes de transférabilité qui existent dans les schémas habituels de la TB. L'implémentation de cette méthode a donné des résultats fiables par exemple pour les énergies de liaisons des molécules [45], des clusters [46], et des solides [47].

# **Chapitre III**

La méthode

(LAPW)

### 3.1/ La méthode des ondes planes augmentées (LAPW):

La méthode (APW) a été développée par Slater en 1937[1], elle repose sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée "muffin tin » et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement, par centre entre les atomes ( région interstitielle ), le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées[2], une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes dans la région interstitielle (voir figure 3.1):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{if } \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (3.1)$$

Où  $\varphi$  est la fonction d'onde,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire et  $u_l(\mathbf{r})$  est la solution régulière de l'équation :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients d'expansion,  $E_l$  est un paramètre,  $V$  est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par (3.2) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère[3] (Andersen 1975). Ceci est traduit par les conditions aux limites de l'équation de Schrödinger :

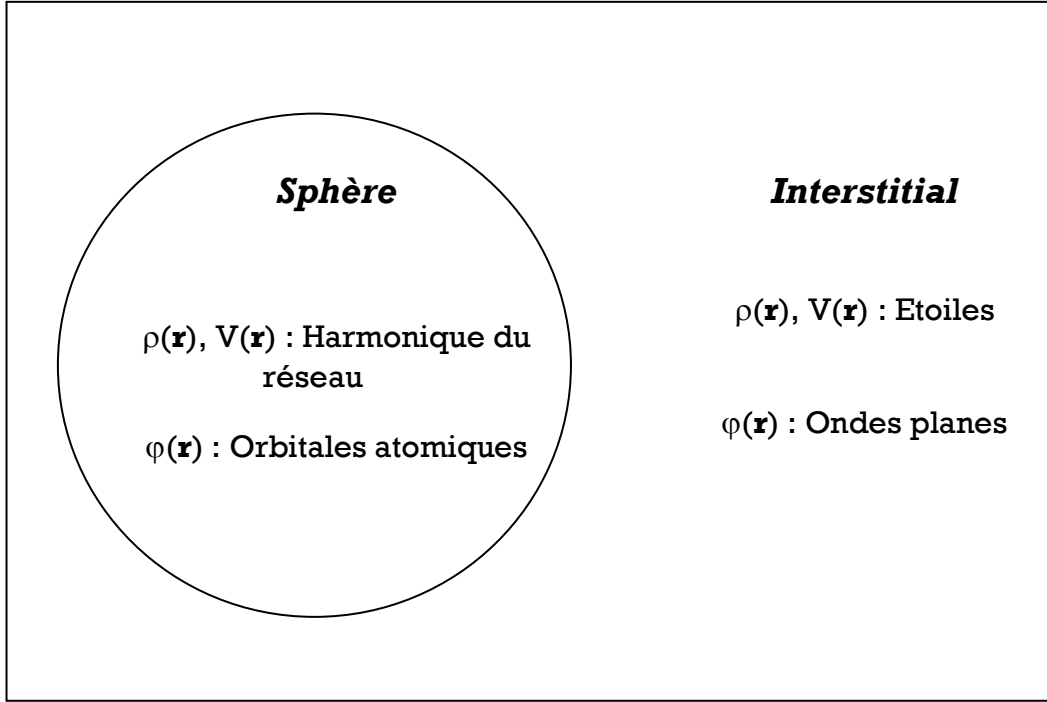
$$r u_2(E_2 - E_1) = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (3.3)$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  sont les solutions radiales à différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le chevauchement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties; les termes de surface disparaissent si  $u_1$  ou  $u_2$  disparaissent sur la limite tandis que les autres termes s'annulent.

Dans le cas d'un potentiel constant, les travaux de Slater[4-5] montrent que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, par conséquent  $E_l$  est égal à la valeur propre. Cependant, cette approximation faite sur le potentiel est souvent raisonnable; en effet

L'approximation muffin tin (MT) est très utilisée dans les codes (APW). L'approximation (MT) donne de très bons résultats pour les structures compactes (cfc et hcp).

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients d'expansion,  $E_l$  est un paramètre,  $V$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure 3.1:** La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW).

Cette méthode rencontre un problème c'est que l'expression (3.1) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère, donc il est nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW) ceci peut être réalisé en définissant

les  $A_{lm}$  en termes de CG à travers l'expansion des harmoniques sphériques des ondes planes. Le coefficient de chaque composant ( $lm$ ) est lié à la limite de la sphère par

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (3.4)$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.  $R$  : est le rayon de la sphère.

Ainsi, les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes CG et les paramètres d'énergie  $E_l$ , qui sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW). Les fonctions qui sont indexées par G et qui possèdent les deux formes : dans la région interstitielle se comporte comme des ondes planes et dans la région de la sphère sont augmentées par les fonctions radiales sont appelées ondes planes augmentées ou (APWs).

Dans le cas où le paramètre  $E_l$  est pris comme un paramètre fixe, plutôt qu'un paramètre variationnelle, les (APWs) sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire (1-28); les (APWs) ne sont pas orthogonales, ce qui entraînera un chevauchement non trivial,  $S$ ). Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Un autre problème rencontré dans la méthode (APW) est celui des asymptotes, dans l'expression (II.4) la relation du coefficient d'adaptation,  $A_{lm}$ ,  $u_l(R)$  apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$  pour lequel  $u_l$  disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplés. D'autre part quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques.

### 3.2/ la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW):

La procédure (LAPW) [11,9,10,8,6,7] est une approche particulière dans la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron dans la théorie fonctionnelle de la densité locale (LDA) [6,7]. Elle utilise un ensemble de fonctions de base variationnelles. Donc pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : la première est les sphères muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

#### 3.3.a/ Les bases de LAPW :

À l'intérieur de la sphère, les bases sont présentées comme des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $u_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les  $u_l$  sont définies exactement comme dans la méthode APW avec  $E_l$  fixe. La dérivée de  $u_l$  par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  satisfait l'équation [12] suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = 0 \quad (3.5)$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{if } \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{u}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (3.6)$$



$B_{lm}$  sont les fonctions de la dérivée par rapport a l'énergie. La fonction radiale de APW est développée au voisinage de  $E_l$ .

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{u}_l(r) + o[(\varepsilon - E_l)^2] \quad (3.7)$$

avec :  $o[(\varepsilon - E_l)^2]$  l'erreur quadratique . Comme une remarque importante dans la méthode LAPW, les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement.

### 3.3.b/ La linéarisation des énergies :

Pour des meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement. On constate bien vite que si le paramètre  $E_l$  est égale a la valeur  $\varepsilon$  nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$  , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre  $E_l$ , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $u_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$  an états du cœur est satisfaite rien que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$  .

Donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW permette la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal a l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

## 3.3/ Représentation de la densité de charge et le potentiel:

### 3.3-a/ Introduction:

Le bon choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions nous donne l'efficacité de la (LAPW). En particulier, l'expansion des harmoniques sphériques sur une grille radiale qui En particulier, l'expansion des harmoniques sphériques sur une grille radiale qui est utilise a l'interieur des sphères et une expansion des ondes planes a l'exterieur.

Avec ce choix, une variation radiale des fonctions d'ondes dans le s sphères ne pose pas des problèmes particuliers, et par conséquent la méthode devient très adoptée aux calculs des systèmes a plusieurs particules (c'est a dire pseudo- potentiel) comme bien d et f électron des matériaux.

Cependant, la variation rapide de fonctions d'ondes implique la variation rapide des densités de charge et du potentiel, et ceci exige que les représentations de la densité de charge et du potentiel, et ceci exige que les représentations de la densité de charge du potentiel soit flexible.

La solution, dans la méthode LAPW, est d'utiliser une représentation duale de la charge et du potentiel comme bien comme les fonctions d'ondes.

L'expansion des ondes planes doit être utilisée dans les interstices et l'expansion des harmoniques sphériques a l'intérieur.

Cependant, l'implémentation directe au long de ces lignes devra conduire a un nombre excessif de paramètres pour être stocké on note que le rayon de coupure des ondes planes de la densité de charge a besoin d'être moins important de deux fois que les fonctions d'ondes, résultante dans le moins de huit fois que plusieurs coefficients.

En conséquence, la symétrie est utilisée pour réduire le nombre de paramètres a stocker ; afin de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice Hamiltonienne.

Les symétries exploitées sont dans les sphères la densité a la symétrie des sites, la densité interstitielle a la symétrie du groupe d'espace, la densité est une quantité réelle et les densités a l'intérieur des atomes reliées par l'opération de symétrie (atomes équivalents) sont identiques, sauf celle de rotation.

Ceci est donné par l'utilisation d'une symétrie adaptée a l'expansion, des étoiles dans les interstices et des harmoniques du réseau a l'intérieur des atomes non équivalents.

### 3.3-b/Construction des étoiles :

Les étoiles  $\Phi_S$  sont définies par :

$$\Phi_S = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m e^{iR_m \cdot G \cdot r} \quad (3.8)$$

Ici  $R$  : sont les composantes de rotation des opérations du groupe d'espace ( $R/t$ ),  $N_{op}$  est le nombre des opérations du groupe d'espace et  $m_s$  est le nombre des ondes planes indépendantes dans les étoiles, qui peut être inférieure a  $N_{op}$ . Les facteurs de phase, assurent que chaque étoile a la symétrie complète du réseau. On peut noter que :

- 1) Une onde plane donne a lieu dans seulement une étoile a cause des propriétés du groupe.
- 2) Pour les réseaux de haute symétrie il y a plus d'étoile que d'ondes planes.
- 3) Tous les composants de l'étoile ont le même  $(G)$  bien que pas toutes les ondes planes.

Etant donnée  $(G)$  on doit d'être dans la même étoile, et ceci est très important.

4- Toute fonction qui a une symétrie de réseau peut être étendue dans les étoiles. En plus, les étoiles sont orthogonales.

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi_s^* \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (3.9)$$

ou  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire. Les étoiles sont construites comme ils sont montres dans la figure (3.2).

La boîte qui contient toutes les ondes planes de rayon de coupure  $G_{\max}$  est construit dans l'espace réciproque.

Tous  $D$  dans la boîte sont synthétisée  $\{R/t\}r=Rr+t$  et par (3.6)

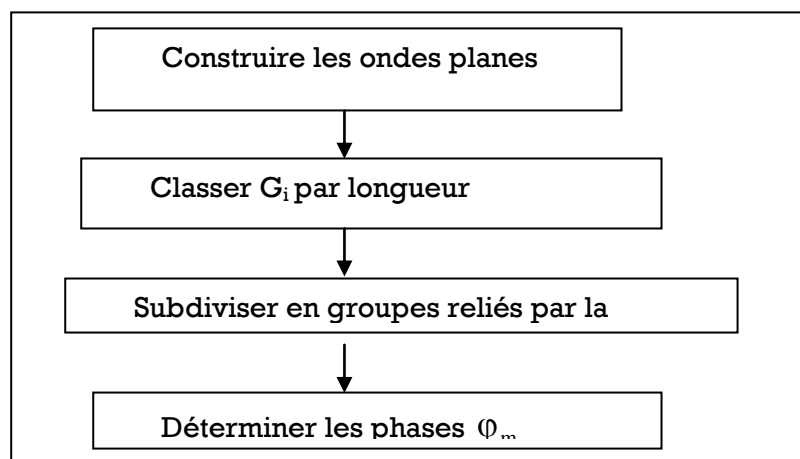
$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iR.G.t} \quad (3.10)$$

Les facteurs de phase sont construit en utilisant les opérations de groupe d'espace. ou la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme  $(G)$  en  $(RG)$ . Il peut être montré que le nombre de telle opération est le même pour tous les  $RG$  à l'intérieur de l'étoile.

