

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

Missoum Adda

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **PHYSIQUE DES MATÉRIAUX**

Intitulée

*Contribution à l'étude des propriétés mécaniques,  
optoélectroniques et thermodynamiques des alliages  
demi Heusler à base de (Al, Ga) par la méthode (FP-  
LAPW)*

Soutenue le : 08/06/2015

Devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	<b>Mr. YAKOUBI Abdelkader</b>	<b>Pr.</b>	<b>UDL de Sidi Bel-Abbès.</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>Mr. MERADJI Hocine</b>	<b>Pr.</b>	<b>Université de Annaba</b>
	<b>Mr. GEMID Sebti</b>	<b>Pr.</b>	<b>Université de Annaba</b>
	<b>Mr. KHACHAI Houari</b>	<b>MCA</b>	<b>UDL de Sidi Bel-Abbès.</b>
<b>Co-Encadreur :</b>	<b>Mr. BALTACHE Hadj</b>	<b>Pr.</b>	<b>Université de Mascara.</b>
<b>Encadreur :</b>	<b>Mr. KHENATA Rabah</b>	<b>Pr.</b>	<b>Université de Mascara.</b>

*Année universitaire 2014-2015*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*Mon meilleur exemple, mon père Ahmed.*

*Ma mère Fohra.*

*Mon épouse.*

*Mes enfants Amine, Abdelaxix et Abderrahim.*

*Mes frères et sœurs.*

# Remerciements

Tout d'abord, je remercie mon encadreur Mr Pr. Khenata Rabah. Son avis a toujours été riche, et sans son soutien scientifique et technique cette thèse n'existerait pas.

De même, je remercie le groupe de recherche du (LPQ3M) Laboratoire de Physique Quantique de la Matière Condensée et Modélisation Mathématique ainsi que mon Co-promoteur Mr Pr. Baltache Hadj.

Ils ont été une source constante de réponses et de soutien.

Je remercie les honorables membres du jury :

Mr. Pr. YAKOUBI Abdelkader

Mr. Pr. MERADJI Hocine

Mr. Pr. GHEMID Sebti

Mr. Dr. KHACHAI Houari

Je voudrais remercier également le Dr. Yanallah. A pour sa précieuse aide de la réalisation de la publication ce travail.

Je tiens beaucoup à remercier mon co-équipier Mr Seddik Taieb pour ses humbles conseils et à qui j'espère qu'il aura les meilleures réussites dans sa vie.

Enfin mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin et spécialement le Pr. Boudaoud Abid.

## Table des matières

-- Liste des figures -----	5
-- Liste des tableaux-----	7
<b>Chapitre 1: Généralités sur les composés de Heusler</b>	
<b>1- Introduction générale : -----</b>	<b>9</b>
<b>Applications à l'électronique de spin (spintronique) -----</b>	<b>14</b>
<b>2. La structure cristalline et la nomenclature des composés de Heusler-----</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Les composés de Heusler (Full-Heusler) -----</b>	<b>17</b>
<b>2.2. Les composés demi-Heusler(Half-Heusler)--- -----</b>	<b>17</b>
<b>3. Les propriétés électroniques et magnétiques des composés de Heusler -----</b>	<b>20</b>
<b>3.1. La structure électronique des composés demi- Heusler. -----</b>	<b>20</b>
<b>3.1.1. La série des composés XMnSb avec (X=Ni,Pd,Pt,Co,Rh,Ir,Fe).-----</b>	<b>20</b>
<b>3.1.2. L'origine du gap dans les demi-Heusler-----</b>	<b>24</b>
<b>3.1.3. Le rôle des éléments sp-----</b>	<b>25</b>
<b>3.1.4. La règle de Slater-Pauling pour les demi- Heusler -----</b>	<b>26</b>
<b>3.2. Les composés de Heusler (full) -----</b>	<b>27</b>
<b>3.2.1. La structure électronique de la série Co<sub>2</sub>MnZ avec Z = Al, Si, Ga, Ge et Sn -----</b>	<b>27</b>
<b>3.2.2. L'origine du gap dans les composés full Heusler-----</b>	<b>30</b>
<b>3.2.3. La règle de Slater-Pauling pour les composés full Heusler -----</b>	<b>33</b>
<b>4. Les phénomènes ordre-désordre dans les composés Heusler-----</b>	<b>34</b>
<b>5. L'effet du paramètre de maille-----</b>	<b>36</b>
<b>6. L'effet du couplage spin-orbite-----</b>	<b>37</b>
<b>Références-----</b>	<b>42</b>
<b>Chapitre 2: Généralités sur les calculs ab initio.</b>	
<b>1-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) -----</b>	<b>45</b>
<b>1.1-Introduction générale -----</b>	<b>45</b>
<b>1.2- la théorie de la fonctionnelle de fa densité (DFT) -----</b>	<b>47</b>
<b>1.3-L'approximation de la densité locale (LDA) -----</b>	<b>48</b>
<b>1.3. a- Le modèle de Ceperley et Alder-----</b>	<b>49</b>
<b>1.3-b - Le modèle de Hedin et Lundqvist-----</b>	<b>50</b>

1.4-L'énergie totale de Kohn et Sham-----	51
1.5-Les équations de Kohn et Sham-----	52
1.6-L'approximation du gradient généralisé(GGA) -----	53
1.7-Domaine d'application-----	55
1.8-Les systèmes de spin polarisé -----	55
1.9-Les méthodes du premier principe-----	57
2-La méthode (LAPW) -----	69
2.1-La méthode des ondes planes augmentées (APW) -----	69
2.2-la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) -----	72
2.3-Représentation de la densité de charge et le potentiel -----	73
2.4-La solution de l'équation de poisson -----	78
2.5-Le potentiel d'échange et de corrélation -----	80
2.6-La construction des fonctions de Base de la méthode LAPW -----	82
2.7-Calcul de la densité de charge de valence -----	88
2.8- La construction de l'Hamiltonien et les matrices de chevauchement -----	91
2.9-Potentiel total et densité de charge-----	92
2.10-La méthode des ondes planes augmentées totalement linéarisées (FP-LAPW) -----	93
Références-----	97
 <b>Chapitre 3 : Résultats et discussions</b>	
1. Introduction-----	101
2. La méthode du calcul et ses paramètres -----	102
3. L'énergie totale et le paramètre de maille -----	103
4. Les constantes d'élasticité et la température de Debye-----	106
5. Les propriétés électroniques et la densité d'états-----	109
6. Les propriétés magnétiques-----	114
7. L'effet de pression sur les propriétés magnétiques -----	121
8. Les propriétés optiques-----	123
Conclusion générale et perspectives-----	129
Références-----	134
Résumé (Arabe-français-anglais) -----	136

## Liste des figures

Figure 1.1: La grande variété des composés de Heusler peut être formée par la combinaison des différents éléments illustrés par un jeu de couleurs sur la table périodique des éléments. ....	10
Figure 1.2: Aspects topologiques de la densité d'états des différentes phases magnétiques (a) métallique, (b) paramagnétique (spin-polarisé), (c) ferromagnétique, (d) ferromagnétique demi métallique et (e) ferrimagnétique demi métallique. ....	12
Figure 1.3 : Illustrations de principe des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie droite, des multicouches GMR. Dans la partie gauche, un dispositif TMR. ....	16
Figure 1.4-a : Les structures $C_{1b}$ et $L_{21}$ des alliages half et full Heusler. ....	19
Figure 1.4-b: (a) la structure CFC, (b) la structure ZnS en relations avec la structure demi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d). ....	19
Figure 1.5 : Densité d'états totale et partielles (DOS) de NiMnSb pour des calculs paramagnétique (panneau gauche supérieure) et ferromagnétique (à droite). Dans le panneau inférieur gauche le DOS pour le semi-conducteur CoTiSb (panneau gauche inférieure). ....	22
Figure 1.6.: Densité d'états des composés XMnSb pour X=Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Pd. ....	22
Figure 1.7 : Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour les alliages demi-Heusler et semi-conducteurs. ....	24
Figure 1.8: DOS total et partielles des composés hypothétiques PtMn et NiMn dans la structure zinc-blende. ....	25
Figure 1.9 : Moment magnétique total par cellule unité en fonction du nombre N d'électrons de valence par cellule unité pour quelques composés demi - Heusler étudiés. ....	27
Figure 1.10 : Le DOS total et partiels pour les composés $Co_2MnZ$ avec Z= Al, Si, Ge, Sn. ....	29
Figure 1.11 : Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour les alliages Heusler. ....	31
Figure 1.12 : Le DOS des atomes de base pour le composé $Co_2MnGe$ . ....	33
Figure 1.13 : Divers calculs des moments totaux de spin pour tous les alliages étudiés de Heusler. ....	35
Figure 1.14 : les densités d'états obtenues pour le paramètre de maille expérimental compressé ou dilaté de 2% des composés NiMnSb et CoMnSb, ....	36
Figure 2.1 : Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potentiel $V_{pseudo}$ ....	62
Figure 2.2: La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW). ....	70
Figure 2.3 : Construction des étoiles. ....	76
Figure 2.4: Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche du pseudo charge. ....	80

Figure 2.5 : Le potentiel d'échange et de corrélation. ....	81
Figure 2.6 : AT et R sont utilisées pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa. ....	82
Figure 2.7 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes. ....	88
Figure 2.8: Calcul de la densité de charge interstitielle. ....	89
Figure 2.9: La détermination de la densité de charge de la sphère. ....	91
Figure 2.10:Le code WIEN2k .....	96
Figure 3.1:L'énergie totale des composés étudiés en fonction du volume de la maille élémentaire pour les deux phases, non magnétique (nm) et ferromagnétique (sp). ....	104
Figure 3.2: La structure de bandes des composés CoCrAl(a) et CoCrGa (b). ....	111
Figure 3.3 : Profil de la structure de bandes suivant les propriétés électroniques. ....	112
Figure 3.4 : Densités d'états, totale et partielle des composés CoCrAl et CoCrGa. ....	112
Figure 3.5 : La densité électronique des composés CoCrAl et CoCrGa. ....	113
Figure 3.6 : Densités totale et partielle du composés XCrAl et NiCrZ dans la phase paramagnétique. ....	115
Figure 3.7:Les densités d'état total et partielle à l'état ferromagnétique pour FeCrAl. ....	118
Figures 3.8:La densité d'états totale et partielle dans l'état ferromagnétique pour les alliages NiCrZ (Z=Al,Ga,In). Les états minoritaires (spin down) sont sur le demi-axe négatif. ....	119
Figure 3.9: L'évolution de la densité totale avec le pseudo-gap à des pressions différentes pour le composé CoCrAl à 0K. ....	122
Figure 3.10: La densité d'états totale calculée (DOS) de CoCrAl pour une dilatation de 10% du paramètre de maille. ....	122
Figure 3.11 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour CoCrAl et CoCrGa .....	125
Figure 3.12 : Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$ pour CoCrAl et CoCrGa. ....	126
Figure 3.13 :Le spectre de la partie réelle de la photoconductivité pour CoCrAl et CoCrGa. ....	126
Figure 3.14: L'indice de réfraction $n(\omega)$ de CoCrAl et CoCrGa.. ....	127
Figure 3.15 : Les courbes spectrales de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour CoCrAl et CoCrGa--	127
Figure 3.16: Dépendance de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de la pression P pour CoCrAl et CoCrGa. ....	128

## Liste des tableaux

Tableau1.1 : Moments magnétiques de spin calculés en unités $\mu_B$ pour les composés XMnSb. (en utilisant les constantes de maille expérimentales) .....	23
Tableau1.2 : Moments magnétiques de spin calculés en unités $\mu_B$ pour les composés XMnSb. (en utilisant les constantes de maille expérimentales) .....	30
Tableau1.3 : Polarisation de spin différentielle calculé au niveau de Fermi P ( $E_F$ ) et au milieu du gap de la bande spin-minoritaire (down) P ( $E_M$ ), pour différents alliages de Heusler. ....	40
Tableau1.4 : Les moments magnétiques de spin ( $m_{spin}$ ) et orbital ( $m_{orbit}$ ) en unités $\mu_B$ pour les composés demi-Heusler XMnSb. ....	41
Tableau1.5 : Les moments magnétiques de spin ( $m_{spin}$ ) et orbital ( $m_{orbit}$ ) en unités $\mu_B$ pour les composés Heusler $X_2MnSb$ . Les trois dernières colonnes sont les moments magnétiques de spin total et orbital et leur somme, respectivement. ....	41
Tableau3.1 : La différence calculée d'énergie $\Delta E = E_{sp} - E_{nm}$ entre l'état spin-polarisé (sp) et non magnétique (nm) pour la constante de maille à l'état d'équilibre, pour les composés CoCrZ (Z=Al, Ga). ....	105
Tableau3.2: La constante de maille $a_0$ (enÅ), le module de compressibilité $B_0$ (en GPa) et sa dérivée $B'_0$ --	106
Tableau3.3 : Les constantes élastiques $C_{ij}$ calculées en (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson $\nu$ pour CoCrAl à l'état d'équilibre. ....	108
Tableau3.4 : La densité de matière, vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne et la température de Debye ( $\theta_D$ en °K) pour les composés CoCrAl et CoCrGa. ....	109
Tableau3.5 : La constante de maille d'équilibre $a_0$ , la différences $\Delta E$ d'énergie totale entre les deux phases magnétique et non magnétique, le moment magnétique total et partiel, le gap , le gap-minoritaire (down) des demis métaux pour XCrAl (X =Fe, Co, Ni) et NiCrZ (Z =Al, Ga, In) .....	121



# Chapitre 1

## **Généralités sur les composés de Heusler**

**1- Introduction générale :**

Dans ce chapitre, nous donnerons une description détaillée concernant les propriétés générales des composés de Heusler et nous essayerons de fournir un aperçu global de cette classe spéciale des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés en étalant aussi quelques applications possibles. Ainsi dans cette étude nous discuterons les propriétés électroniques et magnétiques de base des alliages demi-métalliques de Heusler. En utilisant la théorie des groupes et des modèles simples telle que la règle de Slater-Pauling, nous expliquerons l'origine du gap dans les alliages demi-Heusler et Heusler, résultant de l'hybridation, qui est fondamentale pour comprendre leurs propriétés électroniques et magnétiques. Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être déterminées en connaissant simplement le nombre total d'électrons de valence.

