

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



**Université Ibn Khaldoun – Tiaret**

**Faculté des Sciences de la Matière**

**Département de physique**

# **Mémoire**

Présenté par

**RAHAL Oussama Abderrezek**

Pour obtenir le diplôme

***Master***

**Spécialité: Physique des Matériaux**

Sujet :

**Etude du Premier Principe des Propriétés Structurales et  
Optoélectroniques des Matériaux Heuslers**

**Soutenu le: 30 /06 /2022**

**Devant le jury :**

Mr YANALLAH Khelifa	Pr	Président	U.Tiaret
Mr ADJADJ Aze Eddine	MCA	Encadreur	U.Tiaret
Mr HALIS Ladjel	MCB	Examineur	U.Tiaret

Année Universitaire : 2021/2022

## *Remerciements*

*Allah le bénéfique soit loué et qu'il nous guide sur la bonne voie*

*Ainsi Je remercie mon encadreur, Professeur ADJAJ  
Azedine , pour tous ses conseils et ses orientations pour la  
réalisation de ce travail.*

*Aux membres du jury qui ont bien voulu lire et évaluer  
le présent Mémoire*

*Et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la  
réalisation de ce travail.*

## *D*édicace

*A nos chers parents, pour leurs dévouements, leurs amours, leur compréhension, leurs sacrifices, leur tendresse, leurs prières et leur patience à notre égard.*

*Mes chers frères et sœurs*

*A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Tableau de matière

Remerciements	
Dédicace	
Introduction générale .....	02
<b>Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler</b>	
I.1. Les différentes forme magnétisme .....	04
I.1.1 Diamagnétisme.....	04
I.1.2. Paramagnétisme .....	05
I.1.3. Ferromagnétisme .....	05
I.1.4. Ferrimagnétisme.....	05
I.1.5. L'antiferromagnétisme.....	05
I.2. Alliages d'Heusler et demi-Heusler .....	06
I.2.1.La Découverte .....	07
I.2.2.Structure cristalline.....	08
I.2.2.1.Alliages demi-Heusler .....	08
I.2.2.2.Alliages Heusler .....	09
I.3. Les Composés Heusler et le magnétisme .....	12
I.4. Matériaux magnétiques pour la spintronique.....	15
I.4.1Magnétorésistance Géante .....	16
I.4.2Magnétorésistance Tunnel .....	16
I.5.Les applications.....	17
I.6.Les demi-métaux dans la spintronique.....	18
I.6.1. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	19
I.7. Composés Heusler pour Système thermoélectrique.....	20
Référence : .....	22
<b>Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	
Introduction :.....	26
II-1. Équation de Schrödinger.....	27
II-2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	28
II-3. Les approximations basées sur la fonction d'onde .....	29
II-3.1 Méthodes de Hartree et de Hartree-Fock.....	29
II-3.1.1. L'approximation des électrons sans interaction .....	29
II-3.1.2. L'approche de Hartree-Fock.....	30
II-4 Méthodes de résolution en matière condensée.....	32

II-5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	32
II-5.1 Formulation de Hohenberg-Kohn.....	32
II-5.2 Description de l'approche Kohn-Sham.....	34
II-5.3.2 Approximation du gradient général (GGA) .....	34
II-5.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation .....	35
II-5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) .....	36
II-5.3.2 Approximation du gradient général (GGA) .....	37
II-6. L'auto-cohérence dans les calculs .....	37
II-7- La méthode FP-LMTO : .....	38
II-7.1- Introduction : .....	38
II-7.2- Instruction de base : .....	39
II-7.3- Fonctions de base : .....	40
II-7.3.a- Sphères Muffin-tin : .....	41
II-7.4- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions.....	42
II-7.4.1- Propriétés de base : .....	44
II-7.4.2- Formalisme des fonctions de Hankel lissées : .....	44
II-7.4.3- Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel .....	45
II-7.5- Augmentation dans la méthode : .....	47
II-7.6- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) : .....	47
II-7.7- La contribution d'échange et de corrélation : .....	48
II-7.8- Les fonctions d'onde : .....	49
II-7.9- Calcul de la densité de charge : .....	50
II-7.10- Harmoniques sphériques : .....	50
II-7.11- Augmentation LAPW et LMTO : .....	50
II-7.12- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO : .....	52
Conclusion .....	53
Références.....	54
<b>Chapitre III Résultats et discussions</b> .....	
III.1.Introduction .....	57
III .2. Détails de calculs : .....	58
III.3. Propriétés structurales.....	59
III .4. Propriétés élastiques : .....	62
III .5. Les propriétés électroniques et magnétiques : .....	65
III .5.1.Structure de bandes : .....	65

III.6. Densité d'états .....	68
III.7. Propriétés magnétiques .....	70
Conclusion générale .....	74
Références.....	76
Abstract	
ملخص	
Résumé	



*Introduction générale*

---

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. Actuellement étudiés pour un large spectre d'applications, allant du thermoélectrique au solaire, ils nous intéresseront dans le cadre de cette thèse du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin.

L'électronique classique qui a envahi notre quotidien est basée sur le contrôle des courants de charges. Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique où en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information. La spintronique a eu un grand succès en 1980 pour la multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs.

Les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétallique nommés d'après Friedrich Heusler qui, en 1903, a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants ne le sont pas. Depuis la prédiction de la demi-métallicité par Groot et al. en 1983, de l'alliage  $\text{NiMnSb}$ , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs ab-initio tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co) et qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leur haute température de Curie. Cependant pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie ce type de matériaux.

Cette mémoire de fin d'études est structurée comme suit :

Premier Chapitre



*Chapitre I*

---

Généralités sur les alliages Heusler

## I.1 Les différent forme magnétisme

Le terme de magnétisme désigne l'ensemble de phénomènes que présentent les matériaux attirés ou repoussés à l'action d'un champ magnétique extérieur.

Le magnétisme est une propriété générale de la matière, mais elle ne se manifeste plus fort que dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques. Les responsables de ce phénomène sont les spins des électrons et, dans une faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux.

Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund.

Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique  $\vec{M}$  total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique  $\vec{H}$  qui leur est appliqué. La susceptibilité  $\chi$  est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}}$$

D'une manière générale,  $\chi$  est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire  $\chi$ .

### I.1.1 Diamagnétisme

Les métaux diamagnétiques ont une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique et le matériau ne conserve pas de propriétés magnétiques lorsque le champ magnétique extérieur est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. Les propriétés magnétiques résultent du réalignement des orbitales électroniques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris : le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques.

### I.1.2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme, caractérisé par une susceptibilité positive faible, se manifeste dans les matériaux dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent comme résultante des spins électroniques et des moments magnétiques orbitaux. L'agitation thermique s'oppose à la tendance de s'aligner des moments magnétiques le long du champ magnétique. Donc le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. La susceptibilité varie comme inverse de la température. Le paramagnétisme domine le diamagnétisme dans les substances contenant des moments magnétiques permanents. La plupart des gaz certains métaux (Al, Mn, W), et les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsque leur température dépasse le point Curie propre sont paramagnétiques.

### I.1.3 Ferromagnétisme

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

### I.1.4 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques  $m_A$  et  $m_B$  antiparallèles et le plus souvent différents, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température. Au-dessus de la température Curie ces matériaux deviennent paramagnétiques. Ces matériaux ont la conductivité très faible, ayant une grande importance pratique à haute fréquence. Mais la perméabilité est plus faible, le champ coercitif est plus élevé et le champ à saturation est plus faible. Les ferrites sont doux et durs. Du point e vue mécanique, les ferrites sont durs et cassants.

### I.1.5 L'antiferromagnétisme .

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

## I.2 Alliages d'Heusler et demi-Heusler

### I.2.1 La Découverte

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903 [1-3]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion  $Cu_2MnSn$ . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition [4]; Il possède une induction à saturation d'environ 8000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6100 gauss), mais moins que celle du fer (21500 gauss).

En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type  $L2_1$  [5]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Ångströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium.

L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 °C. Refroidi en-dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En-dessous de 750 °C se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée [4, 6]. Un refroidissement en-dessous de 610 °C provoque la transition vers la structure  $L2_1$  avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous-réseaux [4, 7]. Dans les alliages non stoechiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliage ne forme pas de micro-précipités est plus réduite [4, 8, 9].

Oxley mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en-dessous de laquelle il devient ferromagnétique, de 357 °C [10]. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de 3,7 magnétons de

Bohr, porté presque uniquement par les atomes de manganèse [4, 11]. Ces atomes étant distants de 4,2 Angströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins probablement indirect et transmise par les électrons de conduction, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium [10, 12]. Une autre classe utile d'alliages de Heusler sont les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Ils sont généralement composés de nickel, de manganèse et de gallium et peuvent voir leur longueur varier de plusieurs pourcents sous l'effet d'un champ magnétique [13].

## I.2.2 Structure cristalline

### I.2.2.1 Alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m,  $C1_b$ ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.1). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [14]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.1.

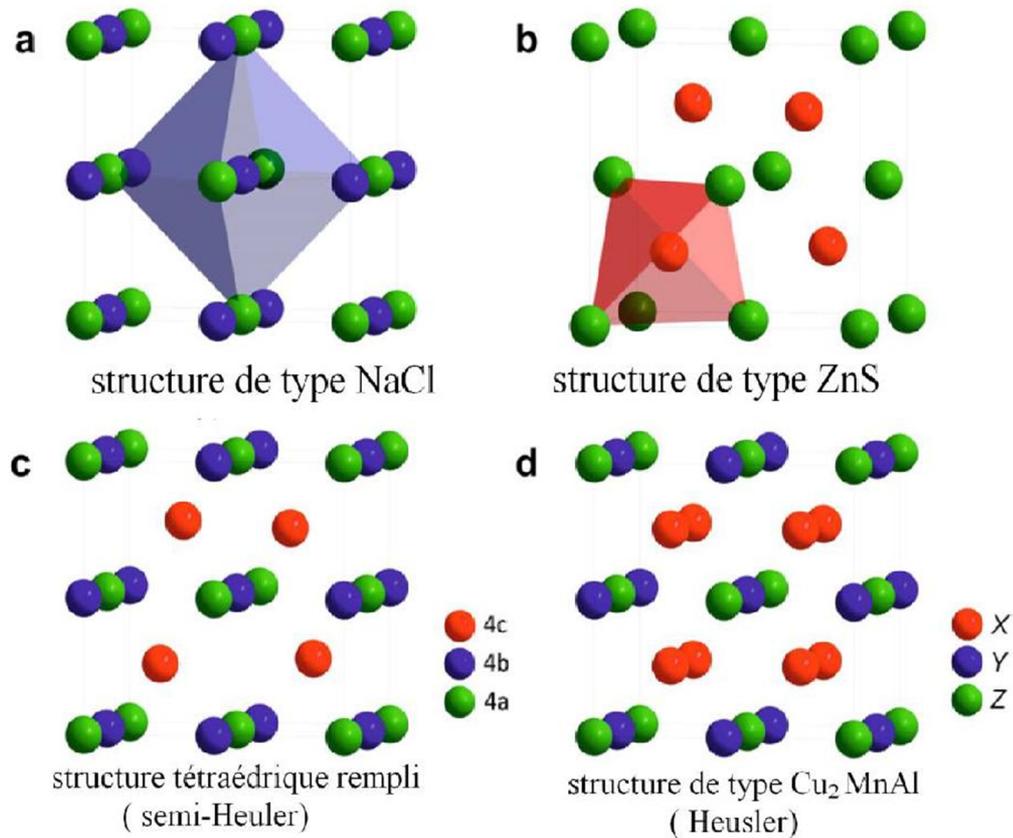
**Tableau I.1 :** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type  $C1_b$ .

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [15].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [16].



**Figure I.1** : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception! MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [15,17], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal. Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions. L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition.

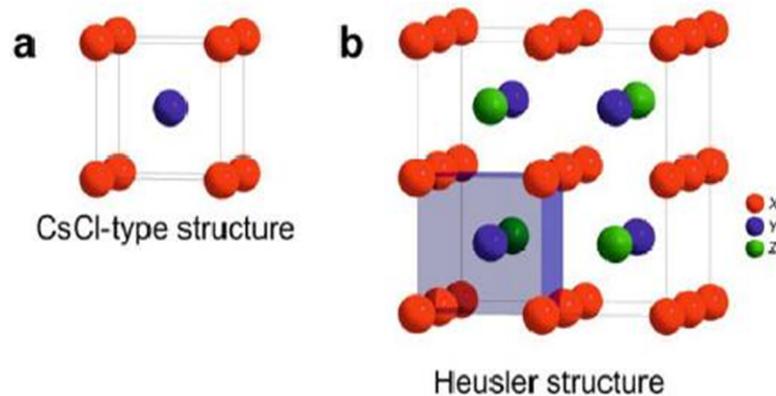
Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi [16]. La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs [16], qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

### I.2.2.2 Alliages Heusler

Des alliages Heusler ou full-Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$  qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec  $Cu_2MnAl$  (L21) comme prototype [18-21]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure 2. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule Fm-3m. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la Figure I.2.

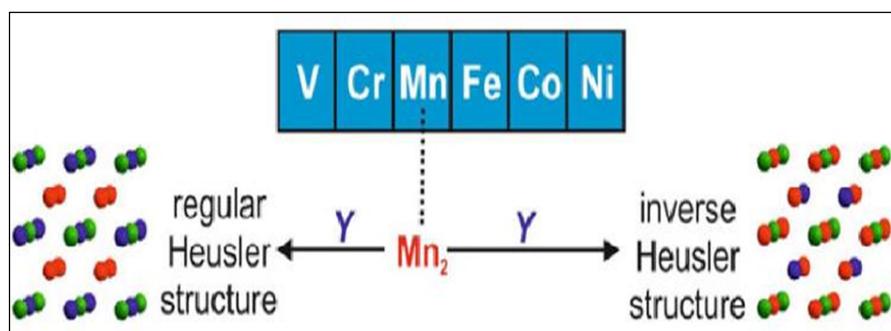
Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [22].



**Figure I.2 :** (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [23]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), respectivement.

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule  $(XY) X'Z$ . Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de  $Mn_2$  avec  $Z(Y) > Z(Mn)$  comme illustré dans la figure I.3. Un exemple qui a été bien étudié est le  $Mn_2CoSn$  ou  $(MnCo) MnSn$  [24,25].



**Figure I.3 :** Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de  $Mn_2$  dépendant de la position de l'élément Y.

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure I.4.