Pour les réseaux qui ont une symétrie inverse, l'origine de la maille unitaire peut être choisie dans le site inverse, et dans ce cas les phases sont choisies de telle manière que les étoiles sont des fonctions réelles, comme le résultat des coefficients l'étoile de la densité et du potentiel sont toujours réel.

Pour les réseaux qui ne possèdent pas de symétrie ceci n'est pas possible, parce que les étoiles qui contiennent  $(G)$  ne doit contenir  $(-G)$ , dans ce cas les coefficients d'expansion des étoiles sont complexes, quoi qu'en réalité la densité fournit un lien entre eux.

Alternativement, la généralisation des étoiles consiste en une combinaison linéaire réelle des étoiles apparente par  $G \rightarrow -G$  pourront être construits.



**Figure 3.2** : Construction des étoiles

Mais le problème c'est que ceci résulterait dans les ondes planes qui aient lieu dans plus qu'une étoile, et ceci rendrait difficiles certaines opérations qui exigent la construction du potentiel et la symétrie de la densité de charge.

### 3.3-c/ Le développement en harmoniques de réseau :

Les harmoniques du réseau sont des harmoniques sphériques symétrisées [13-14] qui sont utilisées pour les représentations sphériques. Cependant, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère, et elles sont construites en utilisant la symétrie des sites.

$$K_{\nu,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (3.11)$$

$\mathbf{R}_\alpha$  : la position du centre de l'atome  $\alpha$ .

Il faut que les harmoniques du réseau soient réels et invariants sous les opérations de rotation aux sites de symétrie, afin de déterminer les coefficients  $C_{\nu,m}^\alpha$ , en plus il faut qu'ils soient aussi orthogonaux.

En utilisant les matrices de rotation, la construction des  $K_\nu$  sera établie par l'expression suivante :

$$(-\mathbf{1})^{l_p} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.12)$$

ou  $\alpha, \beta, \gamma$  Sont les angle d'Euler.  $P$  :est le déterminant de  $\mathbf{R}$  (1 ou 1).

L'harmonique du réseau ( $l=0$ ) a un seul coefficient, et si la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques a l'intérieur de la sphère, et les composantes (10) sont négligées, a ce moment, la composante sphérique peut être calculer.  $\mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma)$  est donnée par:

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(\beta) e^{-im'\alpha} \quad (3.13)$$

$$d_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!t!(t+m'-m)!} (\cos \beta/2)^{2l+m-m'} (\sin \beta/2)^{2t+m'-m} \quad (3.14)$$

L'application des rotations aux harmoniques sphériques réelles, permet d'avoir des harmoniques du réseau.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [d_{mM}(\mathbf{R}) + (-1)^M D_{m-M}(\beta)] & \text{if } M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(\mathbf{R}) - (-1)^M d_{mM}(\beta)] & \text{if } M < 0 \end{cases} \quad (3.15)$$

Les  $C_m^M$  sont les Gramm-Schmidt ortho normalises.

La densité et le potentiel a l'intérieur de la sphère sont développés en harmoniques du réseau sur une maille radiale discrète  $r_i$  qui possède un pas très petit et elle peut être une maille logarithmique:

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta x} \quad (3.16)$$

$r_{im} = R_\alpha$  est la limite de la maille.

### 3.4/ Solution de l'équation de poisson:

Kohn & Sham [15] ont utilisés un potentiel compose d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien  $V_c(r)$ . Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

En passant par l'équation de Poisson, on peut avoir l'expression de  $V_c(r)$  :

$$V_c(r) = 4\pi\rho(r). \quad (3.17)$$

Si nous intégrons cette équation, et en tenant compte des conditions aux limites, on trouve:

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (3.18)$$

Les multi-poles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression ci-dessous :

$$q_{lm} = \sum C_\nu r^{l+2} \rho_\nu(r) \delta_{l,\nu} dr \quad (3.19)$$

l'harmonique du réseau.

Où :  $r$  est la coordonnée radiale  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|$

$\mathbf{r}_\alpha$  est la position de la sphère  $\alpha$

$R$  est le rayon de la sphère.

Le développement de la fonction de Bessel, permet le calcul des multi-poles d'ondes planes

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|G||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}^* Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \quad (3.20)$$

Alors :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3}}{GR} J_l(GR) & \text{if } G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & \text{if } G = 0 \end{cases} \quad (3.21)$$

La pseudo charge est égale à la charge origine dans la région interstitielle, mais dans les sphères, elle a les mêmes multi-poles. Cette pseudo charge est réalisée que si on ajoute des fonctions lisses qui sont nulles à l'extérieur de la sphère et dont les multi-poles sont égaux à la différence entre les multi-poles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originaux. Le choix de cette fonction est arbitraire, et consiste à utiliser une forme polynomiale:

$$\widetilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum Q_{lm} \frac{1}{R^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

$r$  est la position par rapport au centre de la sphere.

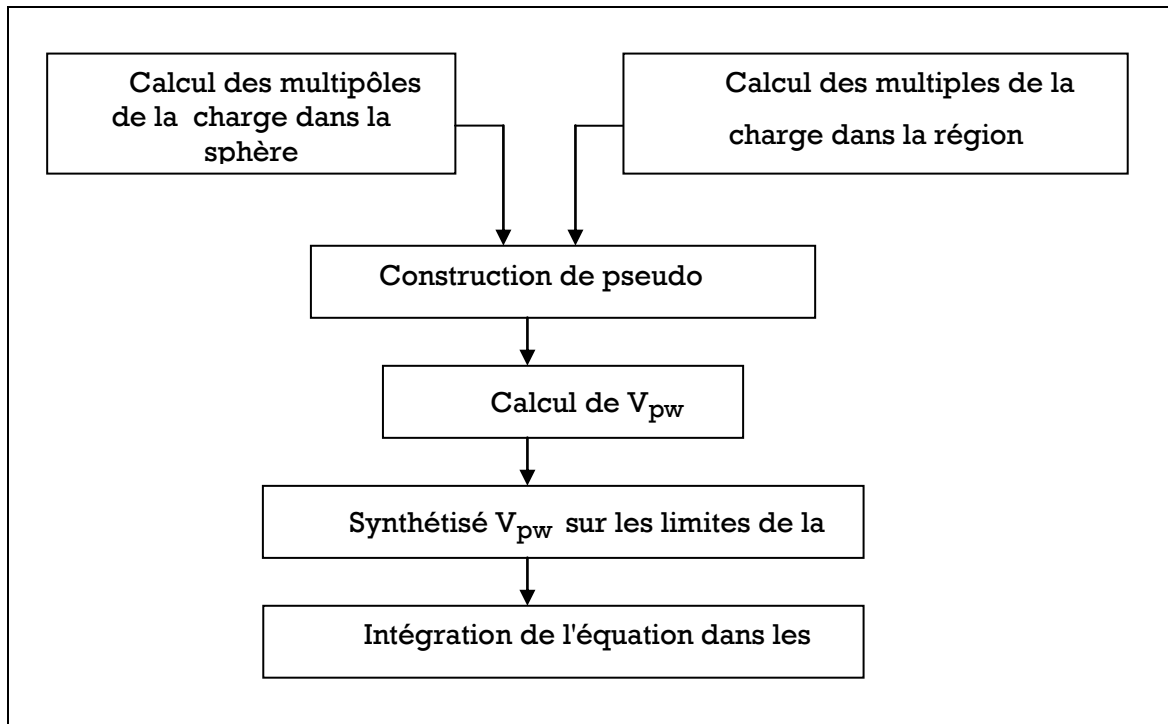
Les moments multipolaires  $\widetilde{q}_{lm}$  sont donne par l'utilisation des fonctions du Bessel.

$$\widetilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (3.23)$$

l correspond a  $K_v$ .

Pour calculer le potentiel dans la sphere, il faut utiliser l'approche de la fonction de Green:

$$V_v(\mathbf{r}) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R}\right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(\mathbf{r}') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(\mathbf{r}') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(\mathbf{r}') \right\} \quad (3.24)$$



**Figure 3.3:** Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo charge.

### 3.5/ Le potentiel d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation de la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire.

A cause de ceci, il doit être calculé dans l'espace réel, ou il est diagonal. Le problème alors a transformer la densité de charge dans l'espace réel calculant ainsi le potentiel d'échange et

de corrélation  $W_{xc}(r)$  en suite on le transforme dans la représentation (LAPW). La procédure est illustrée dans la figure (3.4).

La génération des calculs a spin- polarise consiste a transformer les densités de deux spins dans l'espace réel pour calculer les deux composantes de  $V_{xc}(r)$ , ensuite on les transforme dans la représentation (LAPW).

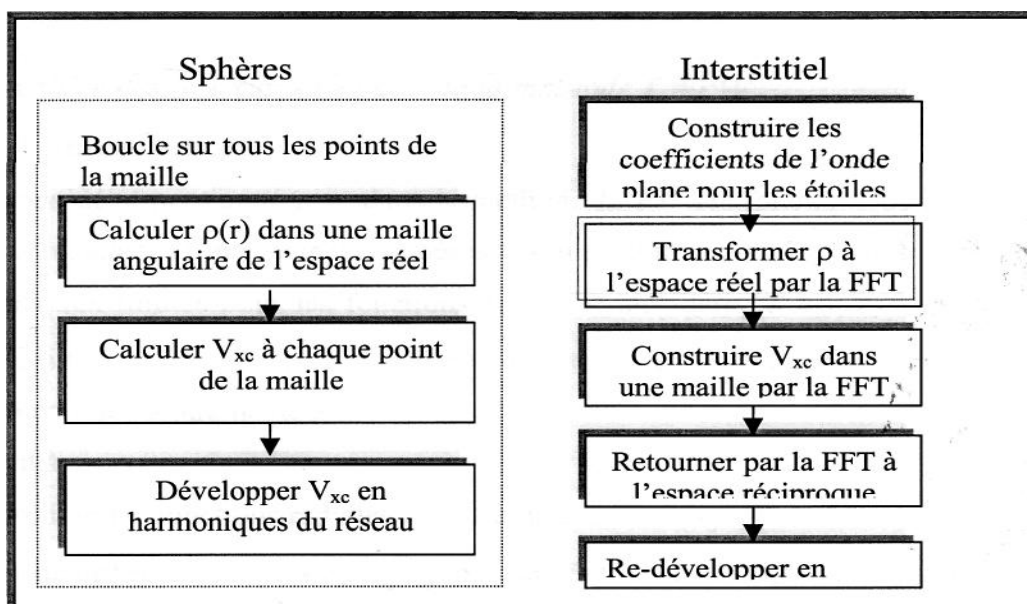
La représentation de l'espace réel de la charge interstitielle est obtenue directement a travers la transformée de fourier.

Les coefficients des ondes planes sont construits a partir de la représentation étoile de la charge interstitielle en utilisant l'équation (3.11). La FFT est donc utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réelle.  $V_{xc}(r)$  est calculé en chaque point de la maille. Le FFT est alors utilisé pour transformer  $V_{xc}$  a la représentation d'onde plane, pour la quelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

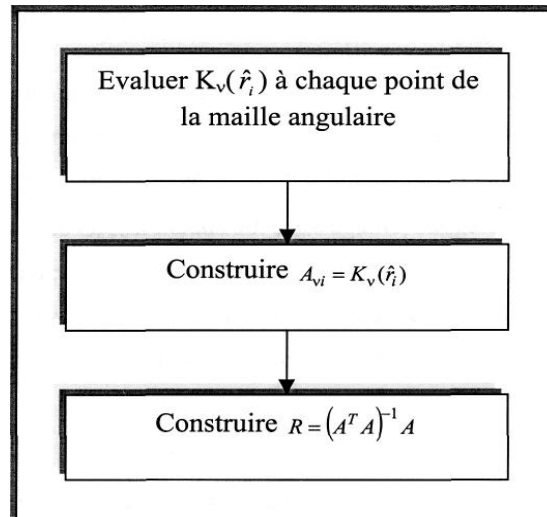
Un schéma très similaire est utilisé a l'intérieur des sphères excepte pour les transformations qui sont différentes a cause des différentes représentations. Puisque la variation radiale est déjà sur la grille de l'espace réel, on n'aura pas besoin des transformations dans les coordonnées, et le calcul de  $V_{xc}$  dans les sphères peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont entre la représentation harmonique du réseau et la grille de l'espace réel.

