

## Table des matières

\*\*\*\*\*

Introduction générale ..... 1

### Chapitre I : Structure des alliages (CoPt, FePt) et théorie de la dynamique vibrationnelle

I.1. Les structures de CoPt et FePt ..... 3

I.2. Théorie de la dynamique vibrationnelle ..... 6

I.2.1. Approche classique de la dynamique vibrationnelle ..... 7

I.2.2. Approche quantique de la dynamique vibrationnelle ..... 10

### Chapitre II : Méthodes ab initio

II.1. Les différentes approximations et leurs limites, avant la DFT ..... 12

II.1.1. Equation de Schrödinger ..... 12

II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer ..... 13

II.1.3. Approximation de Hartree ..... 15

II.1.4. Approximation de Hartree-Fock ..... 16

II.1.5. Modèle de Thomas-Fermi ..... 17

II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité ..... 18

II.2.1. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ..... 18

II.2.2. Approche de Kohn-sham ..... 20

II.2.3. Equation de kohn-sham ..... 21

II.2.4. L'approximation LDA ..... 22

II.2.5. L'approximation GGA ..... 22

|                                                                                                                                         |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| ons de kohn-sham                                                                                                                        | ..23    |
| W                                                                                                                                       | 24      |
| II.3.2. Le Pseudopotentiel                                                                                                              | ...24   |
| II.3.3. Le pseudopotentiel ultrasoft                                                                                                    | .....25 |
| II.4. Equation de la DFT perturbée                                                                                                      | ...25   |
| <b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>                                                                                          |         |
| III.1. Optimisation des paramètres de maille                                                                                            | ...28   |
| III.1.1.Taille de la supercellule                                                                                                       | ..28    |
| III.1.2.Evolution de l'énergie totale du système FePt en fonction de l'énergie de coupure                                               | ..32    |
| III.1.2.Evolution de l'énergie totale du système FePt $L_{10}$ en fonction du nombre de points k                                        | ..33    |
| III.2. courbes de dispersion de phonon des alliages FePt et CoPt en structure $L1_0$                                                    | ..34    |
| III.2.1. Discussions et comparaison des spectres de phonons obtenus par le calcul ab-initio avec ceux déterminés expérimentalement..... | ...40   |
| Conclusion générale                                                                                                                     | ..41    |
| Référence bibliographique                                                                                                               | 43      |

## Liste des figures

\*\*\*\*\*

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. 1: Diagramme de phase CoPt                                                                                                                              | 3  |
| I. 2: Diagramme de phases de l'alliage FePt                                                                                                                | 4  |
| I. 3: Les trois variantes de la phase L <sub>10</sub> .....                                                                                                | 5  |
| I.4: Maille parente tétragonale à faces centrées (noir) et maille primitive quadratique (bleu)                                                             | 6  |
| III. 1 : La structure $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ représentant les deux alliages FePt et CoPt                                                               | 27 |
| III. 2 : Variation de l'énergie totale de la structure L <sub>10</sub> de l'alliage FePt en fonction de a <sub>t</sub> pour les différentes valeurs de c/a | 29 |
| III.3 : Evolution de l'énergie totale de la structure tétragonale de l'alliage FePt En fonction du volume pour différents rapport c/a                      | 29 |
| III. 4: Evolution de l'énergie totale du système FePt $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ en fonction de l'énergie de coupure                                       | 32 |
| III. 5: Evolution de l'énergie totale du système FePt $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ en fonction du nombre de points k                                         | 33 |
| III. 6: Courbes de dispersion dans la direction [001] pour l'alliage FePt                                                                                  | 35 |
| III. 7: Courbes de dispersion dans la direction [101] pour l'alliage FePt                                                                                  | 35 |
| III. 8: Courbes de dispersion dans la direction [111] pour l'alliage FePt                                                                                  | 36 |
| III. 9: Courbes de dispersion dans la direction [100] pour l'alliage FePt                                                                                  | 36 |
| III. 10: Courbes de dispersion dans la direction [110] pour l'alliage FePt                                                                                 | 37 |
| III. 11. Courbes de dispersion dans la direction [001] pour l'alliage CoPt                                                                                 | 37 |
| III. 12: Courbes de dispersion dans la direction [111] pour l'alliage CoPt                                                                                 | 38 |



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

rection [101] pour l'alliage CoPt  $\epsilon$   $\epsilon$   $\epsilon$   $\epsilon$  ... $\epsilon$  ....38

III. 14: Courbes de dispersion dans la direction [100] pour l'alliage CoPt  $\epsilon$  ... $\epsilon$   $\epsilon$   $\epsilon$   $\epsilon$  39

III. 15: Courbes de dispersion dans la direction [110] pour l'alliage CoPt  $\epsilon$   $\epsilon$   $\epsilon$   $\epsilon$  ... $\epsilon$   $\epsilon$  39



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

## *Chapitre I*

# ***Structures des alliages (FePt, CoPt) et théorie des vibrations***

Un alliage est un composé de métal avec un/ou plusieurs autres éléments chimiques, du fait de cette composition, l'alliage présente de nouvelles propriétés et caractéristiques, ce qui lui donne la possibilité de répondre à certaines exigences technologiques, ainsi qu'aux besoins industriels, d'où la place très importante qu'il occupe dans le domaine de la physique des matériaux. En effet, l'intérêt que portent les alliages CoPt et FePt est dû au fait que leurs structures  $L_{10}$  possèdent la plus fortes constantes d'anisotropies connues à ce jour (en dehors des alliages à base de terre rare)<sup>1</sup>, et aussi à leur excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion avec une très haute densité d'enregistrement.

### I.1. Les structures de CoPt et FePt

La température est parmi les paramètres déterminants de la structure atomique des alliages intermétalliques, en effet, à haute température les systèmes CoPt et FePt présentent une solution solide, quant à basse température nous aurons trois phases d'alliages ordonnés comme le montre les Figure I.1, et Figure I.2.

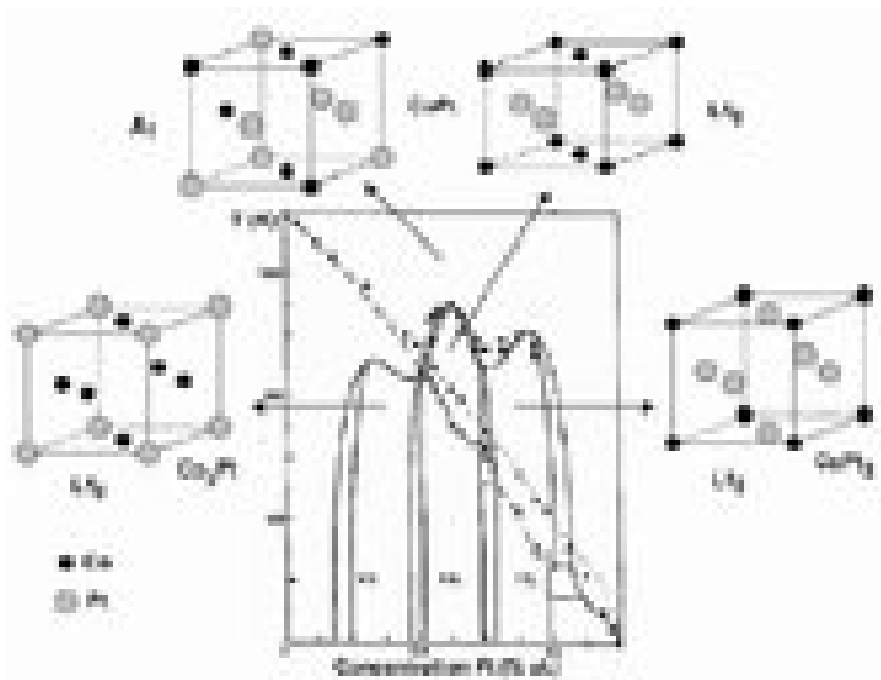


Figure. I.1 : Diagramme de phase CoPt <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Y. DAHMANE, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2012, p. 17 .

<sup>2</sup> J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M. C. Cadeville, J. Phys : Condens. Matter 1, 491 (1989).

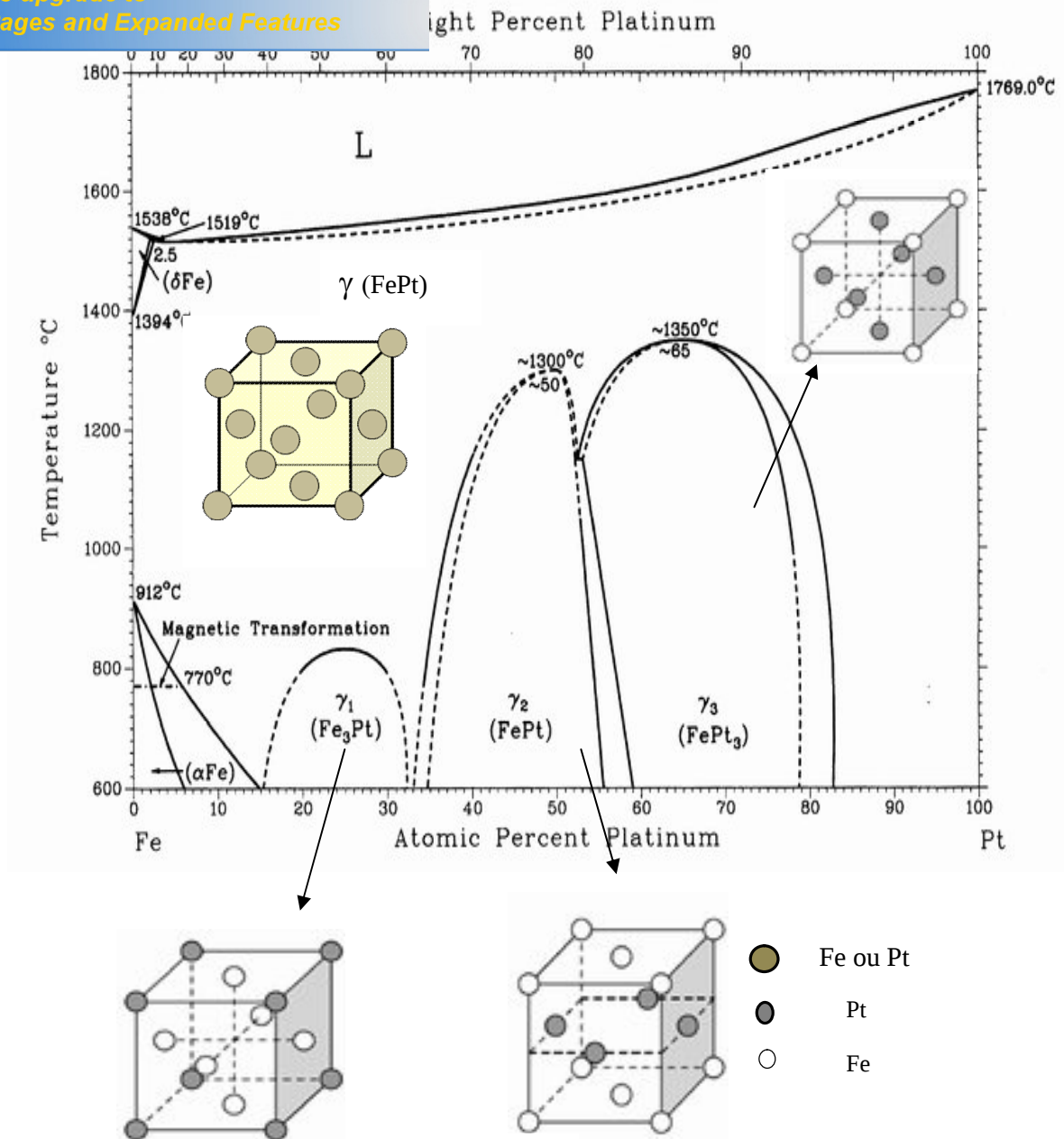


Figure. I.2 : Diagramme de phases de l'alliage FePt<sup>3, 4</sup>

<sup>3</sup> T. Massalsky (Eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1996.

<sup>4</sup> P. Fredriksson, Doctoral dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm (2003).

Fe $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  : les atomes minoritaires occupent les sites  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

La phase ordonnée L1 $_0$  : qui est une alternance de plans atomique de Fe(ou Co) pur et de Pt pur suivant un des trois axes quadratique, comme le montre la figure suivante

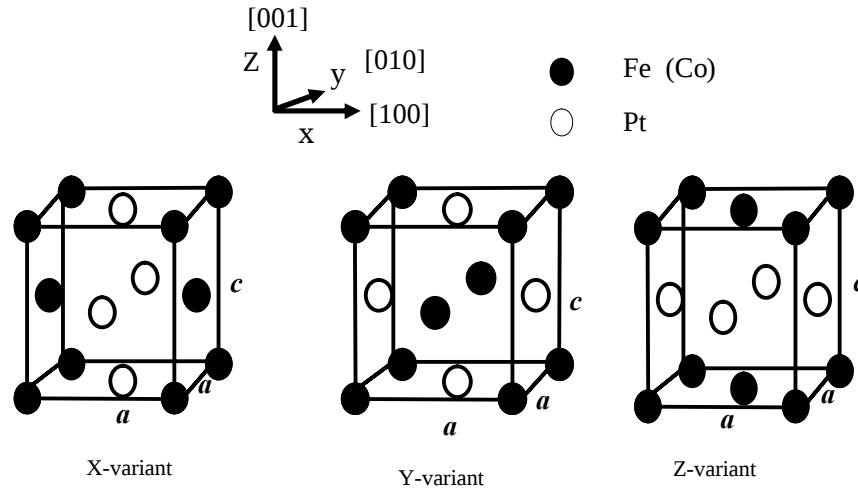


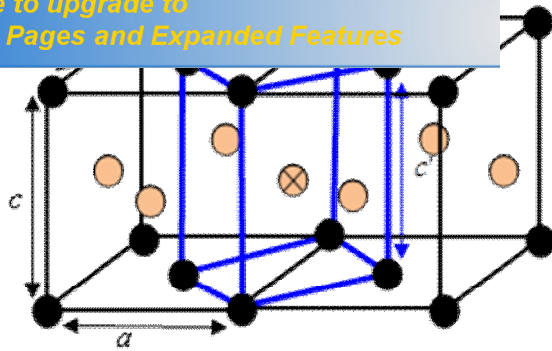
Figure. I.3: Les trois variantes de la phase L1 $_0$

Grâce à son alternance de plan, la phase L1 $_0$  est très prometteuse, car elle présente une forte anisotropie magnétique.

Dans la suite de notre projet, les calculs se feront dans la phase L1 $_0$  suivant la variante Z.

Du point de vue cristallographique nos deux alliages se présentent sous une structure quadratique (figure I.4) a faces centrées a = 3.8Å, c = 3.7Å pour le Co $_{50}$ Pt $_{50}$  et a = 3.85Å, c = 3.71Å pour le Fe $_{50}$ Pt $_{50}$ <sup>5</sup>, par conséquent la maille primitive est quadratique simple de motif constitué d'un atome de Co (ou Fe) et d'un atome de Pt.

<sup>5</sup> A. Cebollada, R. F. C. Farrow et M. T. Toney, Magnetic Nanostructures, Ed. H. S. Nalwa (2002)



● Fe(Co)

● Pt

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{a}, \quad \frac{a}{b} = \frac{c}{a}$$

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{a}, \quad \frac{a}{b} = \frac{c}{a}$$

**Figure. I.4 : Maille parente tétragonale à faces centrées (noir) et maille primitive quadratique (bleu).**

## I.2. Théorie de la dynamique vibrationnelle

Grace aux forces interatomiques les atomes d'un cristal sont organisés et repartis de manière bien spécifique, pour être en équilibre, le cristal ou le système d'atome cherche à minimiser son énergie. Si on se place à 0K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Comme la réalité est tout autre, puisque la température est toujours supérieure à 0K, par conséquent les atomes sont en perpétuel fluctuation ou vibration autour de leur position d'équilibre. Une excitation électromagnétique peut aussi être à l'origine d'une vibration. Pour une meilleure illustration du phénomène de vibration, on assimile le système d'atome à un système « masse-ressort », donc si une masse se déplace de sa position initiale sous l'effet d'une excitation, elle se mettra à osciller autour de sa position d'équilibre, le ressort qui fait le lien entre les masses, et qui est analogue aux forces électrostatiques dans le cristal, transmet cette oscillation vers les autres atomes, c'est ce qu'on appelle onde vibrationnelle. Cette dernière a des conséquences directes sur les propriétés des solides (chaleur spécifique, fusion, conductivité thermique) et des conséquences indirectes via leurs

résistivité et l'interaction attractive qui conduit au

Dans notre étude nous allons nous limiter à l'approximation harmonique qui pose comme condition que les amplitudes de vibration sont faibles par rapport aux distances entre premiers proches voisins. L'énergie de vibration est quantifiée, le quantum d'énergie est appelé phonon, par conséquent le gain ou la perte d'un quantum d'énergie par le cristal n'est rien d'autre qu'un échange de phonon. En effet, le phonon est une pseudo-particule dont l'existence dépend de l'apparition du phénomène de vibration, et il peut être considéré comme imperfection puisqu'ils perturbent la périodicité du réseau cristallin<sup>7</sup>.

Du fait du très grand nombre d'atomes dans un cristal, l'étude de ses propriétés sont généralement complexe, et voir même impossible sans faire appel à des approximations, pour décrire l'état vibratoire.

### I.2.1. Approche classique de la dynamique vibrationnelle

Pour entamer l'étude de la dynamique des vibrations de nos deux alliages, il convient d'abord de repérer la position d'équilibre d'un atome  $\gamma$  dans la maille  $\vec{U}$ , cette position est spécifiée par le vecteur  $\vec{r}_{\gamma, \vec{U}}$ .

$$\vec{r}_{\gamma, \vec{U}} = \vec{r}_{\gamma} + \vec{r}_{\vec{U}} \quad (1.01)$$

$\vec{r}_{\vec{U}}$  Est le vecteur du réseau direct donnant la position de la maille.

$\vec{r}_{\gamma}$  Est le vecteur donnant la position de l'atome  $\gamma$  au sein de la maille (indépendamment de  $\vec{U}$ ) cette hypothèse se base sur l'observation expérimentale des structures cristallines qui démontre que le réseau de Bravais reste présent en dépit du mouvement des noyaux<sup>8</sup>.

Cependant,  $\vec{r}_{\gamma, \vec{U}}$  correspond à une situation moyenne plutôt qu'instantanée, ainsi le rayon vecteur de l'atome déplacé est donné par

$$\vec{r}_{\gamma, \vec{U}} = \vec{r}_{\gamma, \vec{U}} + \vec{r}_{\gamma, \vec{U}} \quad (1.02)$$

<sup>6</sup> R. Chadli, Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2012, P.35.

<sup>7</sup> J. D. Patterson and B. C. Bailey, Solid-state physics: Introduction to the theory, Elsevier Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).

<sup>8</sup> P. Ghosez et J. Raty, cours de physique des matériaux, Université de Liege, France, 2007-2008, P. 6.

l'atome dans la direction ... par rapport à sa position dans une cellule à une autre comme il peut se faire dans les trois directions distinctes.