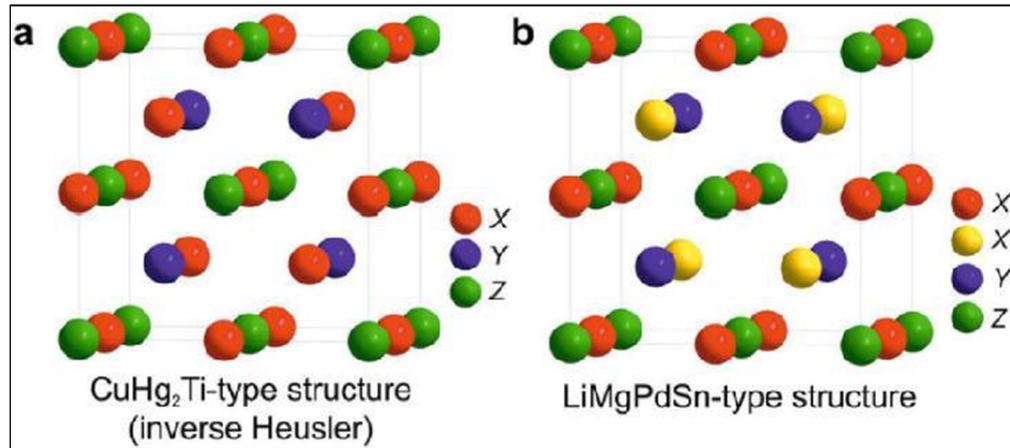


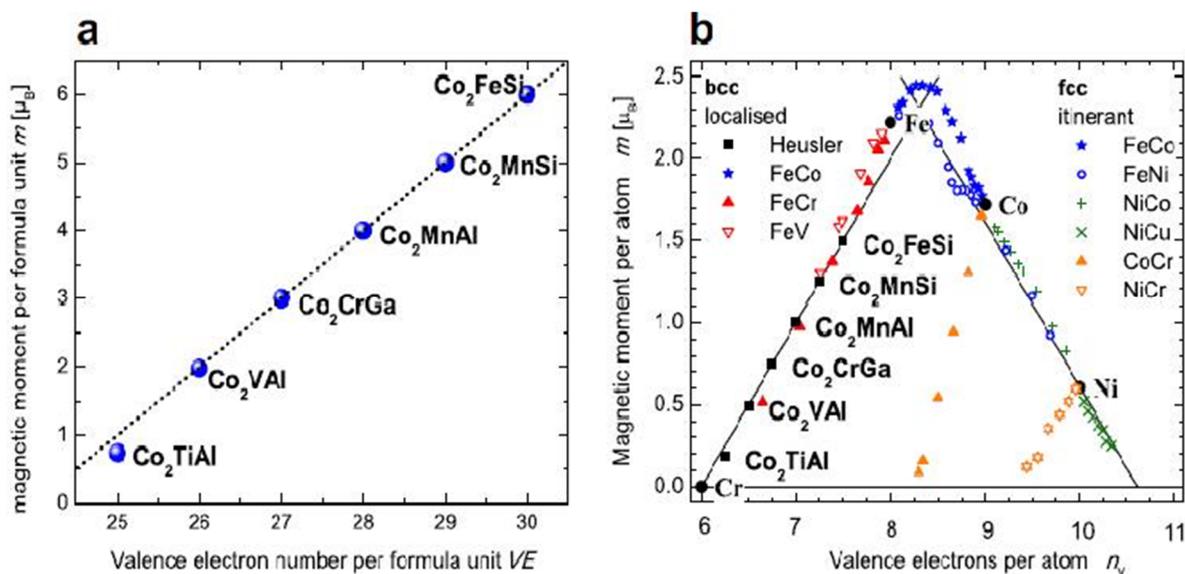
Figure I.4: Structure Heusler inverse CuHg<sub>2</sub>Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).

### I.3 Les Composés Heusler et le magnétisme

- La règle de Slater Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique  $m$  des éléments 3d et leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre d'électrons de valence moyen ( $V_E$ ) par atome [26, 27]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de  $m$  ( $V_E$ ): La première zone de la courbe de Slater Pauling représente le domaine de faible concentration d'électrons de valence ( $V_E \leq 8$ ) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement à bcc sont trouvés. Le second domaine est le domaine de concentrations d'électrons de valence élevé ( $V_E \geq 8$ ) et du magnétisme itinérant. Dans cette région, les systèmes ayant des structures remplies fermées (cfc et hcp) sont trouvées. Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. Figure I.5b montre la courbe de Slater Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les composés Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Donc, nous nous focalisons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique dans des multiples de magnétons de Bohr  $\mu_B$  est donnée par  $m = V_E - 2n\downarrow$  Où  $2n\downarrow$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'état minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande minoritaire d pour être approximativement trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la région localisée de la courbe de Slater Pauling peut être calculé selon  $m \approx V_E - 6$ . Dans le cas des matériaux Heusler  $X_2YZ$ , il y a quatre atomes par maille menant à la formule  $m_{X_2YZ} = V_E - 24$ . Le moment magnétique en

fonction du nombre d'électrons valence par unité de formule est représenté dans la figure I.10.



**Figure.I.5** : (a) le moment magnétique par unité de formule des composés Heusler à base de  $Co_2$  est proportionnel au nombre d'électrons de valence et suivant la courbe Slater Pauling qui est illustrée en (b). Les valeurs de métaux de transition 3d et leurs alliages sont donnés à titre de comparaison. (Note: Les alliages  $A_{1-x}B_x$  sont donnés comme AB).

Pour les composés Heusler  $X_2YZ$  et comme un exemple à discuter le  $Co_2MnSi$  ( $V_E = 29$ ) détaillé dans le schéma d'hybridation (figure I.6). Co et Si, qui sont situés dans le sous-réseau zinc blende forment deux ensembles de liaison et anti-liaison  $t_2$  et les orbitales  $a_1$ . Les orbitales atomiques de la substructure  $[CoSi]$  et le second atome Co construit deux ensembles des orbitales hybridées  $t_{2g}$  et le Mn, situé sur le site du réseau octaédrique, insère son état d entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies avec 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli. Allant jusqu'à 24 électrons de valence, les orbitales sont double occupées, entraînant une configuration électronique identique au semi-conducteur  $Fe_2VAl$ . Cette similitude entre  $Fe_2VAl$  et  $Co_2MnSi$  a été récemment confirmée par des calculs de structure de bande, révélant que la structure de bande minoritaire ne change guère lorsqu'on passe d'un composé Heusler semi-conducteurs à un ferromagnétique semi-métallique [28]. Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler semi-métalliques échelles linéairement avec le nombre d'électrons de valence selon  $m = V_E - 24$  comme indiqué dans la figure I.5. Seuls quelques-uns d'entre eux avec  $V_E \leq 24$  sont connus, ex.  $Mn_2VAl$  qui est un Semi-métallique ferromagnétique avec 22 électrons de valence. En remplaçant la moitié de Co sur les atomes de Mn dans la position X à un composé non magnétique  $(Co_{0.5}Mn_{0.5})_2VAl$  avec 24 électrons [29].

Cet exemple montre que la règle de Slater Pauling est également valable pour les composés Heusler quaternaires. En outre, la température de Curie ( $T_C$ ) des composés Heusler à base de  $Co_2$  montre une dépendance linéaire du moment magnétique [30] (figure.I.6). En raison du comportement Slater Pauling du moment magnétique,  $T_C$  suit une tendance linéaire, considérée comme une fonction d'électrons de valence, comme indiqué dans la figure.I.6. La tendance linéaire est interrompue pour des matériaux ayant  $V_E = 27$ . Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques sur les sites de Co et Y augmentent en même temps que  $V_E$  qui conduit à une tendance non-linéarité avec  $m$ . Ceci est compensé par les variations de la moyenne de l'échange de Heisenberg entraînant une linéaire dépendance sur  $V_E$  [31, 32]. Il convient de noter que l'aimantation en fonction de la température diminue très lentement. Pour  $Co_2MnSi$  une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de la température de 5 K à la température ambiante. En fait,  $Co_2FeSi$  est un composé Heusler avec un moment magnétique élevé de  $5,97 \mu_B$  à 5 K et une température de Curie plus élevée que 1100 K [33].

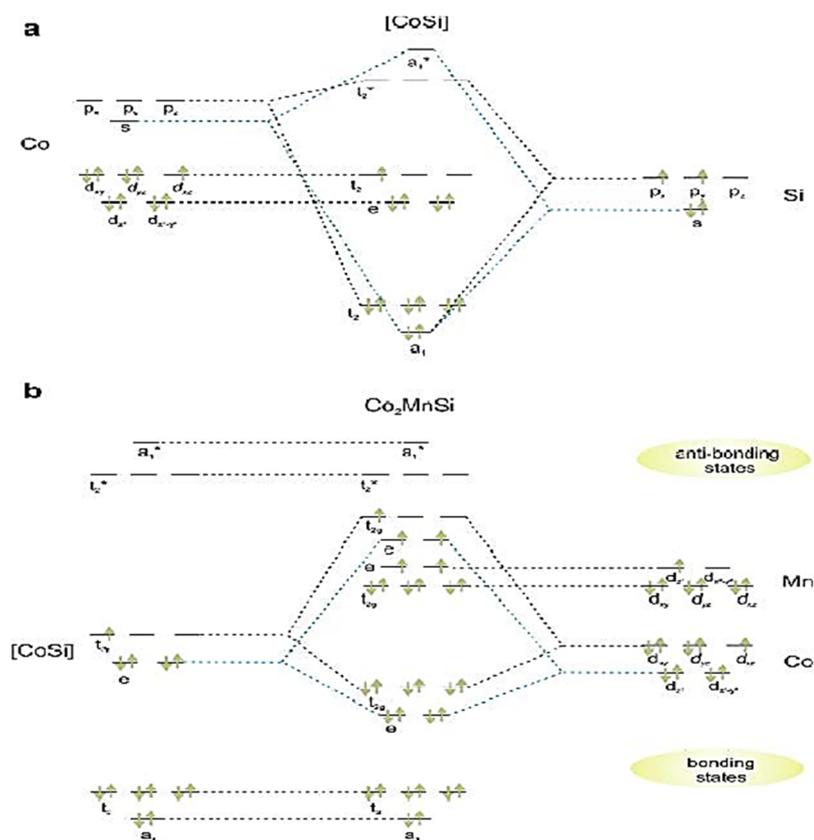
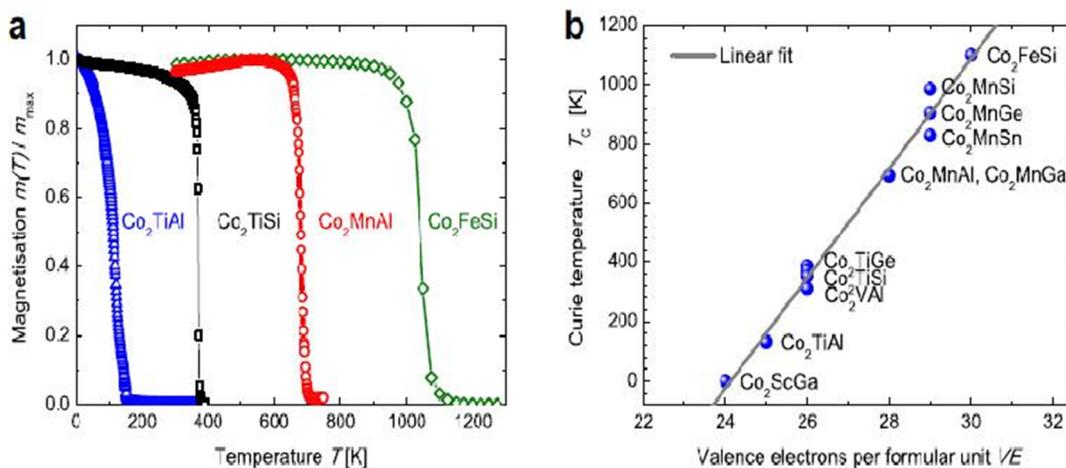


Figure.I.6 : Diagramme des orbitales moléculaires de  $Co_2MnSi$ .



**Figure.I.7 :** (a) Mesures de température de magnétisation dépendante des composés Heusler à base de  $CO_2$  sélectionnés et (b) la température de Curie des composés Heusler à base de  $CO_2$  dépendante au nombre d'électrons de valence linéairement.

#### I.4 Matériaux magnétiques pour la spintronique

Ces dernières années, la spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Bien que cette thèse se focalise principalement sur l'étude de matériaux magnétiques pour les hyperfréquences, nous avons décidé de présenter cette section en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concernent la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975 [34], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson and Silsbee en 1985 [35], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnétorésistance) découverte par Fert. et al. en 1988 [36], et Grunber et al. en 1989 [37].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes  $d$ , des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spin up et pour les spin down sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spin up et des spin down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de

Magneto Résistance Géante (GMR) et de Magneto Résistance Tunnel (TMR).

#### I.4.1. Magnétorésistance Géante

La GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Metal/Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance  $MR$  est donné par la relation suivante :

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (1.3)$$

où  $R_{\uparrow\downarrow}$  et  $R_{\uparrow\uparrow}$  sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Metal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée "douce". Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure".

D'une manière générale, des matériaux ferromagnétiques avec des coercitifs plus élevés que ceux de la couche douce sont utilisés, mais la différence de coercitif peut aussi être obtenue par "durcissement" à l'aide d'un couplage ferro-antiferro, permettant de décaler le cycle d'hystérésis des couches ferromagnétiques.

#### I.4.2. Magnétorésistance Tunnel

La TMR peut être observée dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et pour les spins down, de part et d'autre de la barrière.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparées par une barrière

diélectrique, typiquement du MgO ou du  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [34], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. sur des empilements Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CoFe [38], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

Depuis les années 2000, de nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al. [39], et Yuasa et al. [40] ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Puis en 2009, Ikeda et al. [41], ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux semi-métalliques), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant semi-métalliques les plus connus sont le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , le  $\text{CrO}_2$  ou les alliages Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante [42]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

### I.5 Les applications

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère semi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heuslers [43]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [45, 46] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  [42], et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  et une barrière de MgO [46]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les

Full- Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ , supérieure à 1100 K [47]. A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. [48], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  est de  $0,6 \times 10^{-4}$ . Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ , avec une valeur de  $1 \times 10^{-3}$  [49], et l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  avec une valeur de  $3 \times 10^{-3}$  [50]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

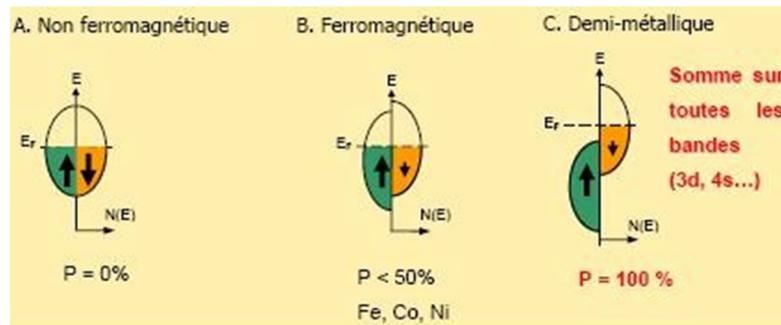
Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champ relativement faibles.