La transformation favorisée ( $k_v$  dans l'espace réel) est donnée par l'évaluation de l'équation (3.11) en chaque point (les valeurs de  $k_v$  sont calculées pour chaque point de la grille angulaire).

La transformation inverse (pour obtenir la représentation harmonique du réseau de  $V_{xc}$ ) est déterminée en utilisant le filtrage par la méthode des moindres



**Figure 3.4** : Le potentiel d'échange et de corrélation.



**Figure 3.5 ;**  $A^T$  et  $R$  sont utilisées pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa.

### 3.6/ Synthèse des fonctions de Base de la méthode LAPW:

#### 3.6-a/ Introduction:

Nous avons l'avons affirmé, dans la méthode LAPW les fonctions de bases sont des fonctions radiales a l'intérieur des sphères centres autour des sites atomiques avec des conditions aux limites pour les fonctions  $u_l$  et leur dérivée  $u'_l$ , , et a l'extérieur des sphères ces fonctions sont des ondes planes. La synthèse des fonctions de base des ondes planes linéairement augmentées consistent a:

- a)- Déterminer les fonctions radiales  $u_l$  et leur dérivée  $u'_l$
- b)- Déterminer les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent une simple description pour la détermination des moments angulaires de coupure,  $l_{max}$  pour la représentation des sphères en terme du rayon d'onde plane  $G_{max}$ .

Ceci est fait en notant que pour, un  $l_{max}$  donne il permet une représentation des fonctions avec un noeud maximal de  $2l_{max}$  le long du cercle autour des sphères, e.g. une distance de  $2\pi R_\alpha$ , ou  $l_{max} / \pi R_\alpha$ , noeud/ao en unité atomique. En d'autre formes,  $G_{max}$  correspond aux ondes planes avec  $G_{max} / \pi$  noeuds/ $a_0$ . cette égalité, suggère le critère,

$$R_\alpha G_{max} = l_{max}$$

#### 3.6-b/ Construction des fonctions radiales :

Les  $u_l$  sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger, dans le cas des fonctions radiales relativistes [16], dans un potentiel sphérique ou  $E_l$  est fixe.

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.25)$$



$V(r)$ : est la partie radiale de l'harmonique sphérique ( $l=0$ ), et la condition au limite  $Ru_l(\mathbf{0})=0$  La dérivé par rapport a l'energie en fonction de  $u_l(\mathbf{r})$  vérifie :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru'_l(r) = ru_l(r) \quad (3.26)$$

La résolution de ces équations différentielles sur une maille radiale se faite en utilisant la méthode du correcteur-predicteur (Press & al 1986). Puisque l'equation (11.25) est linéaire, la norme  $u_l(\mathbf{r})$  n'est pas déterminée. En pratique, on applique la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_\alpha} [ru_l(r)]^2 dr = 1 \quad (3.27)$$

$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l(r) \dot{u}_l(r) dr = 0$  L'orthogonalisation de  $u_l(\mathbf{r})$  et de  $\dot{u}_l(\mathbf{r})$  est:

$$(3.28)$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{u}_l$ , permet une indication sur la série d'énergie sur laquelle la linéarisation de l'energie sera une bonne approximation.

Plusieurs options sont disponibles :

- 1) La division de la série d'énergie a plusieurs fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément.
  - 2) La relaxation de la linéarisation en utilisant l'extension de l'orbitale locale (méthode quadratique).
  - 3) La réduction de la taille de la sphère et de ce fait la norme est réduite.
- La troisième méthode peut être une bonne alternative (Goedecker) [17](1993).

### 3.6-c/ Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'energie cinétique est large. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes nécessitent d'être incorporés seulement dans les régions où le potentiel est fortement négatif, auprès du noyau. Dans la LAPW ceci signifie que les effets relativistes peuvent être négligés sans risque dans la région interstitielle, et les seules modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien qui opèrent dedans.

La modification relativiste est de remplacer les équations (3.25) et (3.26) par l'équation de Dirac et sa dérivé par rapport a l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite a ce stage (Approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est double. Une technique a été présentée [18 - 19] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel a symétrie sphérique dans laquelle les effets spin-orbites sont initialement négligés, mais qui peuvent être introduit après. La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\Phi_{\kappa\mu} = \begin{pmatrix} g_{\kappa}\chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa}\sigma_r\chi_{\kappa\mu} \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

Ou  $\kappa$  est le nombre quantique relativiste,  $\chi_{\kappa\mu}$  représente les deux composantes spin-orbites.

Koelling et Harmon [dans 18 -19] ont utilise une nouvelle fonction :

$$\varphi_{\kappa} = \frac{g'_{\kappa}}{2Mc} \quad (3.30)$$

Le prime dénote la dérivé radiale, c est la vitesse de la lumière et:

$$M = m + \frac{(E-V)}{2c^2} \quad (3.31)$$

a l'énergie E, et m est la masse. En négligeant le terme spin-orbite la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels lm comme

$$\Phi_{lms} = \frac{i}{2Mc} \sigma_r \begin{pmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma_L \end{pmatrix} Y_{lm} \chi_s \quad (3.32)$$

Ou  $\chi_s$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_l = rg_l$  et  $Q_l = rc\varphi_l$  l'équation scalaire relativiste devient :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (3.33)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + V - E_l \right] P_l \quad (3.34)$$

Ceci peut être résolu numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non relativiste, avec la condition au limite:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = \frac{\sqrt{l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c}\right)^2} - 1}{\left(\frac{2Z}{c}\right)} \quad (3.35)$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant  $\left(\frac{-V'}{4M^2c^2}\right)(\kappa + 1) P_l$  à droite de l'équation (II. 34). La dérivé par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{P}'_l = 2(M\dot{Q}_l + \dot{M}Q_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (3.36)$$

$$\dot{P}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + V - E_l\right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1\right] P_l \quad (3.37)$$

De la solution,  $P_l$  et  $Q_l$ , les composants large et petit,  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminés en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\varphi_l$ . Les deux composants larges et petits sont utilisés dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace  $u_l^2$  dans la normalisation, équation (11-27), est  $g^2 + f^3$ .

### 3.6-d/ Les coefficients $a_{lm}$ et $b_{lm}$ :

Les fonctions de base LAPW sont construites de telle façon à ce qu'elles soient continues jusqu'à la première dérivée aux limites de la sphère. Les coefficients

$a_{lm}(k + G)$  et  $b_{lm}(k + G)$  des ondes planes sont déterminés par les conditions citées ci-dessus.

Pour avoir cela, il faut l'utilisation de :

-La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (3.21).

-La valeur et la dérivée radiale de  $u_l$  et  $\dot{u}_l$ , à la limite de la sphère.

Dans le cas où il y a deux atomes équivalents par cellule unitaire tel que le cas du carbone diamant, l'utilisation du système des coordonnées globales pour les harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  est non convenable.

Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre, en utilisant la partie rationnelle R des opérations du groupe spatial (3.10) qui génère les atomes en question à partir des atomes représentative (figure 3.6). Tant que la représentation de l'harmonique du réseau est aussi reliée, ce choix simplifie la construction et la symétrie de la densité de charge et les opérations des composés non sphériques de l'hamiltonien dans la sphère. Ainsi on obtient:

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+G)r} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} 4\pi e^{i(k+G)r_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|(k+G)||r-r_\alpha|) Y_{lm}^* Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (3.38)$$

qui est réécrite en terme de facteur de structure  $F_{lm,\alpha}(k+G)$ :

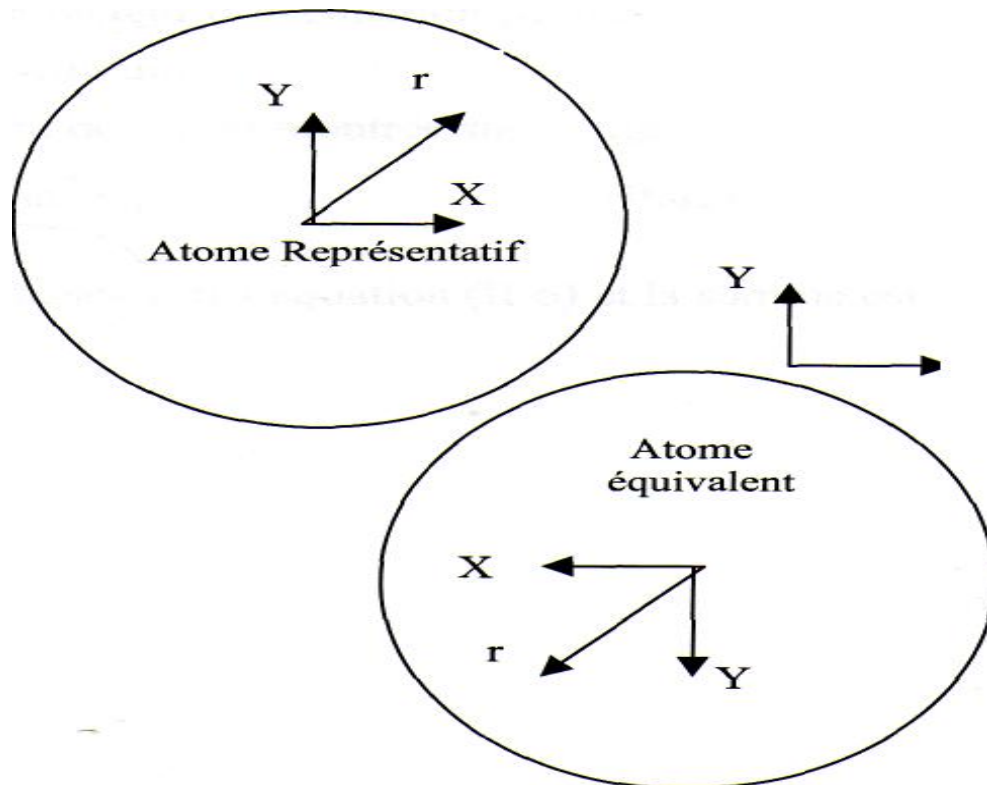
$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+G)r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) J_l(|(k+G)||r-r_\alpha|) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (3.39)$$

$r$  est la position de sphère,  $r$  est un point dans le cadre globale, et  $R$  est le rayon de la sphère.

Dans cette dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement continus dans l'argument de la fonction de Bessel, ainsi que la dérivée radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient  $j_l'$  au lieu de  $j_l$ . Les fonctions de base pour  $r$  a l'intérieur de la sphère,  $a$ , sont données par :

$$\varphi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) [a_{lm} u_l(|r-r_\alpha|) + b_{lm} \dot{u}_l(|r-r_\alpha|)] \quad (3.40)$$

En utilisant les conditions d'adaptation on peut déterminer les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  et le système a résoudre qui devient linéaire de dimension (2x2).



**Figure3.6** : Le système des coordonnées a l'intérieur des sphères équivalentes.

3.7/ Calcul de la densité de charge de valence:

Deux composantes composent la densité de charge de valence :

1-La charge interstitielle représentée par les étoiles.