L'énergie potentielle est une fonction de  $\vec{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}$ , son développement en série de Taylor au voisinage de l'équilibre ( $\vec{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} = 0$ ) est :

$$U(\vec{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}) = U_0 + \sum_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \frac{\partial U}{\partial u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}} u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}^2} u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}^2 + \dots \quad (1.03)$$

Comme, notre étude se fait dans le cadre de l'approximation harmonique, on peut donc se limiter à un développement en série limité au second ordre, ainsi les termes d'ordre 3 et 4 en  $\vec{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}$  dans l'équation (1.03) sont négligés.

Pour avoir la manière dont les atomes se déplacent et atteignent les positions d'équilibre, la détermination des forces est nécessaire.

La force s'exerçant sur l'atome ( $\vec{U} = \vec{r}$ ), dans la direction ... est donnée sous la forme suivante :

$$F_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} = - \frac{\partial U}{\partial u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}} = - \sum_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}^2} u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \quad (1.04)$$

Par définition de l'équilibre, le premier terme du second membre de l'équation (1.04) est nul, par conséquent l'équation du mouvement sera de la forme suivante :

$$m_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \ddot{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} = - \sum_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''}^2} u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \quad (1.05)$$

Dans un cristal à 3 dimensions, N cellules unités, n atomes par cellule unité, (1.05) forme un système de 3Nn équations, et vu la taille très importante de ce dernier, il est donc nécessaire de faire des simplifications et d'introduire de nouveau paramètre mathématique qui nous permettrons d'exploiter la périodicité spatiale du cristal. Alors, on pose

$$u_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} = \overline{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.06)$$

A partir des équations (1.05) et (1.06) on aura :

$$m_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \omega^2 \overline{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} = \sum_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \mathbf{D}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \overline{u}_{\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''} \quad (1.07)$$

$$D_{\vec{r}, \vec{r}'} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_3, \vec{r}_4} \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_5, \vec{r}_6} \dots \quad (1.08)$$

$D_{\vec{r}, \vec{r}'}$  est un élément de la matrice dynamique, dont la caractéristique principale vient de sa symétrie. De plus, la périodicité spatiale du cristal fait que l'élément de matrice  $D_{\vec{r}, \vec{r}'}$  ne dépend pas séparément des deux indices  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  mais seulement de la différence entre les deux translations primitives ( $\vec{r} - \vec{r}'$ ).

Tant que la périodicité spatiale du cristal est préservée on peut imposer aux solutions propres de (1.07) une forme de fonction de Bloch.

$$u_{\vec{r}} = \sum_{\vec{k}} \hat{u}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.09)$$

A partir de l'équation (1.07) et en utilisant la forme (1.09), la relation de dispersion sera :

$$\sum_{\vec{r}'} D_{\vec{r}, \vec{r}'} u_{\vec{r}'} = \sum_{\vec{r}'} D_{\vec{r}, \vec{r}'} \sum_{\vec{k}} \hat{u}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} = \sum_{\vec{k}} \hat{u}_{\vec{k}} \sum_{\vec{r}'} D_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \quad (1.10)$$

$$\text{Avec } \hat{u}_{\vec{k}} = \sum_{\vec{r}} D_{\vec{r}, \vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.11)$$

$\hat{u}_{\vec{k}}$  est défini comme une matrice dynamique de vecteur d'onde  $\vec{k}$

Comme on a supposé que le théorème de Bloch est satisfait par le fait qu'on a considéré le cristal infini et périodique, il est donc juste d'appliquer les conditions cycliques de Born-Von Karman :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}} = 1 \quad \vec{k} \cdot \vec{L} = 2\pi Z \quad (1.12)$$

$Z$  est un nombre appartenant à l'ensemble  $\mathbb{Z}$ .

De (1.12) on constate que les valeurs de  $\vec{k}$  sont discrètes, pour chaque longueur  $\frac{L}{N}$  une seule et unique valeur de  $\vec{k}$  peut être déterminée, par conséquent la densité des points  $\vec{k}$  permis est  $\frac{1}{N}$ . A partir de là on voit que pour une zone de Brillouin de longueur  $\frac{L}{N}$  Correspond  $N$  points  $\vec{k}$  possibles.

l'équation (1.10) possède  $3n$  solutions appelées modes de vibration. On les désigne par  $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$  ou on distingue  $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$  la fréquence propre des vibrations et  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},\lambda}$  le vecteur propre de vibration, qui définit la polarisation de la vibration propre ou du phonon considéré. Le mouvement effectif des atomes est donc une combinaison linéaire de  $3nN$  modes de vibrations, ainsi le spectre de vibration du cristal est donné par le graphe de l'ensemble des  $3n$  fonctions  $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$  dont on distingue 3 relations de dispersions acoustique et  $3n-3$  relations de dispersions optique.

Les déplacements parallèles au vecteur d'onde sont les ondes longitudinales ou de compression, un seul mode de ce type apparaît pour chaque  $\mathbf{q}$  et les déplacements perpendiculaire à  $\mathbf{q}$  sont les ondes transverses ou de cisaillement, deux modes de ce type apparaît pour chaque  $\mathbf{q}$ .

### 1.2.2. Approche quantique de la dynamique vibrationnelle

Le hamiltonien de l'ensemble des noyaux du cristal est équivalent à une somme de hamiltoniens d'oscillateurs harmonique définis par les différentes pulsations  $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$

Les  $nN$  noyaux du cristal ont alors un hamiltonien de la forme suivante

$$H = \sum_{\mathbf{q},\lambda} \left( \frac{1}{2} \frac{d\mathbf{r}_{\mathbf{q},\lambda}}{dt} \right)^2 + \sum_{\mathbf{q},\lambda} \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{q},\lambda}^2 \mathbf{r}_{\mathbf{q},\lambda}^2 \quad (1.13)$$

Après une transformation linéaire des opérateurs de quantité de mouvement  $\mathbf{p}_{\mathbf{q},\lambda}$ , et des opérateurs de position  $\mathbf{r}_{\mathbf{q},\lambda}$ , par l'introduction d'opérateur de création et d'annihilation en respectant les conditions d'orthogonalité des vecteurs  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},\lambda}$  on obtient une nouvelle expression de l'hamiltonien qui se présentera sous forme d'une somme de  $3nN$  hamiltoniens d'oscillateur harmonique.

$$H = \sum_{\mathbf{q},\lambda} \left( \frac{1}{2} \mathbf{p}_{\mathbf{q},\lambda}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{q},\lambda}^2 \mathbf{r}_{\mathbf{q},\lambda}^2 \right) \quad (1.14)$$

Les valeurs propres de (1.14) sont alors de la forme suivante

$$E = \sum_{\mathbf{q},\lambda} \left( \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{q},\lambda}^2 \right) \left( \frac{1}{2} + 2n_{\mathbf{q},\lambda} \right) \quad (1.15)$$

Comme,  $n_{\mathbf{q},\lambda}$  appartient à l'ensemble des entiers naturels, les énergies des noyaux sont égales à la suite de  $\frac{1}{2} \omega_{\mathbf{q},\lambda}^2$ , on peut alors les assimiler à un ensemble de particules indiscernables



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

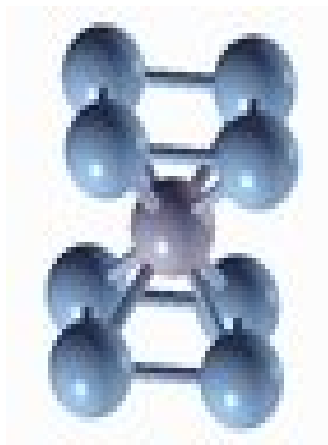
## ***es des alliages (FePt, CoPt), et théorie des vibrations***

---

quö on appelle phonon obéissent à la statistique de  
s en nombre quelconque dans tous les états.

Dans ce troisième et dernier chapitre seront présentés tous les résultats de nos calculs, ainsi que leur discussion et comparaison avec d'autres résultats. En effet, Comme il a été déjà dit, notre étude se rapporte sur deux alliages CoPt et FePt en structure  $L1_0$  constituée par deux atomes à savoir (Co,Pt) ou (Fe,Pt) comme le montre la figure III.1, elle est de forme tétragonale et appartenant à un réseau quadratique, son paramètre de maille  $a_t$  est égal à  $a\sqrt{2}$  et  $c$  diffère de  $a$  qui est le paramètre de la maille conventionnelle.

Nous allons procéder, en premier lieu, à la détermination des différents paramètres qui conditionnent la simulation ab-initio dans un formalisme DFT+ondes planes+pseudopotentiel. Notons que cette investigation n'est concernée que l'alliage FePt puisque, pour le cas de l'alliage CoPt, le calcul a été déjà réalisé avec le même code dans le cadre d'un master présenté par A. Sediri<sup>21</sup>. En second lieu, nous introduirons les résultats obtenus précédemment pour le calcul de courbe de dispersion des phonons correspondants aux cinq directions de plus hautes symétries de l'espace réciproque:  $[001]$ ,  $[100]$ ,  $[101]$ ,  $[110]$  et en  $[111]$  c'est-à-dire pour un vecteur d'onde  $q$  de la forme  $[00\zeta]$ ,  $[\zeta 00]$ ,  $[\zeta 0\zeta]$ ,  $[\zeta \zeta 0]$  et  $[\zeta \zeta \zeta]$  où  $\zeta$  est exprimé en unité de réseau réciproque. Du fait de la symétrie quadratique de la structure  $L1_0$ , les courbes de dispersions dans les directions  $[001]$  et  $[100]$  seront différentes.



**Figure. III. 1 : La structure  $L1_0$  représentant les deux alliages FePt et CoPt.**

<sup>21</sup> A. Sediri. Mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.

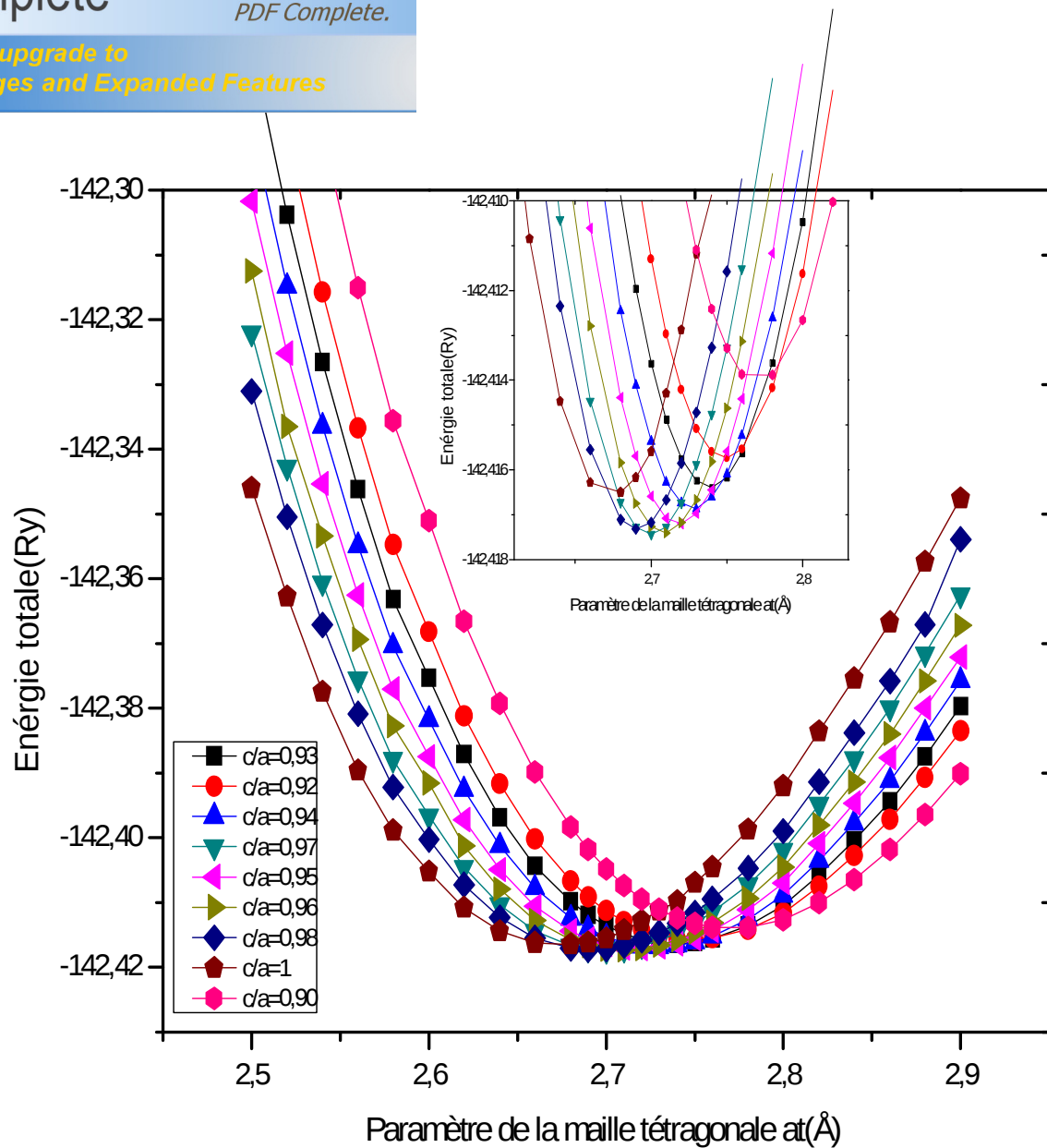
## le maille

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, nous allons d'abord déterminer les trois paramètres correspondants à un minimum de l'énergie totale du système, car ces paramètres sont nécessaires et très influents sur la précision ainsi que sur le temps de calcul.

- 1- la taille de la supercellule (les paramètres  $a_t$  et  $c$  correspondant à la stabilité de la structure  $L1_0$ ).
- 2- l'énergie de coupure  $E_{\text{cutoff}}$  désignée par le terme << Cutoff >> en anglais (elle sert à limiter la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'ondes).
- 3- le maillage aux points  $k$  nécessaire pour l'intégration de la zone de Brillouin.

### III.1.1. Taille de la supercellule

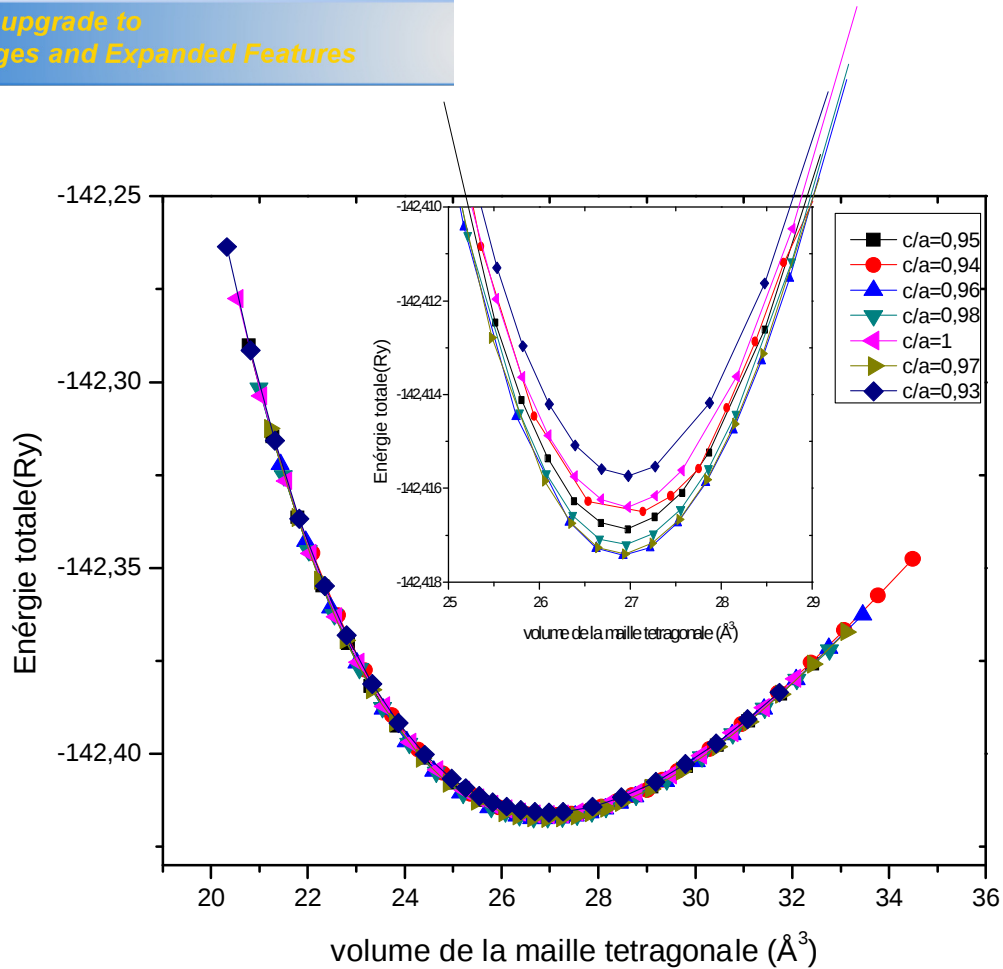
Pour pouvoir déterminer la taille de la maille la plus stable, nous avons dû effectuer des tests de convergence de manière à obtenir un minimum de l'énergie totale ; nous avons alors calculé l'énergie totale de la structure  $L1_0$  de l'alliage FePt en variant le paramètre  $a_t$  de 2,5Å jusqu'à 2,9Å (le paramètre  $a$  de la maille conventionnelle varie de 3,535Å à 4,101Å,) pour chacune des différentes valeurs de la distorsion  $c/a$ , et les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.2. La même procédure a été déroulée pour la structure  $L1_0$  de l'alliage CoPt à la différence que le paramètre  $a_t$  a été varié de 2,54Å à 2,82Å (le paramètre  $a$  de la maille conventionnelle varie de 3,6Å à 4Å).



**Figure. III. 2 : Variation de l'énergie totale de la structure  $L1_0$  de l'alliage FePt en fonction de  $a_t$  pour les différentes valeurs de  $c/a$ .**

L'analyse du graphe montre que le minimum de l'énergie totale est de -142,41742831 Ry, il est atteint pour un rapport  $c/a$  égal à 0,97 et une valeur du paramètre cristallin  $a_t = 2,7\text{Å}$ .

Après avoir calculer le volume de la phase  $L1_0$  de l'alliage FePt en fonction des différentes valeurs de la tétragonalisation  $c/a$ , et nous avons représenté la variation de l'énergie totale de la phase  $L1_0$  de l'alliage FePt en fonction du volume ( figure.III.3) .



**Figure. III. 3 : Evolution de l'énergie totale de la structure tétragonale de l'alliage FePt en fonction du volume pour différents rapport c/a.**

A partir du graphe (Figure. III. 3) on constate que le volume de la structure  $L1_0$  la plus stable pour l'alliage FePt est de  $26,9204391 \text{ \AA}^3$ .