Les matériaux ferromagnétiques demis métalliques représentent une sous classe relativement nouvelle qui suscite l'intérêt de beaucoup de chercheurs en raison de leurs applications possibles dans l'électronique de spin ou de spintronique [1]. Ces matériaux présentent généralement deux structures de bandes de spin (up et down) ayant chacune un comportement complètement différent. Tandis que l'une d'entre elles (par commodité la bande de spin majoritaire, dorénavant également désignée sous le nom bande spin-up) qui a un comportement métallique et donc avec une densité d'états différente de zéro au niveau de Fermi  $E_F$ , la bande de spin minoritaire (spin-down) à un comportement semi-conducteur avec un gap au niveau de Fermi  $E_F$ . Par conséquent les demi-métaux peuvent être considérés comme hybrides entre les métaux et les semi-conducteurs. Sur la figure 1.2 on compare la densité d'états d'un métal normal, d'un semi-conducteur et d'un demi-métal. Certains demis métaux exhibent une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, ce qui est très recherché, ces composés devraient avoir un courant totalement spin-polarisé pour être des injecteurs idéaux de spin dans un semi-conducteur, en maximisant l'efficacité des dispositifs spintroniques [2].

Historiquement, la découverte des composés Heusler remonte à l'année 1903, Fritz Heusler remarque étonnamment qu'un alliage avec une formule de type  $Cu_2MnAl$  se

comporte comme un matériau ferromagnétique, sans que ses éléments constitutifs ne soient des matériaux magnétiques.

La classe des matériaux Heusler sous diverses études comprend maintenant plusieurs centaines de composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux ternaires qui peuvent être semi-conducteurs, semi-métalliques, demi métalliques ou métalliques avec une composition stœchiométrique 01:01:01 (connus sous le nom "Half-Heusler") ou 02:01:01 (connus sous le nom "Full-Heusler"). Dans le cas des alliages Heusler quaternaires  $XX'YZ$ , qui peuvent être obtenus par une substitution de X par X' dans les Heusler ou par diffusion dans les sites vacants pour les demi-Heusler. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur la position 4b et Z sur la position 4c. Les alliages de Heusler quaternaires, en littérature scientifique sont représentés par  $LiMgPdSn$  [13]. La figure 1.1 montre un aperçu des arrangements possibles des éléments chimiques qui peuvent former ces matériaux.

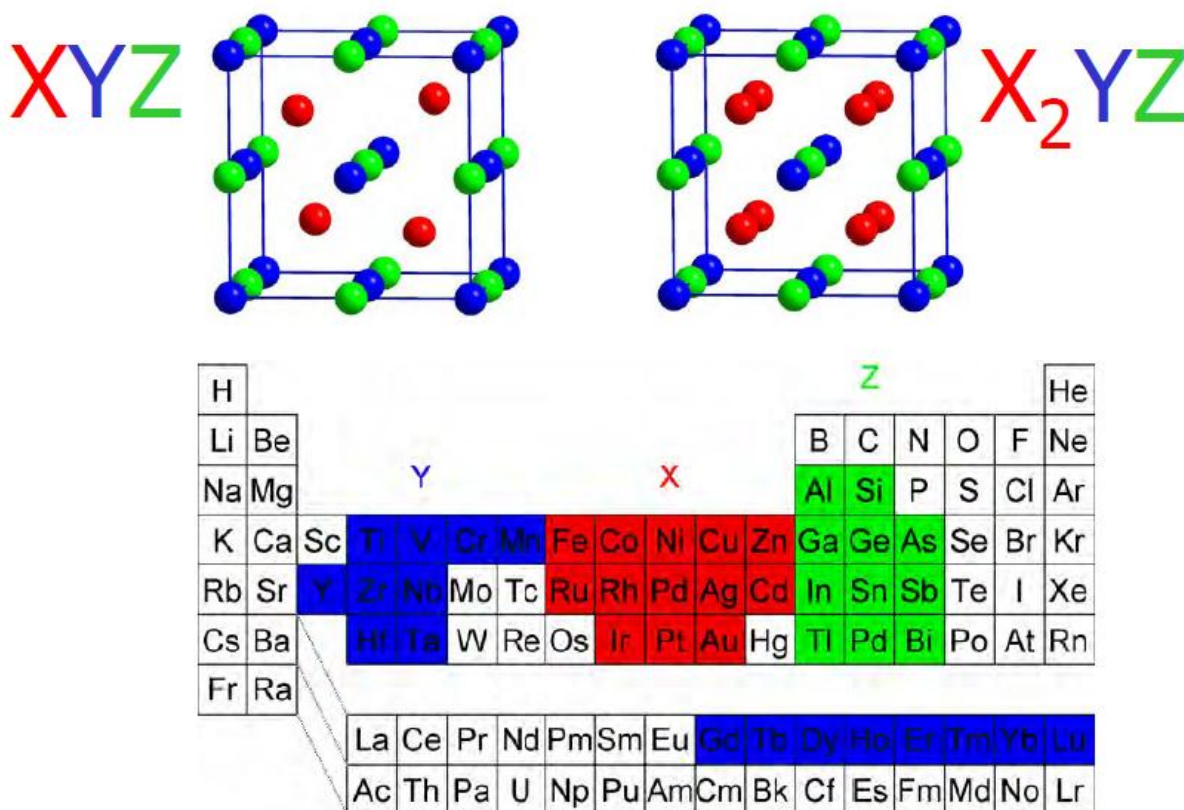
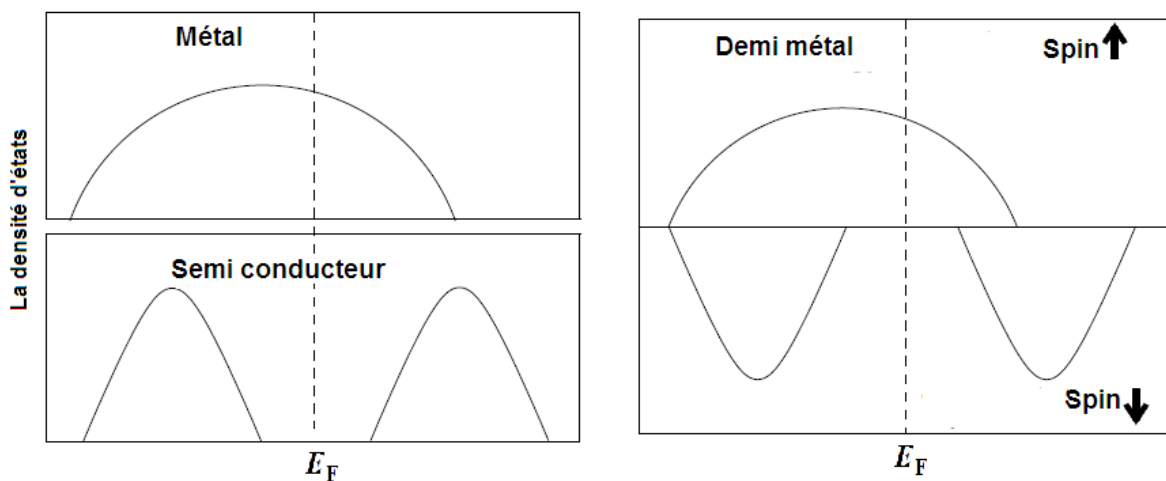
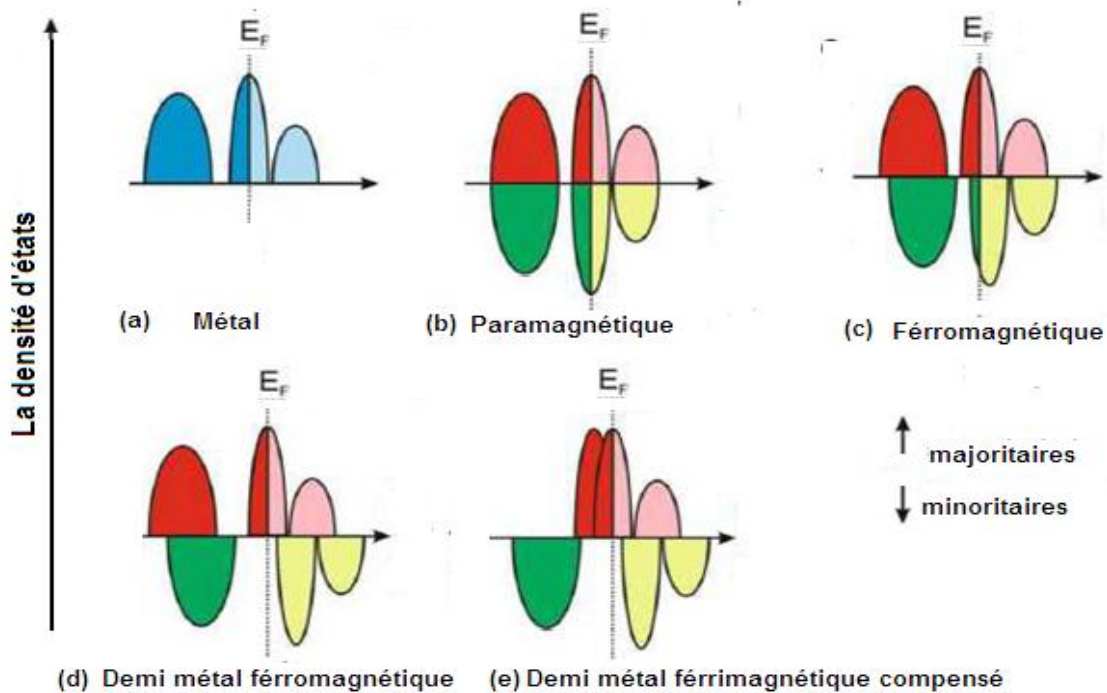


Figure 1.1: La grande variété des composés de Heusler peut être formée par la combinaison des différents éléments illustrés par un jeu de couleurs sur la table périodique des éléments [13].

Les composés de Heusler  $X_2YZ$  ainsi que leurs multiples alliages ont attiré un grand intérêt ces derniers temps dû à la possibilité de l'étude et le contrôle, conduisant à une série de phénomènes magnétiques très intéressants comme le magnétisme itinérant ou localisé, l'antiferromagnétisme, le héli magnétisme, le paramagnétisme de Pauli ou le comportement des fermions lourds [3-7] et récemment, la possibilité de les utiliser comme matériaux à mémoire de forme a été intensivement discutée [8].

Les premiers alliages de Heusler étudiés étaient de la forme  $X_2YZ$ , se cristallisant dans la structure  $L_{21}$ , équivalente à quatre sous mailles CFC, dont deux sont occupées par les mêmes atomes X (voir figure 1.4-a). Peu après les composés ternaires  $XYZ$  de Heusler de structure  $C_{1b}$  et leurs alliages ont été découverts et sont une variante de la structure  $L_{21}$  ayant un site vacant. Ces derniers composés s'appellent souvent les composés demi-Heusler (Half-Heusler), alors que les composés  $L_{21}$  sont désignés sous le nom de composés de Heusler (Full-Heusler).

En 1983 de Groot et collègues [9], prédisaient par des calculs *ab initio* qu'un des composés demi-Heusler, NiMnSb est demi métallique, c.-à-d., la bande minoritaire est semi-conductrice avec un gap tandis que la bande majoritaire montre un caractère ferromagnétique autour de  $E_F$  (voir figures 1.2). Depuis lors, beaucoup d'autres matériaux se sont également avérés demi métallique. Sans compter qu'un certain nombre d'alliages demi et /ou Heusler, et quelques oxydes (par exemple,  $CrO_2$  et la magnétite), les manganites (par exemple,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ) [10], doubles pérovskites (par exemple,  $Sr_2FeReO_6$ ) [11], pyrites (par exemple  $CoS_2$ ) [12], chalcogenides à base de métaux de transition (par exemple, CrSe) et pnictides (par exemple CrAs) dans des structures de la zinc-blende ou de wurtzite [13, 14, 15, 16], les chalcogenides d'euporium (par exemple, EuS) [17] et les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS (par exemple impuretés de Mn dans Si ou GaAs) [18, 19]. Bien que les couches minces de  $CrO_2$  et de  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  aient été réalisées pour présenter une polarisation de spin pratiquement à 100% au niveau de Fermi et aux basses températures [20], pour cela les alliages de Heusler restent attirants pour des applications technologiques comme les dispositifs à injection de spin (spin-valves) [21], les spin-filtres [22], les jonctions tunnel [23], ou les dispositifs GMR dus à leurs températures de curie relativement élevées comparées à d'autres composés demi métalliques. Le caractère demi métallique de NiMnSb dans les monocristaux semble avoir été bien établi expérimentalement [24].