3. La charge sphérique représentée par les harmoniques du réseau sur une grille radial.

**3.7-a/ la densité interstitielle :**

La densité de charge interstitielle est donnée [20] par :

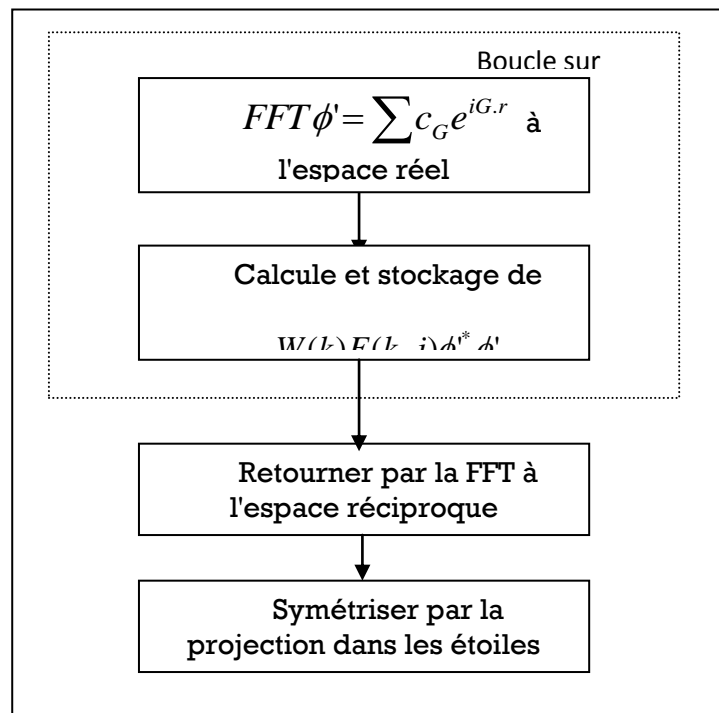
$$\rho(r) = \sum_s a_s \Phi_s = \sum_G C_G e^{iGr} = \sum_{kj} W(k,j) \sum_{G,G'} \varphi_{G',k,j}^* \varphi_{G,k,j} e^{i(G-G')r} \quad (3.41)$$

Ou ; les  $a_s$  sont les coefficients des étoiles, les  $C_G$  sont les coefficients des vecteurs propres et les  $J$  sont les indices des bandes. Ainsi que  $W$  est le poids qui inclus a la fois le poids du point  $k$  et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi) et la somme sur les  $k$  est sur toute la zone de Brillouin.

La procédure de calcul des  $a_s$  est montrée sur la figure (II-7) et on a l'équation :

$$a_s = \sum_{G,G'} \varphi_m^* C_G \quad (3.42)$$

Avec les  $\varphi_m$  les phases voir l'équation (3.6) et la somme est sur les étoiles.



**Figure 3.7:** Calcul de la densité de charge interstitielle

### 3.7-b/ La densité sphérique :

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(\mathbf{r}) K_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{k,j} W_{(k,j)} \sum_{G,l,m} \sum_{G'l'm'} [\mathbf{a}_{lm}^*(G) \mathbf{a}_{l'm'}(G') U_l(\mathbf{r}) U_{l'}(\mathbf{r}) + \mathbf{b}_{lm}^* \mathbf{a}_{l'm'}(G') U_l(\mathbf{r}) U_{l'}(\mathbf{r}) + \mathbf{a}_{lm}^* \mathbf{b}_{l'm'}(G') U_l(\mathbf{r}) U_{l'}(\mathbf{r}) + \mathbf{b}_{lm}^* \mathbf{b}_{l'm'}(G') U_l(\mathbf{r}) U_{l'}(\mathbf{r})] Y_{lm}^*(\mathbf{r}) Y_{l'm'}(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

La somme sur k est sur toute la zone de Brillouin et l'indice a de la sphère est supprimé. La densité de charge dans les sphères comme l'a été déjà mentionnée est déterminée dans les mailles radiales dans les sphères représentatives par les coefficients de l'expansion de l'harmonique du réseau. Comme pour la densité interstitielle les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin irréductible. La symétrisation est réalisée par la projection dans la représentation de l'harmonique du réseau. Ceci est simplifié par l'orthogonalité des harmoniques du réseau.

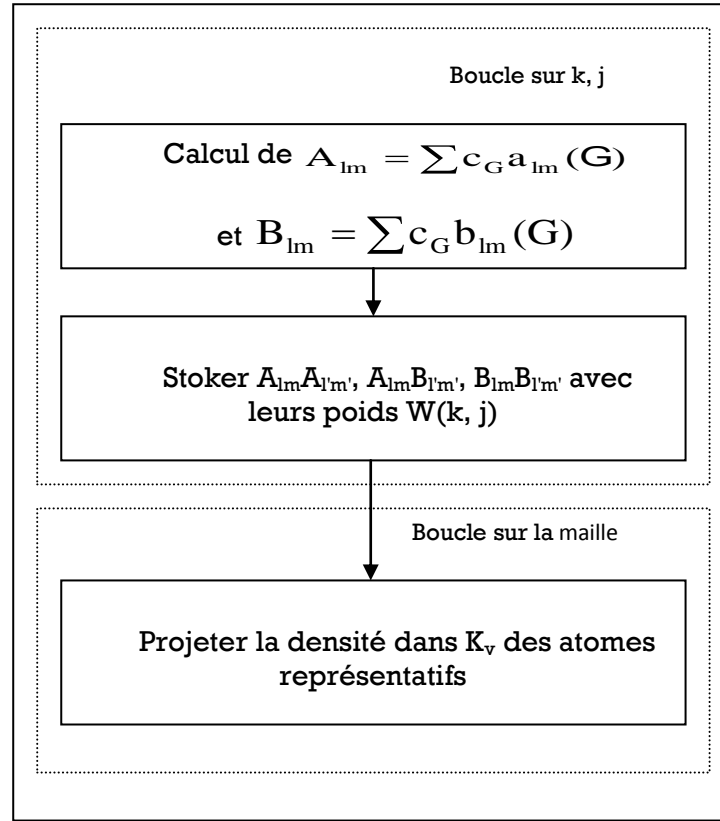
La projection  $P_{\nu}$  du terme  $Y_{lm}^*(\mathbf{r}) Y_{l'm'}(\mathbf{r})$  dans  $K_{\nu}$  est donnée en termes de coefficients de Gaunt par:

$$P_{\nu} = C_{\nu, m-m'}^* G_{l', l, m' m-m'} \quad (3.44)$$

Où les  $C_{\nu, m-m'}$  sont comme dans l'équation (3.11) et l'indice de l'atome est supprimé. Pour les réseaux à haute symétrie, plusieurs combinaisons de lm et l'm' ne peuvent contribuer à cause de la limite des coefficients de Gaunt non nulle. Les calculs précèdent comme il est illustré dans la figure (3.8). Les paires lm et l'm' sont projetées et les  $P_{\nu}$  sont déterminés par leur valeurs qui peuvent contribuer pour chaque bande.

Les coefficients  $\mathbf{a}_{lm}$  et  $\mathbf{b}_{lm}$  de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  respectivement, sont trouvés pour chaque atome, en utilisant les  $\mathbf{a}_{lm}$  et les  $\mathbf{b}_{lm}$  et en sommant sur G: Les coefficients bilinéaires avec le poids  $W(k, j)$  sont accumulés pour ces paires qui peuvent contribuer. Comme mentionné la symétrisation nécessite la projection dans les harmoniques du réseau et dans les atomes représentatifs et cela par  $P_{\nu}$ .

Cette dernière est faite à ce stade en calculant les coefficients bilinéaires pour chaque membre des atomes équivalents, mais ils sont accumulés ensemble comme s'ils dériveraient d'un seul atome. Après l'accumulation des coefficients bilinéaires pour chaque bande et point k, la représentation de l'harmonique du réseau,  $\rho_{\nu}(\mathbf{r})$  est construite pour chaque point de la maille radiale en utilisant les valeurs de  $U_l(\mathbf{r})$  et  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  le  $P_{\nu}$  et l'équation (11.43).



**Figure 3.8:** La détermination de la densité de charge de la sphère

### 3.8/ Synthèse de l'hamiltonien et les matrices de chevauchement:

Les éléments de matrice [8],  $H_{GG'}$  et  $S_{GG'}$  ( l'hamiltonien et les matrices de chevauchement respectivement) s'écrit:

$$S_{GG'} = \langle \varphi_G | \varphi_{G'} \rangle \quad (3.45)$$

$$H_{GG'} = \langle \varphi_G | H | \varphi_{G'} \rangle \quad (3.46)$$

On peut décomposer  $S_{GG'}$  en deux composantes, interstitielle et sphérique, la même chose pour  $H_{GG'}$  des termes sphériques et d'autres termes non sphériques.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{i(G'-G)r} \theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (3.47)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r \theta(r) e^{-i(k+G)r} [T + V_{pw}] e^{i(k+G')r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (3.48)$$

T est l'opérateur de l'énergie cinétique.

$S_\alpha(G, G')$  sont les contributions du chevauchement de la sphère  $\alpha$ .

$H_\alpha(G, G')$  sont les contributions sphériques à l'hamiltonien.

$\Theta(\mathbf{r})$  est la fonction escalier, elle est égale à l'unité à l'intérieur de la sphère et elle est nulle dans la zone interstitielle.

### 3.9/ Potentiel total et densité de charge :

L'approximation muffin tin (MTA) est fréquemment utilisée et s'applique raisonnablement dans les systèmes métalliques à haute coordination, tel que les métaux cubiques à faces centrées. Mais pour les solides à liaisons covalentes, la MTA est une approximation pauvre qui conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Alors dans chaque cas un traitement du potentiel total est nécessaire. Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge est développé en :

Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.

Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \\ \sum_k V_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (3.49)$$

$\mathbf{r}$  est pris à l'origine de la cellule unité.

### 3.10/ La méthode des ondes planes augmentées totalement linéarisées (FP-LAPW) :

Elle est à présent la méthode la plus précise et la plus adaptée pour évaluer la structure électronique et résoudre les équations de Kohn et Sham[21] dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Pour résoudre ces équations avec plus d'exactitude plusieurs approches ont été développées. L'approche de tous les électrons (électrons de valence et du cœur) est la plus importante celle-ci a été établie pour résoudre l'équation de Poisson pour une densité de charge générale avec l'implémentation du potentiel. Ainsi, toutes les contributions au potentiel sont complètement prises en compte dans les calculs des éléments de la matrice Hamiltonienne[23.23].

Cette méthode repose sur un principe où on suppose que l'équation à N particules qui décrit le mouvement de tous les électrons est remplacé par des équations à particule unique pour



un gaz d'électron non interagissant avec le potentiel extérieur. Ces équations sont appelées équations de Kohn et Sham[1] et qui sont:

$$[\hat{K} + \hat{V}_{eff}(\rho)]\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i\varphi_i(\mathbf{r})$$

et

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 F(E_i) \quad (3.50)$$

Où K est l'opérateur de l'énergie cinétique et F(E) est la fonction de Fermi.

On utilise la méthode développée par Weinert[24] pour l'évaluation de la partie coulombienne du potentiel, alors que pour la partie d'échange et de corrélation, on utilise la forme de Hedin et Lundqvist [5].

Ainsi, tout est basé sur la résolution de l'équation différentielle (11.35). Près des noyaux atomiques, les électrons du cœur sont dominants et apportent une augmentation à la densité de charges sphériques avec des caractéristiques prononcées dans la dépendance radiale.

Comme résultat, il est naturel de définir les sphères « muffin tin » centrées sur les noyaux avec un rayon assez large afin de confiner la plus grande partie de la densité de charge électron-cœur dans les sphères « muffin tin », mais pas dans celles qui ne se chevauchent pas.