Dans l'objectif d'une meilleure illustration des paramètres de la maille tétragonale  $L1_0$  de l'alliage FePt correspondant à l'équilibre stable, nous avons extrait le minimum de l'énergie totale pour chacune des courbes précédentes, et nous avons dressé le tableau. III. 1 suivant:

| Free to upgrade to<br>Full Pages and Expanded Features |        |          | c/a        | v(Å <sup>3</sup> ) | E <sub>t</sub> (Ry) |
|--------------------------------------------------------|--------|----------|------------|--------------------|---------------------|
| 2,7                                                    | 3,807  | 3,69279  | 0,97       | 26,9204391         | -142,41742831       |
| 2,7                                                    | 3,807  | 3,71     | 0,97452062 | 27,0459            | -142,4174111        |
| 2,71                                                   | 3,8211 | 3,668256 | 0,96       | 26,9400389         | -142,4173995        |
| 2,69                                                   | 3,7929 | 3,717042 | 0,98       | 26,8968876         | -142,4173189        |
| 2,72                                                   | 3,8352 | 3,64344  | 0,95       | 26,9556265         | -142,4172016        |
| 2,73                                                   | 3,8493 | 3,618342 | 0,94       | 26,9671411         | -142,4168725        |
| 2,68                                                   | 3,7788 | 3,7788   | 1          | 27,1408531         | -142,4164975        |
| 2,74                                                   | 3,8634 | 3,592962 | 0,93       | 26,9745215         | -142,4163997        |
| 2,75                                                   | 3,8775 | 3,5673   | 0,92       | 26,9777063         | -142,4157359        |
| 2,78                                                   | 3,9198 | 3,52782  | 0,9        | 27,2644041         | -142,4138818        |

**Tableau. III. 1 : Energie totale minimale pour les différents rapports c/a ainsi que les paramètres  $a_t$ , a et c correspondant.**

On a aussi repris le tableau.III.2, qui résume les résultats obtenus pour la structure L1<sub>2</sub> de l'alliage CoPt.

| c/a               | 0,90      | 0,93      | 0,95      | 0,97      | 0,98      |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $a_t(\text{\AA})$ | 2,751     | 2,722     | 2,702     | 2,687     | 2,673     |
| $a(\text{\AA})$   | 3,890     | 3,849     | 3,829     | 3,799     | 3,780     |
| $c(\text{\AA})$   | 3,501     | 3,579     | 3,637     | 3,685     | 3,704     |
| $E_t(\text{Ry})$  | -161,0228 | -161,0243 | -161,0246 | -161,0244 | -161,0241 |

**Tableau. III. 2: les énergies totales du système CoPt pour différents rapports c/a<sup>22</sup>.**

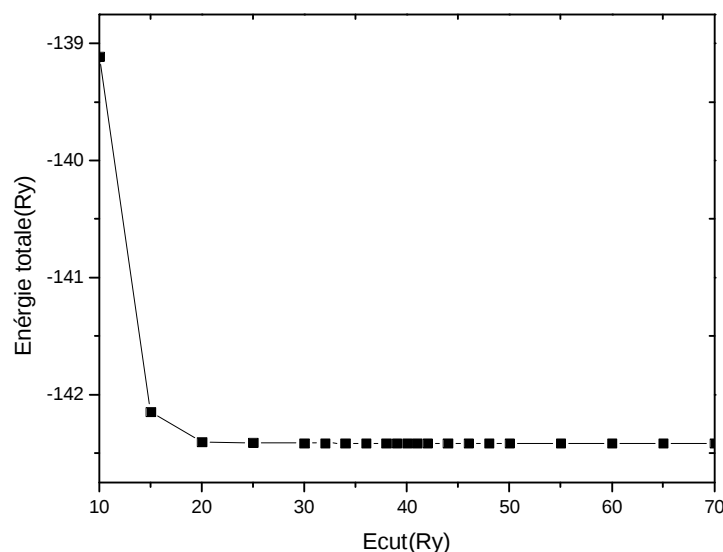
Afin de pouvoir vérifier la fiabilité de nos calculs, nous avons confronté nos résultats avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Nous constatons bien que les paramètres a et c

<sup>22</sup> A. Sediri. Mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou , Algerie, 2011.P.20.

La plus stable ne sont, respectivement, plus petit que les données expérimentales données par «Cebollada2002» et a ne diffère des résultats théoriques de «A. Dannberg»<sup>23</sup> que 0,72 %.

### III.1.2. Evolution de l'énergie totale de la structure $L1_0$ FePt en fonction de l'énergie de coupure.

L'énergie de coupure est un paramètre très important dans le calcul, tellement il est influant sur la qualité des résultats et sur le temps nécessaire à la convergence. En effet, la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'ondes est limitée par l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  la manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes plane dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ <sup>24</sup>. Pour la déterminer nous avons cherché la convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{\text{cut}}$  qui varie de 10Ry à 100Ry avec les paramètres de la structure la plus stable  $a_t = 2.7 \text{ \AA}$ , et  $c = 3.692 \text{ \AA}$  et les résultats obtenus sont représentés sur la figure.III.4.



**Figure. III. 4 : Evolution de l'énergie totale du système FePt en fonction de l'énergie de coupure.**

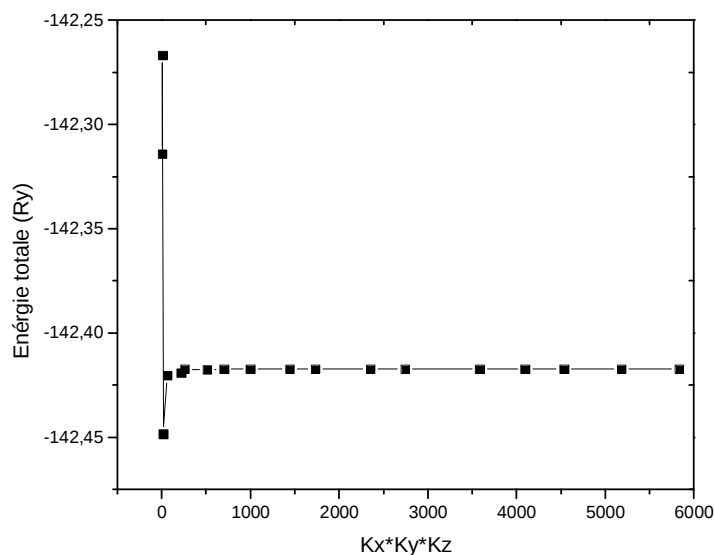
<sup>23</sup> A. Dannenberg, Markus E. Gruner, A. Hucht, P. Arxiv: 0909.0420v2 [Cond -mat.mtr], (2009).

<sup>24</sup> J. Souhabi, Thèse de doctorat, Université de Metz, France, 2010, P.33.

À la figure précédente, que l'énergie totale du système pour une valeur de  $E_{\text{cut}}$  égale à 38Ry. Indiquons, par ailleurs, que dans la suite de notre travail, la valeur de  $E_{\text{cut}}$  sera fixée à 40Ry ; en accord avec l'article publié par «A. Dannberg»<sup>23</sup>.

### III.1.3. Evolution de l'énergie totale du système FePt $L1_0$ en fonction du nombre de points k

Au delà des problèmes liés à la taille de la supercellule, le calcul de l'énergie totale s'obtient en intégrant sur la zone de Brillouin. Pour pouvoir réaliser numériquement cette intégrale, il a fallu introduire la technique d'échantillonnage qui consiste à diviser la zone de Brillouin en petits volumes. Il est à noter que le nombre de points k a un impact direct et sensible sur le temps et la qualité des résultats. Pour avoir un maillage adéquat, nous avons cherché la stabilité de l'énergie totale tout en variant le nombre de points k pour un intervalle allant de  $(2 \times 2 \times 1)$  jusqu'à  $(18 \times 18 \times 18)$ . La figure.III.4 est une représentation des résultats obtenus.



**Figure. III. 5 : Evolution de l'énergie totale du système FePt  $L1_0$  en fonction du nombre de points k.**

imum de l'énergie totale est atteints pour un maillage (10\*10\*7). Cependant, cette valeur n'est pas à retenir puisque la stabilité de l'énergie totale n'aboutie qu'à partir de la configuration (10\*10\*7). Pour notre travail, nous avons choisi de continuer les calculs avec le maillage (14\*14\*11) qui est en accord avec le travail de «A. Dannberg»<sup>23</sup>.

Jusqu'à présent, nous avons déterminé les trois paramètres nécessaires et adéquats pour la résolution numérique des équations de Kohn-Sham, ainsi que pour le calcul des courbes de dispersion des phonons. Pour une meilleure présentation, nous avons récapitulé les valeurs de ces trois paramètres dans un tableau qui les illustre au mieux.

|                              |                    | L'alliage FePt en structure L1 <sub>0</sub> | L'alliage CoPt en structure L1 <sub>0</sub> |
|------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| La taille de la supercellule | a <sub>t</sub> (Å) | 2,7                                         | 2,708                                       |
|                              | c(Å)               | 3,69279                                     | 3,6382                                      |
|                              | v(Å <sup>3</sup> ) | 26,919                                      | 26,679                                      |
| Le maillage aux points k     |                    | 14*14*11                                    | 14*14*11                                    |
| Énergie de coupure (Ry)      |                    | 40                                          | 35                                          |

**Tableau. III. 2 : les trois paramètres caractérisant la stabilité de la structure L1<sub>0</sub> des alliages FePt et CoPt**

Si on compare les paramètres déterminés pour les deux alliages (FePt et CoPt,) on remarquera qu'ils sont très proches ; cela est justifié par le fait que la masse des éléments chimiques Fe et Co soit proche, ainsi que leurs numéros atomiques qui ne diffèrent que d'une unité.

### III.2. Courbes de dispersion de phonon des alliages FePt et CoPt en structure L1<sub>0</sub>

Notre ambition est de décrire le comportement vibrationnelle des deux alliages par un calcul théorique, tel qu'il peut être mesuré à l'échelle du laboratoire par les techniques de spectroscopie optique (le spectre des phonons des deux alliages FePt, et CoPt est déterminé d'une manière complète par diffusion inélastique de neutrons <sup>25</sup>), mais vu que la mesure directe s'avère difficile voire parfois impossible (manque d'échantillons, ou signale trop

<sup>25</sup> L. Messad, Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2009.

mode d'ampouré é ), auquel cas il devient capital de

La structure  $L1_0$  est constituée de deux atomes, si on lui applique alors la théorie des vibrations présentée dans le premier chapitre on constate que le spectre de vibration est formé par  $3 \times 2 = 6$  branches, dont 3 acoustiques et  $3 \times 2 - 3 = 3$  optiques.

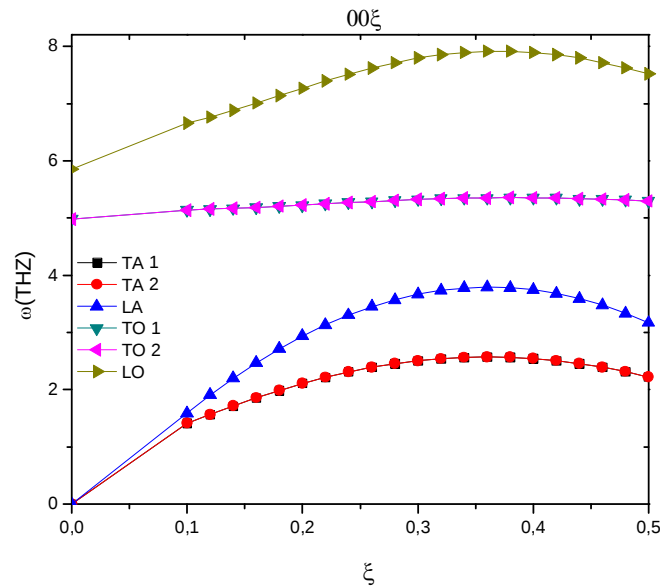


Figure. III. 6 : Courbes de dispersion dans la direction [001] pour l'alliage FePt.

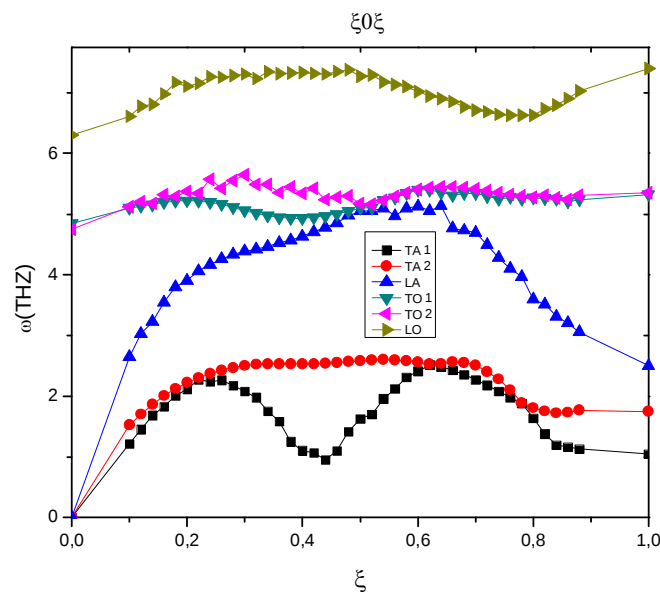


Figure. III. 7 : Courbes de dispersion dans la direction [101] pour l'alliage FePt.

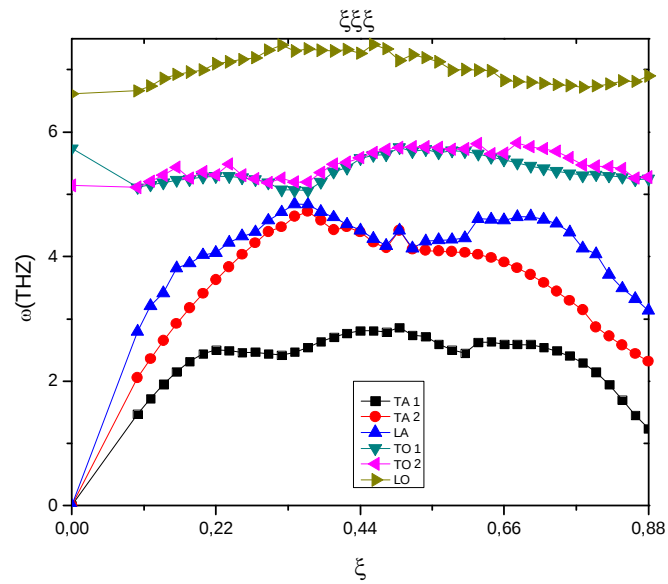


Figure. III. 8 : Courbes de dispersion dans la direction [111] pour l'alliage FePt.

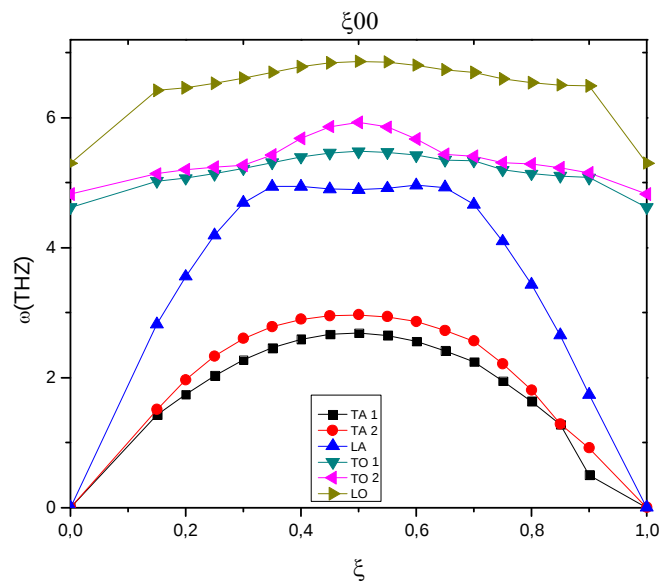


Figure. III. 9 : Courbes de dispersion dans la direction [100] pour l'alliage FePt.

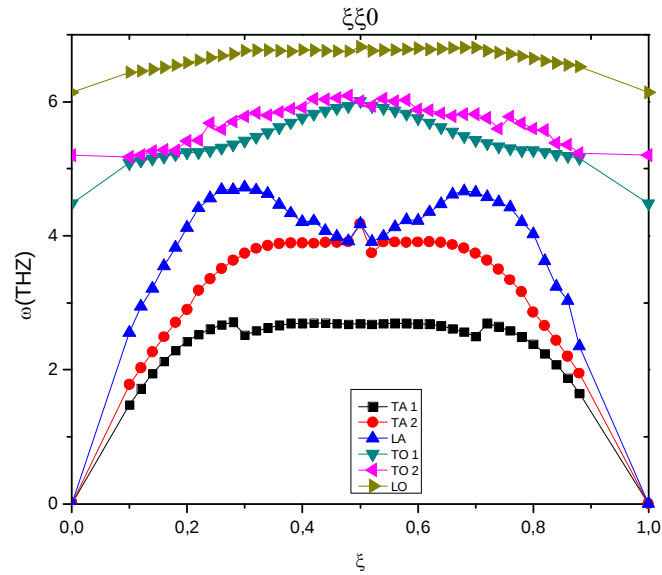


Figure. III. 10 : Courbes de dispersion dans la direction [110] pour l'alliage FePt.

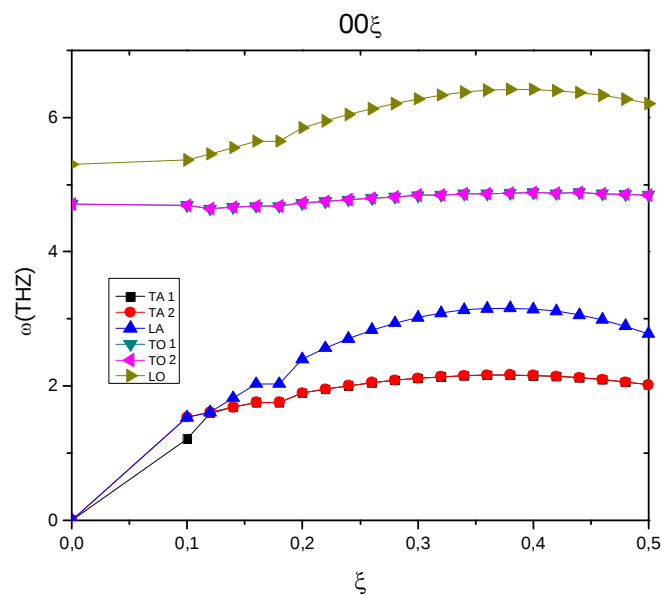


Figure. III. 11 : Courbes de dispersion dans la direction [001] pour l'alliage CoPt.

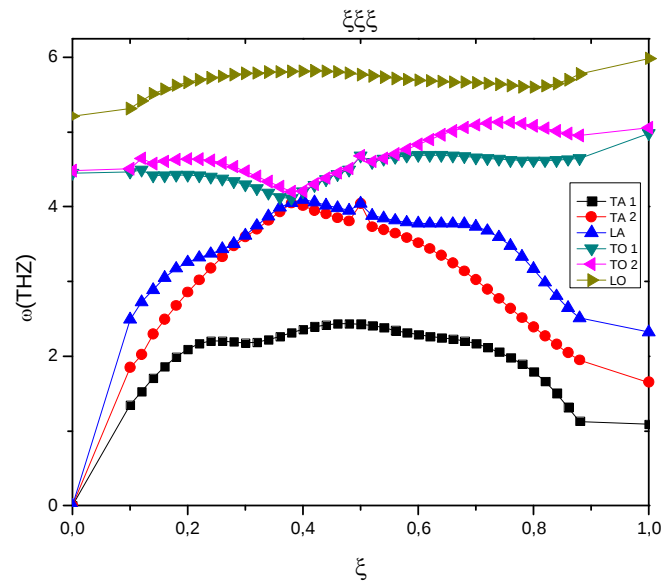


Figure. III. 12 : Courbes de dispersion dans la direction [111] pour l'alliage CoPt.