En 2010, Trudel et al. [51] ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. Nous invitons tout lecteur intéressé pour ces alliages à regarder ce travail.

## I.6 Les demi-métaux dans la spintronique

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une

polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.8).



**Figure I.8** : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).

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

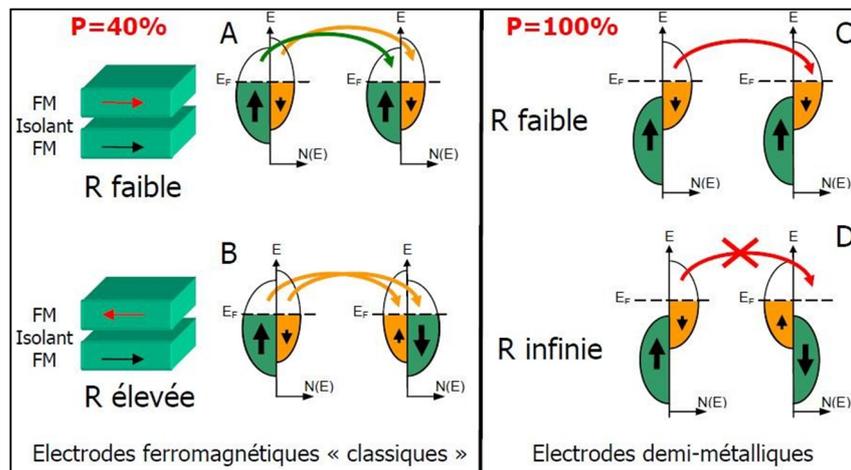
### I.6.1. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont semi-métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de

spin. Intéressons-nous à la Figure I.9 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I.9), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure I.9), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.



**Figure I.9 :** diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi-métalliques,

### I.7 Composés Heusler pour Système thermoélectrique

En dehors de la spintronique, les entreprises sont très intéressées par l'incorporation des matériaux demi-Heusler dans les éléments thermoélectriques. Surtout les matériaux à base de TiNiSn qui sont parmi les candidats les plus prometteurs pour les applications thermoélectriques de type n, car ils sont constitués d'éléments non toxiques et faciles à produire et à traiter. Sur la base des calculs ab-initio, Toyota conçu avec succès un nouveau matériau Y-Sb dopé-Co  $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}NiSn$ , qui a atteint une valeur  $ZT$  de 0,96 à 773 K [52]. Récemment, une découverte d'un matériau à base de TiNiSn, avec diverses substitutions possibles sur les trois positions du réseau, ainsi qu'un procédé de fabrication

[53]. En outre, il a été observé que  $\text{ZrNiSn}$  peut être converti à partir d'un matériau de type n à un matériau de type p par addition de Co et Ir qui réduit simultanément la conductivité thermique par l'effet de solution solide due à l'occupation du site vide de Co et Ir [54].

Parmi les composés Heusler, la famille  $\text{Co}_2\text{TiZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ge, Sn}$ ) montre des propriétés de transport inhabituels [55]. Par exemple, le coefficient Seebeck demeure constant dans une large gamme de température supérieure à la température de Curie en les rendant des matériaux candidats prometteurs pour une application dans les thermocouples due à la dépendance linéaire de la tension thermoélectrique par rapport à la température. En outre, la gamme de fonctionnement de ces matériaux peut être ajustée en changeant le nombre d'électrons de valence [56]. Le système  $\text{Co}_2\text{TiZ}$  présente des coefficients Seebeck très élevés dans un système métallique et donc, est considérée comme un matériau potentiel pour la combinaison de semi-métallique à effet thermoélectrique dans des nouveaux domaines de recherches de spincalorics [57].

### Référence :

- 1 F. Heusler , « Über magnetische Manganlegierungen », dans Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, 1903, p. 219
- 2 A.A. Knowlton and O.C. Clifford, « The Heusler alloys », dans Trans. Faraday Soc., vol. 8, 1912, p. 195–206
- 3 M. Richard and Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-VCH, 201
- 4 M. Bouchard, thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- 5 A.J. Bradley and J.W. Rogers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys » vol. A144, n° 852, 1934, p. 340–359
- 6 Y.H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, Fiz. Metal. Metalloved., vol. 27, 1969, p. 135
- 7 T. Ohoyama, P.J. Webster and K.C. Williams, J. Phys. D, vol. 1, n° 7, 1968, p. 951
- 8 D.R.F. West and D.L. loyd Thomas, Journal of Industrial Metals, vol. 85, 1956, p. 97
- 9 G.B. Johnston and E.O. Hall, J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, n° 2, 1968, p. 193-201
- 10 D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams, J. Appl. Phys., vol. 34, n° 4, 1963, p. 1362
- 11 K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, J. Phys. Soc. Japan, vol. 19, n° 8, 1964, p. 1494–1495
- 12 D.J.W. Geldart and P. Ganguly, Physical Review, vol. B1, n° 7, 1970, p. 3101
- 13 K. Ramesh Kumar, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 45, 2009, p. 3997
- 14 P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- 15 H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- 16 P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.
- 17 J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628 (2002) 1152.
- 18 F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- 19 F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- 20 O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- 21 A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- 22 W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
- 23 M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.
- 24 V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.

- 25 N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- 26 Slater JC. *Phys Rev* 49, 537 (1936).
- 27 Pauling L. *Phys Rev* 54, 899 (1938).
- 28 Kübler J, Fecher GH, Felser C. Private communication.
- 29 Galanakis I, Dederichs P. *Halfmetallic alloys (lecture notes in physics)*. Berlin: Springer Verlag, 676 (2005).
- 30 Wurmehl S, Fecher GH, Kandpal HC, Ksenofontov V, Felser C, Lin H-J. *Appl Phys Lett* 88, 032503 (2006).
- 31 Kübler J, Fecher GH, Felser C. *Phys Rev B* 76, 024414 (2007).
- 32 Fecher GH, Kandpal HC, Wurmehl S, Felser C, Schönhense G. *J Appl Phys* 99, 08J106 (2006).
- 33 Wurmehl S, Fecher GH, Ksenofontov V, Casper F, Stumm U, Felser C, et al. *J Appl Phys* 99, 08J103 (2006).
- 34 M. Julliere.. *Physics Letters A*, 54 :225 –226, 1975.
- 35 M. Johnson and R. H. Silsbee.. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1790–1793, Oct1985.
- 36 M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov 1988.
- 37 G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- 38 J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. *Applied Physics Letters*, 69 :708–710, 1996.
- 39 S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.H. Yang. *Nature materials*, 3 :862–867, 2004.
- 40 S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. *Nature materials*, 3 :868–871, 2004.
- 41 S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. *Applied Physics Letters*, 93 :082508, 2008.
- 42 W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, 2009.
- 43 R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024–2027, Jun 1983.
- 44 I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou.. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002. 45

- I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.
- 46 T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. *Journal of Applied Physics*, 105 :07B110, 2009.
- 47 P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.
- 48 Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler.. *Applied Physics Letters*, 95 :022509, 2009.
- 49 S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. *Journal of Applied Physics*, 105 :07D306, 2009.
- 50 R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. *Japanese journal of applied physics*, 46 :L205–L208, 2007.
- 51 S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43 :193001, 2010.
- 52 Asahi R, Morikawa T, Hazama H, Matsubara M. *J Phys Condens Matter* 20, 064227 (2008).
- 53 Matsubara M, Hazama H, Asahi R. US Patent 0147352, (2010). 54 Kimura Y, Toshiyasu T, Kita T. *Acta Mater* 58, 4354-61 (2010).
- 55 Barth J, Fecher GH, Balke B, Ouardi S, Graf T, Felser C, et al. *Phys Rev B* 81, 064404 (2010).
- 56 Graf T, Barth J, Balke B, Populoh S, Weidenkaff A, Felser C. *Scr Mater* 63, 925-8 (2010). 57 Balke B, Ouardi S, Graf T, Barth J, Blum CGF, Fecher GH, et al. *Solid State Commun* 150, 529-32 (2010).



*Chapitre II* \_\_\_\_\_

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

*En physique comme en toute autre science, la logique seule ne règne pas, il y a aussi la raison.*

*Max Planck  
1858-1947*

### **Introduction :**

Les techniques expérimentales de caractérisation des matériaux permettent d'analyser des cristaux dans des conditions de haute température et de haute pression. En effet, les techniques expérimentales ne peuvent pas déterminer toujours toutes les variables en jeu qui déterminent les phénomènes étudiés. Depuis, la simulation numérique joue un rôle fondamentale dans la recherche en physique et chimie, et en particulier dans la compréhension des systèmes étudiés. Elle se situe en effet idéalement entre les techniques expérimentales et les approches théoriques (empirique ou semi-empirique), assurant le lien entre les deux. Les études théoriques permettent alors de compléter et autoriser de ce fait la compréhension avec les résultats expérimentales et également d'interpréter les phénomènes observés.

La théorie de la physique des semi-conducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. La simulation numérique, dite *ab-initio* reposant sur la DFT, a été appliquée avec succès au début des années 80 à des petits systèmes (une dizaine d'atomes) pour prédire le comportement d'une jonction à base de semi-conducteurs (diode à base de semi-conducteurs III-V [1]). Aujourd'hui la puissance de calcul disponible permet d'appliquer les calculs de DFT à des systèmes plus importants, quelques centaines d'atomes, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

La force et l'intérêt des différentes méthodes de simulation numérique repose donc sur un degré d'abstraction et une simplification qui permettent d'accéder simultanément aux grandeurs microscopiques qui gouvernent les phénomènes étudiés dans des temps raisonnables. Les simulations numériques, en générale, peuvent être utilisées pour valider une théorie ou un modèle analytique; et faire des prévisions sur des phénomènes qui ne sont pas accessibles aux expériences (par exemple à cause des conditions extrêmes de température ou pression, des temps trop longs ou trop courts) ou aux modèles théoriques analytiques à cause de la complexité des systèmes étudiés.

L'objectif des études *ab-initio* est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux. Dans ce deuxième chapitre, nous expliquerons comment la fonction

d'onde électronique peut être calculée dans le cas d'un système appelé cristal. Le modèle à particules indépendantes sera utilisé et les orbitales cristallines seront obtenues par une méthode dite *ab initio* Hartree-Fock. Nous utiliserons aussi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'énergie de l'état fondamental des systèmes étudiés. Nous détaillons ensuite les différents niveaux d'approximations physiques (approximation de Born et Oppenheimer, expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques (échantillonnage de la zone de Brillouin, énergie de coupure) qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un solide périodique qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présentons brièvement son implémentation dans un code FP LMTO (full potentiel liniaire muffin-tin orbital) en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

### II-1. Équation de Schrödinger

La caractérisation des propriétés d'un matériau est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie qui peuvent occuper les électrons d'un solide.

L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (\text{II.1})$$

où H est l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  est la fonction d'onde, et E est l'énergie totale du système.

Les valeurs propres de cette équation ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïde. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger.

$$H = T_{nu} + T_{él} + V_{él-él} + V_{él-nu} + V_{nu-nu} + V_{ext} \quad (\text{II.2})$$

avec, en notant  $\mathbf{R}_j$  la position du  $j^{\text{ème}}$  nucléon et  $\mathbf{r}_k$  celle du  $k^{\text{ème}}$  électron :

- $T_{nn} = -\sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2$  : terme cinétique nucléaire ;
- $T_{él} = -\sum_k \frac{1}{2m_e} \nabla_{r_k}^2$  : terme cinétique électronique ;
- $V_{nu-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$  : interaction coulombienne entre nucléons ;

- $V_{\text{el-el}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>l} \frac{e^2}{|r_k - r_l|}$  : interaction coulombienne entre electrons ;
- $V_{\text{el-nu}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{Z_j e^2}{|r_k - R_j|}$  : interaction coulombienne électron-nucléon ;
- $V_{\text{ext}}$  : potentiel extérieur éventuel, supposé nul dans la suite.

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres

$$H\Psi = (T_{nu} + T_{el} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-nu}} + V_{\text{nu-nu}})\Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

La fonction d'onde dépend des degrés de liberté des nucléons  $\{R\} = \{R_1, \dots, R_N\}$  et de ceux des électrons  $\{r\} = \{r_1, \dots, r_n\}$ . En supposant qu'on la connaisse exactement, on peut en principe déterminer toutes les propriétés du système, en particulier son énergie

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.4})$$

L'un des problèmes principaux de la théorie microscopique de la matière condensée consiste à résoudre cette équation pour un ensemble de particules en interaction : les noyaux, particules lourdes chargées positivement, et les électrons, particules légères chargées négativement.

## II-2. Approximation de Born-Oppenheimer

Le but de cette approximation est de séparer les variables ioniques et électroniques. Cette approximation est aussi appelée approximation adiabatique, elle consiste à négliger le déplacement des ions (masse importante et déplacement lent par rapport à l'électron) devant celui des électrons (masse négligeable devant celle de l'ion). Compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons et donc de la différence d'échelle de temps entre mouvements électroniques et nucléaires, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique.

Dans un premiers temps, on ne considère que les termes du Hamiltonien contenant des variables électroniques. La fonction d'onde électronique est solution de l'équation aux valeurs propres

$$(T_{el} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-nu}})\Psi_{el}(\{r\}, \{R\}) = E_{el}(\{r\}, \{R\})\Psi_{el} \quad (\text{II.5})$$

Pour une position  $\{R\} = \{R_1, \dots, R_N\}$  des nucléons à l'instant  $t$ , on développe la fonction d'onde, en notant  $\alpha$  les états électroniques et  $\beta$  les états nucléaires, sous la forme

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \sum_{\alpha} \Psi_{nu,\alpha}(\{R\}) \Psi_{el,\alpha}(\{r\}, \{R\}) \quad (II.6)$$

En multipliant à gauche l'équation (II.3) par  $\Psi_{el,\alpha}^*$  et en intégrant sur les degrés de liberté électroniques, on obtient l'équation de Schrödinger pour les états nucléaires

$$[T_{nu} + V_{nu-nu} + E_{el}] \Psi_{nu,\alpha} + (\Delta H_1 + \Delta H_2) \Psi_{nu,\alpha} = E_{tot} \Psi_{nu,\alpha} \quad (II.7)$$

Avec 
$$\Delta H_1 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \Psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{R_j}^2 \Psi_{el,\alpha}) d\tau$$

et 
$$\Delta H_2 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} (\int \Psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{R_j} \Psi_{el,\alpha}) d\tau) \nabla_{R_j} \quad (II.8)$$

Le terme  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$  couple les états électroniques aux états vibrationnels.