Alors, la densité de charge dans les sites atomiques est la suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_G \rho(G) e^{iG\mathbf{r}} \quad (3.51)$$

Dans la région interstitielle, elle a cette forme :

$$\sum_{lm} \rho_{l,m} (|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{lm} \left( \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) e^{i(G\mathbf{r})} \quad (3.52)$$

Dans la région « muffin- tin » , les fonctions d'ondes résultantes sont utilisées comme fonctions de base pour le calcul variationnel qui inclut toutes les contributions du potentiel. Ces contributions ne sont importantes qu'à l'intérieur des sphères « muffin tin » et elles sont données par l'équation (3.37).

Ainsi, la transformation linéaire de la représentation (l,m) de la fonction d'onde est la caractéristique principale de la seconde variation.

D'où:

$$\psi(n, \mathbf{k}, \mathbf{R} + \mathbf{r}) = \sum \left\{ a(n, \mathbf{k}, l, m) R_l(E_{ll}, \mathbf{r}) + b(n, \mathbf{k}, l, m) R_l(E_l, \mathbf{r}) Y_{l,m}(\mathbf{r}) \right\} \quad (3.53)$$

Cette fonction d'onde est variable a l'interieur des sphères « muffin tin » centrées sur R .  
 $a(n, \mathbf{k}, l, m)$  et  $b(n, \mathbf{k}, l, m)$  sont obtenus par une résolution de la forme:

$$\psi(n, \mathbf{k}, l, m) = \sum_{\mathbf{G}} c(n, \mathbf{k}, l, m) A(\mathbf{G}, \mathbf{k}, l, m) \quad (3.54)$$

où les matrices A peuvent être exprimées en termes de fonctions analytiques.

### 3.II/Le code WIEN2K

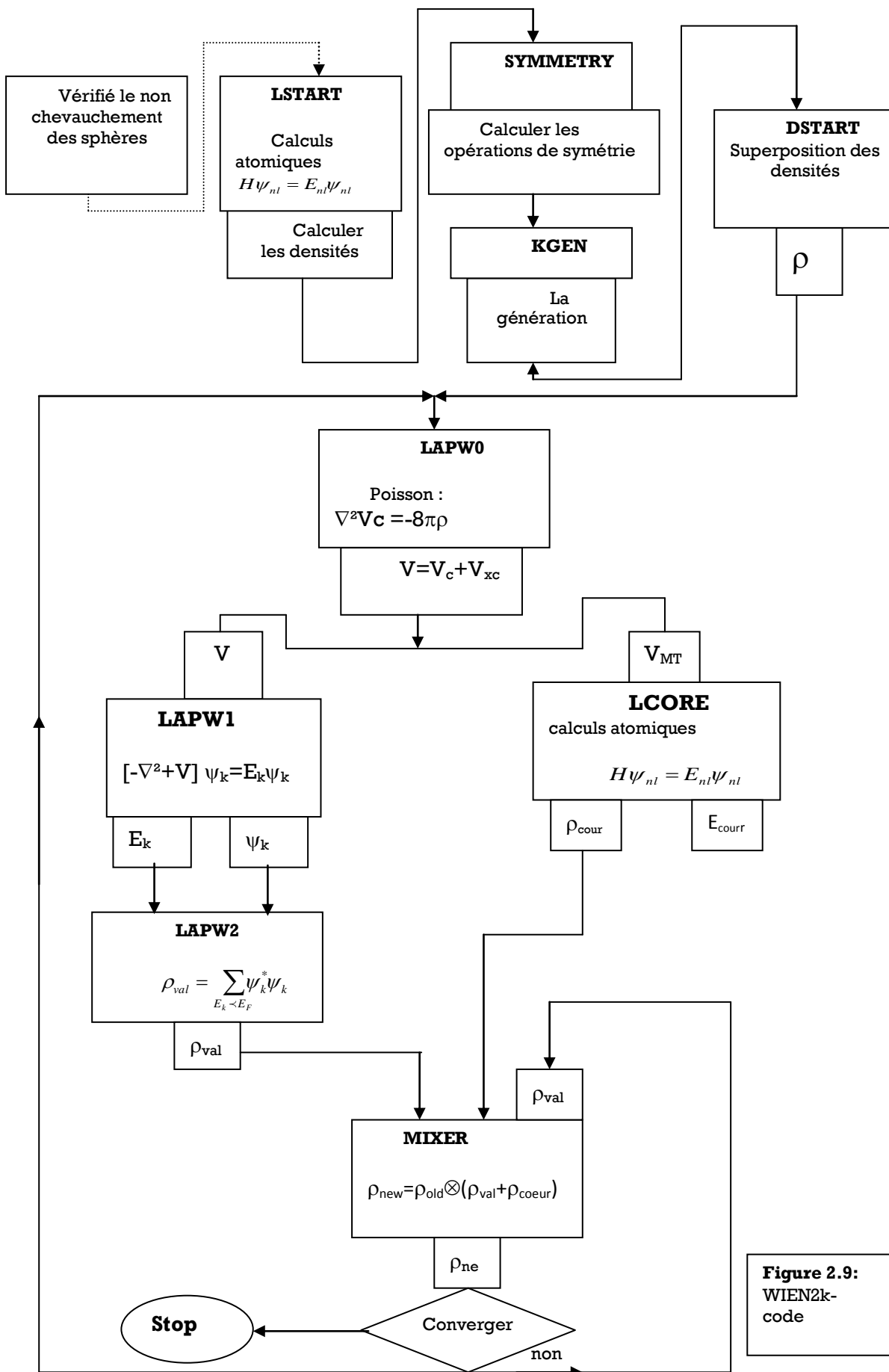
Une application réussite de la méthode FP-LAPW est le programme WIEN, un code développé par Blaha , Schwarz et leur collaborateurs [25]. Il a été appliqué avec succès a de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [26], [27], les systèmes supraconducteurs a haute température [28], les minéraux [29], les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31] et même les molécules [32]. WIEN 2K [25] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (3.9).

L'initialisation consiste a faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- \*NN : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide a 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 coeur avec ou sans orbitales locales.
- \*SYMMETRY:II génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion  $(l, m)$  pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- \* KGEN II: génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- \*DSTART II: génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialise et répète jusqu'a ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- \*LAPWO: Génère le potentiel pour la densité.
- \*LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- \*LAPW2 :Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- \*LCORE :Calcul les états du coeur et les densités.
- \*MIXER : Mélange les densités d'entre et de sortie.



**Figure 2.9:**  
WIEN2k-  
code

# **Chapitre IV**

## ***Résultats et discussion***

#### 4.1 Introduction :

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, des alliages semi-Heusler de NiTiX (X=Si,Ge,Sn).

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, nous exposons des investigations sur les différents propriétés et leurs interprétations qui sont inscrits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode (FP-LAPW) pour calculer les propriétés physiques des matériaux qui est implémentée dans le code de calcul WIEN2k [1] que nous avons décrit dans le chapitre précédent, nous avons traité le terme échange et de corrélation par l'approximation (GGA). D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années.

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de trois composés demi-Heusler :

NiTiX (X=Si,Ge,Sn) 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) en utilisant le code de Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

#### 4.2 Détails des calculs :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul sur les propriétés structurales, électroniques, des composés NiTiX (X=Si,Ge,Sn).

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [2]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA). [4].

Etant donné que la (GGA) sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, Dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange telles que le volume d'équilibre  $V_0$  et le module de compressibilité (Bulk modulus) B.

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

Dans ces calculs, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (RMT) de 2.50 (u.a) par défaut pour chacun des atomes Ni, Ti, Si, Ge, Sn et ayant la structure électronique pour chaque atome :

Ni :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^8$  Métal de transition

Ti :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^2$  Métal de transition

Si :  $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^2$  Métalloïde

Ge :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^2$  Métalloïde

Sn :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^4$  Métalloïde

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $l_{\max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $RMT^* K_{\max} = 8$  (où RMT est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{\max}$  est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes) réciproque dans la première zone de Brillouin et  $G_{\max}=24$  où  $G_{\max}$  est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 1000 k-points dans le cadre de la méthode de Monkhorst-Pack [6].

### 4.3 L'énergie totale et le paramètre de maille :

Les composés Demi-Heusler cristallisent dans la structure  $C_{1b}$  correspondant au groupe d'espace  $F43m$  ( $n^0:216$ ), qui se compose de quatre mailles secondaires CFC de formule chimique XYZ, où les atomes sont situés à X (1/4, 1/4, 1/4), à Y (0, 0, 0) et à Z (1/2, 1/2, 1/2). Généralement, on établit que X est pris en tant que atome ayant la plus haute valence, Y un atome de basse valence, X et Y étant des métaux de transition et Z un atome sp [7].

Pour déterminer le paramètre de maille à l'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations de l'énergie totale pour chaque composé (X=Ni, Y=Ti, Z=Si,Ge,Sn).

L'optimisation structurale s'obtient en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan donnée par [8]:

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

$$B_0 = - \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0}$$

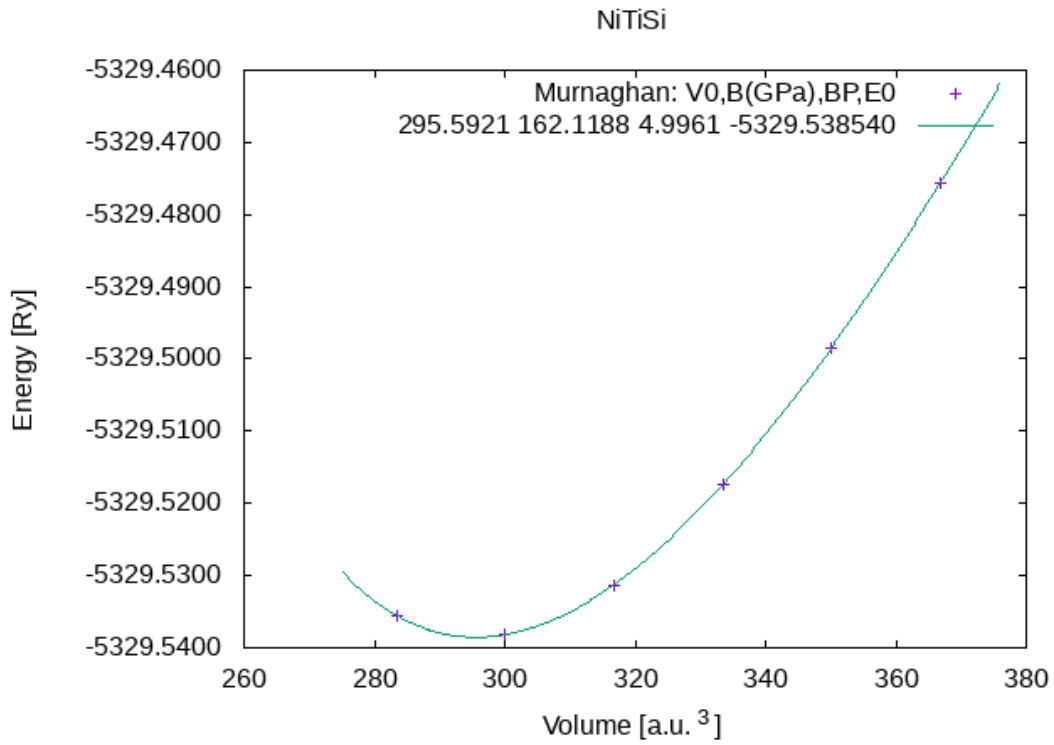
$$B_0' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{V_0}$$