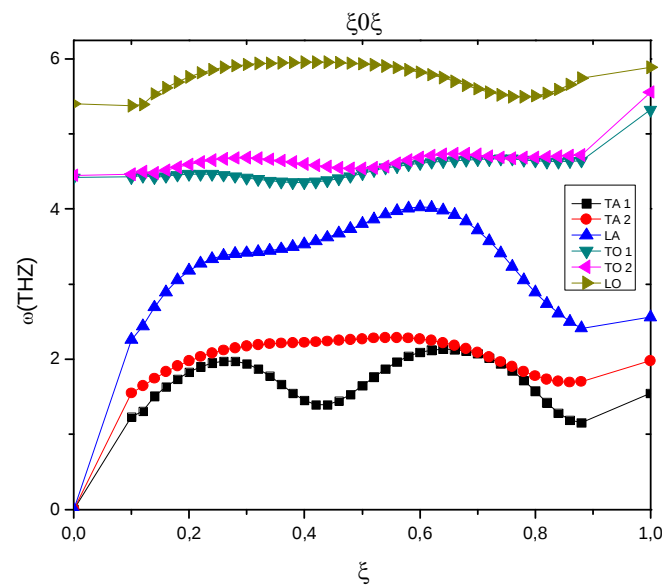


Figure. III. 13 : Courbes de dispersion dans la direction [101] pour l'alliage CoPt.

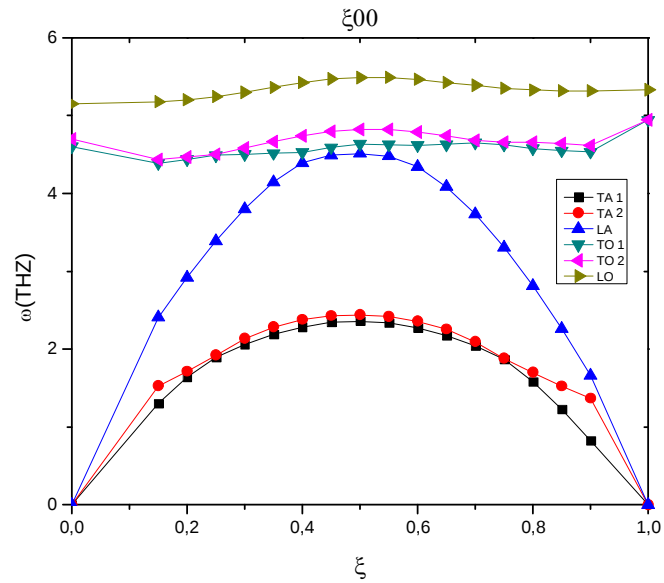


Figure. III. 14 : Courbes de dispersion dans la direction [100] pour l'alliage CoPt.

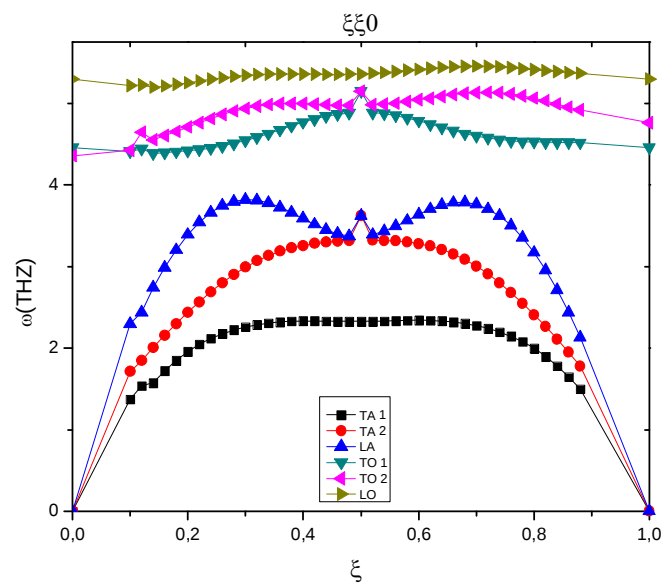


Figure. III. 15 : Courbes de dispersion dans la direction [110] pour l'alliage CoPt.

## Les spectres de phonons obtenus par le calcul ab-initio

Le spectre de phonon est déterminé de manière complète par la diffusion inélastique de neutrons<sup>25</sup>, cependant, les calculs ne convergent pas en limite de zone c'est-à-dire pour  $\zeta$  appartenant aux intervalles  $[0, 0.1]$  et  $[0.88, 1]$ , et du fait on a recours à une approximation pour la détermination des fréquences correspondantes aux points  $\zeta = 0$  et  $\zeta = 1$ . Cette approximation consiste en le calcul de la différence moyenne entre les fréquences mesurées et celle obtenues par le calcul ab-initio (la différence est calculée pour des fréquences appartenant à la même branche et correspondant à une même valeur de  $\zeta$ , cette différence moyenne est soustraite de la valeur expérimentale pour avoir une valeur approximée de la fréquence correspondant à la limite de zone dans le spectre obtenu par le calcul ab-initio).

Les fréquences mesurées sont supérieures à celle obtenues par le calcul, cela est dû au fait que dans l'expérience tous les paramètres sont pris en considération avec une température de 300K, ce qui n'est pas le cas pour les calculs.

Le spectre de phonons dans la direction [001] pour l'alliage CoPt a la même allure que celui déterminé par la diffusion inélastique de neutrons sauf que pour les deux points  $\zeta = 0.1$  et  $\zeta = 0.12$  on perd la dégénérescence des branches transversales acoustiques et on a la dégénérescence de la branche longitudinale acoustique avec la branche transversale acoustique.

## Conclusion générale

Notre travail de mémoire avait pour objectif le calcul des courbes de dispersion de phonons pour les alliages FePt et CoPt de phase  $L1_0$ . L'étude est réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (dans l'approximation GGA) à l'aide du code de calcul Quantum Espresso. Nous avons utilisé des ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes électroniques et un pseudo-potentiel de type PAW. En effet, grâce à la qualité de ses résultats, ce code a déjà fait ses preuves lors de précédentes recherches.

Avant de procéder au calcul de courbes de dispersion, il a fallu d'abord réaliser (garantir) une optimisation des paramètres de convergence du code de calcul, ce qui consiste en la détermination des paramètres de maille de la structure  $L1_0$  la plus stable, ainsi que de l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et de l'échantillonnage minimisant l'énergie totale du système. Cette étape de l'étude n'a concerné que l'alliage FePt puisque, pour le CoPt, les résultats sont déjà connus, et ils sont réalisés avec le même code de calcul que celui que nous avons exploité.

Dans un premier lieu, nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale  $E_t$ , en fonction de la tétragonalisation  $c/a$  pour différentes valeurs de  $a_t$  (le paramètre  $a$  aussi varie de manière biunivoque que  $a_t$ ), et on a abouti à un minimum de  $E_t$  égale -142,41742Ry pour une valeur du rapport  $c/a$  correspondant à 0,97, on a donc déterminé les paramètres de maille de la supercellule qui a un volume de  $26,920\text{\AA}^3$  avec  $a_t = 2,70\text{\AA}$  et  $c = 3,692\text{\AA}$ . Pour le CoPt, l'énergie minimale déterminée est de -161,0246Ry coïncidant avec la valeur de 0,95 de la distorsion  $c/a$ .

Pour que l'algorithme du code de calcul puisse fonctionner, il a fallu rendre la base des fonctions d'ondes finie. Ceci est réalisable par la détermination d'une énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ , qui minimise l'énergie  $E_t$  du système. Nous avons donc cherché la convergence de l'énergie totale en variant  $E_{\text{cut}}$  de 10 à 100Ry, et nous avons abouti à la stabilité de  $E_t$  pour une énergie de coupure égale à 40Ry. Les résultats que nous possédons pour l'alliage cobalt-platine montre que l'énergie minimale s'est stabilisée à partir d'une énergie de coupure égale à 35Ry.

La technique d'échantillonnage de la zone de Brillouin est introduite afin que l'intégration soit possible, nous avons alors lancé la recherche de la convergence de  $E_t$  en

figuration ( $k_x \cdot k_y \cdot k_z$ ) dans un intervalle allant de  
retenant les valeurs déjà déterminées auparavant  
( $a_t=2,7\text{\AA}$ ,  $c=3,69279\text{\AA}$ ,  $E_{\text{cut}}=40\text{Ry}$ ), et nous avons constaté que l'objectif est atteint pour un  
maillage de  $(14 \cdot 14 \cdot 11)$  égal au résultat des travaux effectués sur le CoPt.

Après avoir déterminé ces différents paramètres, nous avons procédé au calcul des  
fréquences de vibrations des phonons d'un bon nombre de points pour chacune des cinq  
directions de plus haute symétrie, à savoir la direction  $[001]$ ,  $[100]$ ,  $[101]$ ,  $[110]$  et  $[111]$  en  
utilisant la méthode de la supercellule qui consiste à considérer une portion périodiquement  
répétée de l'alliage, ensuite, on a tracé les courbes de dispersion de phonon. Notons que le  
calcul des fréquences n'a convergé que pour les valeurs de  $\omega$  allant 0,1 jusqu'à 0,88, et pour  
les limites de zone une approximation basée sur les résultats obtenus par diffusion inélastique  
de neutrons «L. Messad» a été effectuée.

Comme perspectives pour notre travail:

- Détermination des grandeurs thermodynamique et élastique.
- Effet de la surface sur la dynamique vibrationnelle des deux systèmes.
- Interaction phonons-électrons.

Pour la simulation électronique, le code Quantum Espresso est largement utilisé, il est conçu par la collaboration de plusieurs institutions sous l'initiative DEMOCRITOS National Simulation Centre of INFN. Ce code met en œuvre diverses méthodes et algorithmes, il utilise une base d'ondes planes, et la technique du pseudopotentiel, il a l'avantage de traiter des boîtes de simulation de quelque dizaine d'atomes; il est basé sur la méthode DFT qui est une méthode ab initio.

Dans la perspective de décrire la DFT, nous allons retracer son aspect théorique, et décrire les différentes approximations qui l'ont précédées dans le but de mettre en évidence les avantages qui ont fait de la DFT, depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle, l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

Pour ce faire, nous émettrons deux questions :

Comment l'étude quantique d'un système à plusieurs corps a-t-elle été abordée avant l'élaboration de la DFT ?

Qu'en est-il de la DFT ?

## **II.1. Les différentes approximations et leurs limites, avant la DFT**

Comme le titre l'indique, cette partie tentera d'apporter une réponse à notre première question, nous allons donc décrire les différentes approximations, tout en parlant des avantages ainsi que des inconvénients qu'elles présentent. En effet, ces inconvénients font le moteur de la recherche de nouvelles approximations.

### **II.1.1. Equation de Schrödinger**

Les bases du calcul quantique ont été posées aux environs de 1925 par Heisenberg, Born et Jordan, puis finalisées en 1926 par Schrödinger et sa fameuse équation. Depuis, pour l'étude quantique d'un système à plusieurs corps en interactions, il revient à résoudre l'équation de Schrödinger exacte ou indépendante du temps, et cela dépend du processus s'il est stationnaire ou pas.

Dans le cas des phénomènes stationnaires, l'équation de Schrödinger se réduit à :

(2.01)

$\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien.

$E$  est l'énergie propre du système.

$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  est la fonction d'onde.

Comme on parle d'un système à plusieurs particules ( $N$  électrons et  $A$  noyaux) en interactions l'hamiltonien va donc s'écrire de la forme suivante :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2.02)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$  est la constante de Planck.

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement :

L'opérateur énergie cinétique  $\hat{T}_e$  des  $N$  électrons (indexés,  $i$ ).

L'opérateur énergie cinétique  $\hat{T}_n$  des  $A$  noyaux atomiques (indexés,  $A$ ).

Les trois autres termes représentent respectivement les différents potentiels d'interaction :

Electron-noyau  $V_{en}$  ; Electron-électron  $V_{ee}$  ; Noyau-noyau  $V_{nn}$ .

Il est clair que l'opérateur hamiltonien ainsi que la fonction d'onde du système dépendent des coordonnées électroniques et nucléaires de chaque particule, par conséquent l'équation de Schrödinger est très complexe, elle n'a de solution exacte que pour l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Cependant, pour l'étude de système plus complexe, nous sommes obligés de recourir à des solutions approchées par le biais d'approximations portant sur l'expression de l'hamiltonien lui-même et/ou sur la forme a priori de la fonction d'onde qui doit néanmoins satisfaire à certaines conditions physiques<sup>9</sup>.

### II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer revient à découpler les mouvements des électrons mobiles de ceux des noyaux (ou des cœurs), en effet, l'argument avancé par ces deux physiciens pour justifier leurs approximations est le très faible rapport ( $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ) entre la masse de l'électron et celle du noyau. Le résultat principal qui en dérive c'est que si on

<sup>9</sup> P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique. 2010. P. 01.

En rapport aux noyaux, ces derniers sont réduits à une masse fixe car leurs positions sont considérées fixes comparativement aux mouvements des électrons.

On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \frac{h^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_j \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (2.03)$$

On cherche la fonction propre de  $\hat{H}$  sous la forme

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_{el}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}) \quad (2.04)$$

Où  $\Psi_{el}(\mathbf{r})$  est la fonction d'onde associée à la partie de  $\hat{H}$  relative aux électrons et dans laquelle on suppose les cœurs immobiles dans la configuration  $\Psi_{el}$ .

L'énergie électronique  $E_{el}$  est déterminée à partir de l'équation aux valeurs propres suivante

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}) = E_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}) \quad (2.05)$$

Ainsi l'hamiltonien total réel qui prend en compte le mouvement des noyaux s'exprime :

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \sum_i \frac{h^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{h^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (2.06)$$

On appliquant  $\hat{H}$  à  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  on aura :

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_i \frac{h^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_{el}(\mathbf{r}) \Psi_{el}(\mathbf{R}) + E_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}) \Psi_{el}(\mathbf{R}) \\ &= \sum_i \frac{h^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_{el}(\mathbf{r}) \Psi_{el}(\mathbf{R}) + E_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}) \Psi_{el}(\mathbf{R}) \\ &\quad - \sum_i \frac{h^2}{2M_i} \nabla_i^2 \Psi_{el}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.07)$$

La contribution du terme  $-\sum_i \frac{h^2}{2M_i} \nabla_i^2 \Psi_{el}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r})$  à l'énergie totale est très faible, alors si on le néglige, il suffit de simplifier la nouvelle équation par  $\Psi_{el}(\mathbf{r})$  pour avoir :

$$\hat{H} \Psi_{el}(\mathbf{R}) = E_{el} \Psi_{el}(\mathbf{R}) \quad (2.08)$$

ne intervient comme un potentiel d'interaction entre

Même sous cette forme simplifiée de l'équation (2.08), le problème de la résolution demeure toujours, et la négligence du terme ne permet pas de décrire les possibilités de transition électronique induite par les vibrations du réseau. Ce qui pousse à chercher d'autres approximations.

### II.1.3. Approximation de Hartree

Pour simplifier l'étude du système à plusieurs corps et rendre l'équation de Schrödinger soluble, Hartree tenta d'améliorer et d'adapter l'approximation à un électron au système en interaction. Ainsi, l'idée principale de Hartree est de considérer que chaque électron du système est plongé dans un champ électrique, crée par les autres électrons de ce même système, ils sont alors traités comme une distribution négative de charge de densité  $\rho$ .

L'hamiltonien se présente alors comme la somme d'hamiltoniens individuels à un électron.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i \quad (2.09)$$

En plus de l'énergie cinétique,  $\hat{H}_i$  doit tenir compte du potentiel dû aux ions ainsi que du potentiel de l'électron dans le champ des autres électrons.

Le potentiel dû aux noyaux est :

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (2.10)$$

Le potentiel de l'électron dans le champ des autres électrons est :

$$V_{\text{elec}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.11)$$

Où  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité de charge donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

La fonction d'onde est le produit de fonction d'onde à un électron.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i \Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

On obtient ainsi les N équations de Hartree (équation non linéaires)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2, s_2) & \psi_1(\mathbf{r}_3, s_3) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2, s_2) & \psi_2(\mathbf{r}_3, s_3) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2, s_2) & \psi_N(\mathbf{r}_3, s_3) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Ces équations sont solubles par la méthode self-consistant, mais les résultats obtenus ne sont pas conformes à l'expérience. En effet, les insuffisances de cette approximation reviennent au fait que chaque électron ressent sa propre charge, et que la fonction d'onde de Hartree est incompatible avec le principe de Pauli.

#### II.1.4. Approximation de Hartree-Fock

Dans cette approximation, le principe de Pauli est pris en considération, il se traduit par le fait que la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater, ce qui lui donne le caractère antisymétrique.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \mathbf{r}_3, s_3, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2, s_2) & \psi_1(\mathbf{r}_3, s_3) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2, s_2) & \psi_2(\mathbf{r}_3, s_3) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2, s_2) & \psi_N(\mathbf{r}_3, s_3) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix}$$

On obtient comme pour l'approximation de Hartree, N équations de Hartree-Fock données sous la forme suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) - \psi_i(\mathbf{r}) \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Le dernier terme de l'équation (2.14) est appelé terme d'échange, il est d'origine colombienne et provient du mouvement corrélé des électrons dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ce terme d'échange rend la résolution des équations de Hartree-Fock difficile, elles ne sont solubles exactement que pour le cas du gaz d'électrons libres, et leur utilisation pour les solides est généralement impossible.

Afin de pouvoir calculer l'énergie totale d'un atome sans passer par l'équation de Schrödinger, Thomas-Fermi se sont servi des arguments de la physique statistique (statistique de Fermi-Dirac) pour déterminer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux, la base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases<sup>10</sup>, et l'énergie cinétique peut s'écrire comme suit :

$$T = \int \frac{1}{2} \rho(r) \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \rho(r) dr \quad (2.16)$$

$\rho(r)$  est la densité de probabilité électronique qui est définie comme :

$$\rho(r) = \rho |\Psi(r, s_1, s_2, s_3 \dots s_N)|^2 \quad (2.17)$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron, qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E = \int \frac{1}{2} \rho(r) \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \rho(r) dr + \int \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r-r'|} \rho(r) \rho(r') dr dr' \quad (2.18)$$

Le point faible de cette démarche réside, cependant, dans le fait que la précision obtenue est limitée parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique est approximée, mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, ni de la corrélation électronique<sup>11</sup>.

<sup>10</sup> Robert G. Parr et Weitao Yang, *op.2012. Cit. 47*

<sup>11</sup> P. A. M. Dirac, « Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom », dans *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 26, 1930, p. 376-385.

## la densité

Cette partie sera la réponse à notre deuxième question, à savoir, Qu'en est-il de la DFT ?

La siglaison DFT signifie : La théorie de la fonctionnelle de la densité qui sous-entend électronique. Et Comme presque toutes les théories se basent sur des modèles déjà conçus, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920, ensuite, grâce à Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham, le formalisme théorique mathématique sur lequel repose la DFT est établi vers le milieu des années 1960 et depuis le processus de l'évolution des approximations DFT est lancé.