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] consiste à le négliger dans l'équation (II.7) : on peut en effet montrer qu'il se comporte en  $m/M_j \ll 1$  par rapport aux autres termes du hamiltonien : les électrons sont en effet beaucoup plus légers que les nucléons. Cette approximation est utilisée pour déterminer la structure électronique et vibrationnelle des systèmes étudiés. Les électrons et les nucléons sont découplés. L'énergie totale du système se décompose en une partie purement nucléaire et une partie électronique. On l'écrit sous la forme

$$E_{tot} = E(\{R\}) = E_{nu}(\{R\}) + E_{el}(\{R\}) \quad (II.9)$$

On parle pour le terme potentiel de l'énergie totale de surface d'énergie potentiel de Born-Oppenheimer. On peut noter que :

- Le terme  $V_{nu-nu}$  ne dépend que de la position des nucléons et n'agit pas sur les niveaux électroniques : pour une question fixée des nucléons, il est donc constant.
- Le terme  $V_{el-nu}$  est vu par les électrons comme un potentiel fixe, que l'on peut considérer comme extérieur.

## II-3. Les approximations basées sur la fonction d'onde

### II-3.1 Méthodes de Hartree et de Hartree-Fock

#### II-3.1.1. L'approximation des électrons sans interaction

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, le hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono électroniques. L'approche développée par Hartree [3] consiste à modéliser l'interaction de coulomb par un potentiel effectif  $V_{Hartree}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \quad (\text{II.10})$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{\text{él}}} \psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de

$$H_{\text{eff}} \psi_i(r) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{\text{ext}} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree dépendant l'orbitale  $\psi_i$ , la résolution de l'équation (1.12) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les  $n$  premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction.

### II-3.1.2. L'approche de Hartree-Fock

Appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [4,5], on ne fait aucune approximation sur le hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [6]

$$\Psi_{\text{el}}(\{r\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (\text{II.13})$$

ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli [7]. La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit

$$E_{\text{HF}}(r) = \langle \Psi_{\text{el}}(\{r\}) | H | \Psi_{\text{el}}(\{r\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.14})$$

Avec

$$\begin{cases} H_i = \int dr \psi_i(r)^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{el-nu}}(r) + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Le terme  $J_{ij}$  est l'intégrale de coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange ou terme de Fock [8], qui découle de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde  $\psi_i$

Pour déterminer les fonctions  $(r)$ , on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie  $E_{HF}(r)$ , avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde

$$\delta \left( E_{HF}(r) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0 \quad (\text{II.16})$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_{ij}$ , ce qui conduit aux équations monoélectroniques de Fock

$$\left[ T_{el} + V_{el-nu} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\psi(r)\}) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.17})$$

avec

$$\begin{cases} V_{Hartree} = \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}')^* \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ V_{Fock} = - \left[ \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')^* \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \frac{\psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i(\mathbf{r})} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

ou l'on identifie le paramètre de Lagrange  $\varepsilon_i$  à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (entre le terme de Hartree et le terme de Fock).

Cette approche comporte des approximations souvent inacceptables comme l'absence de corrélations entre électrons de spin opposés : la probabilité de présence d'un électron en  $r$  dépend de celle des autres électrons en  $r'$ . Du fait de la structure particulière de la fonction d'onde dans l'approximation de Hartree-Fock, ces corrélations ne sont pas bien décrites. Par construction, l'énergie obtenue  $E_{HF}$  est toujours surestimée. Pour y remédier, il faut ajouter des degrés de liberté supplémentaires à la fonction d'onde.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on dispose donc jusqu'ici d'une méthode d'approximation de la fonction d'onde, cherchant à prendre en compte du mieux possible les effets physiques pour se ramener à un problème mono-électronique que l'on sait a priori mieux résoudre. Cependant on a pu constater que l'on est vite limité via cette approche.

#### II-4 Méthodes de résolution en matière condensée

Actuellement, en matière condensée, les approches directes sur la fonction d'onde ne sont plus guère utilisées. En revanche, deux voies de recherche ont permis des avancées significatives. La première est une approche empirique qui consiste à approximer le Hamiltonien par des paramètres ajustables, puis à les optimiser en fonction des observables pertinentes. En physique, c'est la méthode des liaisons fortes; en chimie c'est la méthode de Hückel [9]. Cette approche a pour avantage de pouvoir identifier directement l'effet de chaque terme du Hamiltonien (puisque'ils sont contrôlés à l'entrée) et de modéliser des

systèmes à plusieurs millions d'atomes. Cependant la phase d'ajustement nécessite une bonne connaissance préalable du système étudié.

La deuxième voie de recherche, adoptée dans cette thèse, consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher au Hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques *ab initio* basées sur la DFT, qui utilisent comme variable la densité électronique en lieu et place de la fonction d'onde.

## II-5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'utilisation de la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [10,11] qui ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Cette approche pose quelques problèmes majeurs (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) : plusieurs extensions ont donc été proposées, mais elles ont toutes l'inconvénient de rajouter des termes au fur et à mesure des approximations successives considérées (souci déjà présent dans l'approche de Hartree-Fock). Néanmoins, utiliser la densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn [12] a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

### II-5.1 Formulation de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établis en 1964.

La densité comme variable naturelle

La densité électronique, définie pour un système à N électrons par

$$n(\mathbf{r}) = 2N \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{n-1} \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

ne dépend que des trois paramètres de position  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn est de prouver que la densité électronique est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce dont on peut initialement douter vu la complexité de la fonction d'onde à N-corps. Cette approche est basée sur les théorèmes suivants.

**Théorème 1** *La densité électronique  $n(\mathbf{r})$  associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$  (le terme  $V_{ext}$  correspond au potentiel  $V_{el-nu}$  de l'équation 1.2) détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel.*

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. Soit  $n(\mathbf{r})$  la densité électronique du système dans son état fondamental soumis à

un potentiel extérieur  $V_1(r)$ . On lui associe la fonction d'onde  $\Psi_1$  et l'énergie  $E_1$  :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = \int V_1(r) n(r) dr + \langle \Psi_1 | T_{el} + V_{el-el} | \Psi_1 \rangle \quad (II.20)$$

Supposons l'existence d'un second potentiel  $V_2(r) \neq V_1(r) + C^{te}$ , associé à un état fondamental  $\Psi_2$ , donnant la même densité  $n(r)$ . L'énergie associée s'écrit :

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \int V_2(r) n(r) dr + \langle \Psi_2 | T_{el} + V_{el-el} | \Psi_2 \rangle \quad (II.21)$$

L'état  $\Psi_1$  étant supposé non dégénéré, le principe de minimisation de l'énergie de Rayleigh-Ritz conduit à

$$E_2 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = E_1 + \int (V_1(r) - V_2(r)) n(r) dr \quad (II.22)$$

De même

$$E_2 \leq E_1 + \int (V_2(r) - V_1(r)) n(r) dr \quad (II.23)$$

En sommant les équations 1.22 et 1.23, on obtient la contradiction

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

L'hypothèse d'existence d'un second potentiel  $V_2(r) + C^{te}$  conduisent à la même densité électronique est donc absurde, et la densité électronique associée au niveau fondamental détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction.

On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $F_{HK}[n]$  dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrive :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \langle \Psi | V_{ext}(r) | \Psi \rangle \quad \text{où} \quad F_{HK}[n] = T_{el} + V_{el-el} \quad (II.24)$$

**Théorème 2** *Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[n]$ , et la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité du fondamental  $n_0(r)$ .*

Ce théorème n'est là encore qu'une application du principe de minimisation de l'énergie. Pour une densité électronique test  $\tilde{n}$  et en notant  $n_0$  la densité du niveau fondamental, le principe variationnel revient à écrire

$$E[\tilde{n}] \geq E[n_0] \quad (II.25)$$

Il est à noter que, dans cette formulation, la densité test  $\tilde{n}$  doit nécessairement

provenir d'une fonction d'onde antisymétrique correspondant à l'état d'un hamiltonien avec un certain potentiel  $v$ . On dit que  $\tilde{n}$  doit être  $v$ -représentable.

À partir de la densité, on peut déduire  $V_{\text{ext}}(r)$  et décrire toutes les propriétés du niveau fondamental du système, en particulier son énergie et donc toutes les grandeurs dérivées associées. La fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[n]$  n'est pas connue de façon explicite.

### II-5.2 Description de l'approche Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel.

La fonctionnelle  $E[n]$  se réduit à l'énergie cinétique, pour un système sans interaction. Cependant, on ne sait pas l'exprimer comme fonctionnelle de la densité. Par contre, on sait très bien l'écrire en absence d'interaction sur une base d'états électroniques à un corps ( $\{\phi_i\}$ )

$$T_0[\{\phi_i\}] = -\sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (\text{II.26})$$

Cette idée est la base de l'ansatz de Kohn-Sham [13] : on suppose qu'il existe un système, dit système auxiliaire, d'électrons non-interagissant soumis à un potentiel extérieur  $V_{\text{aux}}$  tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} |\phi_i|^2 \quad (\text{II.27})$$

La modification du terme cinétique dans l'énergie permet de répondre exactement la même méthode de résolution que dans l'approche de Hartree-Fock : le niveau d'énergie fondamental est obtenu par minimisation sous la contrainte d'orthonormalisation des états propres de Kohn-Sham :

$$\delta \left( E_{\text{KS}}(r) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0 \quad (\text{II.28})$$

On obtient alors les équations dites de Kohn-Sham, qui sont rigoureuses que les équations mono-électroniques de Fock, puisqu'ici la fonctionnelle de l'énergie est exacte (à l'hypothèse de l'existence du système auxiliaire près) :

$$H_{\text{KS}} \phi_i = (T_0 + V_{\text{KS}}(r)) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II.29})$$

où

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}$$

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (II.30)$$

Le terme  $J[n] = \sum_{ij} J_{ij} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr$  (II.31)

est le terme classique de Hatree introduit en 1.16.

Le terme  $v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n(r)] / \delta n(r)$  (II.32)

est appelé potentiel d'échange-corrélation. À ce stade, on sait juste qu'il peut en théorie s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité.

Enfin,  $v(r)$  est le potentiel extérieur, qui se limite ici à l'interaction Colombienne électron-nucléon  $v_{\text{él-nu}}(r)$ .

Les équations 1.27 et 1.29 constituent les équations de Khon-Sham. Cet ensemble est auto-cohérent, la densité étant fonction des états propres, eux même solution d'une équation dépendant de la densité.

On peut alors expliciter les différentes contributions à l'énergie électronique

$$E_{el}[n] = F_{KS}[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n] + \int v_{\text{él-nu}}(r)n(r) dr \quad (II.33)$$

Soit, pour l'énergie totale du système, en utilisant l'équation 1.9,

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n] + \int v_{\text{él-nu}}(r)n(r) dr + E_{nu}(\{R\}) \quad (II.34)$$

À supposer que le terme d'échange-corrélation soit parfaitement déterminé, on peut proposer une méthode de résolution itérative des équations de Khon-Sham : partant d'orbitales test, on calcule la densité électronique et le potentiel associé. Puis on résout les équations de Khon-Sham, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première. On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné (par exemple sur l'énergie totale).

### II-5.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, on a besoin de deux approximations. La première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  que nous allons discuter.

### II-5.3.1 Approximation de la densité locale (*LDA*)

La valeur de l'énergie d'échange et de corrélation en chaque point  $r$  dépend simultanément des corrections locales en ce point et de tout point du système, lui octroyant un caractère non local. Cependant, si l'on considère que  $n(\vec{r})$  varie lentement dans la système, il devient possible de construire une fonctionnelle dépendant de la valeur locale de la densité, chaque point apportant l'énergie d'échange et de corrélation qu'aurait un gaz d'électrons libres dans le modèle du Jellium. C'est l'approximation de la densité locale (local density approximation, *LDA*) [12]. De manière générale, on pose

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) d^3\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

où  $\varepsilon_{xc}(n)$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $n(\vec{r})$ . Il s'en suit que

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc} + n(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn(\vec{r})} \quad (\text{II.36})$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation. Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [14]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Ceperley et Adler [15], et plus récemment Ortiz et Bllone [16], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par simulations de type Monte-Carlo quantique. De nombreux travaux ultérieurs en particulier par Vosko et al. [17], Perdew et Zunger ont permis d'établir diverses expressions paramétrisées du terme d'échange et corrélation  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]$ .

La *LDA* permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes  $f$  ou  $d$  étroites), l'approximation *LDA* ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. De plus, en *LDA*, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faible.

### II-5.3.2 Approximation du gradient général (GGA)

(General Gradient Approximation GGA) permet de tenir compte de la non-homogénéité du gaz, en prenant en compte la variation locale de la densité, l'énergie d'échange-corrélation dépend alors du potentiel  $V_{xc}(\vec{r})$  s'exprime en fonction de la densité électronique local  $n(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla n(\vec{r})$  Perdew et al (1985,1993) [18].

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (II.37)$$

Bien que l'approximation GGA permet souvent d'améliorer la concordance des paramètres de structure avec l'expérience (en particulier sur l'énergétique des phases d'un même matériau), cette amélioration n'est pas systématique et il n'y a pas d'amélioration concernant les niveaux d'énergies des électrons (bandes d'énergie). Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes  $d$  ou  $f$  étroites) sont mal décrits.