**Figures 1.2 :** Aspects topologiques de la densité d'états des différentes phases magnétiques (a)métallique, (b) paramagnétique (spin-polarisé), (c) ferromagnétique, (d) ferromagnétique demi métallique et (e) ferrimagnétique demi métallique [25]. En bas, représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal (à droite) comparé aux métaux et semi-conducteurs normaux (à gauche) [13].

Pour les deux familles des composés Heusler, le moment magnétique total de spin se calcule à partir du nombre d'électrons de valence qui peut être décrit par la règle de Slater-Pauling, de ce fait l'ouverture de la voie de la conception de nouveaux matériaux de Heusler ayant des propriétés physiques extraordinaires très recherchées en technologie. Ce comportement est régi par le fait que pour ces alliages le nombre d'électrons de valence minoritaires par cellule unité est un nombre entier correspondant au nombre de bandes de valence minoritaire occupées, étant égal à 9 pour un demi-Heusler et à 12 pour les Heusler. Nous discuterons en fin de cette section le rôle du couplage spin-orbite, qui détruit en principe le gap de la bande minoritaire, toutefois mène dans la pratique seulement à une petite réduction de polarisation de spin.

La dépendance de la polarisation de spin en fonction de la température dans les ferromagnétiques demis métalliques a été récemment étudiée théoriquement et expérimentalement. La magnétisation des ferromagnétiques habituels est réduite à la température ambiante, en supposant qu'ils ont une température de Curie élevée. De la même manière, la densité d'états minoritaire (down) à  $E_F$  des ferromagnétiques demis métalliques devient différente de zéro aux températures finies dues à la rotation de spins.

Une réduction de la polarisation du spin peut également être provoquée par les imperfections du cristal, les interfaces, et les surfaces. Ces résultats sont importants pour des applications à température ambiante utilisant les ferromagnétiques demi-métalliques : des températures de Curie très élevées et des structures stables sont un préalable à une magnéto-résistance élevée [25].

Ce travail est organisé comme suivant : dans le chapitre 1 nous présentons quelques résultats théoriques et expérimentaux sur les alliages de Heusler, suivi par le chapitre 2, où nous avons indiqué un bref examen concernant les méthodes de calculs de la DFT et les techniques informatiques utilisées dans cette étude. Dans le chapitre 3, nous présentons et discutons nos résultats, à savoir, les propriétés : structurale, thermodynamique, électronique et optoélectronique des composés de CoCrAl et de CoCrGa en se basant sur notre publication récente. En fin du chapitre 3, nous avons récapitulé nos résultats dans une conclusion et des perspectives globales.

**Applications à l'électronique de spin (spintronique) :**

L'extraordinaire effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches magnétiques découvertes en 1988 par P. Grünberg et A. Fert ont données un grand élan pour les supports de stockage et le contrôle de l'information.

Aujourd'hui, nous sommes en plein essor du développement industriel de la spintronique, par exemple les valves de spin basées sur l'effet GMR qui est une manifestation quantique, sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Le principe de fonctionnement d'une valve de spin est conçu par une très mince couche conductrice non magnétique intercalée entre deux couches magnétiques. Quand l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la même direction, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées en sens contraires [25].

Le premier système où il a été observé, dans une alternance de couches minces Fe/Cr/Fe avec une épaisseur variable de quelques nanomètres pour Cr. Les matériaux les plus utilisés sont le fer, le cobalt et leurs alliages pour les électrodes ferromagnétiques et le cuivre ou le chrome pour la couche non-magnétique. [Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite des interfaces  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  (001) Rémi Arras]

Vers la fin des années 80, les premières expériences de recherche sur la GMR, la géométrie des multicouches étaient effectuées avec un courant électrique orienté dans le plan des couches, que l'on appelle actuellement CIP (Current In Plane).

Peu de temps après, on réalise des expériences en géométrie CPP (Current Perpendicular to the layer Planes), par l'équipe de Jack Bass et collègues à Michigan State University, en coinçant une multicouche en sandwich entre deux couches supraconductrices de niobium, en établissant des plans équipotentiels sur les deux faces de la multicouche et permettent d'obtenir un courant perpendiculaire aux couches. En CPP, la GMR est non seulement nettement plus grande qu'en CIP, mais aussi subsiste pour des couches relativement épaisses, jusqu'au voisinage du micron, pour des multicouches élaborées par électrodéposition dans des pores de

membranes de polycarbonates. (La CPP-GMR sera d'ailleurs utilisée dans la prochaine génération des têtes de lecture des disques durs).

Le modèle Valet-Fert permet d'expliquer cette différence par les effets d'accumulation de spin spécifiques de la situation CPP. La longueur d'échelle des phénomènes de transport devient la longueur de diffusion de spin, nettement plus grande que le libre parcours moyen impliqué dans la géométrie usuelle.

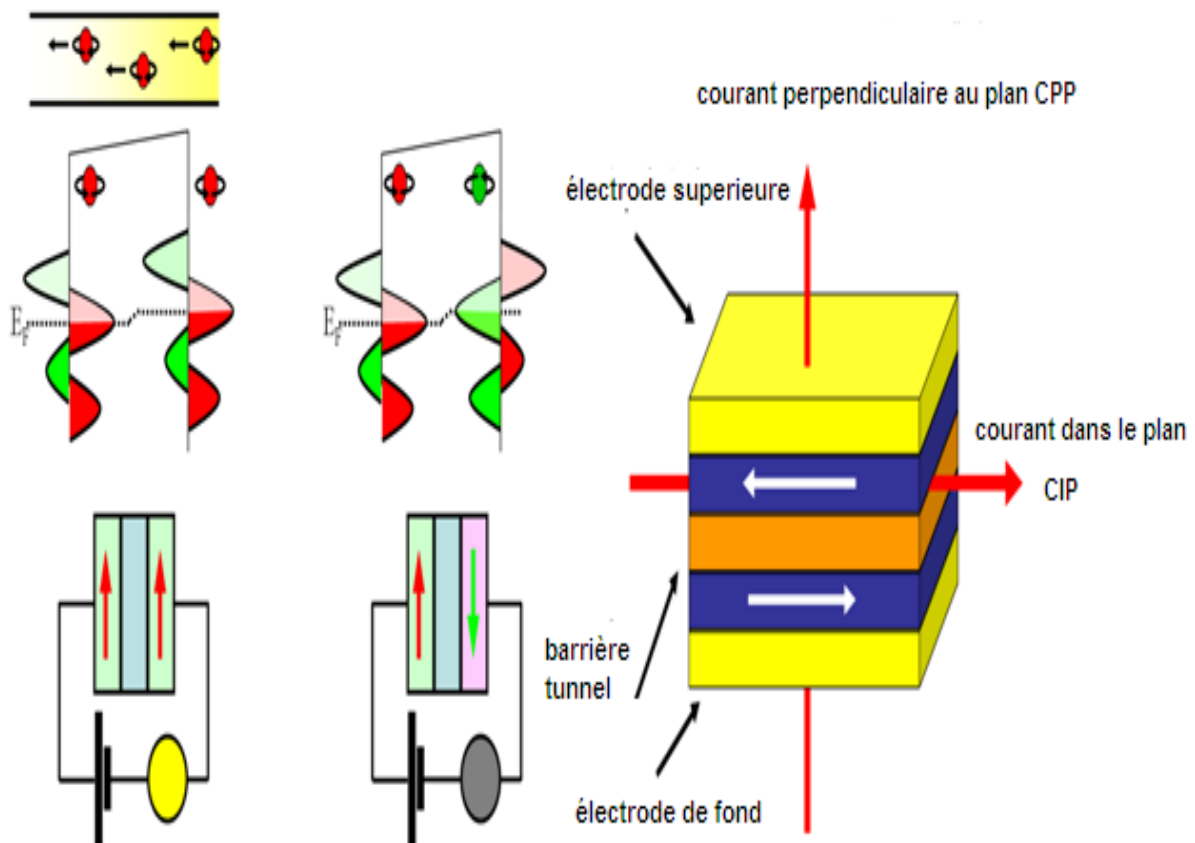
En conclusion, la découverte de la GMR est le produit de la rencontre entre des prouesses technologiques et une base de physique fondamentale couplée à la puissance des calculateurs, décrivant l'interaction du spin sur les phénomènes de transport électronique dans les matériaux ferromagnétiques. On réalisa rapidement les applications importantes qui pouvaient être poussées vers une exploitation simultanée de la charge et du spin des électrons, ce qui ouvre une recherche active, en mettant à jour d'autres phénomènes, ce qui enrichit l'électronique de spin (spintronique).

La spintronique se développe maintenant sur de nombreux nouveaux axes et sera très certainement à la base d'applications technologiques dans de multiples domaines. [Dossier spintronique, Olivier Fruchart]

La Figure 1.3 ci dessous est un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe en multicouches. En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement Cr, l'échange entre les couches de couplage Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (antiparallèle).

Expérimentalement, si on applique des champs magnétiques externes de sorte qu'on ait un état antiferromagnétique, la résistivité électrique augmente fortement. La résistivité diminue brusquement si l'état ferromagnétique dans les couches voisines de Fe est établi quand on passe de l'état antiparallèle à l'état parallèle. On accélère les électrons de spin orientés des couches de Fe en appliquant un champ électrique, pour en fin diffusés sur un centre, pour plus de détails techniques, voir [P. Sharma. Science, pages 307-513, 2005][ Magnetism and Magnetic Materials, J. M. D. COEY Trinity College, Dublin. CUP]et[24,25].





**Figure 1.3** : Illustration de principe des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie droite, des multicouches GMR. Dans la partie gauche, un dispositif TMR [25].

## 2. La structure cristalline et la nomenclature des composés Heusler

Les composés de Heusler, existent sous forme de deux classes, de stœchiométries différentes, l'une avec une composition XYZ et l'autre avec une composition  $X_2YZ$ . Les composés de la première classe de formule générale XYZ cristallisent dans une structure cubique (groupe spatial numéro 216,  $F\bar{4}3m$ ,  $C_{1b}$ ), sans centre de symétrie et qui peut être réduit au groupe à géométrie tétraédrique de la structure ZnS par un remplissage des ces sites octaédriques vacants (voir figures 1.4 (a) et (b)). Cette structure demi-Heusler peut être schématisée par une interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), chaque sous-réseaux est occupé par les atomes X 4a (0, 0, 0), Y 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et Z 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) [4,5].

**2.1. Les composés de Heusler (Full-Heusler)**

Le prototype de la deuxième classe est  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  qui fut historiquement le premier étudié par Heusler, appelé full-Heusler de formule  $\text{X}_2\text{YZ}$ , il appartient au groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec (L2<sub>1</sub>) comme abréviation. Dans la maille élémentaire les atomes X se trouvent dans la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y à la position 4a (0, 0, 0) et les atomes Z à la position 4b (1/2, 1/2, 1/2).

Notons que la structure L2<sub>1</sub> donne des demi-Heusler si on laisse un site X vacant dans  $\text{X}_2\text{YZ}$  et qui sera réductible à une interpénétration de quatre sous-réseaux CFC, deux sont occupés par l'atome X. La structure CFC est formée par des éléments d'électropositivités extrêmes (Y et Z). La nature ionique de leur interaction, laisse ces éléments occuper des positions octaédriques. Ces structures sont illustrées sur la figure 1.4-b.

Pour cela on peut concevoir cette structure comme une combinaison de deux composés binaires qui cristallisent dans la structure CC donnant un alliage full-Heusler.

La description précédente donne une explication de l'interaction de la liaison covalente entre les deux éléments de transition qui joue un rôle déterminant pour les propriétés électroniques des alliages Heusler. Signalons que les atomes occupant les sites 4a et 4b déterminent un sous-réseau CFC, d'où le caractère ionique très prépondérant [18].

**2.2. Les composés demi-Heusler (Half-Heusler)**

Schématiquement, la structure demi-Heusler peut être obtenue en remplissant les sites octaédriques vacants (4b) de  $\text{ZnS}$  qui a la configuration de Wyckoff 4a et 4c.

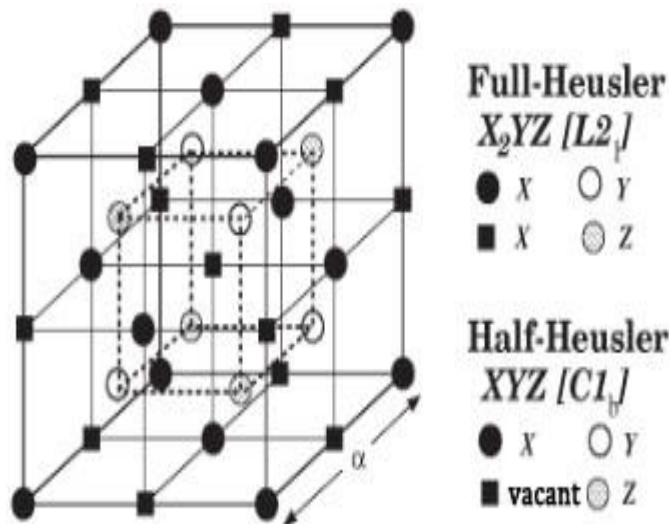
Les alliages demi-Heusler XYZ sont généralement assimilés à des composés constitués de deux parties, une covalente et l'autre ionique. Une différence d'électropositivité des atomes X et Y d'une part et par suite cationique, tandis que Z peut être considéré comme un anion. Il existe trois configurations atomiques possibles non équivalentes dans ce type de structure à savoir : XYZ, ZXY et YZX.