Au début, la DFT a été principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

Ainsi, la différence et la nouveauté apportées par la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de substituer la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs à la fonction d'onde multiélectronique. Alors que cette dernière dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction des trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste alors en une reformulation du problème quantique à  $N$  particules en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

### II.2.1. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que toutes propriétés physique d'un système à  $N$  électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  statistique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ <sup>12</sup>.

Ainsi, l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

<sup>12</sup> M. Lontsi Fomena, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, France, 2008, P. 78.

(2.20)

$T[\rho]$  : est la fonctionnelle d'énergie cinétique.

$V_{ext}[\rho]$  : est la fonctionnelle d'énergie potentielle externe agissant sur les électrons.

$E_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie de répulsion électron-électron, ce terme est lui-même décomposé en deux fonctionnelles.

$$E_{ee}[\rho] = E_{cl}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.21)$$

$E_{cl}[\rho]$  est la fonctionnelle coulombienne des interactions classique électron-électron.

$$E_{cl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.22)$$

Le terme non classique est appelé énergie d'échange corrélation, il est la somme de deux fonctionnelles l'une d'échange  $E_x[\rho]$ , et l'autre de corrélation  $E_c[\rho]$ .

Ainsi, l'énergie totale de l'état fondamental peut se récrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = \int \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{ee}[\rho] \right) d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

$$\text{Avec : } F[\rho] = \int \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

$F[\rho]$  Constitue la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

Le second théorème se base sur l'introduction du principe variationnel sur l'énergie, ainsi «pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho]$ , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité du fondamental  $\rho_0$  »<sup>13</sup>.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \bigg|_{\rho_0} = 0 \quad (2.25)$$

<sup>13</sup> E. Bourgeois, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, France, 2008, P. 15

La solution de l'équation de Schrödinger consiste à chercher la fonction d'onde  $\Psi$  qui satisfait la contrainte de conservation du nombre totale de particule.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.26)$$

### II.2.2. Approche de Kohn-sham

Grâce à l'approche de Kohn-Sham la théorie de Hohenberg et Kohn est transformée en une théorie exploitable d'un point de vue pratique, car Kohn-Sham ont développé un algorithme auto-cohérent SCF (Self Consistent Field), ce qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cette approche est constituée de deux approximations :

**La première approximation :** consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système de fermions non interactifs et de même densité, ainsi les termes d'interaction sont repris comme des corrections aux autres termes. Alors, d'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn, la fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  du système s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{int}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.27)$$

$$\text{Avec : } F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.28)$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$  et  $E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$  sont respectivement l'énergie cinétique du système sans interaction et l'énergie de répulsion électron-électron.

La différence entre le système fictif non interactif et le système réel réactif est traduite par la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{int}}[\rho(\mathbf{r})] - E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.29)$$

De l'équation (2.29) on constate que l'énergie d'échange-corrélation contient en plus de l'échange et de la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique, ces dernières sont très faibles et par conséquent on peut les négliger, ainsi la fonctionnelle  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  s'écrit sous la forme suivante :

(2.30)

**La deuxième approximation :** c'est une formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale, ainsi la forme exacte de l'énergie cinétique pour le système non interactif est donnée comme suit :

$$T = \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \quad (2.31)$$

Les  $|i\rangle$  sont les spin-orbital, et  $n_i$  le nombre d'occupation respective, comme dans notre cas le système est dépourvu de toute interaction alors  $n_i = 1$  pour les N orbital et  $n_i = 0$  pour le reste conformément au principe de Pauli.

### II.2.3. Equation de Kohn-Sham :

Dans le formalisme de kohn-Sham l'équation fondamentale de la dynamique s'exprime en appliquant le principe variationnelle de Hohenberg et Kohn.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.32)$$

Cette équation est identique à celle des théorèmes de Hohenberg et Kohn à la différence que, le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est non interactif se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ .

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} \quad (2.33)$$

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn-Sham réside dans le fait que l'on peut, à travers elle, définir des équations mono électronique dite Kohn-Sham qui, contrairement à l'équation de schrodinger, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.34)$$

$\epsilon_i$  et  $\psi_i$  étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes mono-électronique à partir des quelle la densité  $\rho$  est déterminée.

Sham se fait de façon auto-cohérente, car le terme  $\epsilon_{xc}$  n'est pas connu de manière explicite, ce qui nous contraint à effectuer des approximations.

#### **II.2.4. L'approximation LDA**

C'est la première approximation, elle est dite locale (LDA ou LSDA si on tient compte du spin). Elle considère le système d'électrons comme un gaz d'électrons localement uniforme, en d'autre terme elle s'appuie sur les deux hypothèses suivantes<sup>14</sup> :

- 1- les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\mathbf{r}$ .
- 2- la densité  $\rho(\mathbf{r})$  varie lentement vis-à-vis de  $\mathbf{r}$ .

Même si la LDA fonctionne relativement bien dans le cadre des métaux pour les quels la densité est fortement uniforme, elle échoue, en revanche, dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de  $\mathbf{r}$ .

En effet la LDA sous estime l'énergie d'échange de 10% et surestime l'énergie de corrélation d'un facteur proche de 100%, aussi elle surestime l'énergie de liaison et prédit les longueurs de liaison à l'équilibre plus courte que celle déterminées expérimentalement<sup>15</sup>.

Après la LDA, d'autres approximations viennent dans le but d'améliorer les résultats obtenus, comme les fonctionnelle GGA, Meta GGA et Hybrid. Dans le présent travail, nous avons utilisé la fonctionnelle GGA.

#### **II.2.5. L'approximation GGA**

La densité électronique d'un système électronique est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à une autre dans un atome, ou lorsque l'on passe d'un atome à un autre dans une molécule). La GGA est la première correction apportée à la LDA, elle consiste alors à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

<sup>14</sup> R. Arras, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2008, P. 38.

<sup>15</sup> E. Megchiche, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2007, P. 25.

Le potentiel  $\mathcal{E}_{\text{ex}}$  peut s'écrire en fonction d'énergie d'échange  $\mathcal{E}_{\text{ex}}^{\text{ex}}$  et de corrélation  $\mathcal{E}_{\text{ex}}^{\text{cor}}$  d'un gaz d'électrons uniforme auxquels sont ajoutés les termes correctif<sup>6</sup>.

Comme attendu, l'approximation GGA donne des résultats meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité; c'est notamment le cas des oxydes de métaux de transition qui possèdent des électrons très localisés.

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de décrire et d'exprimer les fonctions d'ondes mono-électronique [27][28] comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonction de base<sup>17</sup>, nos deux alliages sont des systèmes périodique alors le théorème de Bloch permet de décrire toute fonction d'onde comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k}$  vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale [27][28] ayant la périodicité du système.

En effet, le code de calcul Quantum Espresso que nous allons utiliser se base sur la méthode (c'est-à-dire, la base de fonctions mono électronique utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham) des ondes planes, cette dernière utilise la fonction de Block, et elle est constituée d'un groupe de méthode comme la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) et celle des ondes planes augmentées (APW).

<sup>17</sup> J. Ali, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 2010, P. 37.

## APW

Introduite par Slater, dont le but de restreindre le nombre de fonctions de bases pour décrire la fonction d'onde typique du solide, la méthode APW repose sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme «muffin-tin» (présente une symétrie sphérique), ainsi que sur le fait, qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être comme étant lisses, il est donc possible et juste de séparer l'espace physique en deux zones, la première caractérisée par les sphères «muffin-tin» où il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume, la deuxième est la région interstitielle dont la densité électronique est faible. Alors, les fonctions d'ondes du cristal vont être développées dans deux bases différentes suivant la région considérée :

- A l'intérieur de la sphère de rayon  $R_0$ , on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi, on peut construire une fonction d'onde totale continue en tout point, sauf que pour décrire les électrons de cœur et suivre les fortes oscillations de leur fonction d'onde cela sollicite une base très étendue.

### II.3.2. Le Pseudopotentiel

Au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électron, par exemple les métaux de transition, qui se caractérisent par une localisation des orbitales d, le calcul numérique sur l'état fondamental électronique du système rencontre des problèmes techniques, et il devient très lent, pour surmonter ces problèmes, l'approximation du pseudopotentiel permet de développer les fonctions d'onde électronique sur un nombre réduit d'ondes planes en remplaçant le potentiel ionique, fortement interagissant à cause des noyaux et des électrons de cœur rigidement liés, par un potentiel effectif décrivant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (noyau et électrons de cœur) légèrement interagissant. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valences<sup>18</sup>.

<sup>18</sup> F. Saad, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2009. P. 18.

La différence des structures électronique des systèmes conduit à la construction de plusieurs types de pseudopotentiel. Dans certains cas il arrive de construire des pseudo-orbitales avec une variation plus faible que celle de l'orbitale réelle, et cela entraîne une perte d'efficacité de ces pseudo-potentiels. Pour remédier à ce problème, Vanderbilt a développé des pseudo-potentiels dit ultrasoft (que nous utiliserons pour notre calcul), où le concept de conservation de la norme n'est pas respecté, et les pseudo-fonctions d'onde sont les plus douces possibles dans la région du cœur, ce qui nous permet de réduire la taille des bases d'ondes planes. En outre, les pseudo-potentiels ultrasoft sont impliqués dans le processus auto-cohérent. Cependant la densité électronique est déficiente dans la région du cœur, mais le problème est désormais contourné en modifiant la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde.

#### II.4. Equation de la DFT perturbée

Si les atomes se mettent en mouvement sous l'action d'une perturbation le potentiel auto-cohérent déterminé auparavant se modifie, ce qui nous donne :

$$H_{KS}^0 \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i + \delta H_{KS} \Psi_i \quad (2.37)$$

$$\rho = \rho_0 + \delta \rho \quad (2.38)$$

En linéarisant l'équation  $H_{KS}^0 \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i + \delta H_{KS} \Psi_i$  (2.38)

On obtient  $\delta \rho = 4R \sum_i \Psi_i^* \delta H_{KS} \Psi_i$  (2.39)

On détermine la variation de orbitales de Kohn-Sham en utilisant la théorie des perturbations à l'ordre un.

$$H_{KS}^0 \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i + \delta H_{KS} \Psi_i + \delta H_{KS}^2 \Psi_i + \dots \quad (2.40)$$

$H_{KS}^0$  est le hamiltonien de Kohn-Sham non perturbé.

$\delta H_{KS}$  est la correction au premier ordre du potentiel de Kohn-Sham :

$$\delta H_{KS} = \delta V_{KS} + \frac{\delta \rho}{\rho} \quad (2.41)$$

premier ordre des niveaux de Kohn-Sham.

L'équation (2.39) se réécrit sous la forme d'une somme sur tout le spectre du hamiltonien non perturbé.

$$\delta\rho_{\mathbf{r}} = 4 \sum_{\mathbf{r}'} \Psi_{\mathbf{r}}^* \Psi_{\mathbf{r}'} \frac{\langle \mathbf{r} | \hat{H}_0 | \mathbf{r}' \rangle}{\epsilon_{\mathbf{r}'} - \epsilon_{\mathbf{r}}} \quad (2.42)$$

L'indice  $c$  correspond aux états vides alors que l'indice  $v$  fait référence aux états occupés. Les équations (2.41) et (2.42) forment un ensemble auto-cohérent venant compléter les équations de Kohn-Sham pour le système non perturbé.

Le calcul direct de  $\delta\rho_{\mathbf{r}}$  par cette méthode n'est cependant peu applicable car il nécessite de sommer sur une infinité d'états électroniques. Baroni, Giannozzi et Testa<sup>19 20</sup> ont proposé une méthode permettant de contourner ce problème, conduisant à la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) : si le calcul explicite de  $\delta\rho_{\mathbf{r}}$  suivant l'équation (2.42) requiert une connaissance de toutes les valeurs propres du hamiltonien, la réponse à une perturbation extérieure ne dépend que de la composante de la perturbation couplant un état occupé avec un état vide. On peut dès lors écrire le terme de droite de l'équation (2.40) de la manière suivante:

$$\delta\rho_{\mathbf{r}} = 4 \sum_{\mathbf{r}'} \Psi_{\mathbf{r}}^* \Psi_{\mathbf{r}'} \frac{\langle \mathbf{r} | \hat{H}_0 | \mathbf{r}' \rangle}{\epsilon_{\mathbf{r}'} - \epsilon_{\mathbf{r}}} \quad (2.43)$$

où  $\mathbb{P}_c$  est le projecteur sur les états de conduction. Cette procédure permet de réécrire l'équation (2.42)

$$\delta\rho_{\mathbf{r}} = 4 \sum_{\mathbf{r}'} \Psi_{\mathbf{r}}^* \Psi_{\mathbf{r}'} \frac{\langle \mathbf{r} | \hat{H}_0 | \mathbf{r}' \rangle}{\epsilon_{\mathbf{r}'} - \epsilon_{\mathbf{r}}} \quad (2.44)$$

$$\text{Avec } |\mathbf{r}'\rangle \text{ solution de } \hat{H}_0 |\mathbf{r}'\rangle = \epsilon_{\mathbf{r}'} |\mathbf{r}'\rangle \quad (2.45)$$

On peut résoudre numériquement l'équation (2.43) en utilisant les mêmes techniques itératives que pour déterminer l'état fondamental du système

<sup>19</sup> S. Baroni, P. Giannozzi et A. Testa, Phys. Rev. Lett. 1987. 58(18).

<sup>20</sup> S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso et P. Giannozzi, Reviews of Modern Physics, 2001. 73(2)

Depuis l'existence de l'homme sur terre, il ne cesse de travailler, de chercher, afin de faciliter et d'améliorer les conditions de son quotidien, devant la montée démographique dans le monde entier et l'incapacité de la nature à répondre aux besoins ainsi qu'aux exigences de l'humanité, la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est d'un enjeu majeur pour l'industrie actuelle, et ce quelque soit les domaines d'application (micro-électronique, énergie, etc.); pour cela les chimistes et les physiciens s'attachent à l'élaboration de nouvelles techniques et à la perfection des méthodes de modélisation dont l'objectif est de faire adapter ce que la nature a à donner pour notre société d'aujourd'hui.

Dans le cadre de ce travail de mémoire de master, notre étude a porté sur le calcul des courbes de dispersion des phonons, en structure  $L1_0$ , des deux alliages fer-platine (FePt) et cobalt-platine (CoPt). Le calcul a été mené en utilisant la simulation ab-initio (ab-initio est un terme latin qui signifie, à partir du début) à l'aide du code Quantum Espresso. Par ailleurs, notre choix de ce sujet est motivé par deux facteurs essentiels :

Le premier concerne notre sélection pour le FePt et le CoPt, en effet ces deux alliages présentent des caractéristiques très sollicitées, en exemples de leur forte résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est aussi à noter que la phase  $L1_0$  de FePt et CoPt possède une prépondérante anisotropie magnéto-cristalline ce qui leur donne une place privilégiée dans la fabrication des supports pour l'enregistrement magnétique, en outre, ces deux structures sont stables et facilement obtenues après traitement thermique d'une solution solide équimolaire en fer (ou cobalt) et platine.

Le second consiste en notre choix pour le calcul des courbes de dispersion des phonons, le phénomène de vibration a toujours suscité l'attention des physiciens cela est dû à l'impact qu'il a sur l'ensemble des caractéristiques du système, et aussi sur sa stabilité, donc à travers ce calcul, on peut déterminer et avoir une idée sur certaines grandeurs physiques comme, par exemple, la chaleur spécifique et la conductivité thermique.

Pour mener à bien la présentation de notre mémoire, nous avons réparti le travail en trois chapitres.

é à la description des configurations ordonnées des  
 présentation des trois variantes des la phase  $L1_0$ , ensuite  
 nous allons procéder à la formulation de la dynamique vibrationnelle par les deux approche  
 classique et quantique.

Le deuxième chapitre a pour objectif la présentation du cadre théorique des calculs ab-  
 initio, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et mis en œuvre par le code de  
 calcul Quantum Espresso.

Tous les résultats de nos calculs seront regroupés dans le troisième et dernier chapitre,  
 ceux correspondant à l'énergie minimale de la structure  $L1_0$  et nécessaire à la paramétrisation  
 seront exposés en premier, tel que la taille de la supercellule, l'énergie de coupure, et le  
 maillage de la zone de Brillouin, ensuite, nous allons calculé la fréquence propre de vibration  
 pour différentes valeurs du vecteur d'onde  $\vec{q}$  appartenant à la zone de Brillouin, à la fin on  
 tracera les courbe de dispersion des phonons pour les cinq directions de plus haute symétrie  
 ( $\Gamma 001$ ,  $\Gamma 100$ ,  $\Gamma 101$ ,  $\Gamma 110$  et en dernier la direction  $\Gamma 111$ ).



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

## *Chapitre II*

### *Méthodes ab initio*



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

## *Conclusion générale*



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

## *Introduction*



*L P C Q*

# Calcul des courbes de dispersion de phonons dans les alliages FePt et CoPt de structure $L1_0$

# PLAN

- ☐ Introduction.
- ☐ Propriétés des alliages CoPt et FePt.
- ☐ Théorie des vibrations atomique.
- ☐ Méthodologie et description du code de calcul.
- ☐ Résultats et discussions.
- ☐ Conclusion et perspectives.

➤ La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou/et chimiques spécifiques est un enjeu majeur pour l'industrie actuelle, pour cela, les chimistes et les physiciens s'attachent à l'élaboration de nouvelles techniques et à la perfection des méthodes de modélisation.

➤ Les calculs ont été conduits en utilisant le code Quantum Espresso.