### II-6. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Les états propres sont obtenus par la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I-1) On commence par une densité d'essai  $[n]_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $[n]_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $[n]_{in}$  et  $[n]_{out}$  de la manière suivante :

$$[n]_i^{i+1} = (1 + \alpha)[n]_{in}^i + \alpha [n]_{out} \quad \square \quad (II.38)$$

$i$  : Représente l' $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

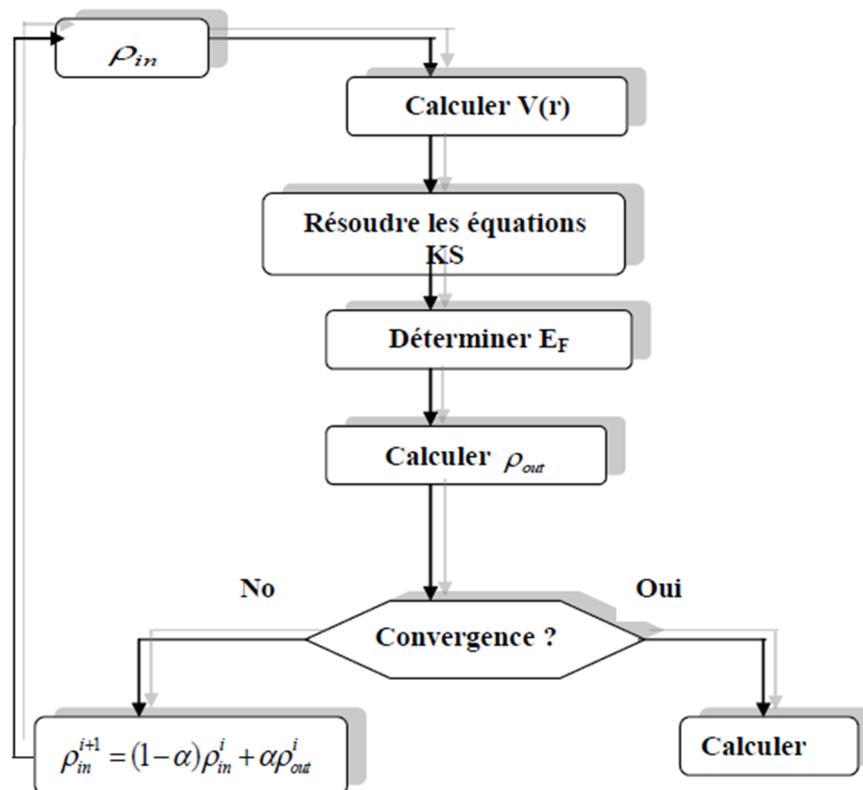


Figure II-1 : Cycle d’auto cohérence dans l’approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.7- La méthode FP-LMTO :

### II.7.1- Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [6] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

L’utilisation des fonctions de base d’atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

L’utilisation de l’augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d’ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l’équilibre n’est aucun doute positif si l’approximation de la sphère atomique est employée.

Le potentiel d’un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l’intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations

de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potentiel) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas.

Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [19] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

### II-7.2- Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(r) \tag{II.31}$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(r) \tag{II.32}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \tag{II.33}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \tag{II.34}$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi_{Lk\tau} \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{Lk\tau}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.35})$$

### II-7.3- Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{\text{int}}$ .

A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :  $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$  avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne  $\varepsilon_v = k_v^2$ .

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $k_v^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\begin{aligned} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) &= \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) & r_\tau < S_\tau & \\ \text{Et} & \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) &= H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

(II.37)

où  $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\phi_v$  et  $\dot{\phi}_v$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

### II-7.3.a- Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad (\text{II.38})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II.39})$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L'\tau L\tau}^k(k)$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{L'\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$

alors, la relation (2.38) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II.40})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que  $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ ,

où  $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$  est une combinaison linéaire de  $\phi_v$  et  $\dot{\phi}_v$  avec la

Condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II.41})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II.42})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) \quad (\text{II.43})$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) \quad (\text{II.44})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = + W \left\{ \phi_{v|lk\tau} H_{lk\tau} \right\}$$

(II.45)

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (II.46)$$

$$a_{lk\tau}^J = + W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (II.47)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (II.48)$$

avec  $W_{f,g} = S^2(fg - fg')$  et les coefficient  $a_{lk\tau}$  et  $b_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\phi_{lk\tau}$ .

Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (II.49)$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (II.50)$$

#### II-7.4- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- La base peut être plus petite
- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

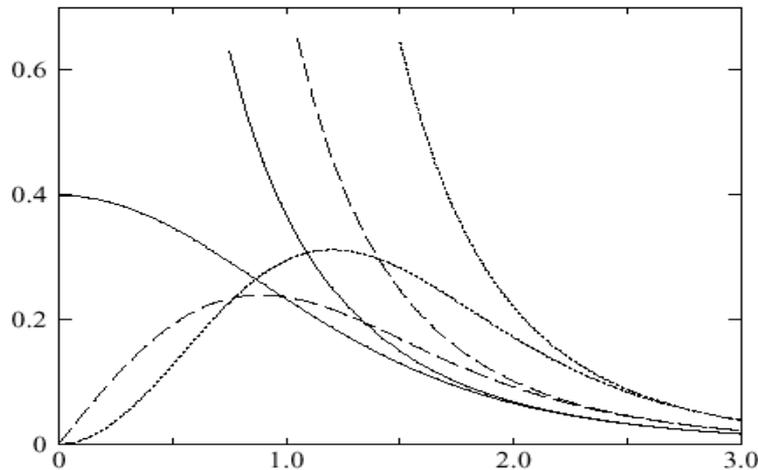
##### II-7.4.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [20,21] peut être prise de la figure II.2. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction

de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $(e^{-ikr})$ , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif  $\epsilon = -k^2$ .

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $r^l$  près de  $r=0$ . Une fois multiplier par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$ , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $e^{(-r^2/R_{sm}^2)}$  est négligeable, c'est à dire pour  $r > 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de  $r=0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de  $r$ , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.



**Figure II.2 :** Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour  $l=0$  (lignes continues),  $l=1$  (tiret) et  $l=2$  (lignes pointillées). L'énergie  $\epsilon=-1$  et le rayon lisse  $R_{sm}=1.0$ . Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme  $r^l$  tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à  $1/r^{l+1}$

**II- 7.4.2- Formalisme des fonctions de Hankel lissées :**

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante.

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est  $h_0(r)=e^{-kr}/r$  où  $k$  définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de  $r=|r|$  dans l'espace tridimensionnel,  $h_0$  satisfait l'équation :

$$(\Delta+\epsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \tag{II.51}$$

où  $\epsilon=-k^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur  $\Delta+\epsilon$  appliquée à  $h_0$  est partout nulle excepté à  $r=0$ , où la fonction delta résulte une singularité  $1/r$  de  $h_0$ . Exprimée différemment,  $h_0(r)$  est la réponse de l'opérateur  $\Delta+\epsilon$  pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\epsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \tag{II.52}$$

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r)=C \exp(r^2/R_{sm}^2)$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . Pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe, avec un lissage plus important, et se comporte comme une constante  $r^l$  pour  $r \rightarrow 0$ . Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état  $s, p, d$  etc. Ceux-ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un

opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $y_L(r)=r^L Y_L$  est un polynôme en  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , par exemple  $C(x^2-y^2)$ . En substituant les dérivées partielles  $\partial_x$ ,  $\partial_y$  et  $\partial_z$  pour  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à  $g_0(r)$  donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre  $L$  sont  $H_L(r) = y_L(-\nabla) h_0(r)$  et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta+\epsilon)H_L=-4\pi G_L(r)=-4\pi y_L(-\nabla) g_0(r) \tag{II.53}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [22].

**II-7.4.3- Les avantage des fonctions enveloppes lisses de Hankel :**

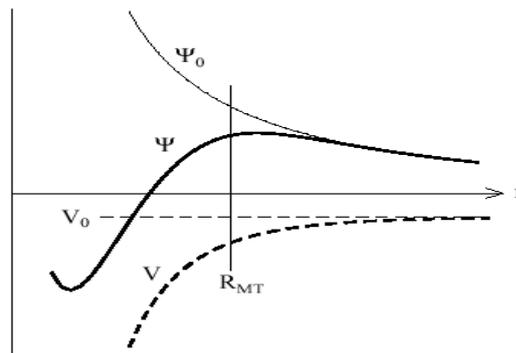
La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (II.3), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant.

En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d

dans un atome s p peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre ( $N^3$ ), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit. Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \tag{2.54}$$



**Figure II-3:** La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant  $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale  $\Psi_0$  est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel  $V$  commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte  $\Psi$  se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon Muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr.

Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la

maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

### II-7.5- Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau.

Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [23], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour ressembler à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [22] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

### II-7.6- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{LK\tau Lk}^K = H_{LK\tau Lk}^{KMT} + H_{LK\tau Lk}^{KNMT} + k^2 O_{LK\tau Lk}^{KINT} + V_{LK\tau Lk}^{KINT} \tag{II.55}$$

$$O_{L'k'\tau Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad (II.56)$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (II.57)$$

$$O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau}^K \left\| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (II.58)$$

### II-7.7- La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (II.59)$$

alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (II.60)$$

$$[\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (II.61)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (II.62)$$

en utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} \quad (II.63)$$

### II-7.8- Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.4) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.64})$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.65})$$

Où  $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$  sont les coefficients vibrationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et  $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$  sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.66})$$

### II-7.9- Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_\tau) \quad (\text{II.67})$$

de la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $T_{L'kLk}^{\tau(i)}$ , en utilisant les propriétés de transformation des coefficients vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'kLk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2 f_{K\lambda} A_{L'k\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.68})$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.69})$$

### II-7.10- Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique  $Y$  est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.70})$$

qui est ortho normalisée dans une sphère  $S$

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.71})$$

et  $P_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L''}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.72})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.73})$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que  $m-m'$  et  $l''=|l-l'|$ ,

$|l-l'|+2, \dots, l+l'$ . Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm-l'm}^{l''m''} = C_{l'm-l'm}^{l''m''} = (-1)^{m-m'} C_{l'm-l'm}^{l''m''} \quad (\text{II.74})$$

### II-7.11- Augmentation LAPW et LMTO :

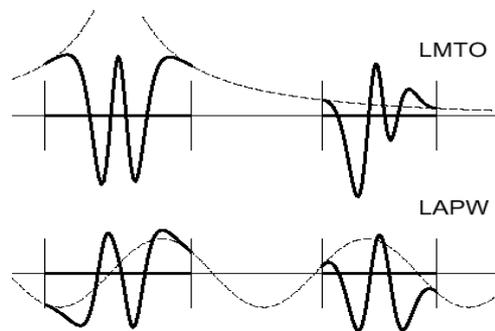
L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère.

Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité.

L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont «des fonctions de Hankel solide»  $H_L(\mathbf{r}) = h_l(k \mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ , se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini  $L = (l, m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (II.4).



**Figure II-4 :** Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère

**II-7.12- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :**

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique  $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$  où  $\varepsilon = -k^2$  est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant

un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $i\nabla$  entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

### **Conclusion**

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleurs conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes.

- [1] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. “Theoretical *calculations of hetero junction discontinuities in the Si/Ge system*”. Phys. Rev. B, 34(8):5621–5634, Oct 1986. doi :10.1103/PhysRevB.34.5621.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** 457 (1927)
- [3] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: theory and methods, Proc. Cambridge. Philos. Soc.24, 89 (1928).
- [4] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1),126-148, (1930).
- [5] D. R. Hartree. Proc.Camb. Phil. Soc.1928,24, 89.(b) V. Z.Fock. Physik.1930,24,89
- [6] J. C. Slater. “The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids.” (McGraw-Hill, NewYork, 1974).
- [7] W. Pauli. Z.Physik, 31,756, 1925.
- [8] V. Fock, N“äherungs methode zur L“osung des quanten mechanischen Mehrk“orper problems, Z.Phys. 61, 126 (1930).
- [9] *Hückel, Erich Z. Physik 1931, 70, 204-86; Huckel, Erich Z. Physik 1931, 72, 310-37;*
- [10] L.H. Thomas, « *The calculation of atomic field* », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, **1927**, p. 542-548
- [11] E. Fermi, « *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome* », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, **1927**, p. 602-607
- [12] P.Hohenberg and W.Khon. Inhomogeneous electron gas. Physical Review, 136,B864, 1964.
- [13] W. Kohn, et L.J. Sham, « *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* »,Phys.Rev.,vol. 140, n° 4A, **1965**, A1133-A1138.
- [14] P.A.M. Dirac.Proc. Royal Soc. London. Series A,123:714, 1929. 19
- [15] J. P. Perdew and Alex Zunger. Phys. Rev. B, 23(10) : 5048-5079, May1981. 19
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder.Phys. Rev. Lett., 45(7) :566-569, Aug1980. 19
- [17] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair.Can. J. Phys., 58:1200, 1980. 20
- [18] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B **48**, 4978 (1993).
- [6] P. Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136 :B864, 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 :A1133, 1965.
- [8] P. Ghosez. First-principles Study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1997.

- [9] R. M. Martin. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [10] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [18] J. P. Perdew in *'Electronic Structure of Solids'*, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [19] K. B. Wong, M. Jaros, M. A. Gell, D. Ninno, *J. Phys. C* **19**, 53 (1986).
- [20] R. A. Morrow and K. R. Brownstein, *Phys. Rev. B* **30**, 678 (1984).
- [21] S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 544 (1982)
- [22] Q. C. Zhu and H. Kroemer, *Phys. Rev. B* **27**, 3519 (1983).
- [23] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1988)



## *Chapitre III*

---

### Résultats et discussions

### III.1.Introduction

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

Les Alliages Heusler sont des systèmes ternaires de composition stoechiométrique avec une formule générale  $X_2YZ$ . Dans cette classe, X et Y représentent des métaux de transitions, et Z est un élément des colonnes (III, IV et V). Ils ont connu un regain d'intérêt ces dernières années aussi bien pour leurs applications possibles dans le domaine de l'électronique de spin ou Spintronique [1-5], magnétorésistance géante (GMR) [6] et magnétorésistance tunnel [7]. La plupart de ces matériaux sont des demi-métalliques et magnétiques, en particulier le cas des ferromagnétiques d'où leur appellation par demi-métaux ferromagnétiques traduction de Half-Metallic Ferromagnets ou HMFs en abrégé [8-12].

Ces alliages Heusler ont pris leur nom du physicien F. Heusler qui les a découverts [14]. Ils ont la particularité d'être ferromagnétiques avec une température assez élevée ( $750C^\circ$ ,  $925C^\circ$  pour le  $Co_2MnSn$  et  $Co_2MnGe$  par exemple). Les composés Heusler, notés donc  $X_2YZ$ , se cristallisent dans la structure cubique  $L2_1$ , qui appartient au groupe d'espace ( $Fm3m$ , 225).

La structure  $L2_1$  est représentée sur la figure (III-1) les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$$(0,1/2,1/2), (1/2, 0,1/2), (1/2,1/2,0)$$

Les positions des atomes sont :

$$\mathbf{X} : (1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,3/4)$$

$$\mathbf{Y} : (1/2,1/2,1/2)$$

$$\mathbf{Z}(Z=Sn) : (0, 0,0)$$

D'après la structure full Heusler, les atomes Y ou Z possèdent 8 atomes de cobalt comme premiers proches voisins alors que chaque atome X possède 4 atome Y et 4 atome Z comme premiers proches voisins. Cette structure  $L2_1$  est constituée en fait d'une interpénétration de 4 « sous-cellules » fcc dans lesquelles les atomes de X en occupent deux.