Par convention, l'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [14]. On doit noter que le choix des positions atomiques pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit déterminer la configuration la plus stable énergiquement.

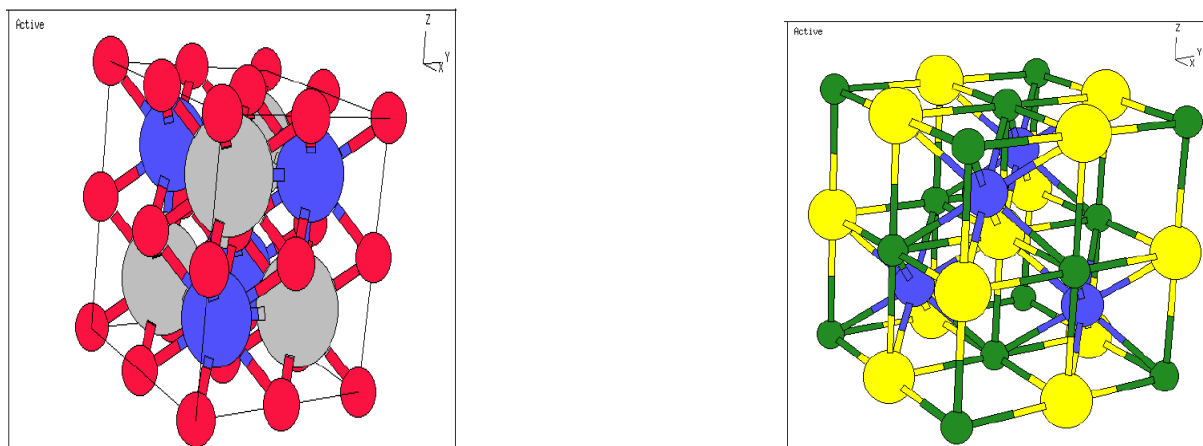
La molécule XYZ du composé demi-Heusler peut encore s'écrire  $YZ^{n-}$ , ce dernier forme un sous-réseau covalent de type ZnS où les sites octaédriques vacants sont remplis par les ions  $X^{n+}$ . Cette structure covalente est déterminante pour les propriétés électroniques et magnétiques pour les demi-Heusler. Comme en le verra pour les propriétés magnétiques, pour les composés ayant 18 électrons de valence, seuls les états liants sont occupés, tandis que pour les composés ayant un nombre d'électrons de valence inférieures ou supérieures à 18 électrons, les états liants sont partiellement occupés et donc les états anti liants ne sont plus vides, cette différence explique la stabilité des composés XYZ ayant 18 électrons de valence.

Plusieurs études sur les propriétés physiques des demi-Heusler, confirmées expérimentalement [Chap 3-ref -22], pour TiCoSb et TiNiSn ( $N=18$ ) qui sont des cas exemplaires de semi-conducteurs diamagnétiques ou semi métalliques comme le cas du CoCrAl. Si le nombre d'électrons de valence est  $N=17$  ou  $19$ , ils deviennent paramagnétiques ou ferromagnétiques respectivement.

Dans les paragraphes suivantes nous discuterons les propriétés électroniques et magnétiques des composés demi-Heusler XYZ et des composés Heusler  $X_2YZ$ , en particulier l'origine du gap minoritaire(down) et les règles de Slater-Pauling, l'effet du paramètre de maille et enfin l'effet du couplage spin-orbite.



**Figure 1.4-a :** Les structures  $C1_b$  et  $L2_1$  des alliages half et full Heusler. Le réseau est composé de 4 sous cellules CFC qui s'interpénètrent. La cellule unité est CFC avec quatre atomes comme base, par exemple CoMnSb : Le Co à (0 0 0), Mn à (1/4, 1/4, 1/4), un site vacant à (1/2, 1/2, 1/2) et Sb à (3/4, 3/4, 3/4) dans les coordonnées de Wyckoff. Dans le cas des alliages full Heusler l'emplacement vide est occupé par un atome de Co. Notez également que si tous les atomes étaient identiques, le réseau serait simplement le CC [13].



**Figure 1.4-b :** à droite la structure  $L2_1$ , à gauche la structure  $C1_b$  en relations avec la structure ZnS. [ Center for Computational Materials Science (CCMS) Naval Research Laboratory; <http://cst-www.nrl.navy.mil>.]

**3. Les propriétés électroniques et magnétiques des composés Heusler.**

Dans la suite nous présenterons des résultats pour quelques composés typiques demi-Heusler de structure  $C_{1b}$  (voir figure 1.4-a) et ceci pour comparer nos résultats aux résultats de la littérature scientifique. Les calculs, sont dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et dans l'approximation de la densité locale (LDA) en liaison avec la méthode de (FSKKR) [31, 32].

**3.1. La structure électronique des composés demi- Heusler****3.1.1. La série des composés  $XMnSb$  avec  $X=Ni,Pd,Pt,Co,Rh,Ir,Fe$ .**

NiMnSb est un prototype d'un demi-métal découvert en 1983 par de Groot [9]. La figure 1.5 montre la densité d'états (DOS) de NiMnSb dans un calcul à spin-non-polarisé (panneau gauche) et dans un calcul à spin polarisé (panneau droit), ainsi que les contributions locales à la densité totale des états atomiques Ni (tirets), Mn (en trait plein) et Sb (pointillé). Dans le cas non magnétique la densité d'états de NiMnSb résulte de la contribution de 4 bandes différentes : Chaque atome de Sb avec la configuration atomique  $5s^2 5p^3$  présente une bande liante profonde s, qui est localisé à environ -12eV et n'est pas montrée dans la figure, et trois bandes p -Sb entre -5.5 et -3 eV. Ces bandes sont séparées d'un minimum profond pour la densité d'états de cinq bandes d-Ni entre -3 et -1 eV, qu'eux-mêmes sont séparé par un important gap de bande des cinq d-bandes supérieures de Mn. Donc toutes les orbitales atomiques d-Ni, d-Mn et les orbitales sp de Sb sont hybridées les uns avec les autres, donnant des liaisons liantes et anti liantes.

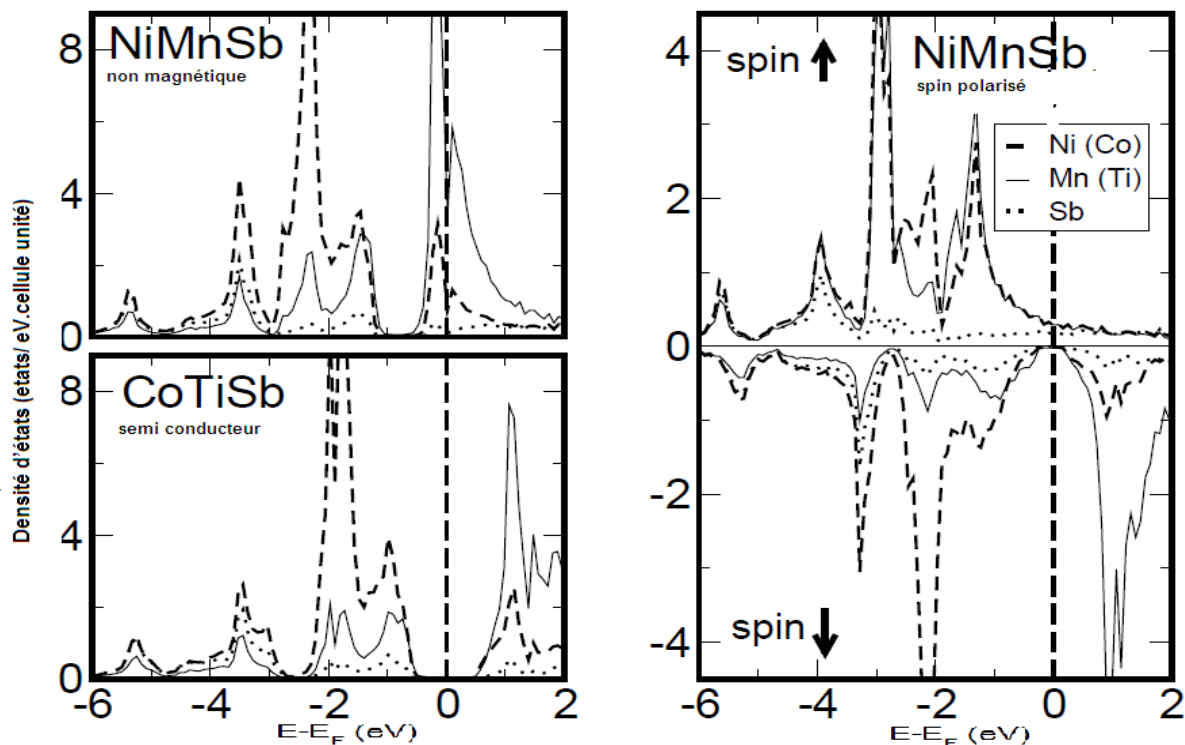
Cette configuration pour NiMnSb n'est pas énergétiquement stable, car l'énergie de Fermi se trouve au milieu d'une bande anti liante et par suite l'atome de Mn gagne une énergie d'échange considérable en formant un moment magnétique. En conséquence les résultats basées sur des calculs à spin-polarisés (figure 1.5 à droite) montrent une image considérablement différente. Dans la bande majoritaire (spin up) les états d-Mn sont décalés par rapport aux basses énergies en formant une bande commune avec les états d-Ni, alors que dans la bande minoritaire (spin down) les états de Mn sont décalés par rapport aux hautes énergies qui par essence sont inoccupés, de sorte qu'un gap formé sépare la liaison occupée et inoccupée.

Ainsi NiMnSb est un demi-métal, avec un gap dans la bande minoritaire (down) et un caractère métallique de type sp dans la bande majoritaire (up).

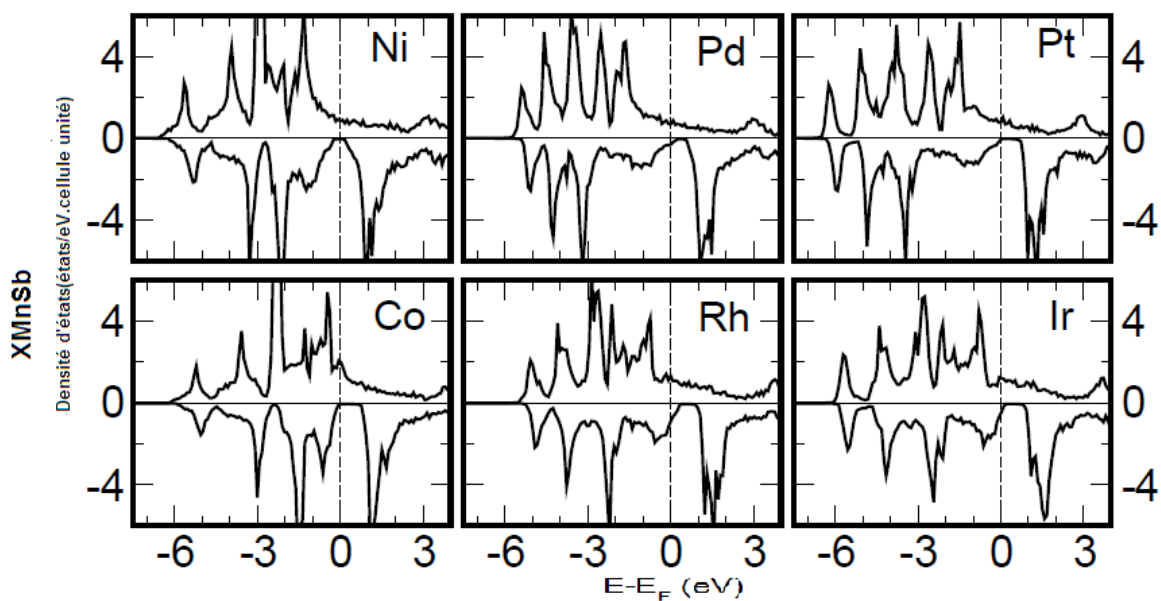
On peut facilement estimer le moment magnétique total par cellule unité, qui est exactement  $4\mu_B$ . Notons que NiMnSb a 22 électrons de valence par cellule unité, 10 pour Ni, 7 pour Mn et 5 pour Sb. Puisque, en raison de la position du gap à  $E_F$ , la structure de bande minoritaire (down) a exactement 9 bandes qui sont entièrement occupées (1 pour la bande s-Sb, 3 pour la bande p-Sb et 5 pour la bande d- Ni) et répartir 9 électrons par cellule unité, la bande majoritaire contient  $22 - 9 = 13$  électrons, ayant un moment magnétique total  $4\mu_B$  par cellule unité.

La structure de bande des états minoritaires est donc très importante pour comprendre les propriétés magnétiques, et cette structure de bande est fondamentalement et universellement valide pour tous les alliages Heusler et demi-Heusler incluant les semi-conducteurs et les semi-métaux dans la présente étude [33].