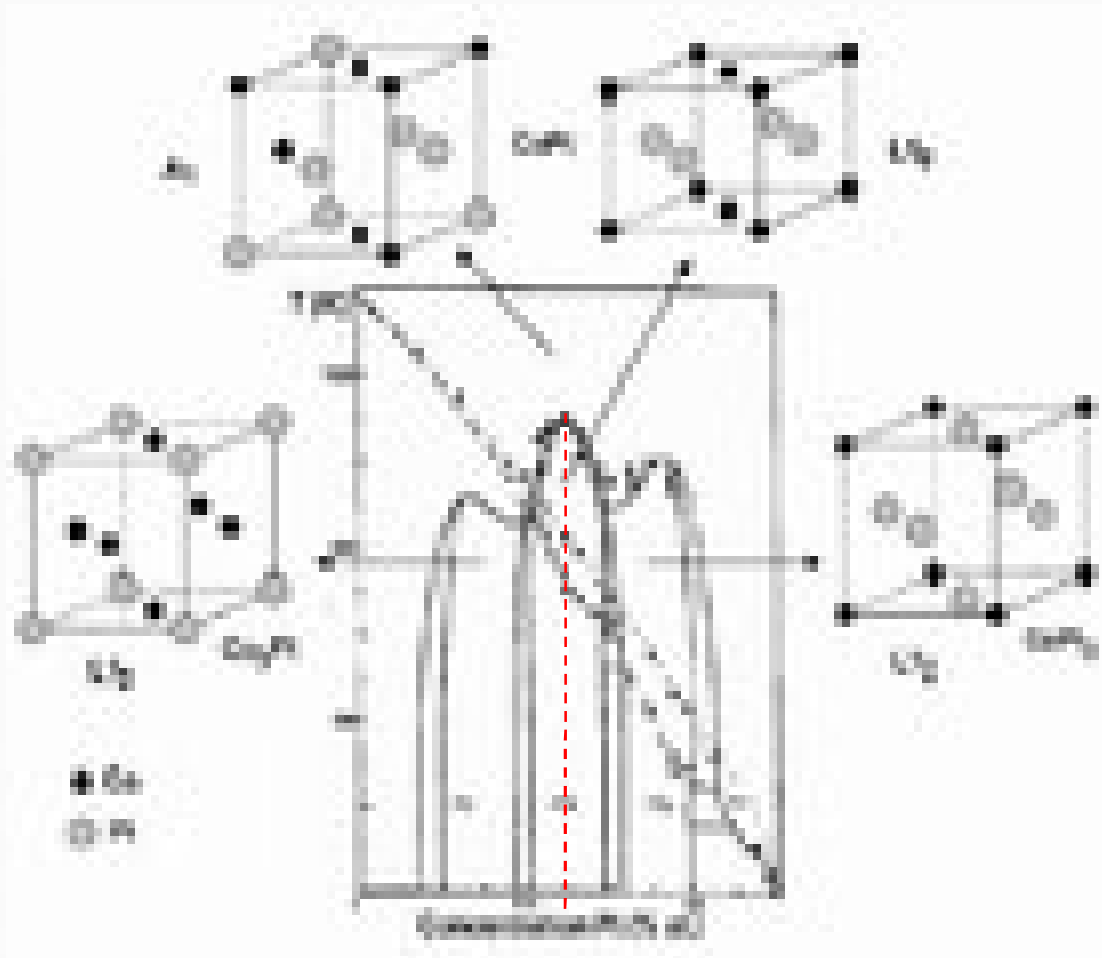
➤ motivations :

• Choix de FePt et CoPt.

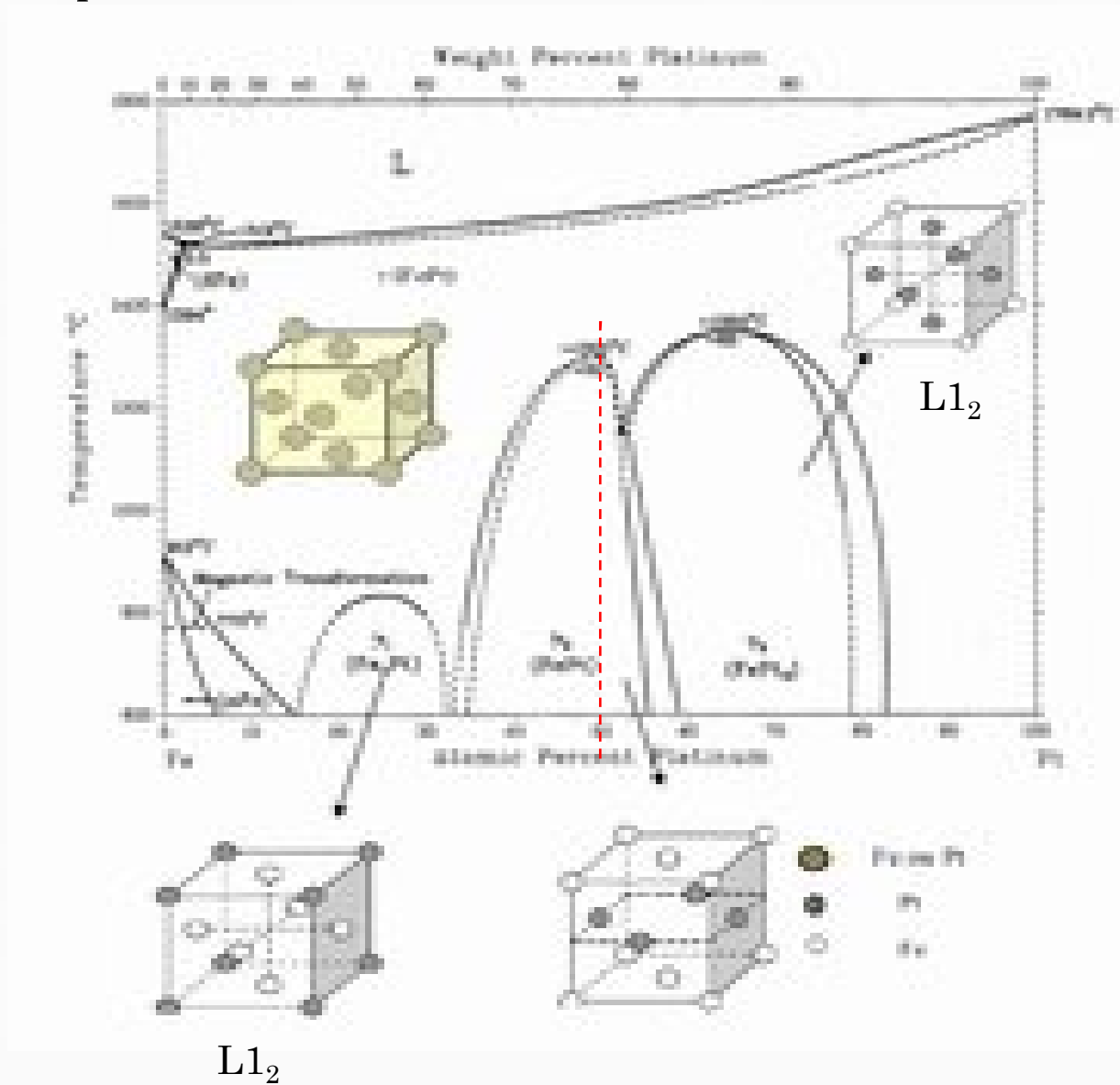
• Calcul des courbes de dispersion de phonons.

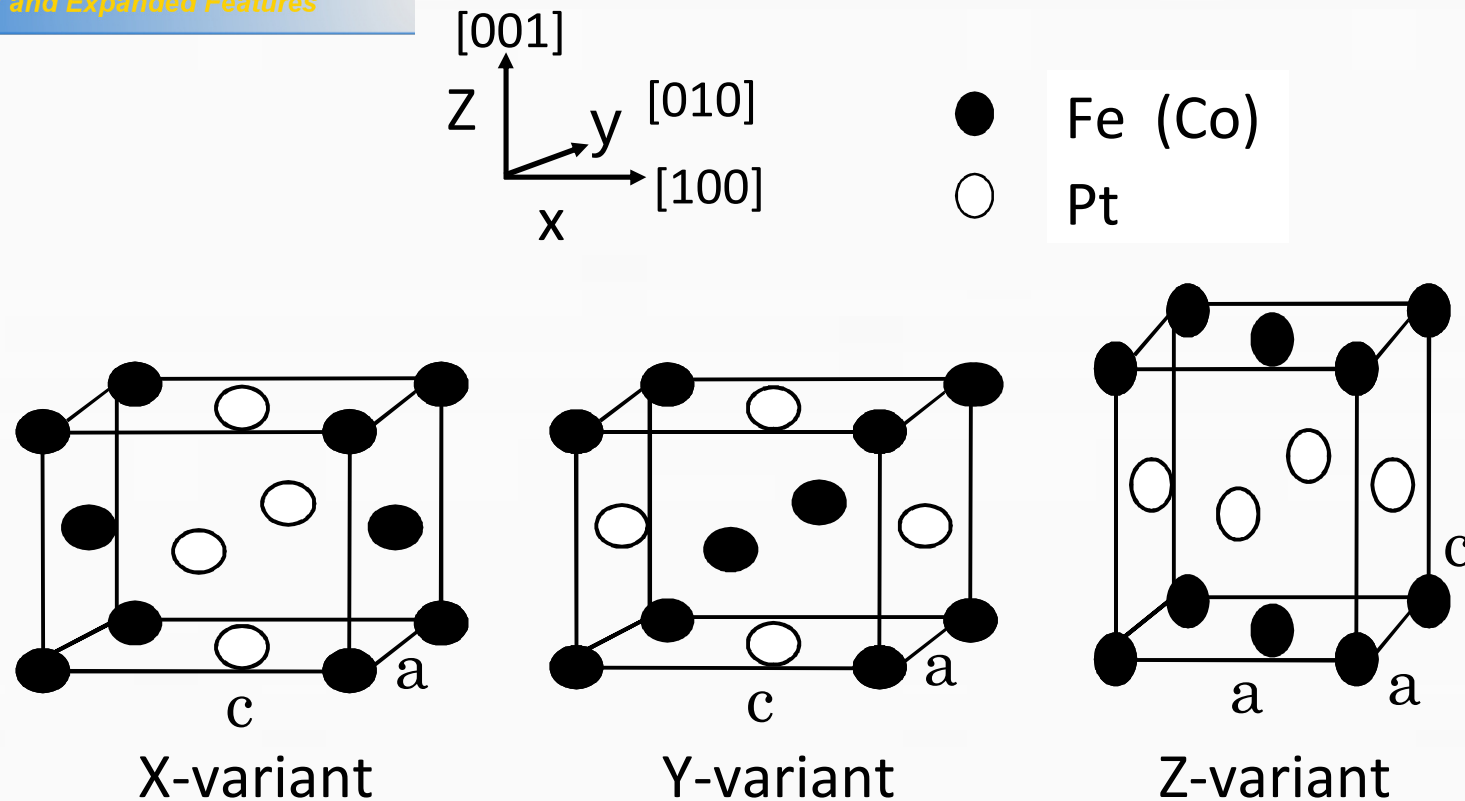
## Propriétés des alliages CoPt et FePt

➤ Diagramme de phases CoPt :



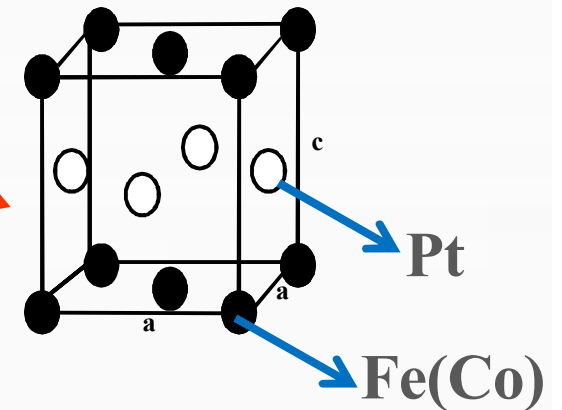
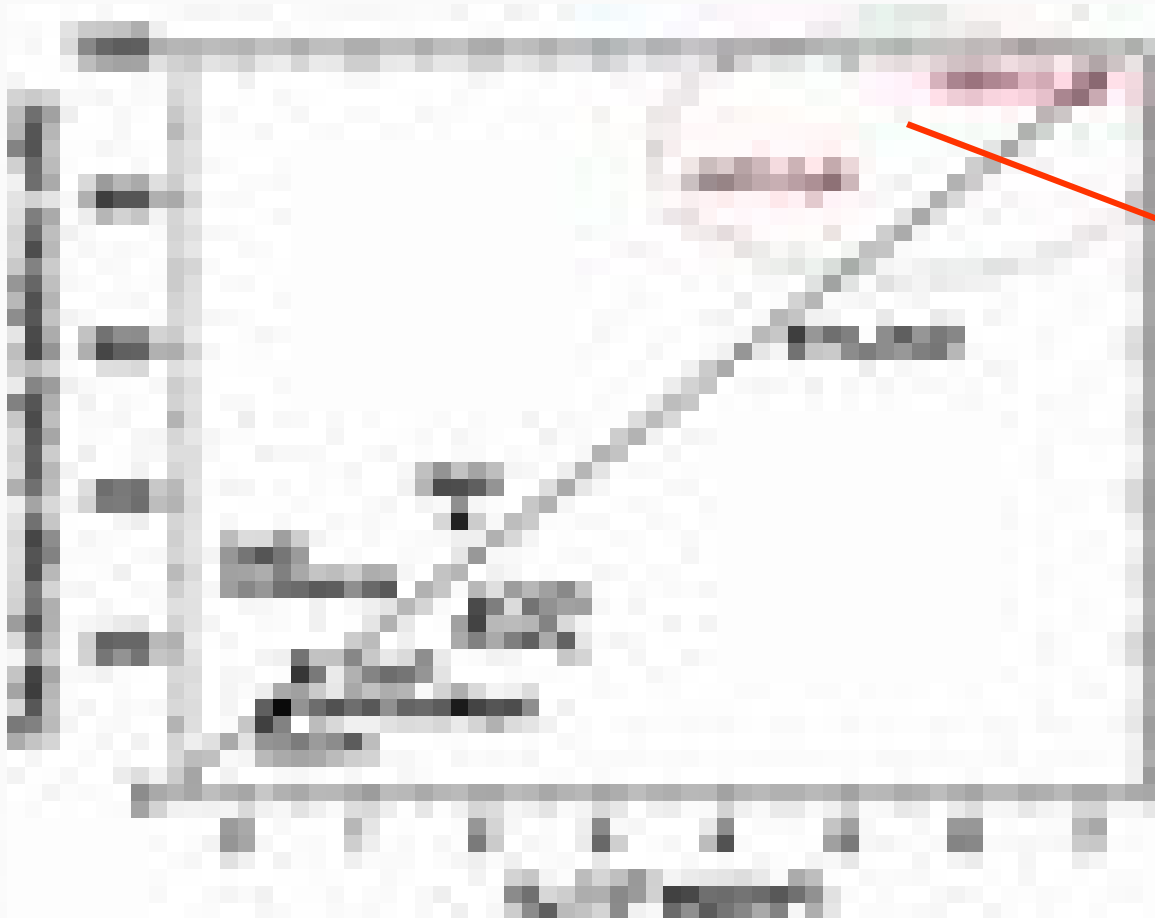
FePt:





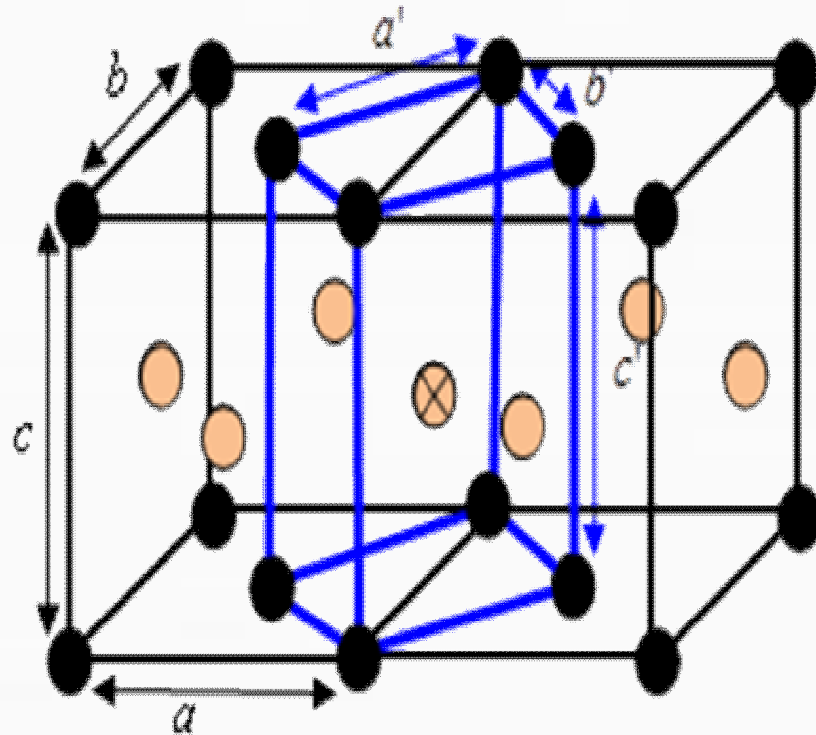
*les trois variantes de la phase  $L1_0$*

istrement en fonction de  
l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.



➤ Forte anisotropie  
magnétique le long de  
c

Ref: W.F. Egelhoff, Jr. (Metallurgy Division, NIST);  
E.B. Svedberg (Seagate Research, Pittsburgh)



● Fe(Co)  
● Pt

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{a}' = \frac{\bar{a} + \bar{b}}{2}, \quad \bar{b}' = \frac{\bar{a} - \bar{b}}{2}, \quad \bar{c}' = \bar{c} \\ a' = b' = \frac{a\sqrt{2}}{2}, \quad c' = c \end{array} \right.$$

- $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$   $\rightarrow$   $a=3.8 \text{ \AA}$ ,  $c=3.7 \text{ \AA}$
- $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$   $\rightarrow$   $a=3.85 \text{ \AA}$ ,  $c=3.71 \text{ \AA}$

**Maille parente tétragonale à faces centrées (noir) et  
maille primitive quadratique (bleu)**

## Théorie des vibrations atomiques

### Approche classique :

Le déplacement instantané dans la direction ..de l'atome  $\kappa$  appartenant à la maille  $\alpha$  est noté par  $\vec{u}_{\alpha,\kappa,\gamma}$ .

Energie potentielle:

$$\Phi(u_{\alpha,\kappa,\gamma}) = \Phi_0 + \sum_{\alpha,\kappa,\gamma} \left. \frac{\partial \Phi(u_{\alpha,\kappa,\gamma})}{\partial u_{\alpha,\kappa,\gamma}} \right|_{u_{\alpha,\kappa,\gamma}=0} u_{\alpha,\kappa,\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\kappa,\gamma} \left. \frac{\partial^2 \Phi(u_{\alpha,\kappa,\gamma})}{\partial u_{\alpha,\kappa,\gamma} \partial u_{\alpha',\kappa',\gamma'}} \right|_{u_{\alpha,\kappa,\gamma}=0} u_{\alpha,\kappa,\gamma} u_{\alpha',\kappa',\gamma'} + \dots \quad (1)$$

La force  $\vec{F}$  exerçant sur l'atome  $(\alpha, \kappa, \gamma)$ , dans la direction  $\gamma$  est donnée sous la forme suivante :

$$\vec{F}_{\alpha, \kappa, \gamma} = M_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha, \kappa, \gamma} = - \sum_{\alpha', \kappa', \gamma'} \left. \frac{\partial^2 \phi(u_{\alpha', \kappa', \gamma'})}{\partial u_{\alpha, \kappa, \gamma} \partial u_{\alpha', \kappa', \gamma'}} \right|_{u_{\alpha, \kappa, \gamma} = 0} u_{\alpha', \kappa', \gamma'} \quad (2)$$

N cellules unités, n atomes par cellule unité  $\longrightarrow$  simplification  
 $\longrightarrow$  périodicité spatiale du cristal.

On pose:  $w_{\alpha, \kappa, \gamma} = \sqrt{M_{\kappa}} u_{\alpha, \kappa, \gamma} \quad (3)$

A partir des équations (2) et (3) on détermine :

$$\ddot{w}_{\alpha, \kappa, \gamma} = \sum_{\alpha', \kappa', \gamma'} D_{\alpha, \kappa, \gamma}^{\alpha', \kappa', \gamma'} w_{\alpha', \kappa', \gamma'} \quad (4)$$

La relation de dispersion est:

$$\omega^2(\vec{q}) e_{\gamma, \kappa}(\vec{q}) = \sum_{\gamma', \kappa'} C(\vec{q})_{\kappa, \gamma'}^{\kappa', \gamma'} e_{\kappa', \gamma'}(\vec{q}) \quad (5)$$

Avec: 
$$C(\vec{q})_{\gamma, \kappa}^{\gamma', \kappa'} = \sum_{\alpha} D_{\alpha, \kappa, \gamma}^{\alpha', \kappa', \gamma'}(\vec{R}_{\alpha}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\alpha}) \quad (6)$$

En appliquant les conditions cyclique de Born-Von Karman, on voit que pour une zone de Brillouin de longueur  $\frac{2\pi}{L}$  correspond N points  $\vec{q}$  permis.