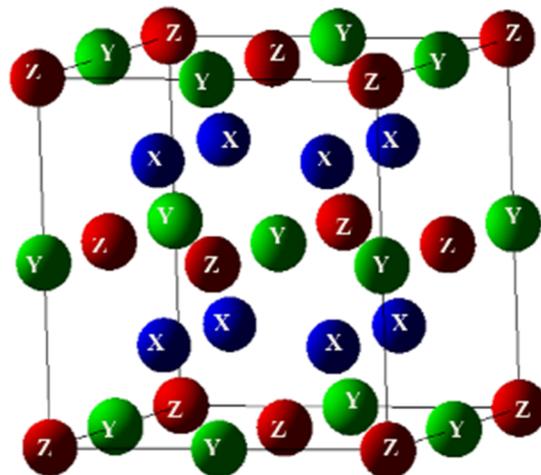


Figure. III.1 : la structure générale des composés Heusler  $L21$

### III .2. Détails de calculs :

Nous nous proposons ici de présenter une étude de leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la méthode *FP-LMTO* que nous avons décrit dans le chapitre précédent. Celle-ci est implémentée dans le code de calcul LmtART [13]. Nous comparerons nos résultats avec ceux disponibles qui sont obtenus expérimentalement et par d'autres méthodes de calcul.

La *FP-LMTO* utilise souvent soit l'approximation du gradient généralisé (GGA) [15] pour décrire le potentiel d'échange et corrélation, soit la LDA [16] (Approximation de la Densité Locale). Nous avons jugé que c'est deux approximations ne sont pas très efficaces pour rendre compte de la structure électronique de nos matériaux avec une grande précision. De ce fait, nous avons opté pour une autre approche, quoiqu'un peu phénoménologique, mais qui a le mérite de tenir compte de la contribution réaliste des effets d'échange et de corrélation des électrons 3d. Il s'agit d'introduire un terme supplémentaire  $U$ , (terme d'Hubbard) [17], à la GGA pour reformuler l'Hamiltonien totale du système. Ceci donne des résultats satisfaisants, en comparaison avec d'autres.

La densité de charge et le potentiel effectif on été développés sur les harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{\max} = 6$  à l'intérieur des sphères et en série de Fourier dans la région interstitielle. Le nombre de  $k$  points dans la zone de Brillouin est effectué en utilisant la méthode de tétraèdre [18]. Le cycle auto cohérent est accompli une fois que la convergence de l'énergie totale calculée atteint  $10^{-6}$  Ryd/cellule élémentaire. Le Tableau III.1 regroupe les valeurs des rayons RMT prises pour chaque position atomique, le nombre d'ondes planes

(NPLW), le nombre des K points et les énergies de coupure en Rydberg utilisées dans nos calculs.

Matériaux	RMT (X)	RMT (Y)	RMT (Z)	NPLW	E <sub>cut-of</sub> (Ry)	K points
<i>Co<sub>2</sub>MnSn</i>	2.32	2.61	2.42	12050	155.659	1000

**Tableau III.1:** RMT des différents sites atomiques donnés en u.a, les k points, le nombre d'ondes planes (NPLW) et les énergies de coupure.

### III.3. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales des matériaux étudiés est essentielle pour déterminer les paramètres de structure des matériaux à l'équilibre statique, à savoir les paramètres de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés telles que électroniques, élastiques etc....

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode **FP-LMTO** avec l'approximation **GGA**, version donnée par Perdew et Wang [16]. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [19] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{(III-3)}$$

$V_0$  : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

La constante du réseau de l'équilibre ( $a$ ) est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}$ , et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par l'application de la formule suivante.

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

Nous avons effectué un calcul auto cohérent pour la détermination de l'énergie totale pour nos composés ternaire  $X_2MnZ$  ( $X=Co$  et  $Z=Sn$ ) dans les différentes phases magnétique. Il est connu que les propriétés des composés à base des métaux de transition sont étroitement liées à leur structure électronique. L'énergie de cohésion moyenne c'est l'énergie nécessaire pour séparer ses composantes en atomes libres neutres. C'est une mesure de l'intensité de la force, qui se lie à l'ensemble des atomes à l'état solide qui sont en corrélation avec la stabilité structurale à l'état fondamental. L'énergie de cohésion par cellule unitaire et donner par :

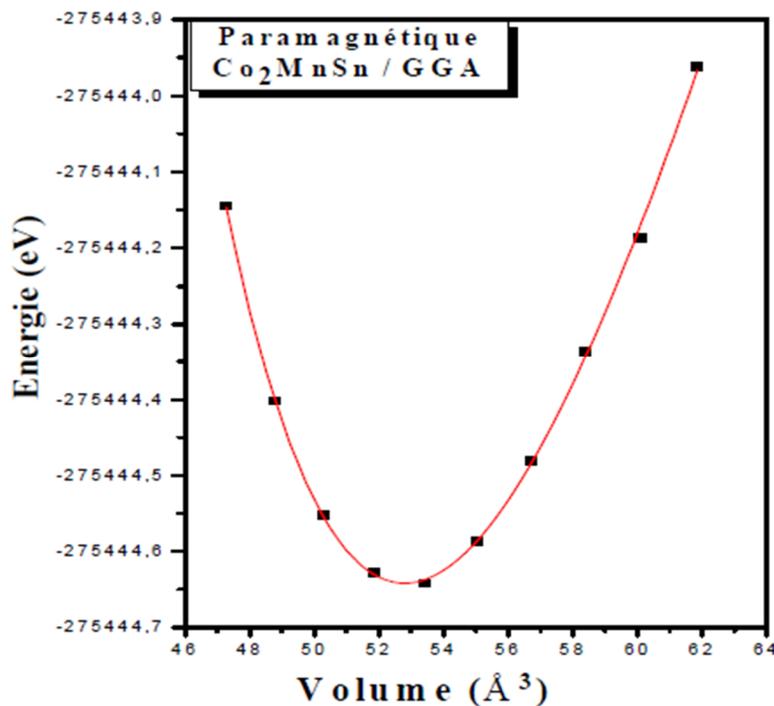
$$E_{coh} = 2E_{atom}^X + E_{atom}^Y + E_{atom}^Z - E_{total}^{XYZ} \tag{III-3}$$

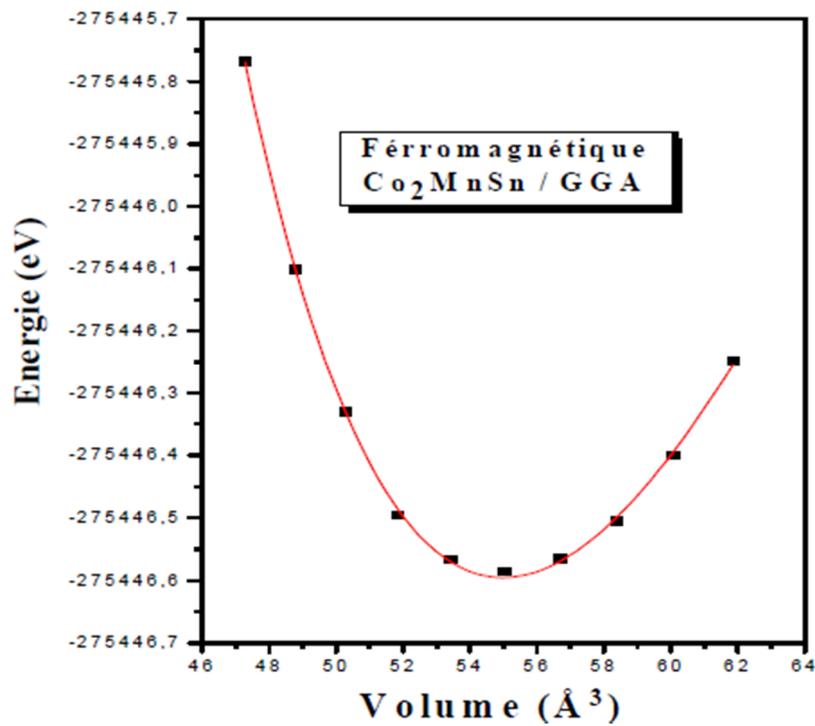
Ou  $E_{total}^{XYZ}$  se réfère à l'énergie totale du composé à l'équilibre et  $E_{atom}^X, E_{atom}^Y, E_{atom}^Z$ , sont les énergies totales des atomes libres. Les résultats des propriétés structurales de ce matériaux : la constante du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$ , sa première dérivée  $B'$ , l'énergie totale  $E_{tot}$  et l'énergie de formation  $\Delta H$  sont présentés dans le tableau III .2. La courbe ci dessous montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ajusté avec l'équation d'état de Murnaghan. Les valeurs obtenues pour la structure de L2<sub>1</sub> sont en bon accord comparées aux résultats expérimentaux et ceux trouvés dans la littérature, En effet, nos résultats trouvés sont très comparables avec la théorie.

Nous avons également calculé le module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour le matériau  $Co_2MnSn$ .

La figure ci-dessous nous montre la variation de l'énergie en fonction du volume selon les phases magnétiques : paramagnétique et ferromagnétique.

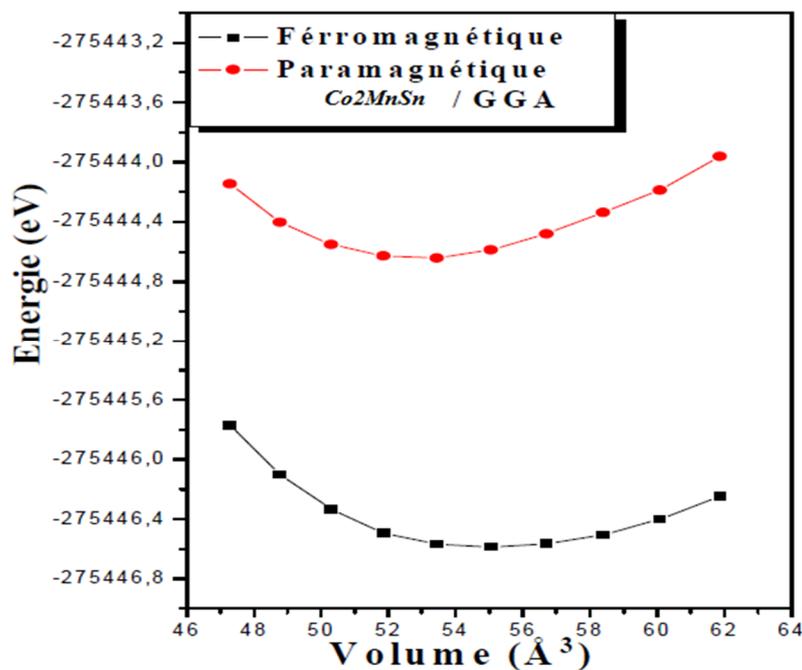
L'étude de l'état d'équilibre est d'étudier la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans les deux phases : paramagnétique notée ParaM, ferromagnétique FerroM. Pour bien mettre en évidence l'énergie la plus basse, nous avons représenté sur une même courbe l'évolution de l'énergie totale en fonction du





**Figure III.2 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de *Co<sub>2</sub>MnSn* avec l'approximation GGA dans la phase (ParaM, FerroM)

Volume de la maille dans la phase ParaM, FerroM. Cette figure montre bien que la structure la plus stable pour le matériau étudié correspond bien à celle Ferromagnétique.



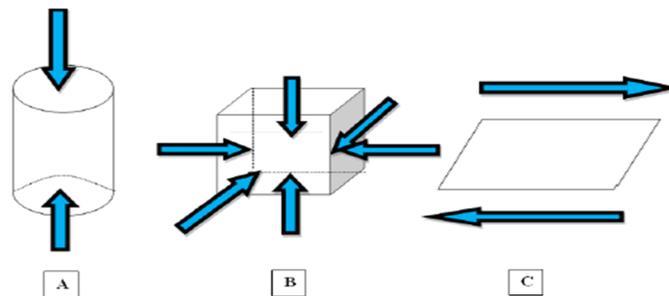
**Figure III.3 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de *Co<sub>2</sub>MnSn* avec l'approximation GGA dans les deux phases.

Matériau	Références	$a_{eq}$ (Å)	$B_{0eq}$ (GPa)	$B'_{0}$	$E_{total}$ (Ry)	$\Delta H$ (Ry/cell)
$Co_2MnSn$	Nos Calculs	<b>6.03</b>	<b>170</b>	<b>6.36</b>	<b>-20249.4</b>	<b>-27.023</b>
	Expérimentale	<b>6.000 [20]</b>	–	–	–	–
	Autres calculs	<b>5.97 [24]</b>	–	–	–	–
		<b>5.984 [25]</b>	<b>212.07 [25]</b>	–	–	–

**Tableau III .2:** Paramètre du réseau  $a_{eq}$  (Å), module de compression B, sa dérivée B', énergie totale Etot et l'énergie de formation  $\Delta H$  Pour le composé Heusler  $Co_2MnSn$

**III .4. Propriétés élastiques :**

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en termes de changements relatifs en dimension ou en forme sont appelées déformations et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique .Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique (voir **figure III.3**). Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisé pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence des défauts cristallins.



**Figure. III.4.** Schématisation des trois types de contraintes mécaniques .les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression), (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique .Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelque aspect de son comportement élastique, comme le module d'élasticité  $C_{ij}$  par exemple. Les paramètres  $C_{ij}$  déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure .Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [7]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [20]. Pour le calcul des coefficients  $C_{11}$  et  $C_{12}$  on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\delta = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (III - 4)$$

Ou  $\delta$  est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale

Avec  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

$$E(\delta) = E(0) + b\delta^2 \quad (III - 5)$$

$b$  : c'est la pente

$$C_{11} + 2C_{12} = \frac{b}{\gamma_0} \quad (III - 6)$$

Pour le coefficient  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné à l'expression suivante :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (III-7)$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} \gamma_0 \delta^2 + 0[\delta^4] \quad (III - 8)$$

$$C_{44} = \frac{2b}{\gamma_0} \quad (III-9)$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

$$B_0 = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \tag{III - 10}$$

En combinant les équations on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , alors que la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (III.9).

A partir de la détermination des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques). **Le tableau (III-3)** regroupe certaines d'entres elles.

Les valeurs mesurées des constantes élastiques  $C_{ij}$ , le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , module d'Young  $E$ , le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le paramètre d'anisotropie  $A$  et le rapport  $B / G$  de l'alliage  $Co_2MnSn$  à pression 0 et température 0K, sont résumées dans **le Tableau (III-4)** obtenu par l'utilisation de la **LDA**.