Comme exemple typique, la figure 1.5 montre également la Densité d'états de CoTiSb, qui a un gap de 0.82 eV [7]. Gap indirect correspondant à une transition du maximum de bande de valence  $\Gamma$  au minimum de bande de conduction X, et d'autres semi-conducteurs comme CoZrSb (0.83 eV), FeVSb (0.36 eV) et NiTiSn (0.14 eV) [7].



**Figure 1.5 :** Densité d'états totale et partielles (DOS) de NiMnSb pour des calculs paramagnétique (panneau gauche supérieure) et ferromagnétique (à droite). Dans le panneau inférieur gauche la densité d'états pour le semi-conducteur CoTiSb (panneau gauche inférieure). L'origine correspond au niveau de Fermi  $E_F$  [13].



**Figure 1.6. :** Densité d'états des composés XMnSb pour X=Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Pd [13].

	$m_X$	$m_{Mn}$	$m_{Sb}$	Site vacant	$m_{tot}$	nature
NiMnSb	0.264	3.705	-0.060	0.052	3.960	DM
PdMnSb	0.080	4.010	-0.110	0.037	4.017	FM
PtMnSb	0.092	3.889	-0.081	0.039	3.938	FM
CoMnSb	-0.132	3.176	-0.098	0.011	2.956	DM
RhMnSb	-0.134	3.565	-0.144	<0.001	3.287	FM
IrMnSb	-0.192	3.332	-0.114	-0.003	3.022	FM
FeMnSb	-0.702	2.715	-0.053	0.019	1.979	DM

**Tableau1.1** : Moments magnétiques de spin calculés en unités  $\mu_B$  pour les composés XMnSb. (en utilisant les constantes de maille expérimentales, DM=demi métal, FM=ferromagnétique) [13].

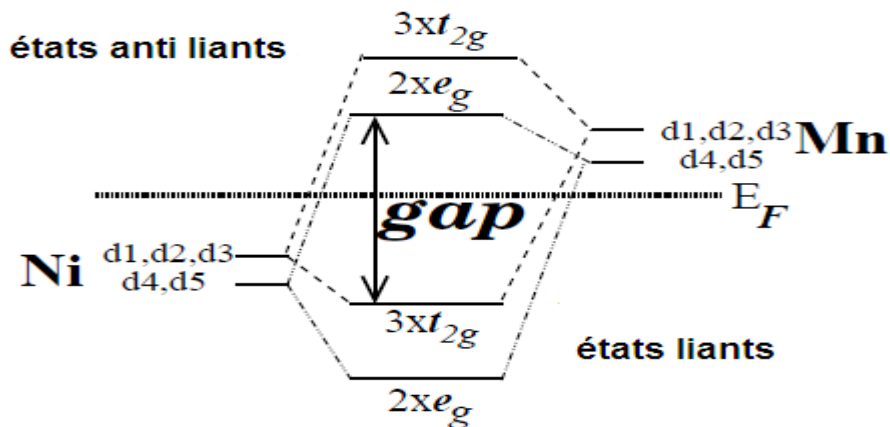
Le tableau1.1 récapitule les moments magnétiques calculés pour la classe demi-Heusler. Les calculs de la densité d'états (voir Figure 1.6)prouvent que NiMnSb, CoMnSb et FeMnSb sont des demis métaux ayant un niveau de Fermi situé dans le gap de la bande minoritaire (down), alors que pour PtMnSb, PdMnSb et IrMnSb ,  $E_F$  pénètre légèrement dans la bande de valence , par contre pour RhMnSb il glisse dans la bande de valence, ce qui réduit la polarisation de spin [13].

Le moment magnétique total en unités  $\mu_B$  est juste la différence entre le nombre d'états occupés majoritaire (up) et le nombre d'états occupés minoritaires (down). Le nombre d'électrons minoritaires (down) de la bande au-dessous du gap est dans tous les cas  $N_{down} = 9$  , nous déduisons directement le nombre d'états d'occupation pour la polarisation de spin majoritaire (up):  $N_{up} = N_{tot} - N_{down} = N_{tot} - 9$ , le moment magnétique total  $m_{tot} = (N_{up} - N_{down})\mu_B = (N_{total} - 18)\mu_B$  comme le montre de Groot et collègues.[9].

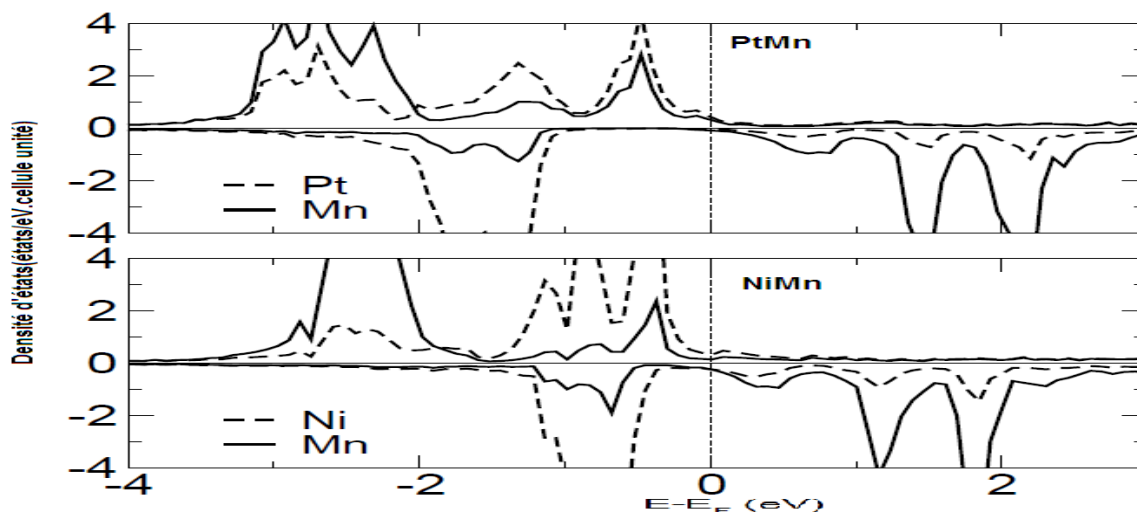


## 3.1.2. L'origine du gap dans les demi-Heusler

La densité d'états locale représentée sur Figure 1.5 pour le ferromagnétique NiMnSb et le semi-conducteur CoTiSb, montre que la densité d'états près du gap est dominé par les états- d : dans la bande de valence il se passe une hybridation liante avec Ni ou Co tandis que dans la bande de conduction une hybridation anti liante avec Mn ou Ti respectivement. Ainsi le gap provient de l'hybridation forte entre les états d des deux métaux de transition. Ceci est esquissé schématiquement sur la figure1.7 et Figure1.8. Constatons que l'origine du gap est semblable au gap des semi-conducteurs comme GaAs qui est le résultat de l'hybridation des états liant faibles et inférieurs sp-As avec les états énergétiquement plus élevés sp-Ga. Notons la différence entre GaAs et les phases  $C_{1b}$  : ce sont les orbitales  $5d$ ,  $3t_{2g}$  et  $2e_g$  qui s'hybrident.



**Figure1.7 :** Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour les alliages demi-Heusler et semi-conducteurs [13].



**Figure 1.8:** densité d'états totale et partielle des composés hypothétiques PtMn et NiMn dans la structure zinc-blende [13].

### 3.1.3. Le rôle des éléments sp

Tandis que les éléments sp n'ont pas d'effet sur le gap (bande minoritaire-down), ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des composés et alliages de Heusler et notamment leurs rôle pour la stabilisation de la structure  $C_{1b}$ , pour cela I. Galanakis, J. Kübler et collègues se basent sur les trois exemples typiques[13]:

(i) Tandis que l'atome Sb a 5 électrons de valence ( $5s^2, 5p^3$ ), dans le composé NiMnSb chaque atome Sb présente une bande liante et profonde s, autour de -12 eV, et trois bandes p au-dessous de leurs centre à l'état libre. Ces bandes interceptent un total de 8 électrons par cellule unité, de sorte que formellement le Sb se comporte comme un l'ion  $Sb^{3-}$ . De même pour l'atome Te, il se comporte comme l'ion  $Te^{2-}$  et Sn comme l'ion  $Sn^{4-}$ . En fait, les états s et p hybrident fortement avec les états d des métaux de transition ce qui conduit à la délocalisation de la charge électronique dans ces bandes et localement Sb perd environ un électron, on comptant la charge de la cellule de Wigner-Seitz. Donc les bandes s et p interceptent 8 électrons par cellule unité, d'où la réduction de la charge des atomes des métaux de transition.

**(ii)** Les atomes  $sp$  sont déterminants pour la stabilité structurale des composés et alliages de Heusler. Par exemple, il est difficile d'imaginer que les alliages demi métalliques hypothétiques de NiMn et de PtMn avec la structure zinc-blende, comme le suggère les densités locales LDOS de la figure 1.8, existent réellement, puisque les alliages métalliques préfèrent les structures fortement coordonnées qui se rangent dans des structures cristallines CFC, CC ou HCP etc. D'où le rôle stabilisateur des éléments  $sp$  au sein des composés  $C_{1b}$ . Un examen soigneux de la liaison dans ces composés a été récemment étudié par Nanda et Dasgupta [37] en utilisant la méthode des orbitales Hamiltonienne cristallines de population (COHP).

**(iii)** Enfin une autre propriété des éléments  $sp$  pour ces composés: leurs rôles pour la propriété de la demi-métallicité, on constatant qu'on substituant l'atome de Sb dans NiMnSb par Sn ou Te on détruit sa demi-métallicité [38]. Cette contraste est claire avec la substitution du Ni par Co ou Fe, qui est reflétée dans le tableau 1.1. Le moment total  $4\mu_B$  pour NiMnSb est réduit à  $3\mu_B$  pour CoMnSb et  $2\mu_B$  dans FeMnSb, pour cela la demi-métallicité est préservée [38].

### 3.1.4. La règle de Slater-Pauling pour les demi- Heusler

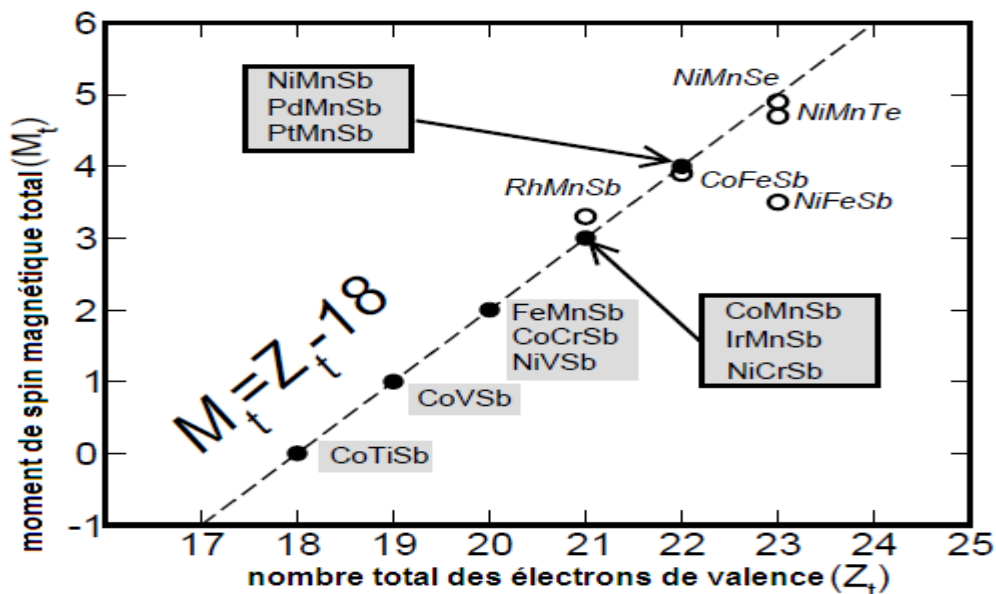
Comme discuté ci-dessus, le moment total des alliages demi métalliques  $C_{1b}$  Heusler suit la règle simple :  $m_{tot} = (N - 18) \mu_B$ , où  $N$  est le nombre total des électrons de valence par cellule unité.

En bref, le nombre total d'électrons  $N$  est donné par la somme des électrons up et down, alors que le moment total  $m_{tot}$  par cellule unité est indiqué par la différence :

$$N = N_{up} + N_{down} \quad \text{et} \quad m_{tot} = (N_{up} - N_{down}) \mu_B \quad \text{d'où} \quad m_{tot} = (N - 2N_{down}) \mu_B .$$

Puisque les 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées,  $N_{down} = 9$ , nous obtenons la règle simple pour la demi-métallicité des composés demi- Heusler  $C_{1b}$  :  $m_{tot} = (N - 18) \mu_B$  [39,38,40].

La même démarche donne pour les alliages Heusler (Full Heusler) de structure  $L_{21}$ :  $m_{tot} = (N - 24) \mu_B$ . Pour la structure zinc-blende demi métallique:  $m_{tot} = (N - 8) \mu_B$ . Dans tous les cas les moments sont des nombres entiers [13].



**Figure 1.9 :** Moment magnétique total par cellule unité en fonction du nombre  $N$  d'électrons de valence par cellule unité pour quelques composés demi-Heusler étudiés. La ligne tirée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec les cercles ouverts nous présentons les composés déviant de la courbe de Slater-Pauling [4].