## Approche quantique :

Les  $nN$  noyaux du cristal ont un hamiltonien de la forme suivante :

$$H = \sum_{\alpha, \kappa, \gamma} \frac{p_{\alpha, \kappa, \gamma}^2}{2M_{\kappa}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \kappa, \gamma} \sum_{\alpha', \kappa', \gamma'} \left. \frac{\partial^2 \phi(u_{\alpha, \kappa, \gamma})}{\partial u_{\alpha, \kappa, \gamma} \partial u_{\alpha', \kappa', \gamma'}} \right|_{u_{\alpha, \kappa, \gamma}=0} u_{\alpha, \kappa, \gamma} u_{\alpha', \kappa', \gamma'} \quad (7)$$

Après une transformation linéaire des opérateurs de quantité de mouvement  $\vec{p}_{\alpha, \kappa}$ ,  
et des opérateurs de position  $\vec{u}_{\alpha, \kappa}$

La somme de  $3nN$  hamiltonien d'oscillateurs harmonique .

$$H = \sum_{j, \vec{q}} \frac{\hbar}{2\pi} \omega(j, \vec{q}) \left( b_{j, \vec{q}}^{\dagger} b_{j, \vec{q}} + \frac{1}{2} \right) \quad (8)$$

Les valeurs propres de (8) sont de la forme suivante :

$$E = \sum_{j, \vec{q}} \left( n_{j, \vec{q}} + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{2\pi} \omega(j, \vec{q}) \quad (9)$$

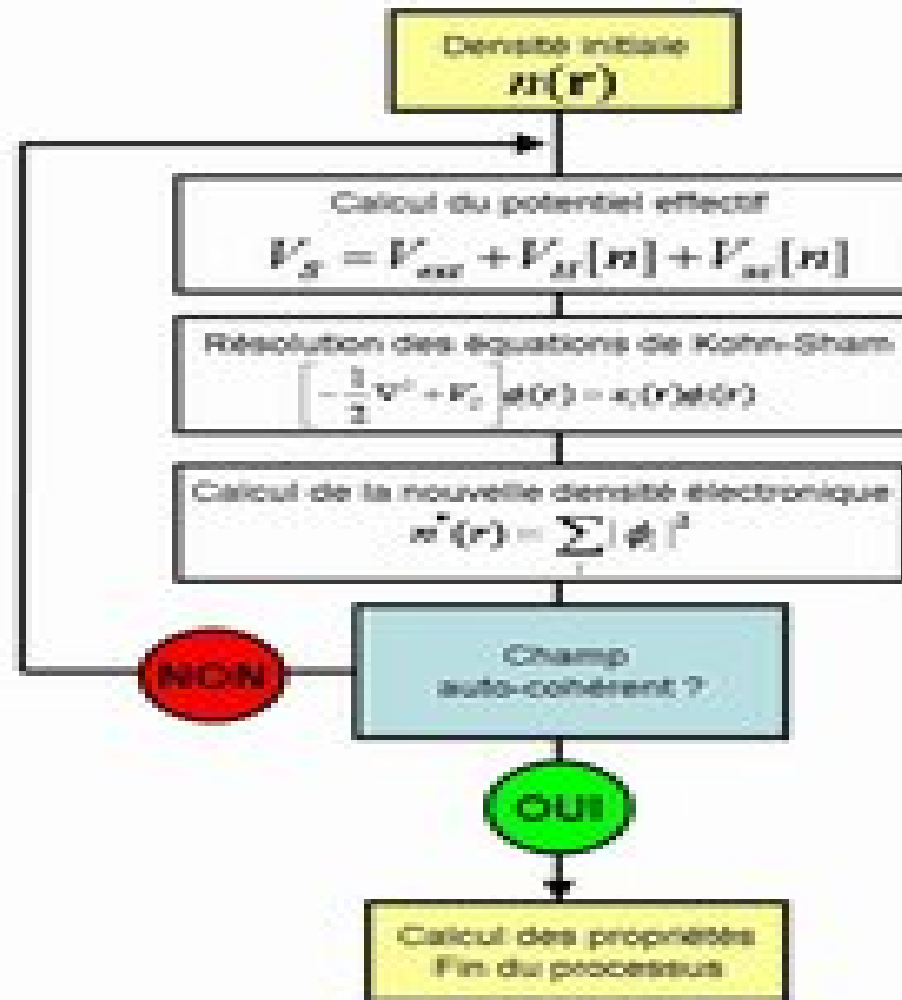
Comme,  $n_{j, \vec{q}}$  appartient à l'ensemble des entiers naturels, les énergies des noyaux sont égales à la suite de  $\frac{\hbar}{2\pi} \omega(j, \vec{q})$

## Méthodologie et description du code de calcul

Le code Quantum Espresso est conçu par la collaboration de plusieurs institutions sous l'initiative DEMOCRITOS National Simulation Centre of INFN . Ce code met en œuvre diverses méthodes et algorithmes; il utilise, une base d'onde plane, et la technique du pseudopotentiel.

Le code Quantum Espresso est basé sur la méthode DFT .

consistant-field)



**Schéma de la résolution auto-cohérente**



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

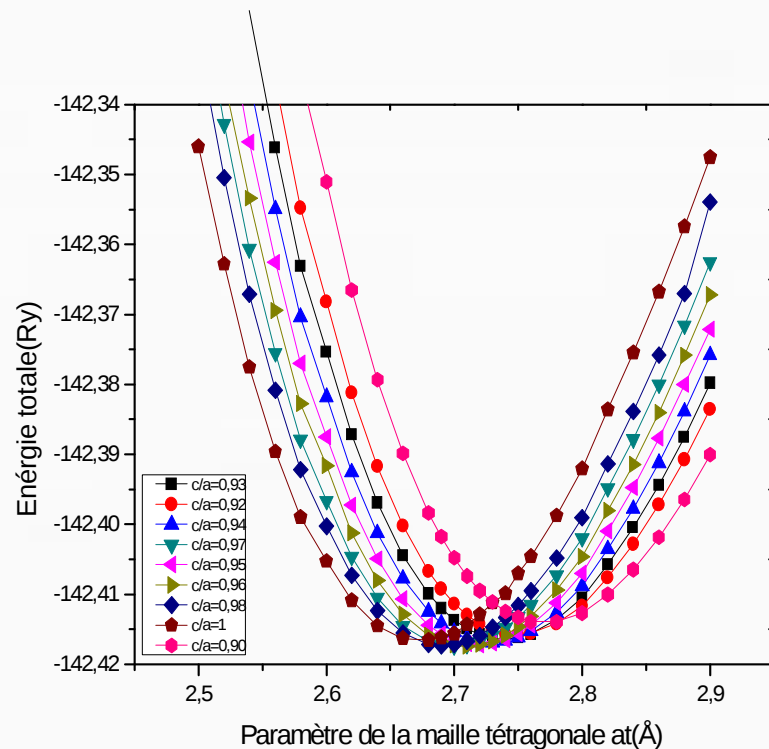
[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

## Résultats et discussions

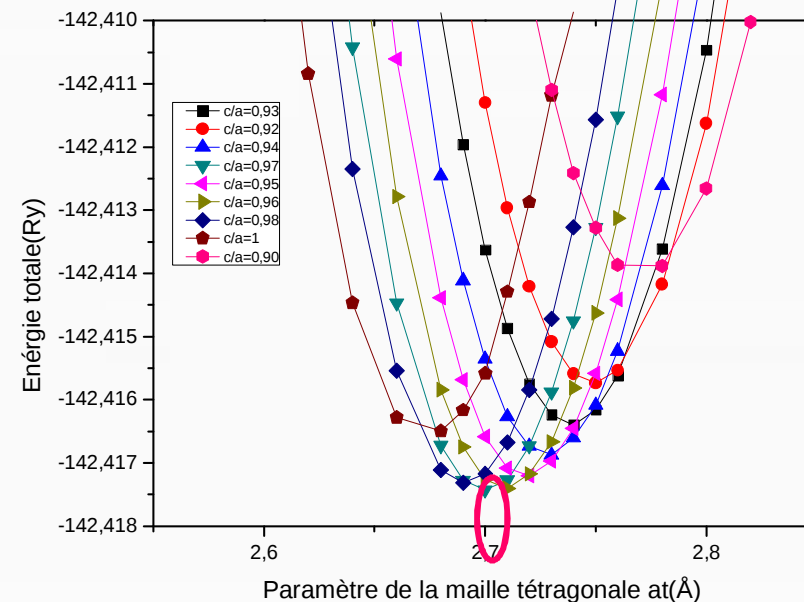
- ✓ Taille de la supercellule.
- ✓ Energie de coupure.
- ✓ Maillage aux points k.

le :

FePt  $L1_0$   $a_t$  2,5 Å  $\rightarrow$  2,9 Å en fonction de  $c/a$ .

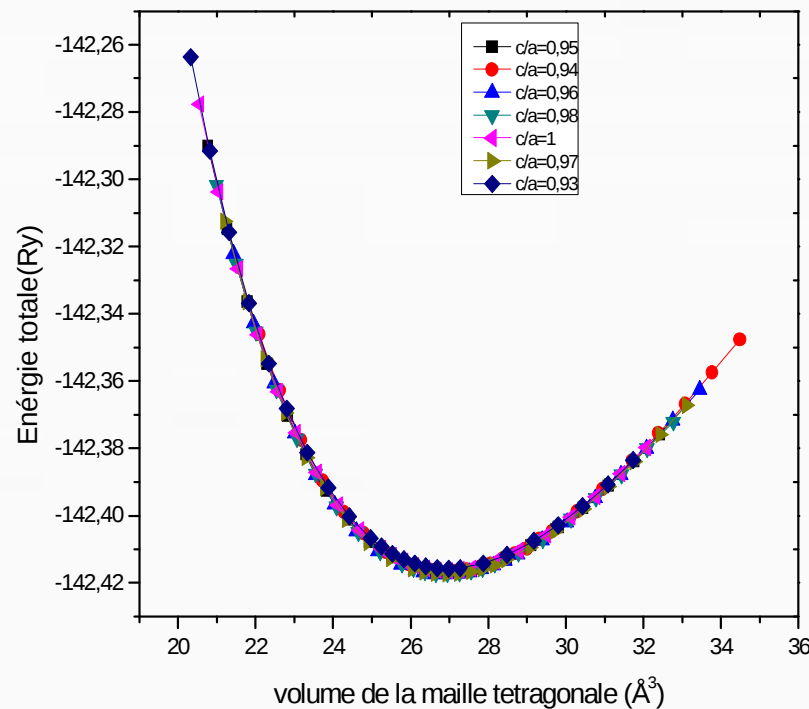


Energie minimale = -142,41742 Ry  
 $c/a = 0,97$  et  $a_t = 2,7$  Å.

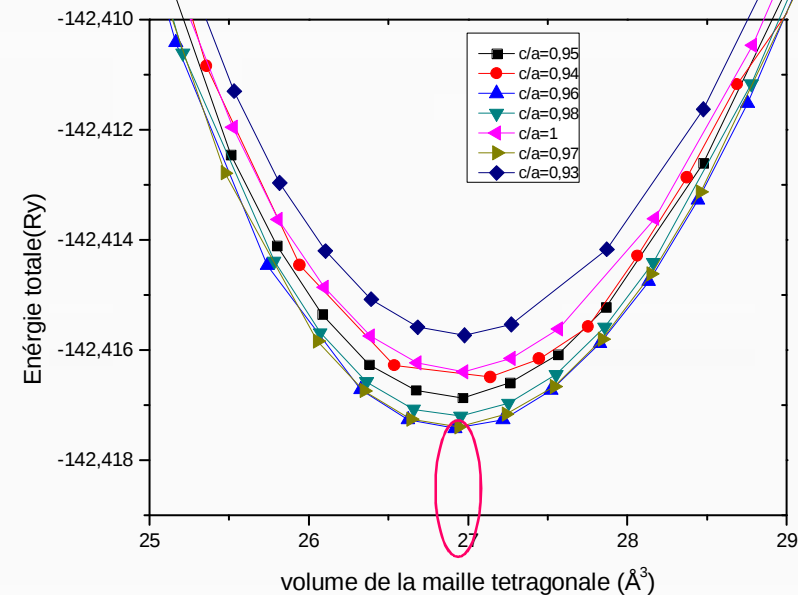


**Variation de l' énergie de la structure  $L1_0$  (FePt) en  
fonction de  $a_t$  pour les différentes valeurs de  $c/a$ .**

## Tracé du graphe de l'énergie totale de la phase $L1_0$ en fonction du volume



Energie minimale = -142,41742 Ry  
 $c/a = 0,97$  et  $V_t = 26,920 \text{ \AA}^3$ .



**Variation de l' énergie de la structure tétragonale de l'alliage FePt En fonction du volume pour différents rapport  $c/a$ .**

représente le minimum de l'énergie totale pour différentes valeurs de  $c/a$ .

| $a_t$ (Å) | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $c/a$ | $v$ (Å <sup>3</sup> ) | $E_t$ (Ry) |
|-----------|---------|---------|-------|-----------------------|------------|
| 2,7       | 3,80    | 3,69    | 0,97  | 26,920                | -142,41742 |
| 2,71      | 3,82    | 3,66    | 0,96  | 26,940                | -142,41739 |
| 2,69      | 3,79    | 3,71    | 0,98  | 26,896                | -142,41731 |
| 2,72      | 3,83    | 3,64    | 0,95  | 26,955                | -142,41720 |
| 2,73      | 3,84    | 3,61    | 0,94  | 26,967                | -142,41687 |
| 2,68      | 3,77    | 3,77    | 1     | 27,140                | -142,41649 |
| 2,74      | 3,86    | 3,59    | 0,93  | 26,974                | -142,41639 |
| 2,75      | 3,87    | 3,56    | 0,92  | 26,977                | -142,41573 |
| 2,78      | 3,91    | 3,52    | 0,9   | 27,264                | -142,41388 |

**Les énergies minimale pour les différents rapports  $c/a$ ,**

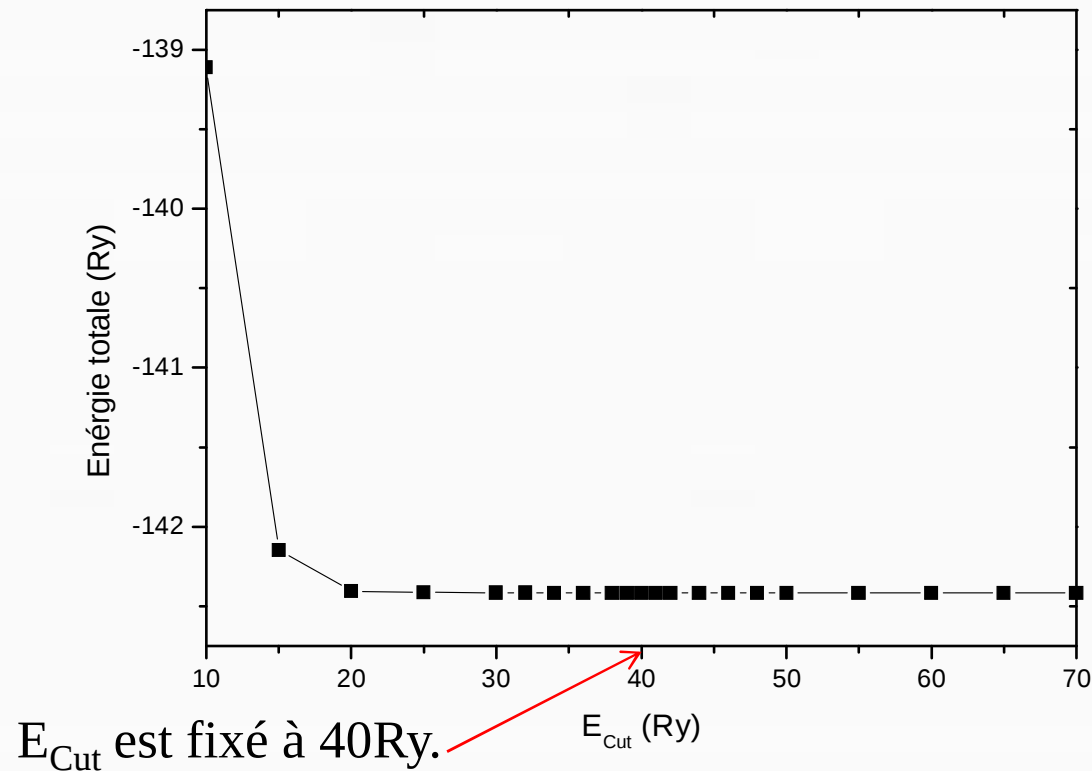
Les résultats obtenus pour la structure  $L1_0$  de l'alloi CoPt.

|                   |           |           |           |           |           |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| c/a               | 0,90      | 0,93      | 0,95      | 0,97      | 0,98      |
| $a_t(\text{\AA})$ | 2,751     | 2,722     | 2,702     | 2,687     | 2,673     |
| $a(\text{\AA})$   | 3,890     | 3,849     | 3,829     | 3,799     | 3,780     |
| $c(\text{\AA})$   | 3,501     | 3,579     | 3,637     | 3,685     | 3,704     |
| Et(Ry)            | -161,0228 | -161,0243 | -161,0246 | -161,0244 | -161,0241 |

**Les énergies totale du système CoPt  
pour différents rapports c/a.**

## Variation de l'énergie totale du système FePt en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{\text{Cut}}$ )

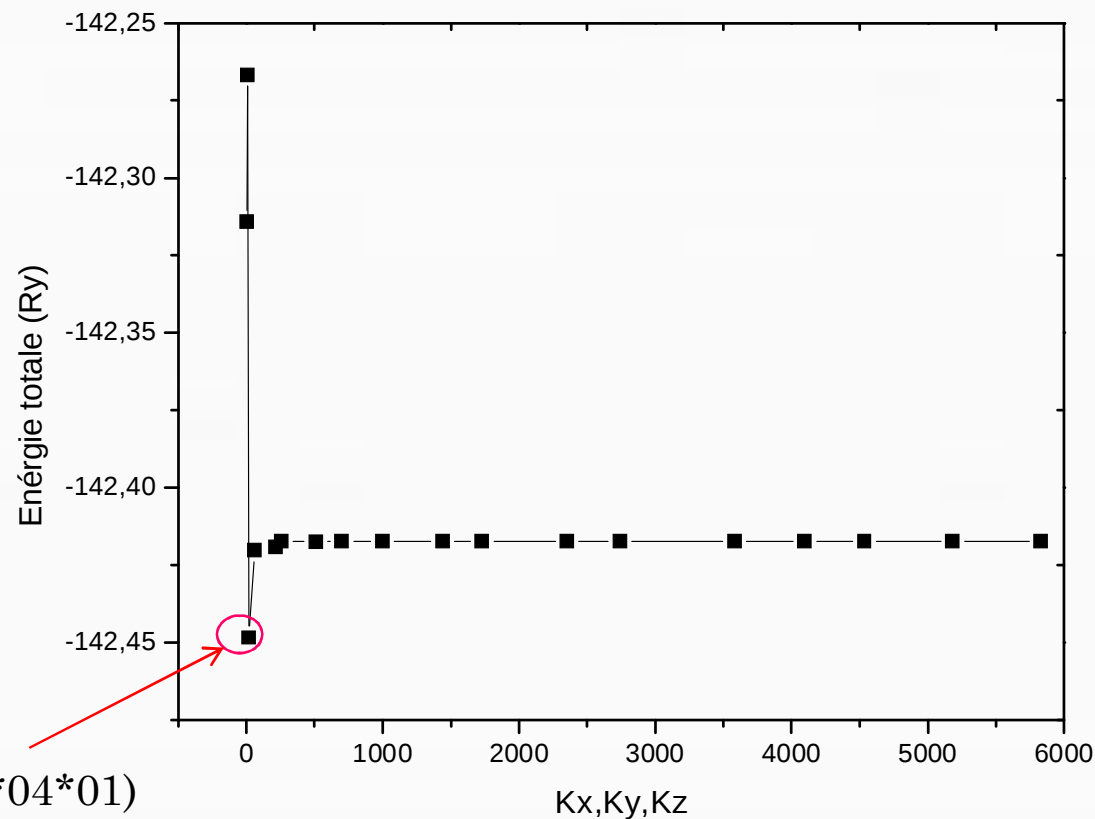
Recherche de la stabilité de l'énergie totale en variant  $E_{\text{Cut}}$  de 10Ry à 100Ry:



**Variation de l'énergie totale du système FePt  $L1_0$   
en fonction de l'énergie de coupure.**

## Énergie totale du système FePt en fonction du nombre de points k

$(k_x * k_y * k_z)$  varie de  $(02*02*01)$  jusqu'à  $(18*18*18)$ .