$E(V_0)$ : représente l'énergie minimale et donc l'état fondamental

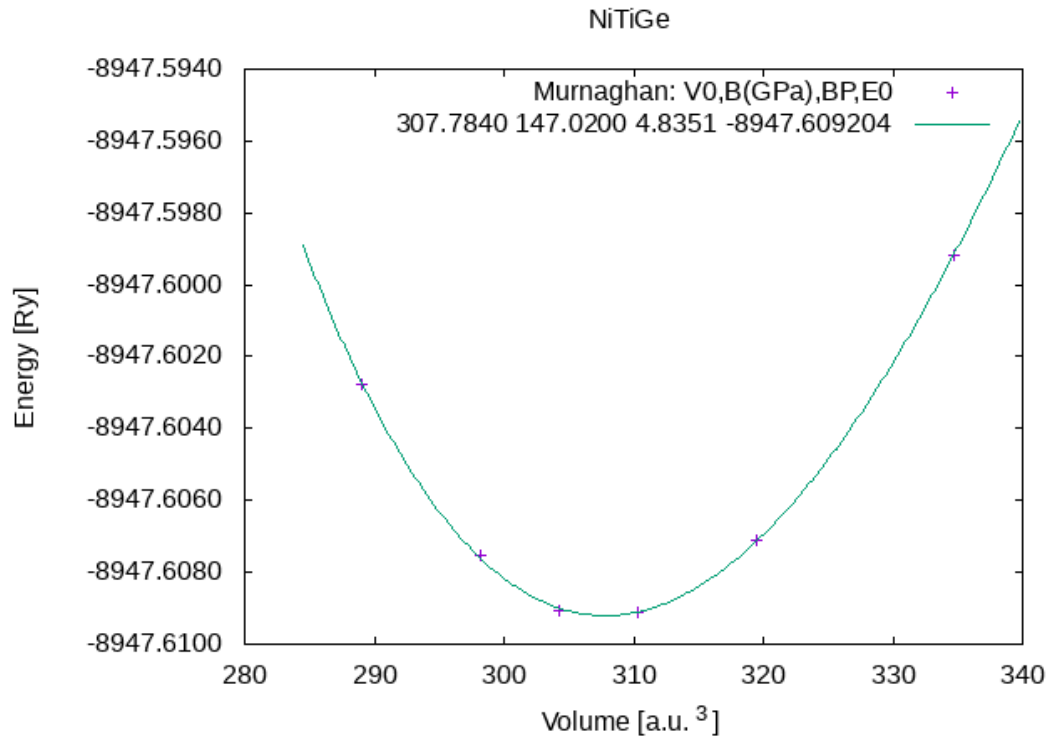
$B_0$ : Le module de compressibilité.

$B_0'$ : La dérivée du module de compressibilité.

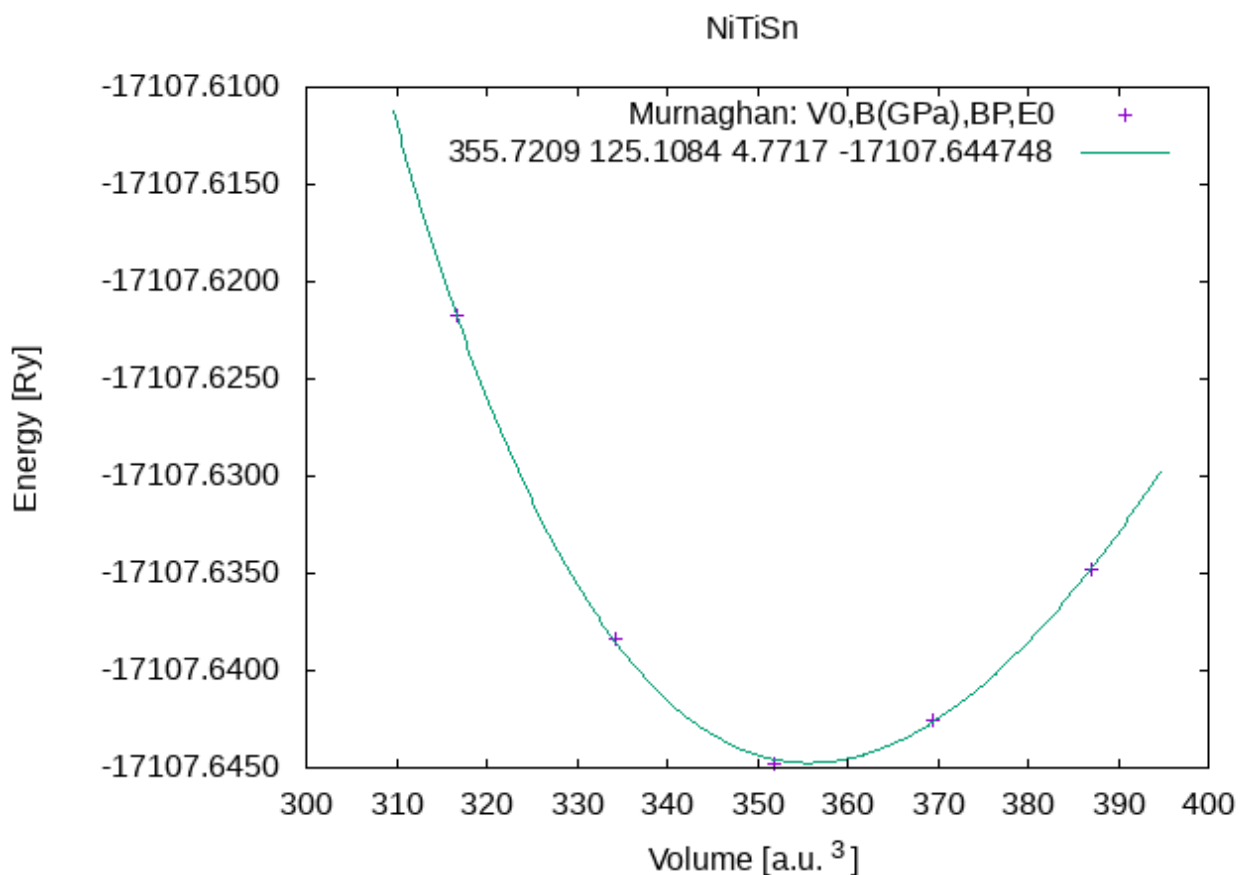
$V_0$ : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre  $a_0$  du réseau à l'état fondamental.



**Figure4.1:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de composés NiTiSi



**Figure4.2:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de composés NiTiGe



**Figure4.3:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de composés NiTiSn



Pour chaque courbe, nous notons que l'énergie a un minimum pour un certain paramètre de réseau. Ce dernier correspond au paramètre de réseau optimisé (à  $T = 0$  K) qui peut être déterminé en utilisant l'équation de Murnaghan pour le cas [9,10]. Ainsi que le coefficient de pression et ses dérivées par rapport à la pression à l'équilibre. La phase la plus stable de (NiTiSi) reste dans un état non magnétique, puis composé (NiTiGe), puis composé (NiTiSn). On peut également noter que les résultats obtenus sont en excellent accord avec les données expérimentales et théoriques par d'autres méthodes [11-15]. Les paramètres structuraux tels que le paramètre de réseau et le module de compressibilité ainsi que l'énergie minimale obtenue lors des calculs sont présentés dans le Tableau 4.1.

**Tableau 4.1** : le paramètre de maille à l'équilibre  $a_0(\text{Å})$ , le volume d'équilibre de la maille  $V_0(\text{a.u.}^3)$ , le module de compression à l'équilibre  $B$  (GPa) et sa dérivée première par rapport à la pression  $B'$ , l'énergie totale minimale  $E_0$  (Ry) pour les deux matériaux Heusler NiTiSi et NiTiGe et NiTiSn.

	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$E_0$ (Ry)
NiTiSi	5,59*	162.12*	5*	-5329.538540*
	5.56 <sup>a</sup>			
	5.58 <sup>b</sup>			
NiTiGe	5,67*	147,55*	4.85*	-8947.609204*
	5.65 <sup>a</sup>			
	5.67 <sup>b</sup>			
NiTiSn	5,95*	125.11*	4.8*	-17107.64474*
	5.93 <sup>a</sup>			
	5.96 <sup>b</sup>			

\* nos calculs , *a* Réf. [12] , *b* Ref. [13].

#### 4.4 Les propriétés électroniques:

Nous avons effectué des calculs de structure de bande, le long des directions de symétrie élevée (W-L- $\Gamma$ -X-W-K) pour la région de Brillouin de NiTiX (X = Si, Ge, Sn) pour les deux phases magnétique (spin polarisé) et non magnétique [13].

Nos calculs montrent que NiTiX (X=Si,Ge,Sn) sont semi-conducteurs , en accord avec la règle de Slater-Pauling qui donne le moment total par unité de formule suivant la formule (ici c'est la règle de 18):

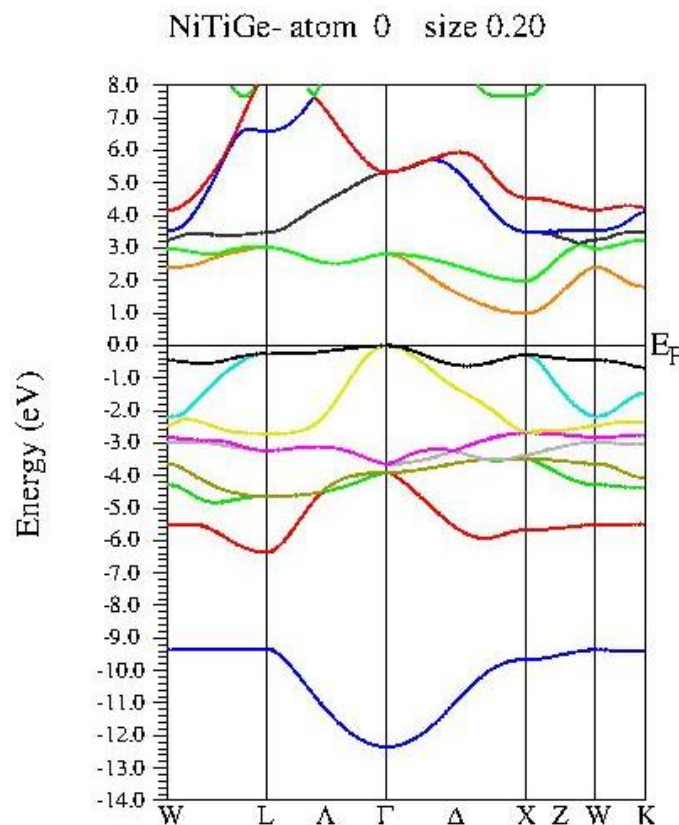
$$m_{\text{tot}} = (N - 18)\mu_B$$

Qui prédit que  $m_{\text{tot}} = 0$  pour les trois alliages NiTiX (X=Si,Ge,Sn).