Constantes	Expression
Paramètre anisotrope	$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$
Coefficient de poisson	$\nu = \frac{3B - E}{6B}$
Module de Young	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Module cisaillement	$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$

**Tableau III .3:** constantes mécaniques

L'exigence de la stabilité mécanique de la structure cubique conduit à des restrictions suivantes sur les constants élastiques,  $C_{11}, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$ . Nos constantes élastiques obtenues énumérées dans **Le Tableau (III-4)** obéir à ces conditions de stabilité, y compris le fait que,  $C_{12}$  doit être inférieure à  $C_{11}$ . En outre, nos constantes élastiques calculées également respecter les conditions de stabilité cubes, ce qui signifie que,  $C_{12} < B < C_{11}$ . Les tableaux **(III.3, III.4)**, nous pouvons voir que la valeur de  $B$  (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage  $Etot$  ( $V$ ) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques de  **$Co_2MnSn$** .

La valeur calculée de  $A$ , qui figure dans **le Tableau (III.4)** indique que  **$Co_2MnSn$**  est

un matériau présente un comportement anisotrope (si :  $A = 1$  isotrope et si :  $A > 1$ ,  $A < 1$  anisotrope).

La valeur typique du coefficient Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0,1, alors que pour les matériaux ioniques est d'environ 0,25 [17].

<b>P(GPa)</b>	<b><math>C_{11}</math></b>	<b><math>C_{12}</math></b>	<b><math>C_{44}</math></b>	<b><math>B_0</math> <math>= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}</math></b>	<b><math>G</math></b>	<b><math>E</math></b>	<b><math>\nu</math></b>	<b><math>A</math></b>	<b><math>B/G</math></b>
<b>0</b>	<b>210.19</b>	<b>149.90</b>	<b>122</b>	<b>169.996</b>	<b>56,89</b>		<b>0,304</b>		<b>2.988</b>

**Tableau III.4.** Constants élastiques,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement  $E$ ,  $G$  (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope  $A$ , de l'alliage  $Co_2MnSn$ , calculées par la **GGA**.

Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est de 0,304, ce qui suggère une plus forte contribution ioniques intra-atomique de liaison pour ce composé. Selon la formule empirique de Pugh [9], qui stipule que la valeur critique du rapport  $B / G$  sépare le comportement ductile et fragile des matériaux est d'environ 1,75, c'est à dire, si  $B / G > 1,75$ , le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile, l'alliage  $Co_2MnSn$  est classée comme matériaux ductile.

### III .5. Les propriétés électroniques et magnétiques :

#### III .5.1. Structure de bandes :

L'approximation GGA n'est pas suffisante pour décrire très correctement la structure électronique des Heusler à base Co contenant Mn. C'est pourquoi, nous avons mis à profit la méthode GGA+U. Dans la méthode GGA + U, trois paramètres d'entrée sont nécessaires pour les électrons de l'orbitale 3d : ce sont les intégrales de Slater  $F_0$ ,  $F_2$  et  $F_4$  [21]. Ces intégrales sont directement reliées et à l'interaction de Coulomb sur le site (U) et à l'interaction d'échange (J) sur le site considéré, par :

$$U = F_0, \quad J = (F_2 + F_4)/14 \quad \text{et} \quad F_4/F_2 \sim 0,625.$$

Ensuite, nous avons testé plusieurs valeurs de U de 0,5 eV à 5,5 eV par pas de 0,5eV et de J de 0,1 à 0,9 eV par pas de 0,05 eV afin d'optimiser le meilleur couple (U, J).

C'est ainsi que nous avons trouvé (U=1.35 eV, J=0.20 eV) pour Co et (U=1.35 eV, J=0.15 eV) pour Mn. Ces valeurs de U et J donnent un état fondamental plus bas et un moment magnétique très proche de celui trouvé expérimentalement.

Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergies de nos matériaux le long des

lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. Le centre de la zone de Brillouin est noté  $\Gamma$ , les trois directions de haute symétrie sont  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ .

Direction  $[100]$  :  $\Gamma \rightarrow X$   
 Direction  $[110]$  :  $\Gamma \rightarrow L (\Lambda)$   
 Direction  $[111]$  :  $\Gamma \rightarrow K (\Sigma)$

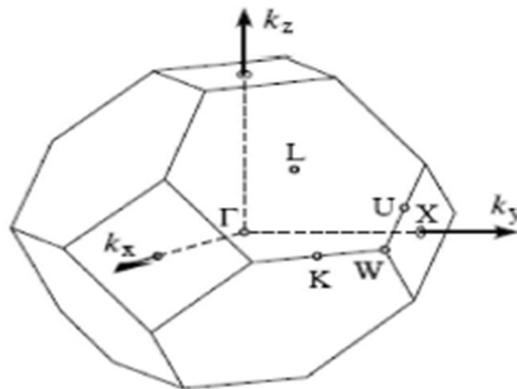
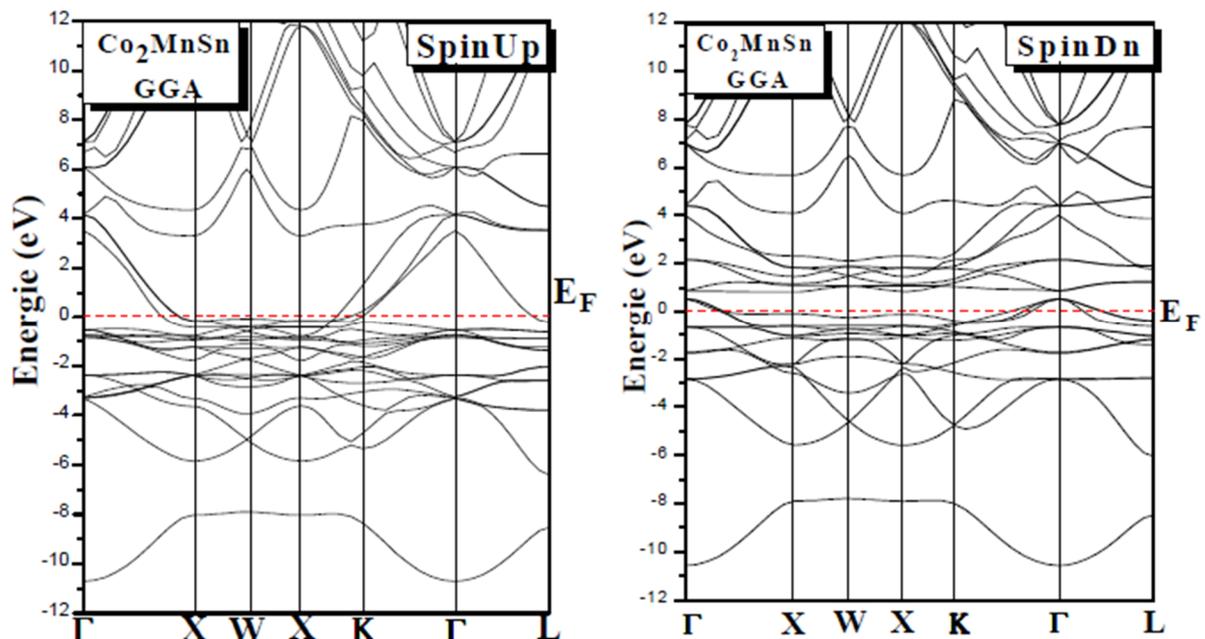
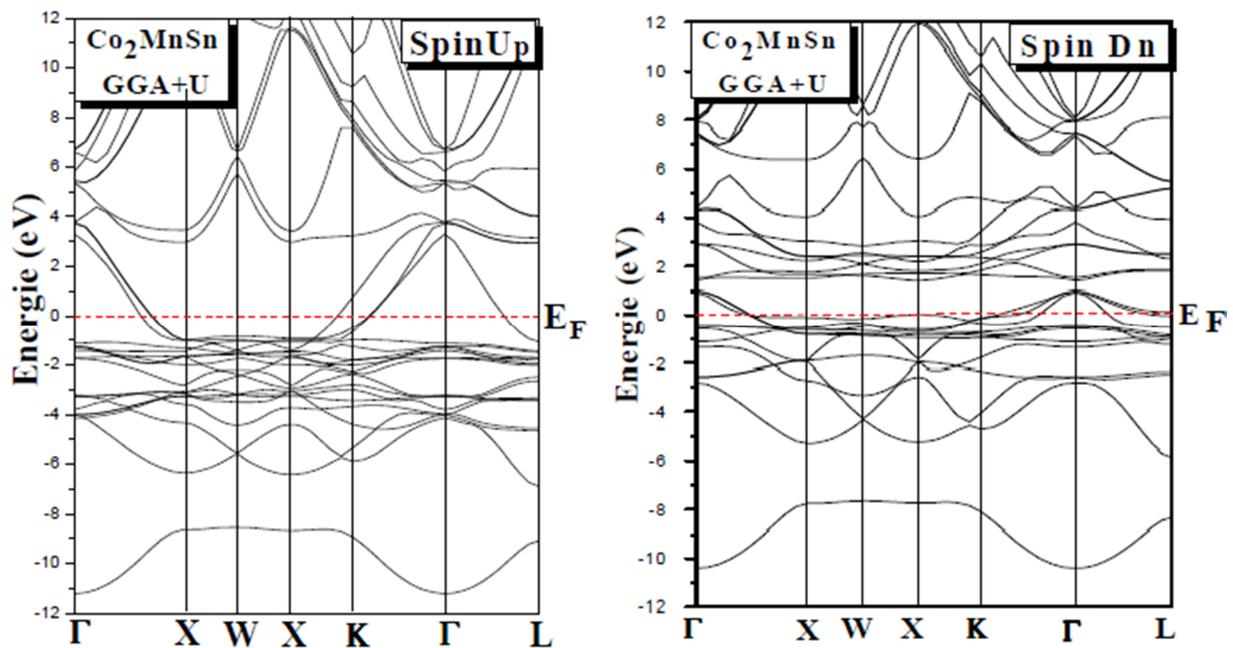


Figure III.4: Première zone de Brillouin d'un réseau cfc.

Les résultats sont présentés dans les figures suivantes.





**Figure III.5:** Structure de bande électronique(Up) et (Dn) de  $Co_2MnSn$  obtenue par GGA et GGA+U.

Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour le composé  $Co_2MnSn$ . Les résultats obtenus par les approximations GGA et GGA+U exhibent clairement un comportement métallique pour le cas des électrons qui ont un spin  $Up$  avec chevauchements des bandes (la bande de valence et la bande de conduction), et un comportement semi-conducteur pour les électrons qui ont un spin  $Dn$  avec un maximum de la bande de valence au point ( $\Gamma$ ) et un minimum de la bande de conduction au point (X), ce qui signifie que le gap est indirect. De ce fait et d'après la calcification de Coey (2002) le composé a un aspect demi-métallique de type I. D'après nos résultats, on peut remarquer aussi qu'il y'a une déférence entre les deux approximations concernant la valeur de l'énergie de gap, ce que l'on peut considérer comme étant une correction apportée par la GGA+U. Les valeurs des énergies représentées dans le (Tableau III.5), sont données en eV. D'après le tableau 5, on note qu'il n'y a pas de travaux théoriques qui explorent la structure de bande électroniques utilisant l'approche GGA + U pour  $Co_2MnSn$ , donc nos valeurs calculées avec la méthode GGA sont comparés à d'autres résultats théoriques. Nos résultats obtenus sont en accord avec ces travaux.

Matériau	Références	GGA			GGA + U		
		E <sub>min</sub> (X)	E <sub>max</sub> (Γ)	E <sub>g</sub>	E <sub>min</sub> (X)	E <sub>max</sub> (Γ)	E <sub>g</sub>
Co <sub>2</sub> MnSn	Nos calculs	<b>0.79</b>	<b>0.49</b>	<b>0.3</b>	<b>1.41</b>	<b>1.01</b>	<b>0.4</b>
	Autres [22]	0.594	0.183	0.411	-	-	-

**Tableau III.5:** Les déférents gaps pour *Co<sub>2</sub>MnSn* obtenu par GGA et GGA+U

### III.6. Densité d'états

La densité d' états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquence, le transfert de charge entre les atomes.

Dans la méthode FP-LMTO, la densité d'états peut-être décomposée en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \tag{III-11}$$

Où  $g_l^t$  est le nombre d'état (électron) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère, caractérisé par les harmoniques avec le nombre quantique azimutal.

De la même façon ( $g^{out}$ , est le nombre d'état (électrons), faisant inclure le spin par Ryd et cellule unité à l'énergie E qui réside dans la région interstitielle.

Les figures (III .6) présentent les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) du composé *Co<sub>2</sub>MnSn*.

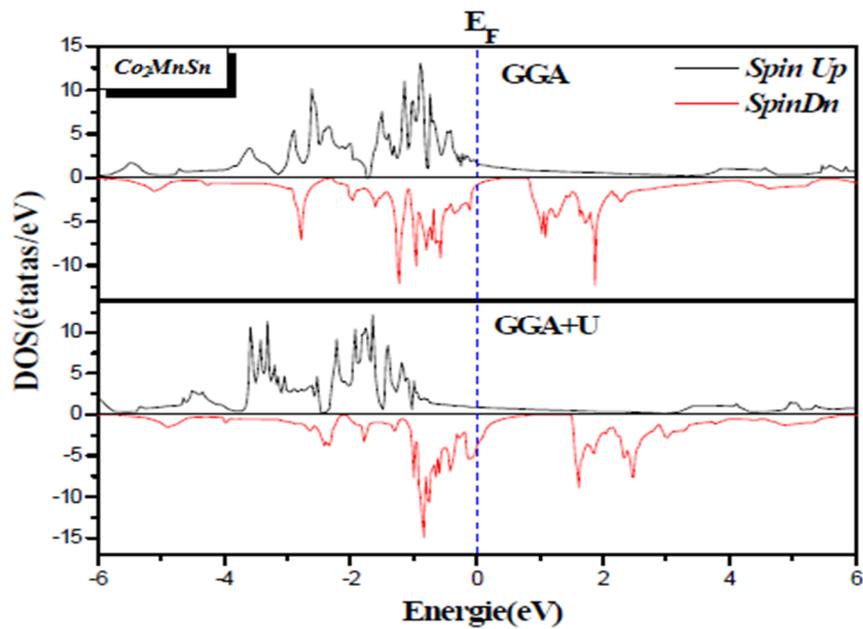
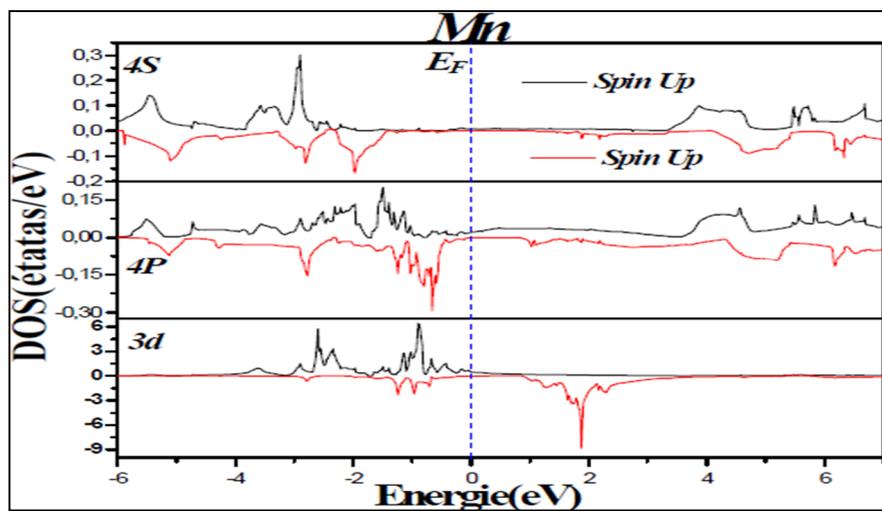
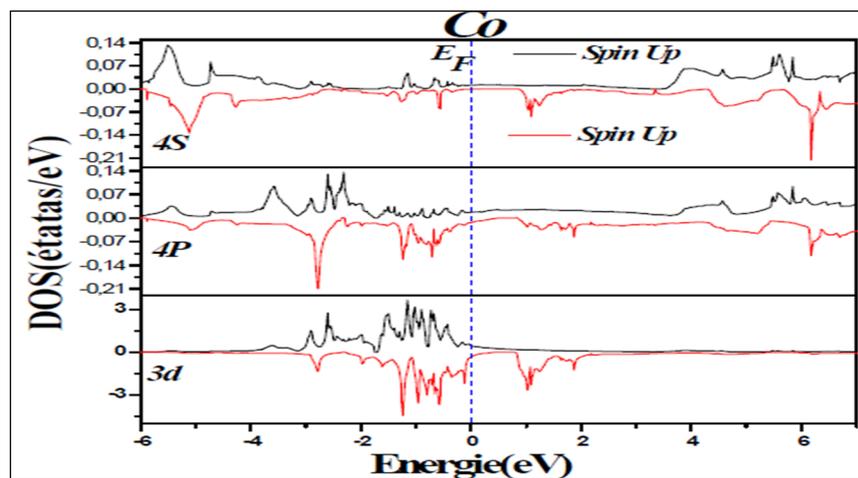