L'énergie se stabilise à partir de la configuration  $(10*10*7)$ .

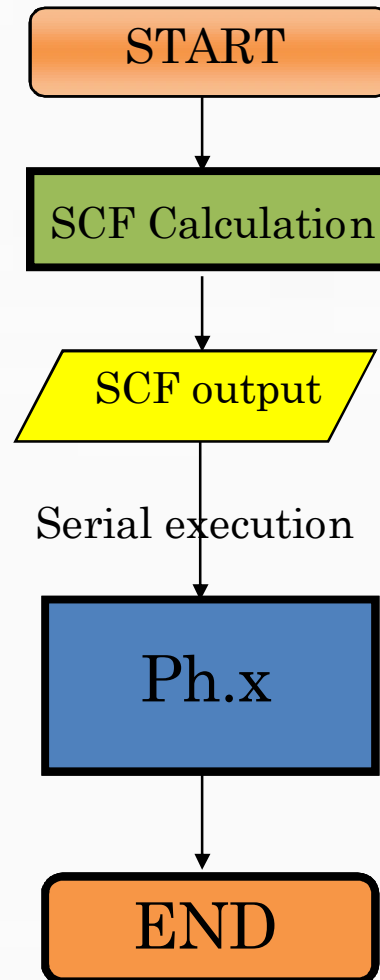
**Evolution de l'énergie totale du système FePt  
en fonction du nombre de points k.**

Les résultats obtenus pour les deux alliages

|                           |                   | FePt       | CoPt      |
|---------------------------|-------------------|------------|-----------|
| Taille de la supercellule | $a_t(\text{\AA})$ | 2,7        | 2,708     |
|                           | $c(\text{\AA})$   | 3,69279    | 3,6382    |
|                           | $v(\text{\AA}^3)$ | 26,919     | 26,679    |
| Énergie de coupure (Ry)   |                   | 40         | 35        |
| Maillage aux points k     |                   | 14*14*11   | 14*14*11  |
| Energie minimale          |                   | -142,41742 | -161,0246 |

**Les trois paramètres nécessaires à la résolution des équations de Kohn-Sham, ainsi que pour le calcul des courbes de dispersion des phonons.**

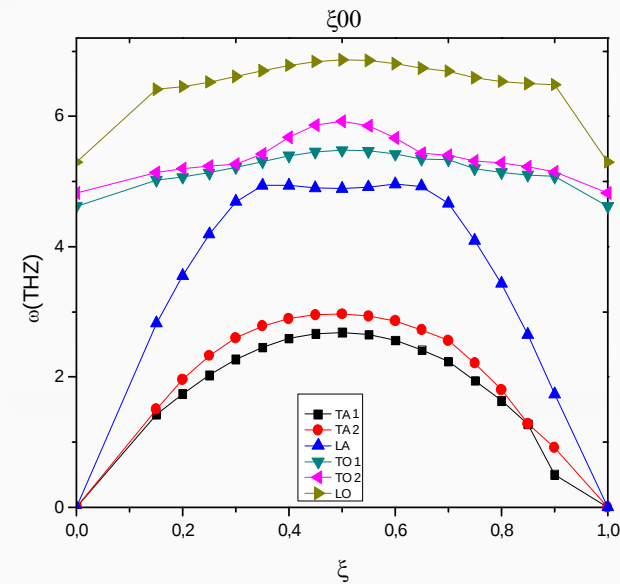
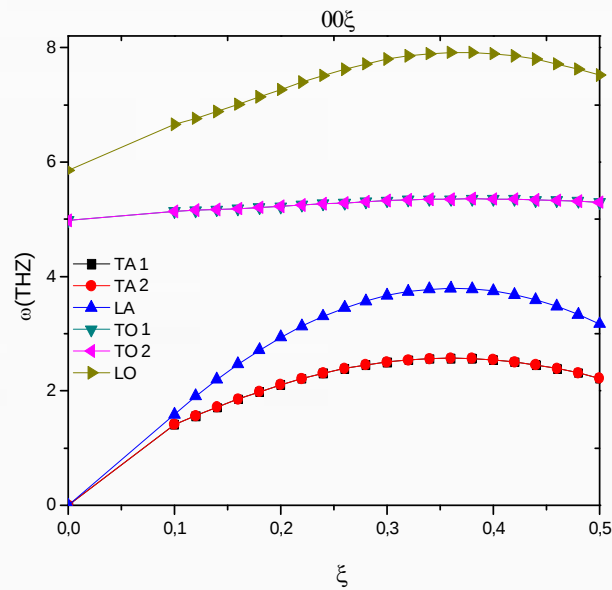
S



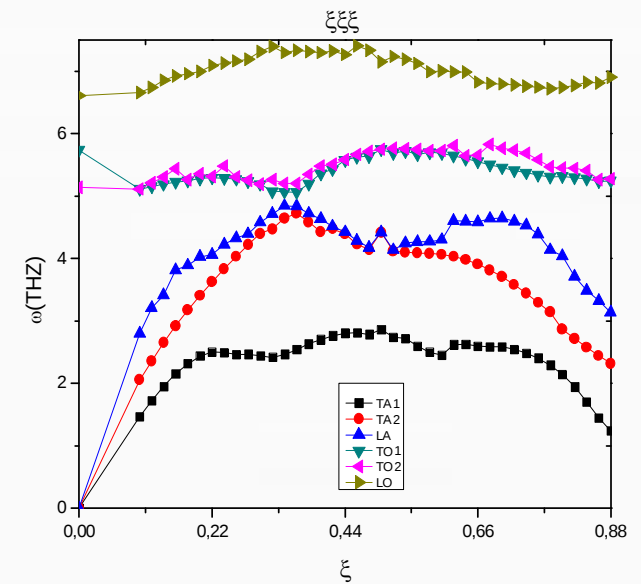
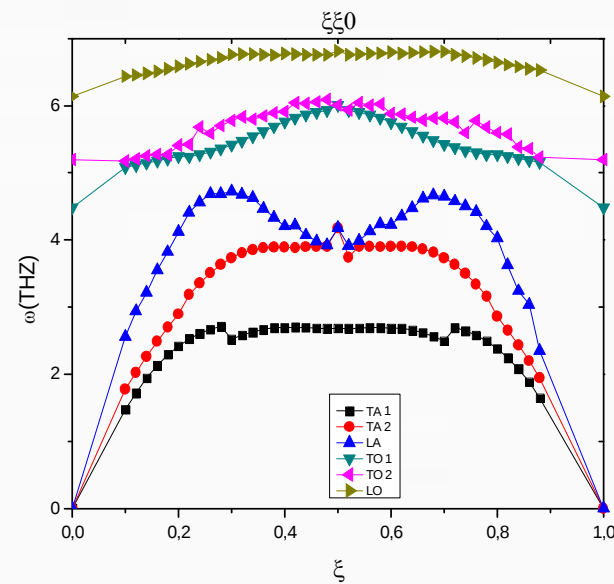
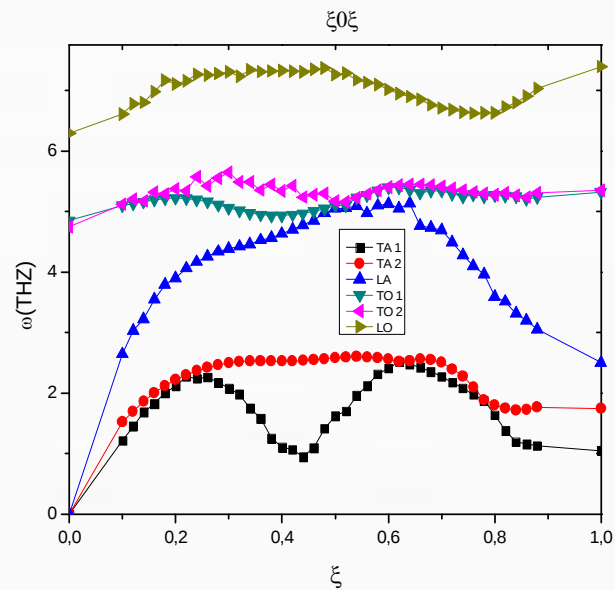
Organigramme décrivant le calcul de phonons

## phonons

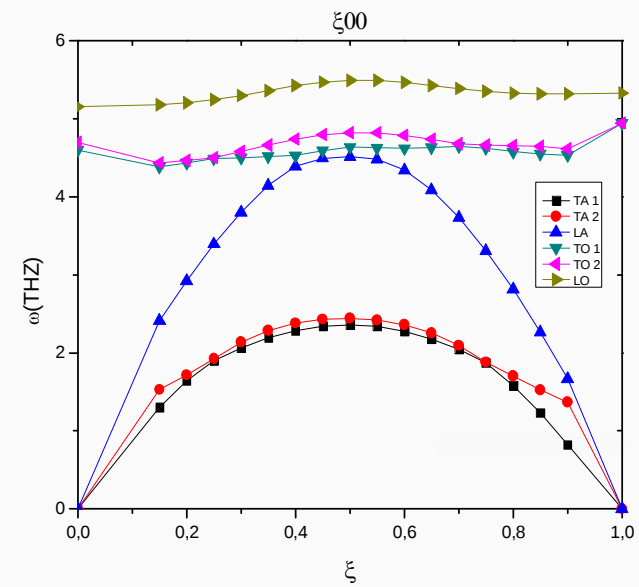
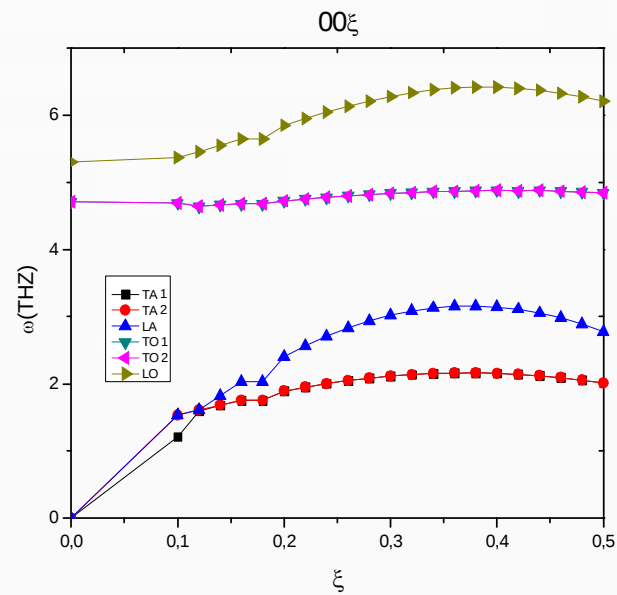
### Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie ( $[00\xi]$ et $[\xi00]$ ) dans FePt



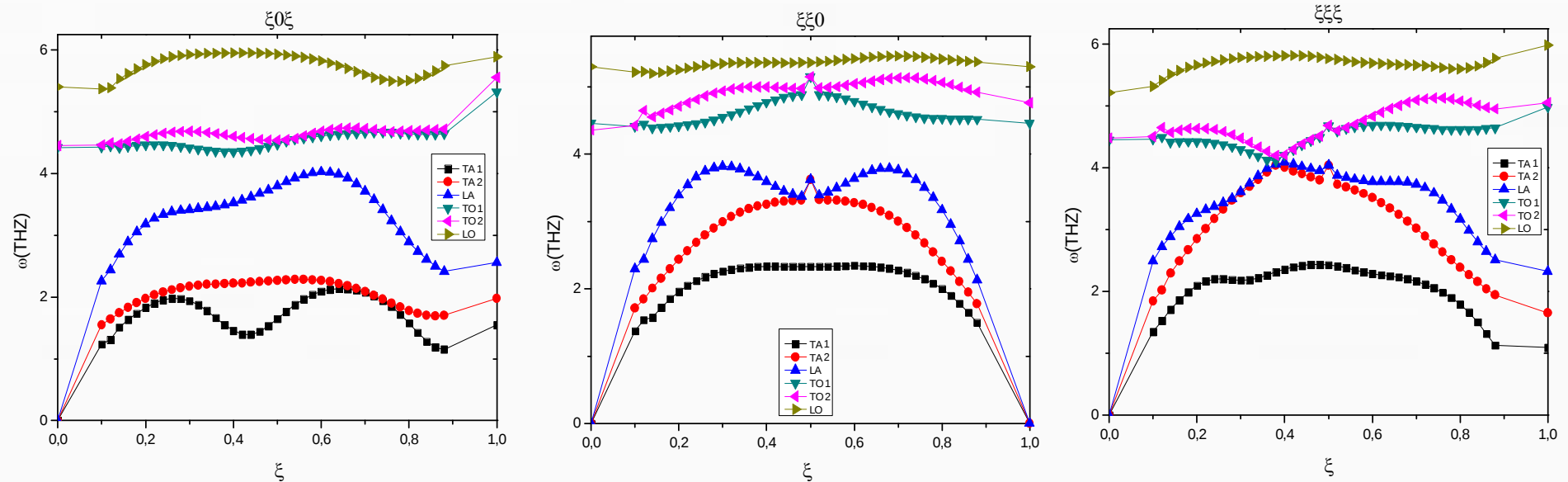
## Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie ( $[\xi 0 \xi]$ , $[\xi \xi 0]$ et $[\xi \xi \xi]$ ) dans FePt



## Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie ( $[00\xi]$ et $[\xi00]$ ) dans CoPt



## Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie ( $[\xi 0 \xi]$ , $[\xi \xi 0]$ et $[\xi \xi \xi]$ ) dans CoPt



Et nous avons déterminé :

- La taille de la supercellule ( $a_t=2,7\text{\AA}$ ,  $c = 3,692\text{\AA}$  pour le FePt, et  $a_t=2,708\text{\AA}$ ,  $c = 3,638\text{\AA}$  pour le CoPt)
- Energie de coupure : FePt ( $E_{\text{cut}}=40\text{Ry}$ ) , CoPt ( $E_{\text{cut}}=35\text{Ry}$ )
- Maillage aux points k :  $14*14*11$
- Le spectres de dispersion des phonons composé de 3 branches acoustique et 3 autres optique.

Comme perspectives :

- Détermination des grandeurs thermodynamique et élastique.
- effet de la surface sur la dynamique vibrationnelle des systèmes FePt, CoPt.
- interaction phonons - électrons



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Résultats et discussion

# Merci de votre attention



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

# Merci de votre attention

- [1] Y. Dahmane, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, p. 17
- [2] J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M. C. Cadeville, J. Phys : Condens. Matter 1, 491 (1989).
- [3] T. Massalsky (Eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- [4] P. Fredriksson, Doctoral dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm (2003).
- [5] A. Cebollada, R. F. C. Farrow et M. T. Toney, Magnetic Nanostructures, Ed. H. S. Nalwa (2002)
- [6] R. Chadli, Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou , Algérie, 2012, P. 35.
- [7] J. D. Patterson and B. C. Bailey, Solid-state physic : Introduction to the theory, Elsevier Springer- Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [8] P. Ghosez et J. Raty, cours de physique des matériaux, Université de Liège, France, 2007-2008, P. 6.
- [9] P. Chaquin  $\square$  LCT  $\square$  UPMC  $\square$  Pratique de la Chimie Théorique. P. 01.
- [10] Robert G. Parr et Weitao Yang, *op. cit*, 47
- [11] P.A.M. Dirac, « Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom », dans Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 26, **1930**, p. 376-385
- [12] M. Lontsi Fomena, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France, 2008, P. 78.
- [13] E. Bourgeois, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, France, 2008, P. 15.
- [14] R. Arras, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2008, P. 38.
- [15] E. Megchiche, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2007, P. 25.
- [16] E. Lontsi Fomena, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, France, 2007, P. 25.
- [17] J. Ali, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 2010, P. 37.
- [18] F. Saad, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2009. P.18.
- [19] S. Baroni, P. Giannozzi et A. Testa, Phys. Rev. Lett. 1987. 58(18).
- [20] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso et P. Giannozzi, Reviews of Modern Physics, 2001. 73(2)
- [21] A. Sediri. Mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.

[23] A. Dannenberg, Markus E. Gruner, A. Hucht, P. Arxiv: 0909. 0420v2 [Cond –mat.mtr-sci], (2009).

[24] J. Souhabi, Thèse de doctorat, Université de Metz , France, 2010,P.33.

[25] L. Messad, Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 2009.



**PDF**  
Complete

*Your complimentary  
use period has ended.  
Thank you for using  
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to  
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

## *Références bibliographiques*

## Résumé

Notre travail de mémoire de fin d'étude porte sur le calcul des courbes de dispersion de phonons dans les alliages FePt, CoPt de structure  $L1_0$ . Le calcul a été conduit en utilisant la simulation ab-initio à l'aide du code Quantum Espresso. Nous avons déterminé les trois paramètres caractérisant la stabilité de la structure  $L1_0$  pour l'alliage FePt (la taille de la supercellule, l'énergie de coupure et le maillage aux point  $k$ ) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette investigation n'a pas concerné l'alliage CoPt car les résultats existent déjà, et ils ont été calculés avec le même code. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux calculés par d'autres méthodes théoriques. L'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFTP) nous a permis de calculer les courbes de dispersion dans les cinq directions de plus hautes symétries: [001], [100], [101], [110] et [111]. Aucune bande interdite entre les modes acoustiques et optique n'a été observée, malgré l'apparition de hautes fréquences.