Sur la figure 1.9 nous avons recueilli le moment magnétique total calculé ou mesuré pour quelques alliages demi-Heusler et que nous avons tracés en fonction du nombre d'électrons total de valence. La ligne en tirée représente la règle  $m_{\text{tot}} = (N - 18)\mu_B$  suivie par ces composés. Le moment total  $m_{\text{tot}}$  est un nombre entier.

La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice ou semi-métallique et la valeur 5 étant le moment maximal où les 5 états d majoritaires sont remplis.

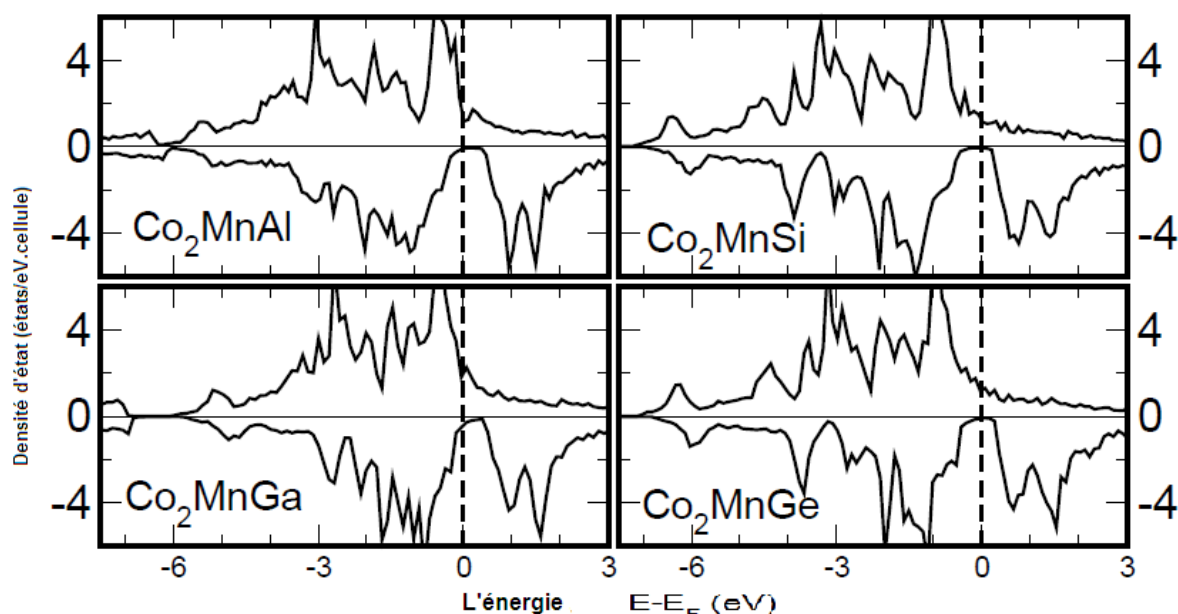
## 3.2. Les composés de Heusler (full)

### 3.2.1. La structure électronique de la série $\text{Co}_2\text{MnZ}$ avec $Z = (\text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge} \text{ et } \text{Sn})$

La deuxième classe des alliages de Heusler, que nous discuterons, sont les composés Heusler. Nous considérons une famille à base de Co et Mn, comme ce sont les alliages Heusler(Full-Heusler) qui ont attiré la majeure partie de l'attention des chercheurs. Ils sont tous des ferromagnétiques forts avec des températures de curie élevées (au-dessus de 600 K) [4]. Ils ont la structure  $L_{21}$  représentée sur la figure 1.2-b.

Chaque atome de Mn ou un atome sp occupe une des positions symétriques et octaédriques et a huit atomes de Co en tant que plus proches voisins, alors que chaque l'atome Co a quatre atomes de Mn et quatre atomes sp comme plus proches voisins et ainsi la symétrie du cristal est réduite à une configuration tétraédrique. Les atomes de Co occupant les deux sous réseaux différents sont chimiquement équivalents alors que l'environnement de l'un des sous réseaux est identique à l'environnement du second ayant subit une rotation de  $90^0$ . Bien que dans la structure  $L_{21}$ , les atomes de Co reposent sur les deuxièmes positions voisines, leurs interactions sont importantes pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés[13] où l'interaction d'échange de Heisenberg et influence pour les moins proches.

La figure 1.10 montre la densité d'états spin-polarisé pour le  $Co_2MnAl$ , le  $Co_2MnGa$ , le  $Co_2MnSi$  et le composé  $Co_2MnGe$  calculée par la méthode FSKKR. Premièrement comme la montré les expériences de photoémission menées par Brown et collègues et dans le cas de  $Co_2MnSn$  ils ont vérifié par des calculs [41] que la bande de valence s'étend à 6eV au-dessous du niveau de Fermi et la densité d'états majoritaire (up) montre un grand pic juste au-dessous du niveau de Fermi pour ces composés. Ishida et collègues [42] ont prévu qu'ils sont des demi-métaux avec un petit gap dans la bande spin minoritaire (down) autour de 0.1 à 0.3 eV. Bien que les calculs précédents aient montré une densité d'états très petite  $N(E_F)$  au niveau de Fermi, en accord avec les résultats Kübler et collègues [40] ,pour  $Co_2MnAl$  et  $Co_2MnSn$ , d'autre calculs menés avec la méthode KKR obtiennent une bonne concordance avec les résultats récents de Picozzi et autres [43] obtenus par la méthode FP-LAPW. Ils montrent un gap indirect, avec le maximum de la bande de valence à  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction à X.



**Figure 1.10 :** La densité d'états totale et partielle pour les composés  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  avec  $Z = \text{Al, Si, Ge, Sn}$  [13].

Dans le tableau 1.2 nous avons recueilli le moment magnétique total et le moment de chaque atome des composés  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ge, Sn}$ ). Dans le cas des demi-Heusler comme  $\text{NiMnSb}$ , le moment de spin de Mn est très localisé à l'exclusion des électrons spin-minoritaire (down) à l'emplacement du site des atomes Mn de  $3,7\mu_B$  environ, dans  $\text{CoMnSb}$  l'hybridation accrue entre Co et le spin down électronique de Mn diminue, d'où le moment de spin de Mn  $3,2\mu_B$  environ. Dans le cas des alliages Heusler chaque atome de Mn a huit atomes de Co en tant que proches voisins au lieu de quatre comme dans  $\text{CoMnSb}$ , avec une hybridation forte réduisant le moment magnétique total à  $3\mu_B$  pour Mn. Les atomes Co sont ferromagnétique couplés aux moments de spin de Mn et ils possèdent un moment de spin qui varie entre  $0,7\mu_B$  et  $1,0\mu_B$ .

Notons que dans les alliages demi métalliques  $C_{1b}$  les sites atomiques X (également dans  $\text{XMnSb}$ ) ont un moment très petit et positif excepté le cas  $\text{CoMnSb}$  où le moment de Co est négatif. Cependant, dans les full-Heusler le moment de Co est grand et positif et résulte fondamentalement de deux bandes inoccupées de Co dans la bande de conduction minoritaire, comme il sera expliqué ci-dessous. Par conséquent les deux atomes de Co ensemble peuvent avoir un moment de  $2\mu_B$  environ, si tous les états majoritaires de Co sont occupés.

C'est fondamentalement le cas pour  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  (voir le tableau 1.2). Contrairement à ceci, les atomes sp ont un moment négatif très petit devant le moment de Co. Le signe négatif du moment induit par les atomes sp caractérise la plupart des composés Heusler et demi-Heusler étudiés. Les composés contenant Al et Ga ont 28 électrons de valence et ceux qui contiennent le Si, le Ge et le Sn ont 29 électrons de valence. Le premier a un moment total de spin de  $4\mu_B$  et le second est de  $5\mu_B$ , en accord avec les moments de spin trouvés expérimentalement [44]. Ainsi il semble que le moment de spin total  $m_{\text{tot}}$ , est lié au nombre total d'électrons de valence, N, par la relation simple :  $m_{\text{tot}} = (N - 24) \mu_B$ , tandis que dans le demi-Heusler le moment magnétique total est donné par la relation  $m_{\text{tot}} = (N - 18) \mu_B$ . Dans le paragraphe suivant nous analyserons l'origine de cette règle.

$m^{\text{spin}}(\mu_B)$	Co	Mn	Z	Total
$\text{Co}_2\text{MnAl}$	0.768	2.530	-0.096	3.970
$\text{Co}_2\text{MnGa}$	0.688	2.775	-0.093	4.058
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	1.021	2.971	-0.074	4.940
$\text{Co}_2\text{MnGe}$	0.981	3.040	-0.061	4.941
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	0.929	3.203	-0.078	4.984

**Tableau 1.2 :** Moments magnétiques calculés en unités  $\mu_B$  pour les composés  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , où Z représente un atome sp (en utilisant les constantes de maille expérimentales [4])

### 3.2.2. L'origine du gap dans les composés full Heusler

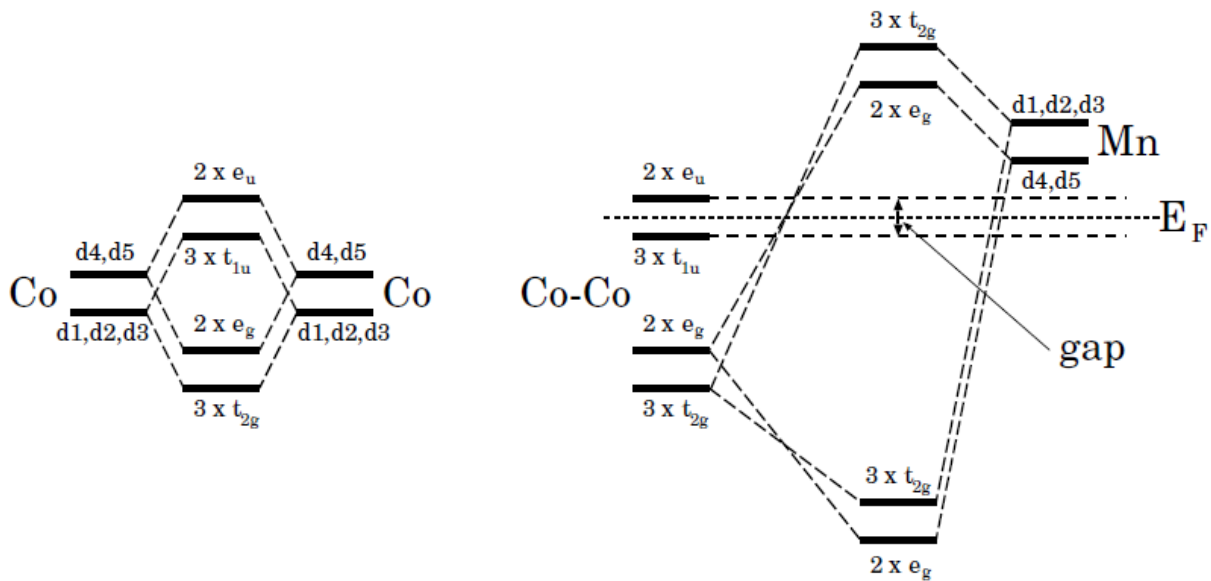
Comme le cas des alliages demi-Heusler, les quatre bandes sp sont situées profondément au-dessous du niveau de Fermi et par suite n'ont aucun effet sur le gap. Par conséquent, nous considérons seulement l'hybridation des 15 états orbitaux d de Mn et des deux atomes de Co. Pour la simplicité nous considérons seulement les d-états au point  $\Gamma$  qui montrent une symétrie structurale totale.

Nous donnerons ici une image qualitative ; pour une analyse théorique de groupe complète, voir la référence [45].

Premièrement, notons que les atomes de Co forment un réseau cubique simple tels que les atomes de Mn (et les atomes de Ge) occupent des emplacements centrés avec 8 atomes de Co en tant que plus proches voisins.

Bien que la distance entre les atomes de Co soit une deuxième distance voisine, l'hybridation entre ces atomes est qualitativement très importante. Par conséquent nous commençons par l'hybridation entre ces atomes de Co qui est qualitativement esquissée sur figure1.11.

Les 5 d-orbitales sont divisées en doublet dégénéré  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) et le triplet dégénéré  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  ( $t_{2g}$ ). Les orbitales  $e_g$  (orbitales  $t_{2g}$ ) de chaque atome peut seulement coupler aux orbitales  $e_g$  (orbitales  $t_{2g}$ ) de l'autre atome de Co formant des orbitales hybrides liantes, dénotées par  $e_g$  (ou  $t_{2g}$ ) et les orbitales anti liantes, dénotées par  $e_u$  (ou  $t_{1u}$ ). Les coefficients devant les orbitales donnent la dégénérescence. Donc les atomes Co forment un réseau cubique simple avec chaque atome de Co entouré par 6 autres atomes de Co, Le champ cristallin se scinde tels que  $E_{e_g} > E_{t_{2g}}$ .