Figure III.6 : La densité d'état totale de  $Co_2MnSn$  obtenu par GGA et GGA+U



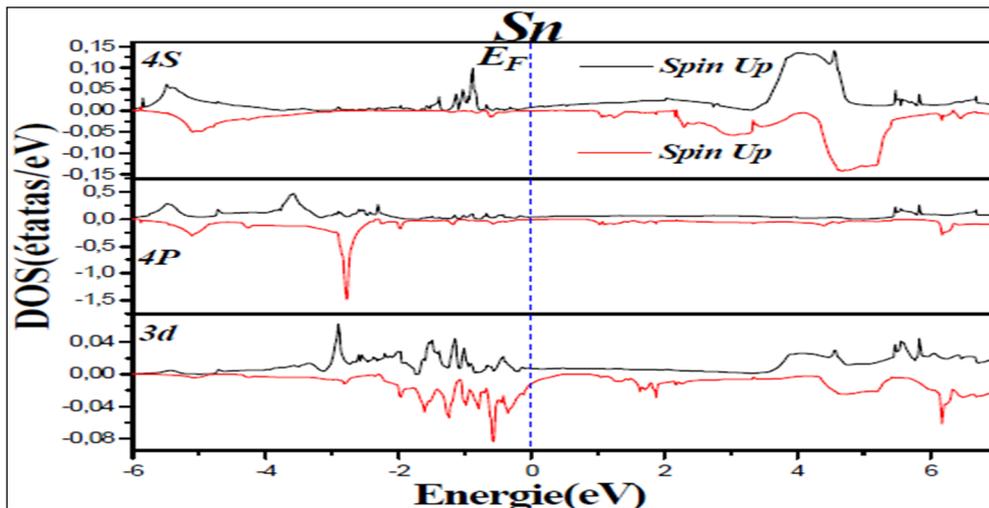


Figure III.7 : La densité d'état partielle de  $Co_2MnSn$ .

Les Figures (III.6, III.7) représentent les courbes TDOS et PDOS obtenus par GGA et GGA+U, le niveau de fermi  $E_F$  étant pris comme référence des énergies des bandes.

Les états  $d$  qui contribuent fortement à la densité d'états dans la gamme d'énergie comprise entre -3 et -0.5 eV pour chacun des deux atomes  $Co$  et  $Mn$  pour les électrons de spin majoritaire.

Alors que pour les électrons de spin minoritaire, c'est entre -2 et -0,1 eV pour l'atome  $Co$  et entre 1.5 et 3 eV pour l'atome  $Mn$ . Une faible contribution due aux états  $p$  et  $s$  pour chaque atome est observée dans la gamme d'énergie comprise entre -6 et 7 eV aussi bien pour le spin majoritaire que pour le spin minoritaire.

On remarque aussi que dans cette même gamme d'énergie et pour les deux populations de spin, une forte hybridation des états  $d$ ,  $p$  et  $s$  des atomes  $Co$  et  $Mn$  d'une part et les états  $d$ ,  $p$  et  $s$  de l'atome  $Sn$  d'autre part est observée.

### III.7. Propriétés magnétiques

Il est bien connu que les Heusler basés sur le  $Co$  suivent la règle de Slater-Pauling [23, 24], pour la prédiction de leur moment magnétique total. Ceci signifie que la saturation magnétique dépend du nombre des électrons de valence [25-26].

Les composés ferromagnétiques et semi-métalliques (HMF) comme les Heusler, basés sur le  $Co$  sont montrés un certain gap dans les densités états down et l'énergie de Fermi  $E_F$  subsiste à l'intérieur du gap. De ce point de vue, la règle de Slater-Pauling est strictement vérifiée avec :

$$m_{HMF} = n_v - 6 \quad (III-12)$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas  $m=nv-6$ . Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{XYZ}=N_v - 18 \quad \text{(III-13)}$$

Dans le cas des alliages Heusler  $X_2YZ$ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule:

$$m_{X_2YZ}=N_v - 24 \quad \text{(III-14)}$$

Avec  $N_v$  le nombre d'électrons de valence dans la maille élémentaire.

Nos résultats de calculs sont comparés aux valeurs expérimentales ainsi que ceux issus d'autres calculs, Les résultats obtenus sont en bonne accorde avec les résultats expérimentaux et celles de la théorie. A noter que le moment magnétique total de la cellule élémentaire est la somme non seulement les moments des atomes mais aussi la contribution de la zone interstitielle.

On voit clairement que le moment magnétique de l'atome **Mn** contribuent largement au moment magnétique total avec une contribution remarquable de l'atome **Co**. Par contre l'atome **Sn** porte un moment magnétique négligeable, qui ne contribue pas beaucoup au moment global. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau III.6 tous les moments magnétiques indiqués sont donnés en unité de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) et par cellule unitaire. La polarisation de spin (P) au niveau de Fermi ( $E_F$ ), d'un matériau est définie par l'équation suivant :

$$P = \frac{\rho \uparrow(E_F) - \rho \downarrow(E_F)}{\rho \uparrow(E_F) + \rho \downarrow(E_F)}$$

Ou  $\rho \uparrow(E_F)$  et  $\rho \downarrow(E_F)$  sont les spins de la densité d'états au niveau de fermi ( $E_F$ ). Le  $\uparrow$  et  $\downarrow$  indiquent le spin majoritaire et minoritaire, respectivement. Les électrons au niveau  $E_F$  sont entièrement polarisé en spin (P = 100%) lorsque  $\rho \uparrow(E_F)$  ou  $\rho \downarrow(E_F)$  est égal à zéro. nos résultats sont présentés dans le Tableau III.6.

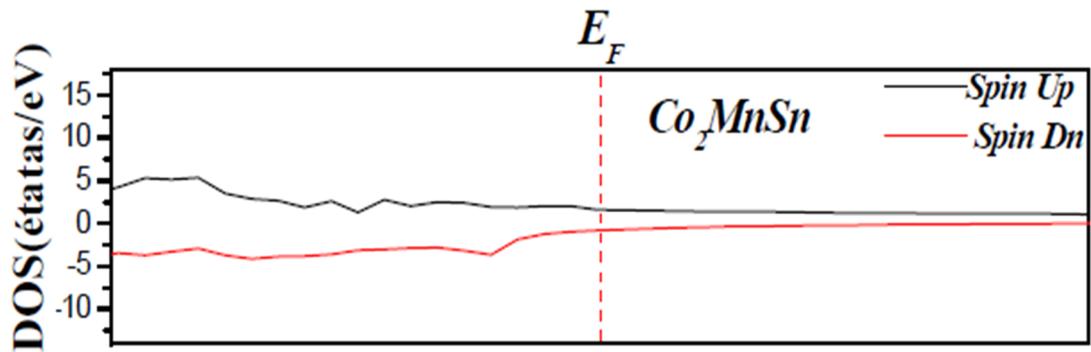


Figure III.8 La densité d'états totale de  $Co_2MnSn$  au voisinage du niveau de fermi

$Co_2MnSn$	Références	$Co$	$Mn$	$Sn$	$t$	$\rho \uparrow$	$\rho \downarrow$	$P\%$
	Nos calculs	0,978	3,263	-0,067	5,014	1.46	0.87	25
	Expérimentale [29]	-	-	-	4.76	-	-	-
	Autres [27] [28]	1.02	3.06	-	5.0 5.01	1.33	0	100

Tableau III.6 Moment magnétique totale, partielle en unité de ( B) et spin polarisation P%



## *Conclusion générale*

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques du composé Heusler à base de cobalt (Co)  $Co_2MnSn$ . Ce dernier à un intérêt technologique bien particulier dans les applications «Spintronique», cette étude est réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code LMTART, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approche GGA+U pour les systèmes fortement corrélés. Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales qui montrent que notre matériau est stable dans la phase ferromagnétique, un calcul systématique est ainsi réalisé, pour déterminer les paramètres de réseaux, le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B').

Ensuite, nous avons étudié les propriétés mécaniques de notre composé, où les constantes élastiques sont calculées tout en vérifiant les critères de stabilité.

En ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états, nous avons utilisé, en plus de l'approche GGA, l'approche GGA+U. Cette dernière permet de mieux prendre en compte les corrélations électroniques des systèmes fortement corrélés. Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique pour le cas des électrons qui ont un spin  $Up$  et un comportement semi-conducteur pour les électrons qui ont un spin  $Dn$  avec un gap indirect. De ce fait notre matériau a un aspect demi-métallique et pour la densité d'états une forte contribution des états  $d$  du Cobalt(Co) et du Magnésium(Mn).

Afin d'avoir des renseignements sur les liaisons entre les atomes que forment notre composé, nous avons calculé sa densité d'états. Le caractère de liaison de  $Co_2MnSn$  est du type ionnocovalent c'est adire ionique plus covalent.

Nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total ainsi que le moment magnétique de chaque atome.

## *Références bibliographiques*

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] G.A. Prinz, *Science* 282 (1998) 1660.
- [3] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* 402 (1999) 790.
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [5] J.H. Park, E. Voscovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesh, *Nature* 392 (1998) 794.
- [6] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri, *Phys. Rev. B* 43(1991) 1297.
- [7] Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier J.C.Slonczewski, 1989.
- [8] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, *Nature (London)* 402 (1999) 787.
- [9] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1745.
- [10] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [11] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [12] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 12 (1903) 220.
- [13] <http://www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/MaterialResearch/Scientific/LmtART>.
- [14] F. Heusler: *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865 .
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [17] A. Munoz, K. Kunc, *phys.rev*, B44, 10372, (1991).
- [18] P. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [19] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [20] P.J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 1221.
- [21] A. Candan , G. Uğur , Z. Charifi , H. Baaziz , M.R. Ellialtıoğlu , *J. Alloys Compd.* 560 (2013) 215.
- [22] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. D* 40 (2007) 1507.
- [23] A.S. Manea, O. Monnereau, R. Notonier, F. Guinneton, C. Logofatu, L. Tortet, A. Garnier, M. Mitrea, C. Negrila, W. Branford, C.E.A. Grigorescu, *J. Crystal Growth* 275

(2005) e1787.

[24] H. Ido, J. Magn. Magn. Mater. 937 (1986) 54.

[25] D P Rai, Sandeep, M P Ghimire and R K Thapa. Journal of Physics: Conference Series 377 (2012) 012074

[26] P.J. Webster, Ziebeck. KRA, Town. SL, Peak .MS. Philos Mag B; 49: (1984) 295.

[27] Leyla Isaeva, Dmitry Bazhanov, Eyvaz Isaev and Olle Eriksson, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 05FE07.

[28]H.B. Luo, C.M. Li, Q.M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos. Acta Materialia 59 (2011) 971

[29]V.A. Oksenenko, L.N. Trofimova, Yu.N. Petrov, Y.V. Kudryavtsev, J. Dubowik, Y.P. Lee, J. Appl. Phys. 99 (2006) 063902.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنيوية الميكانيكية، الالكترونية و المغناطيسية لمعادن Heuslers من اجل هذا قمنا باستعمال طريقة المبادئ الاولى المبينة على نظرية DFT المتوفرة في برنامج FP-LMTO و باستخدام الطريقة التقريبية GGA تحصلنا على نتائج موافقة للنتائج التجريبية و النظرية بدراسة الخواص المغناطيسية تبين لنا ان CoMnSn عنصر في حالة اساسية مغناطيسه اذن هي خاصة اتية من عنصر الكوبالت Co.

الكلمات المفتاحية: الخواص، الميكانيكية، الالكترونية و المغناطيسية CoMnSn , GGA , DFT , wien2k .

## Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurels mécanique ,électronique et magnétique des matériaux Heuslers pour se faire ,nous avons utilisé la méthodes des premiers principes basés sur la théorie DFT qui est disponible sur le programme FP-LMTO en utilisant la méthode proximal (GGA) nous avons obtenus des résultats qui correspondent aux résultats expérimentales et théoriques , en étudiant les propriétés magnétiques , nous avons trouvé que le (CoMnSn)est un matériaux ferromagnétique donc cette propriété magnétique vient du élément du cobalt .

**Mots clés :** Propriétés mécanique, électroniques et magnétiques, Co ,DFT, wien2k LDA GGA.

## Abstract

The aim of this work is to study the structural mechanics electronics and magnetic proprieties of CoMnSn for this we use the first principals calculations based on the density on the functional theory DFT this method implanted in the FP-LMTO code . the Generalized Gradient Approximation GGA we found from this study that the CoMnSn is Ferromagnetism.

**Key words :** Mechanics, Electronic and magnetic, proprieties ,DFT, Wien2k ,LDA, GGA.