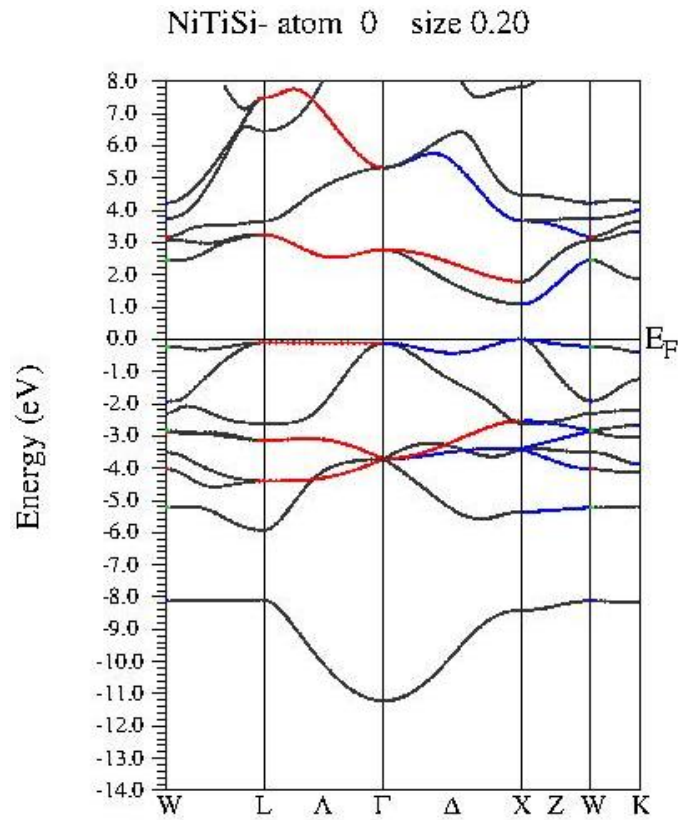
Ainsi, les matériaux NiTiX (X = Ge, Si et Sn) ont un point de symétrie à bandes interdites indirectes (L-X). La bande interdite obtenue des composés NiTiX (X = Ge, Si et Sn) est de 0.652, 0.715 et 0.424 eV, respectivement. Ces résultats de la structure de bandes sont en excellent accord avec les résultats expérimentales et théoriques pour d'autres travaux [13-15] , Pour une meilleure explication de la structure de bande électronique des trois composés. La figure 4.4 montre les courbes de dispersion d'énergie de NiTiGe qui a un écart énergétique (indirect) de 0.652 eV, et cet écart énergétique se produit entre la partie supérieure de la bande de valence au point et la bande de conduction inférieure au point X. Les courbes de la Structure de bande NiTiGe avec polarisation sans spin, Cela confirme que notre composé NiTiGe est un semi-conducteur.

La figure 4.5 montre la dispersion d'énergie du composite NiTiSi qui a un écart énergétique (direct) de 0.715eV, et cet écart énergétique se produit entre le haut de la bande de valence au point X et le bas de la bande de conduction au point X. La bande structure de NiTiSi, ce qui confirme que notre composé NiTiSi est un semi-conducteur.

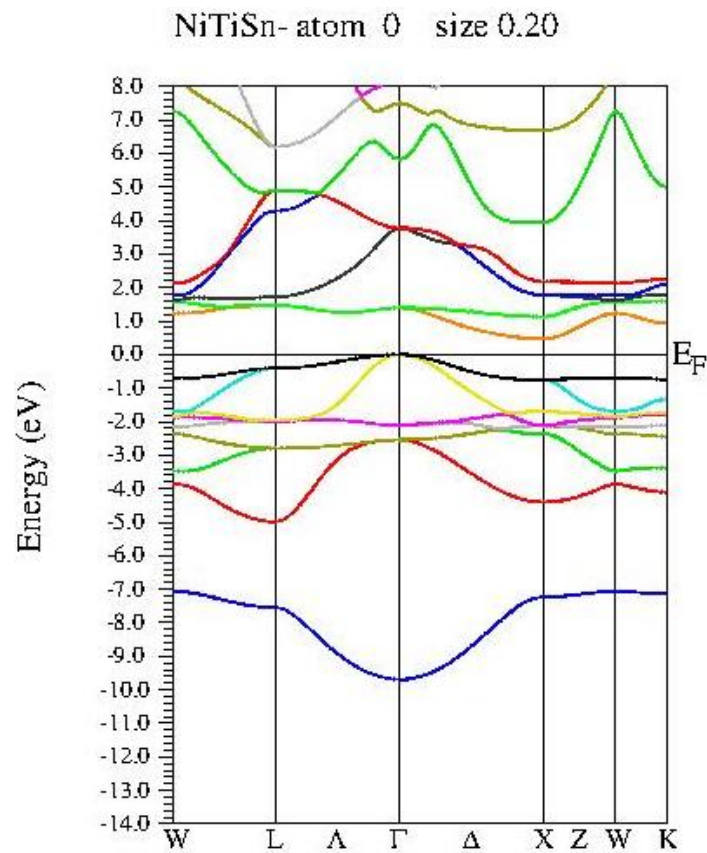
La figure 4.6 montre les courbes de dispersion d'énergie du NiTiSn ayant un écart énergétique (indirect) de 0.424 eV, et cet écart énergétique se produit entre la partie supérieure de la bande de valence au point et la bande de conduction inférieure au point X. Les courbes du NiTiSn structure de bande avec non polarisation de spin, ce qui confirme que notre composé NiTiSn est un semi-conducteur[14].



**Figure4.4:** La structures de bande calculée les Composés NiTiGe



**Figure4.5:** La structures de bande calculée les Composés NiTiSi



**Figure4.6:** La structures de bande calculée les Composés NiTiSn

#### 4.5 Densité d'états (DOS) :

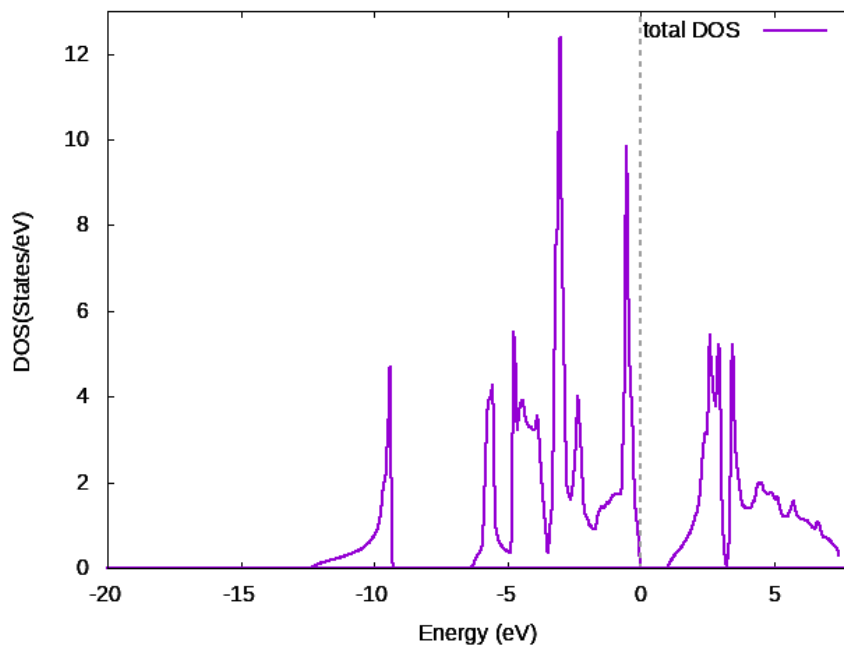
Les densités d'états (DOS) des composés NiTiX (X = Ge, Si et Sn) sont affichées sur

Les figures (7, 8, 9) dans la plage d'énergie de -15 à 14 eV[15].

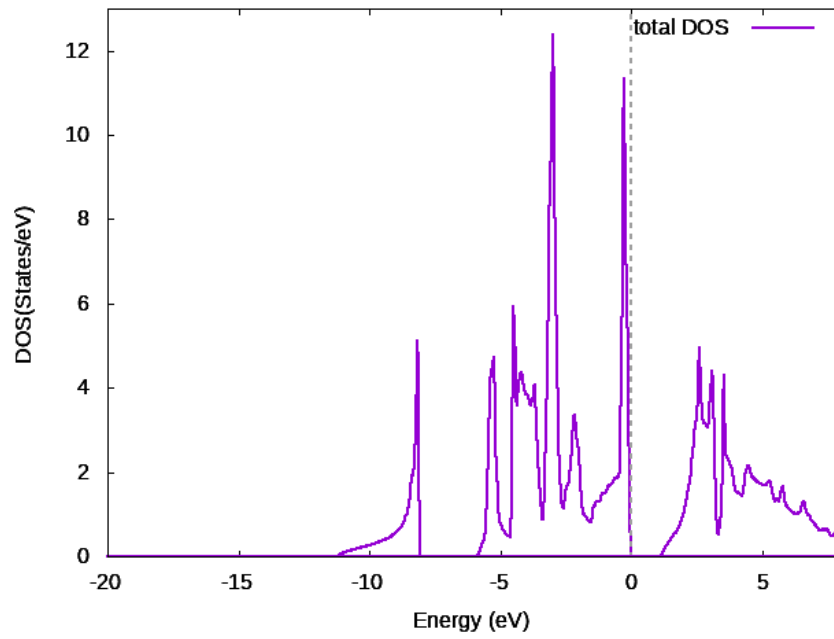
On observe que la bande de valence contient deux régions divisées par un pseudo-intervalle, qui s'est formé à partir de l'interaction entre les états Ti -d et X-p.

Pour tous les composés, il est clair que le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) sont composés de l'interaction Ni-d et Ti-d, qui forme une bande interdite (l'écart de Slater-Pauling).

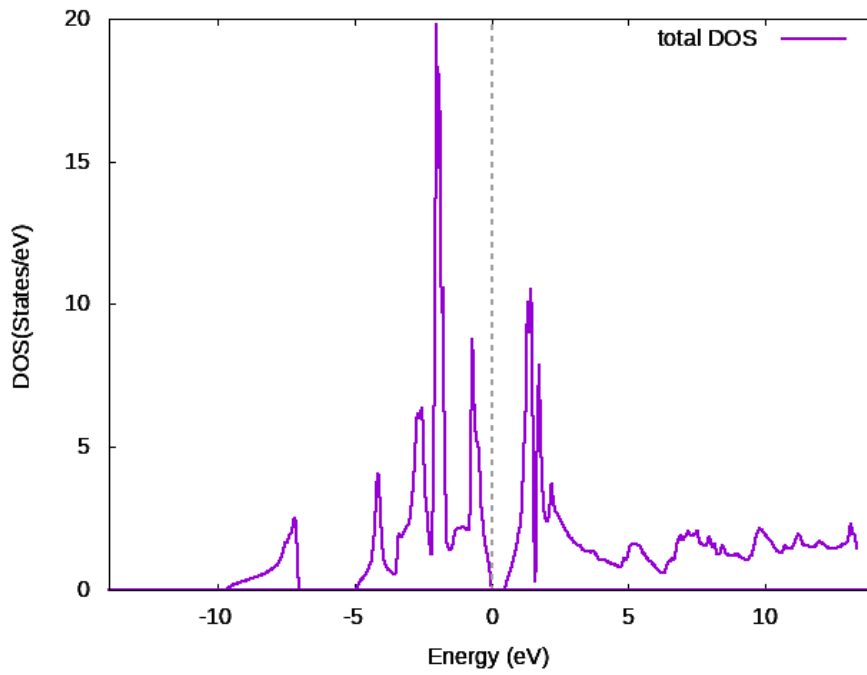
Les résultats de nos calculs sont en accord avec d'autres résultats théorique de la littérature scientifique ) [16].



**Figure4.7:** Densité d'états totale pour NiTiGe



**Figure 4.8:** Densité d'états totale pour NiTiSi



**Figure 4.9:** Densité d'états totale pour NiTiSn

# Conclusion Générale

Dans notre étude, nous avons appliqué le code de calcul ab-initio WIEN2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode de (FP-LAPW) Pour étudier les propriétés structurales, la stabilité des phases, les propriétés électroniques.

Dans ce chapitre nous avons analysé les propriétés physiques de ce composé tel que les propriétés structurales pour but d'obtention les paramètres de mailles de notre composé après on a entamé les propriétés électroniques (structure de bande, la densité d'état électronique) pour calculer les bandes interdites et pour découvrir les atomes qui contribuent dans le composé, après on a étudié les propriétés thermoélectrique qui comporte le coefficient Seebeck et la figure de mérite ZT, et ce dernier qui peut déterminer l'efficacité de ces composés.