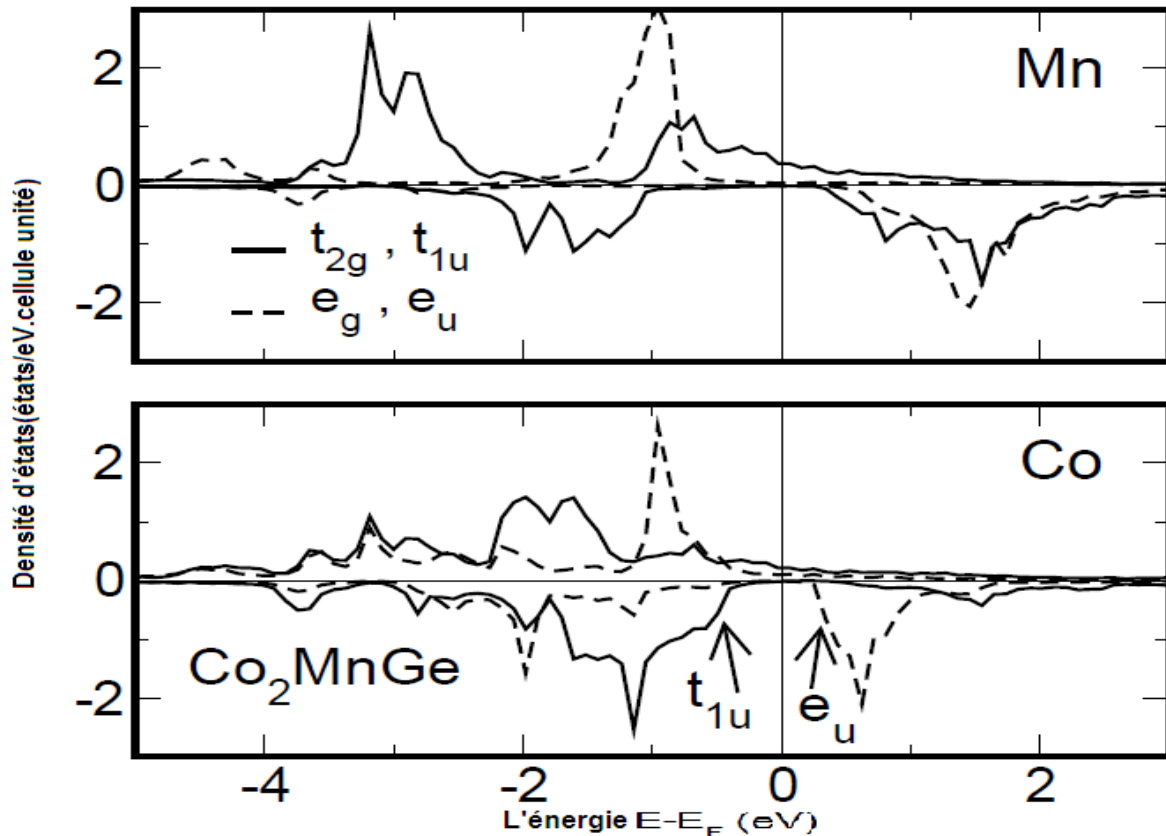
**Figure1.11** : Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour les alliages Heusler [13].



Dans une deuxième étape nous considérons l'hybridation de ces orbitales Co-Co avec les d-orbitales de Mn. Comme le montre la partie droite figure 1.11, les orbitales doublement dégénérées  $e_g$  hybrident avec  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pour Mn. Ils créent un état liant doublement dégénéré : un état  $e_g$  de très basse énergie et un état anti liant, inoccupés et au-dessus du niveau de Fermi.

Les 3 orbitales  $t_{2g}$  de Co se couplent avec ( $d_{xy}$ ,  $d_{zy}$ ,  $d_{xz}$ ) de Mn on donnant 6 nouvelles orbitales, 3 liantes de basse énergie et occupées  $e_g$  et les 3 autres  $t_{2g}$  sont anti liantes et inoccupées.

Enfin, comme on le constate sur la figure 1.12, les 2 orbitales  $e_u$  et les 3 orbitales  $t_{1u}$  de Co ne peuvent s'hybrider avec aucune des d-orbitales de Mn puisqu'aucune de ces dernières ne se transforme selon les représentations u et donc elles sont orthogonales aux états  $e_u$  et aux états  $t_{1u}$  de Co. En ce qui concerne Mn et Ge leurs états sont anti liants. Les états de  $t_{1u}$  sont au-dessous du niveau de Fermi et ils sont occupés, alors que les états  $e_u$  sont juste au-dessus du niveau de Fermi. Ainsi, en raison du manque d'hybridation avec les états de Mn, la division octaédrique du champ cristallin  $e_u > t_{1u}$  subsiste. En résumé, au total 8 d-bandes d'états minoritaires sont remplies et 7 sont vides. Par conséquent, chacune des 5 bandes de la liaison Co-Mn est occupée et chacune des 5 bandes Co-Mn anti-liantes est vide.



**Figure 1.12** : La densité d'états partielle des atomes de base pour le composé  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ [13].

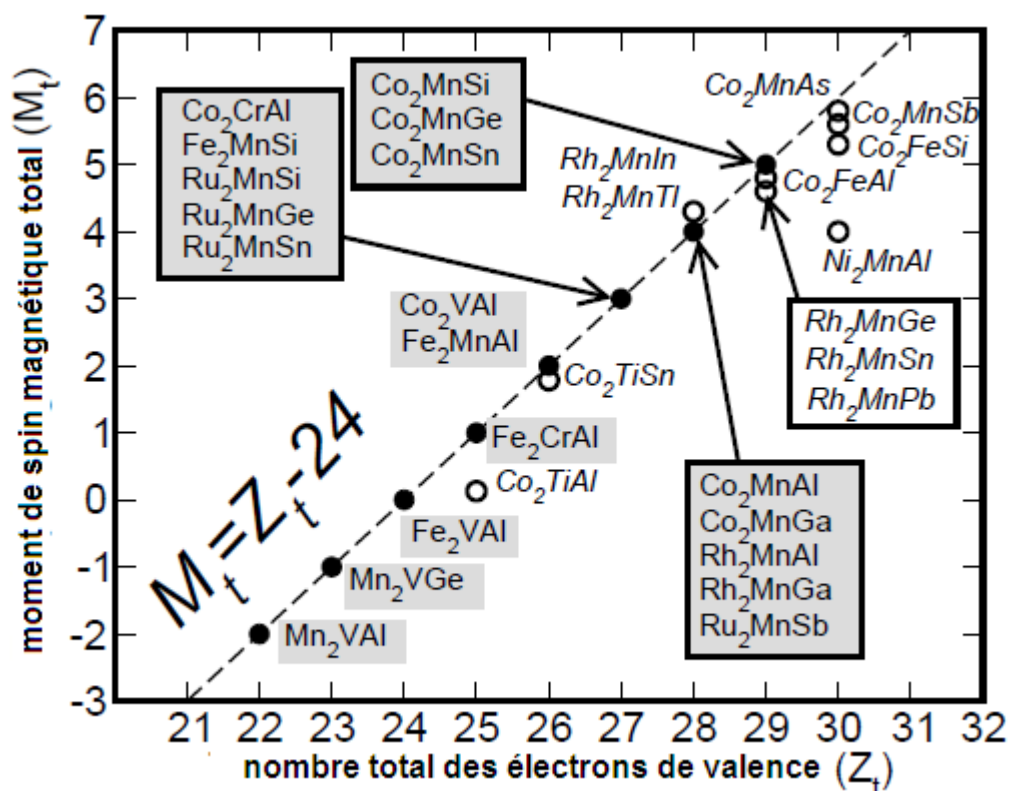
### 3.2.3. La règle de Slater-Pauling pour les composés full Heusler

Après la discussion ci-dessus nous étudions le comportement de Slater-Pauling. Sur la figure 1.13 nous avons tracé tous les moments de spin pour tous les composés à l'étude en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne tirée représente la règle de demi-métallicité des alliages de Heusler :  $m_{\text{tot}} = (N - 24) \mu_B$ . De façon générale nous voyons que nos résultats coïncident avec la courbe de Slater-Pauling sauf quelques petites déviations expérimentales et qui sont partiellement expliquées par l'ordre-désordre dans l'alliage.

Il y'a une deuxième famille des matériaux très importante qui sont les semi-métaux. Comme exemple très étudié, les composés Heusler et demi Heusler contenant le Fe,  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  a au total 24 électrons de valence et est un semi-métal, non magnétique avec une densité d'états très petite au niveau de Fermi, expérimentalement connu en

optoélectronique sous le nom de pseudo gap [48]. Tous les semi-métaux étudiés suivent la règle de Slater-Pauling en incluant les semi-conducteurs comme il est montré sur les figures 1.13 et 1.9. Dans les cas de  $\text{Fe}_2\text{CrAl}$  et de  $\text{Fe}_2\text{MnAl}$ , Cr et Mn ont des moments de spin comparable aux composés de Co et des densités d'états semblables. Afin de suivre la courbe de Slater-Pauling, le Fe dans  $\text{Fe}_2\text{CrAl}$  est pratiquement non magnétique tandis que dans  $\text{Fe}_2\text{MnAl}$  il a un petit moment négatif. Quand nous substituons Si par Al dans  $\text{Fe}_2\text{MnAl}$ , l'électron supplémentaire peuple exclusivement l'état majoritaire (up) de Fe et le moment de spin de chaque atome de Fe est augmenté par  $0.5 \mu_B$ . Enfin nous avons testé nos calculs pour  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  et  $\text{Mn}_2\text{VGe}$  qui ont 22 et 23 électrons de valence, respectivement, pour s'assurer du comportement de Slater-Pauling pour des composés à moins de 24 électrons. Comme nous l'avons déjà montré,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  est non magnétique et  $\text{Co}_2\text{VAl}$ , a deux électrons davantage et il a un moment de spin de  $2\mu_B$ .  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  possède deux électrons de valence moins que  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  et son moment total de spin est  $-2\mu_B$  et il suit ainsi le comportement de Slater-Pauling ; le signe négatif signifie que les états minoritaires ayant un gap sont plus occupés que l'état majoritaire.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, le moment maximal d'un composé Heusler est  $7\mu_B$ , et devrait se produire, quand chacun des 15 états majoritaires d est occupé. De façon analogue pour un alliage demi-Heusler le moment magnétique maximal est  $5\mu_B$ .



**Figure 1.13** : Divers calculs des moments totaux de spin pour tous les alliages étudiés de Heusler. La ligne tirée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec les cercles ouverts nous présentons les composés déviant de la courbe SP [13].

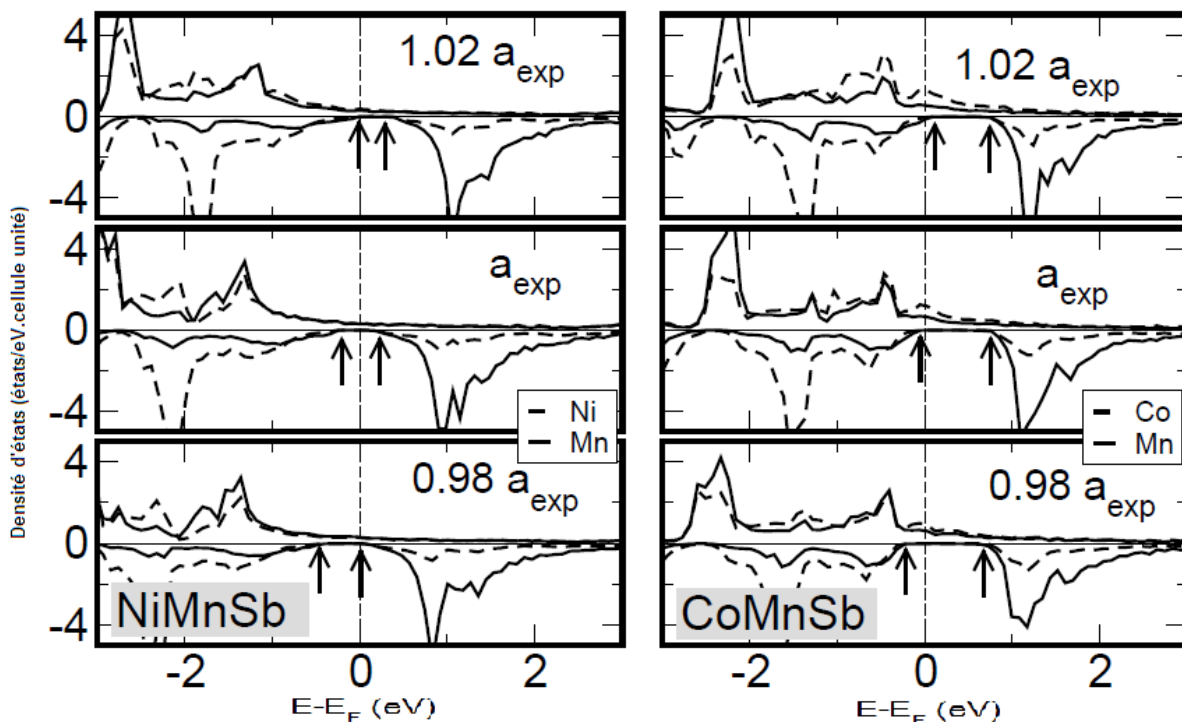
#### 4. Les phénomènes ordre-désordre dans les alliages Heusler.

Comme on l'avait mentionné dans le paragraphe précédent, la phase C1b a des sites vacants où une diffusion même minime peut modifier anormalement leur propriétés physiques, conduisant à une occupation des sites vacants conduisant à des stoechiométries  $X_xXYZ$ , contenant les deux phases de Heusler comme alliage binaire.