Dans ce travail, nous avons fait des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et implémentée dans le code Wien2k pour l'étude des propriétés structurales, électronique et thermoélectriques des matériaux demi-heusler (XYZ). Nous présentons les résultats du calcul structural, électronique et thermoélectrique des composés NiTiX (X = Ge, Si et Sn) en utilisant des calculs des premiers principes et de la théorie du transport de Boltzmann insérer dans le code BoltzTraP avec approximation (GGAPBE) et (TB-mbj). Au début, Nous remarquons que les paramètres de notre composés NiTiX (X=Ge, Si, Sn) sont admirable avec les calculs théoriques .

La deuxième des choses, les propriétés électroniques que nous avons atteint montrent que les composés NiTiSi, NiTiGe et NiTiSn sont des semi-conducteurs avec un gap 0,715, 0,652, 0,424 respectivement.

## Références

### • Introduction générale

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.
- [3] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow Appl.Phys. 55, (1984) 2151

### • Chapitre 1

- [1] Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, Magnetisch-chemische studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903.  
5: p. 219-232.
- [2] Heusler, F., Über magnetische manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. 5: p. 219
- [3] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [4] K.Watanabe, Trans.Jpn.Inst.Met, 17, pp. 220–226(1976).
- [5] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540, (1976).
- [6] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11, 1697, (1999).
- [7]. Paufler, P., P. Villars, LD Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases.
- [8] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [9] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184
- [10] Sanvito S and Hill N A 2000 Phys. Rev. B 62, 15553; Continenza A., B 64, 085204; Liu B G 2003 Phys. Rev. B 67, 172411.
- [11]. Paufler, P., P. Villars, LD Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases.
- [12]. Nowotny, H. and W. Sibert, Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)-Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium. Z. Metallkd, 1941. 33: p. 391-394

- [13] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, Phys. Rev. Lett, 57, pp. 2442–2445(1986).
- [14] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, Phys. Rev. Lett, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [15]. Winterlik, J., et al., Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn<sub>2</sub>CoSn. Physical Review B, 2011. 83(17): p. 174448.
- [16] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, J. Less-Common Met, 116, pp. 271–278 (1986).
- [17]. Winterlik, J., et al., Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn<sub>2</sub>CoSn. Physical Review B, 2011. 83(17): p. 174448
- [18] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, J. Appl. Phys, 105, pp. 07E901 (1–3) (2009)
- [19]. Heusler, O., Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. Annalen der Physik, 1934. 411(2): p. 155-201.
- [20]. BENAYED, S., Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP. 2017
- [21]. Bradley, A.J. and J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. 144(852): p. 340-359
- [22]. Heusler, O., Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. Annalen der Physik, 1934. 411(2): p. 155-201.
- [23]. Bradley, A.J. and J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. 144(852): p. 340-359.
- [23]. Brooks, J. and J. Williams, Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co<sub>2</sub>TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in <sup>119</sup>Sn. physica status solidi (a), 1975. 32(2): p. 413-417.
- [24]. Webster, P., Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. 32(6): p. 1221-1231.
- [25]. De Groot, R. and F. Mueller, PG v. Engen, and KHJ Buschow. Phys. Rev. Lett, 1983. 50(25): p. 2024-2027.
- [26]. Kübler, J., A. William, and C. Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. Physical Review B, 1983. 28(4): p. 1745
- [27]. M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique de spin ", Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10- Nov-2002
- [28]. C.M. Fang, G.A. Wjjs and R.A. Groot, J.Appl. Phys, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [29] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, Phys.Rev, B 69, pp. 144413(1–7) (2004).



- [30] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9, pp. 541– 545 (2010).
- [31] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [32] K.Watanabe,*Trans.Jpn.Inst.Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [33] M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique de spin ", *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10- Nov-2002.
- [34] J.Slater, *Phys. Rev*, 49, pp. 537–545(1936).
- [35] I.Galanakis, P.Dederichs and N.Papanikolaou, *Phys.Rev*, B66, pp. 132102 (1–4) (2002).
- [36] L. Pauling, *Phys. Rev*, 54, pp. 899–904(1938).

### • Chapitre 2

- [1] *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods* - Richard M. Martin (Cambridge University Press, 2004).
- [2] E. Fermi, *Att2. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sc2. Fis. Mat. Nat. Rend.* 6, 602 (1927).
- [3] L. H. Thomas, *Proc. Cambrige Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [4]. *A Primer in Density Functional Theory* - C. Fiolhais, et al., (Springer, 2003)
- [5] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994).
- [6] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys*, 71, 1253 (1999).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 , A1 133 (1965) .
- [9] R. David. Yarkony, *Modern electronic structure theory*, part II, 1026 (1995).
- [10] M. Schluter and L. J. Sham, *Physics Today* 35, 30 (1982).
- [II] in *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, edited by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, New York, 1983).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [14] L. Hedin and B. 2. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 , 2064 (1971).
- [15] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock ab-initio treatement of crystalline systems*, (Springer Verlag, 1986).
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [17] Perdew J. P., S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.* 77, 3865 (1996).
- [18] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2544 (1999).

- [19] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [20] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol 8, academic press, New york,63,(1968)
- [21] J. Koringa, on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica, 13, 392, (1947)
- [22] W. Kohn and Rostoker, N. Solution of the Schrodinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, Phys. Rev. 94,1111,(1954).
- [23] O. K. Andersen, in computational methods in band theory (Plenum, New York, 1971); O. K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys. Rev. B4, 1064 (1971).
- [24] O. Krogh Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [25] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman. Phys. Rev. B24, 864 (1982)
- [26] M. T. Yin and L. Marvin .Cohen, Phys. Rev. B 24 , 6121 (1981).
- [27] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50 , 697 (1983).
- [28] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [29] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295 (1974).
- [30] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977). J
- [31] D. R. Hamman, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43 , 1494 (1979).
- [32] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [33] G. P. Kerker, J. Phys. C 13, L189 (1980).
- [34] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 32, 8412 (1985).
- [35] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 40,3652 (1989).
- [36] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 41,1227 (1990).
- [37] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 , 1993 (1991).
- [38] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451(1992).
- [39] H. L. Skriver The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [40] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5. 2041 (1975)
- [41] E. Ronald. Cohen, Phys. Rev. B 50, 14694 (1994).
- [42] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz, Phys. Stat. Sol. (b) 217 , 41 (2000).
- [43] W. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B 39, 12520 (1989).
- [44] J. Harris, Phys. Rev. B 31 , 1770 (1985).
- [45] J. Schulte and G. Seifert, Chem. Phys. Lett. 221, 230 (1994).
- [46] G. Seifert and R. Schmidt, New. J. Chem. 16, 1145 (1992).
- [47] R. Schmidt, J. Schulte, O. Knospe and G. Seifert, Phys. Lett. A194 , 101 (1994).

### • Chapitre 3

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77 , 3865 (1996).
- [4] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [5] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4 , 2064 (1971).
- [6] D. Singh, Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method (1994).
- [7] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture notes in chemistry 67, 139 (1996).
- [8] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem 23, 1535 (1983).
- [9] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [10] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 30 , 561 (1984).
- [11] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 , 3060 (1975).
- [12] D. D. Koelling and Arbman, G.O.J. Phys. Fs, 2041, (1975).
- [13] D. R. Hamann Phys. Rev. Lett. 42, 662, (1979).
- [14] P. Blaha., K Schwarz, P. Sorantin and S.B. Trickey Comp. Phys. Commun. 59,399, (1990).
- [15] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman Phys. Rev. B24, 864.
- [16] L. F. Mattheiss and D.R. Hamann Phys. Rev. B33, 823, (1986).
- [17] K. Kurki-Suonio, Israel, J. Chem. 16, 115, (1977).
- [18] F. Rosicky, P. Weinberger, and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [19] A.H. MacDonald, W.E.Pickett and D. D. Koelling, jPhys. C 13,2675 (1980).
- [20] S. Goedecker, Phys .Rev. B 47, 9881 (1993).
- [21] W. Kohn, Phys. Rev. A 34 , 737 (1986).
- [22] D. Singh, H. Krakauer and C. S. Wang, Phys. Rev, B 34 , 8391 (1986).
- [23] P. Mijnarends and A. Bansil, J. Phys. Condens. Matter 2, 911 (1990).
- [24] M. Wienert, J. Math. Phys. 22 , 2433 (1981).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN2K (Technical University, Vienna,2000).
- [26] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52 , 153 (1989).
- [27] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75 , 3545 (1995).
- [28] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42 , 2051 (1990).
- [29] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [30] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74, 1387 (1995).
- [31] 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).

[32] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun* 94, 31 (1996).

### • Chapitre 4

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).

[2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, (2012).

[3] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende" *Physics Letters A*, vol. 359, , (2006) pp.326-329.

[4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, (1996) p. 3865.

[5] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, (2009) p.226401.

[6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, (1976) p. 5188.

[7] H.C. Kandpal, C. Felser and R. Seshadri, *Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 776–785.

[8] Murnaghan FD. *Proc Natl Acad Sci USA* 1944;30:244.

[9] F. D. Murnaghan ; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 244 (1944).

[10] V.G. Tyuterev et N. Vast ; *Comp. Mat. Sc.* Vol. 38 350 (2006).

[11] *Computational Investigation of Half-Heusler Compounds for Spintronics Applications*. arXiv:1610.02444v2 [cond-mat.mtrl-sci] 8 Dec 2016

[12] *Analysis of structural and electronic properties of NiTiZ (Z = Si, Ge, Sn and Sb) under high-pressure using ab initio calculations*. Aercio F.F.de F. Pereira S. Michielonde Souza Angsula Ghosh

[13] G. A. Landrum, R. Hoffmann, J. Evers, and H. Boysen, *Inorg.Chem.* 37, 5754 (1998).

[14] C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 18,900 (1965). [77] W. Bazela and A. Szytula, *Phys. Status Solidi (a)* 66, 45 (1981).

[15] Y. Stadnyk, A. Horyn', V. Romaka, Y. Gorelenko, L. Romaka, E. Hlil, and D. Fruchart, *J. Solid State Chem.* 183, 3023 (2010).

[16] H.C. Kandpal, C. Felser and R. Seshadri, *Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 776–785.

### Liste des abréviations :

<b>DFT</b>	:	DensityFunctionalT eory
<b>HF</b>	:	Hartree-Fock
<b>HK</b>	:	Hohenberg-Kohn
<b>KS</b>	:	Kohn-Sham
<b>LDA</b>	:	Local Density Approximation
<b>GGA</b>	:	Generalized Gradient Approximation
<b>PBE</b>	:	Perdew Burke Ernzerhof
<b>TB-mBJ</b>	:	Tran–Blaha modified Becke–Johnson exchange potential approximation
<b>FP-LAPW</b>	:	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
<b>SCF</b>	:	Self-Consistent Field
<b>BoltzTraP</b>	:	Boltzmann Transport Properties
<b>HH</b>	:	Half Heusler
<b>ZT</b>	:	Device figure of merit

## Résumé

**Cette mémoire porte sur la structure électronique et les propriétés physiques des composés Heusler pour les applications électroniques. Nous avons systématiquement étudié les propriétés structurales, électroniques de NiTiX (X = Ge, Si et Sn) appartenant à la famille ABX à 18 électrons de valences en utilisant des calculs de premier principe. La première phase décrit les quantités caractéristiques théoriques des matériaux. La deuxième phase sera consacrée à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec une idée générale de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K. La troisième phase est consacrée à l'interprétation et à la prédiction des principaux résultats des calculs ab-initio pour les propriétés structurales électroniques. Nos résultats sont comparés à d'autres données théoriques fournissent des indications pour des applications pratiques dans les domaines de la électroniques.**