Ce désordre peut expliquer en partie le moment magnétique observé pour  $CoCrAl$  ou  $Fe_2VAl$  largement étudié par Nishino et collègues et qui devraient être paramagnétiques, car il affecte profondément la polarisation magnétique  $P$  [48].

## 5. L'effet du paramètre de maille

Dans cette section nous étudierons l'influence du paramètre de maille sur les propriétés électroniques et magnétiques des alliages  $C_{1b}$  et  $L_{21}$  de Heusler. Pour cette raison nous avons représenté sur la figure 1.14 les densités d'états de NiMnSb et de CoMnSb pour un paramètre de maille expérimental pour des compressions et des dilatations de  $\pm 2\%$ . Pour la compression on constate que le niveau de Fermi se déplace vers la direction de la bande de conduction, pour l'expansion vers la bande de valence. Dans les deux cas, cependant, le caractère demi métallique est conservé. Pour expliquer ce comportement, nous notons d'abord que le niveau de Fermi est déterminé par la densité d'états qui révèle le caractère métallique dans la bande majoritaire. Comme nous l'avons prédit, le décalage du niveau de Fermi est déterminé par les états p de Sb, et particulièrement par la grande extension de ces états par rapport aux états d. Pour la compression les états p sont serrés et hybrident plus fortement, en poussant les d-états d et le niveau de Fermi à de plus hautes énergies, c.-à-d. vers la bande de conduction minoritaire.



**Figure 1.14 :** les densités d'états obtenues pour le paramètre de maille expérimental compressé ou dilaté de 2% des composés NiMnSb et CoMnSb. Les flèches dénotent les bords du gap minoritaire [13].

Ajoutons pour le cas présent que les états  $d$  de Mn, Ni et Co hybrident plus fortement, ce qui entraîne une augmentation du gap. Pour l'expansion on observe des effets opposés. Dans le cas de NiMnSb et pour la constante de maille expérimentale, le gap est 0.4eV. Quand on dilate la maille de 2% le gap se rétrécit à 0.25 eV et une fois comprimée de 2% le gap croit jusqu'à 0.5 eV. De même dans le cas de CoMnSb, le gap est 0.8 eV pour la constante de maille expérimentale, 0.65 eV pour une expansion de 2% et 0.9 eV pour une compression de 2%.

Pour les alliages Heusler la dépendance de pression a été récemment étudiée par Picozzi et collègues pour  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , par des paramétrages LDA et GGA donnant des résultats légèrement plus précises [43].

Les divers calculs montrent que pour des constantes de maille de  $\pm 2\%$ , la demi-métallicité est préservée. Il peut y avoir d'importants changements des moments locaux, mais le moment magnétique total reste constant, ainsi que le niveau de Fermi reste dans la largeur du gap [43].

## 6. L'effet du couplage spin-orbite

Comme discuté ci-dessus, les défauts cristallins détruiront le gap demi métallique de la bande puisqu'ils détruisent la périodicité du cristal parfait et ainsi l'hybridation covalente donnant le gap. D'ailleurs à température finie, le spin-flip (l'inversion du spin) est thermiquement activé, par exemple les ondes de spin, induiront également des états dans le gap. Mais même dans un monocristal idéalement préparé à la température zéro, le couplage spin-orbite induira des états dans le gap des états de minorité des demi métalliques (pour les électrons de spin-down), qui sont produits par la dispersion des spin-flip des états de majorité (spin-up). Les calculs KKR utilisent l'approximation des champs scalaires relativistes, ainsi les effets relativistes ont été pris en compte excepté le couplage spin-orbite. Pour étudier ce dernier, on résout l'équation de Dirac pour les potentiels à cellules centrées. Ainsi le couplage spin-orbite, qui est un effet relativiste, est automatiquement tenu en compte.

Bien que dans notre méthode l'équation de Dirac soit résolue, il est plus facile de comprendre l'effet spin-orbite dans la théorie des perturbations par l'équation de Schrödinger.

Dans ce cadre, nous rappelons que le couplage spin-orbite est lié au potentiel non perturbé  $V(r)$  autour de chaque atome par l'intermédiaire de l'opérateur moment angulaire  $\hat{L}$  et de la matrice de spin de Pauli  $\sigma$  :

$$V_{so}(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\hbar}{2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \begin{pmatrix} V_{so}^{\uparrow\uparrow} & V_{so}^{\uparrow\downarrow} \\ V_{so}^{\downarrow\uparrow} & V_{so}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}$$

La forme de la matrice 2x2 est comprise dans la base de spineur. Avec le  $\uparrow$  et le  $\downarrow$ , les deux directions de spin sont dénotées. Les valeurs propres de l'Hamiltonien du cristal non perturbées pour les deux directions de rotation sont  $E_{nk}^{0\uparrow}$  et  $E_{nk}^{0\downarrow}$  et les fonctions propres non perturbées de Bloch comme  $\psi_{nk}^{0\uparrow}$  et  $\psi_{nk}^{0\downarrow}$ . Puis, notons que dans la marge du gap spin-minoritaire (down) n'existe aucune solution non perturbée  $\psi_{nk}^{0\uparrow}$  et  $\psi_{nk}^{0\downarrow}$ , la solution du premier ordre de l'équation de Schrodinger pour la fonction d'onde perturbée  $\psi_{nk}^{\downarrow}$  est dans les états du gap :

$$\psi_{nk}^{\downarrow} = \sum_m \psi_{mk}^{0\downarrow}(r) \frac{\langle \psi_{mk}^{0\downarrow} | V_{so}^{\downarrow\uparrow} | \psi_{nk}^{0\uparrow} \rangle}{E_{nk}^{0\uparrow} - E_{mk}^{0\downarrow}}$$

Notons que les fonctions de Bloch sont mutuellement orthogonales.

Près du point de croisement  $E_{nk}^{0\uparrow} = E_{mk}^{0\downarrow}$  le dénominateur devient petit et les bandes couplent fortement. Alors on devrait également considérer des ordres supérieurs dans l'expansion de la perturbation. Puisqu'aux bords du gap existent des bandes spin-minoritaire (down) de l'Hamiltonien non perturbé, cet effet devient très important aux bords du gap.

Puisque la densité d'états du spin-minoritaire (down) est lié à  $|\psi_{nk}^{\downarrow}|^2$ , le gap a une dépendance quadratique:

$$V_{so} \sim (V_{so}^{\downarrow\uparrow})^2$$

Dans les tableaux 1.4 et 1.5 nous présentons les résultats pour plusieurs alliages de Heusler. En plus de NiMnSb, les cas de FeMnSb, de CoMnSb, de PdMnSb, et de PtMnSb ont été étudiés. Bien que les deux derniers ne soient pas demi métalliques (le gap spin-minoritaire existe, mais  $E_F$  entre légèrement dans la bande de valence), il est instructif d'examiner la densité d'états dans la région du gap et voir comment la polarisation de spin diminue en passant vers des des éléments plus lourds (Ni→Pd→Pt).

La polarisation de spin  $P(E)$  est définie par le rapport :

$$P(E) = \frac{n^\uparrow(E) - n^\downarrow(E)}{n^\uparrow(E) + n^\downarrow(E)}$$

Pour les demi- Heusler CoMnSb, FeMnSb, NiMnSb, PdMnSb, et PtMnSb (voir tableau 1.3), deux quantités sont montrées : la polarisation de spin différentiel  $P(E_F)$  à  $E_F$  et au milieu du gap  $E_M$ ,  $P(E_M)$ . La dernière quantité reflète la force du spin flip induit par la dispersion spin-orbite, alors que le premier est relatif est pris en compte seulement quand  $E_F$  se situe dans le gap (ce qui n'est pas le cas pour PdMnSb et PtMnSb). Clairement, les composés d'éléments de transitions 3d (NiMnSb, CoMnSb, et FeMnSb) ayant une polarisation de spin élevée qui ne varie pas beaucoup en se déplaçant le long de la rangée 3d de la table périodique du Ni au Fe. En revanche, quand nous substituons le Ni avec Pd, le nombre d'états minoritaires induits au milieu du gap augmente tandis que  $P(E_M)$  décroît, et beaucoup plus quand nous changeons Pd par Pt. Cette tendance est prévue, puisqu'on le sait que des éléments plus lourds sont caractérisés par un couplage spin-orbite plus fort. Mais dans tous les cas les alliages maintiennent une région de polarisation de spin très élevée, ce phénomène ne sera pas ainsi important pour des applications réalistes. Les défauts, le spin-flip thermiquement activé, la surface où les états d'interfaces auront un effet plus important sur la polarisation de spin. Puisque nous pouvons inclure le couplage spin-orbite aux calculs, on peut déterminer les moments orbitaux dans alliages [49].

Signalons une application très importante qui est pour les isolants ou les semi-métaux topologiques. Un isolateur topologique idéal est isolant électriquement dans son volume, mais sa surface est conductrice. Un gap est formé en raison du couplage fort spin-orbite [50] inhérent à ces systèmes, leurs bords ou surfaces sont sans gap, phénomène dû aux états extérieurs métalliques, semblables aux modes chiraux de spin de bord de l'effet



Hall quantique. Des réalisations expérimentales récentes de l'effet Hall quantique a suscité beaucoup d'intérêt. Les isolateurs topologiques sont une nouvelle phase de la matière sans la brisure spontanée de symétrie.

Par contre, ces matériaux sont caractérisés par des états occupés de Bloch sur la topologie de la surface enfermant le volume. Ils ont la propriété unique que les états extérieurs ont un spin polarisé. Comme l'effet Hall quantique, la résistance des états extérieurs est quantifiée avec un quantum unité de la résistivité.

L'excitation en bloc est produite par l'interaction spin-orbite avec les états de conduction du bord ou de surface. Pour plus de détails voir [51-52].

composé	$P(E_F)$	$P(E_M)$	$(n_{\downarrow}/n_{\uparrow})(E_M)$
CoMnSb	99.0%	99.5%	0.25%
FeMnSb	99.3%	99.4%	0.30%
NiMnSb	99.3%	99.3%	0.35%
PdMnSb	40.0%	98.5%	0.75%
PtMnSb	66.5%	94.5%	2.70%

**Tableau1.3** : Polarisation de spin différentielle calculé au niveau de Fermi  $P(E_F)$  et au milieu du gap de la bande spin-minoritaire (down)  $P(E_M)$ , pour différents alliages de Heusler. Les alliages PdMnSb et PtMnSb présentent un gap dans la bande spin-minoritaire (down), mais ne sont pas demi métalliques, car  $E_F$  est légèrement au-dessous du gap [13].

composé	$m_{\text{spin}}^X$	$m_{\text{orbit}}^X$	$m_{\text{spin}}^Y$	$m_{\text{orbit}}^Y$	$m_{\text{spin}}^Z$	$m_{\text{orbit}}^Z$	$m_{\text{spin}}^{\text{total}}$	$m_{\text{orbit}}^{\text{total}}$	$m^{\text{total}}$
FeMnSb	-0.973	-0.060	2.943	0.034	-0.040	-0.002	1.958	-0.028	1.930
CoMnSb	-0.159	-0.041	3.201	0.032	-0.101	-0.001	2.959	-0.010	2.949
NiMnSb	0.245	0.015	3.720	0.027	-0.071	-0.001	3.951	0.040	3.991
CuMnSb	0.132	0.006	4.106	0.032	0.028	-0.006	4.335	0.032	4.367
RhMnSb	-0.136	-0.033	3.627	0.035	-0.141	0	3.360	0.001	3.361
PdMnSb	0.067	0.007	4.036	0.028	-0.117	0	4.027	0.035	4.062
AgMnSb	0.106	0.006	4.334	0.031	0.040	-0.007	4.556	0.029	4.585
IrMnSb	-0.201	-0.094	3.431	0.092	-0.109	-0.001	3.130	-0.004	3.126
PtMnSb	0.066	0.006	3.911	0.057	-0.086	0	3.934	0.063	3.997
AuMnSb	0.134	0.021	4.335	0.027	0.056	-0.006	4.606	0.044	4.650

**Tableau1.4 :** Les moments magnétiques de spin ( $m_{\text{spin}}$ ) et orbital ( $m_{\text{orbit}}$ ) en unités  $\mu_B$  pour les composés demi-Heusler XMnSb [13].

composé	$m_{\text{spin}}^X$	$m_{\text{orbit}}^X$	$m_{\text{spin}}^Y$	$m_{\text{orbit}}^Y$	$m_{\text{spin}}^Z$	$m_{\text{orbit}}^Z$	$m_{\text{spin}}^{\text{total}}$	$m_{\text{orbit}}^{\text{total}}$	$m^{\text{total}}$
Co <sub>2</sub> MnAl	0.745	0.012	2.599	0.013	-0.091	0	3.998	0.038	4.036
Co <sub>2</sub> MnSi	0.994	0.029	3.022	0.017	-0.078	0.001	4.932	0.076	5.008
Co <sub>2</sub> MnGe	0.950	0.030	3.095	0.020	-0.065	0.001	4.931	0.081	5.012
Co <sub>2</sub> MnSn	0.905	0.038	3.257	0.025	-0.079	0	4.988	0.101	5.089
Co <sub>2</sub> CrAl	0.702	0.012	1.644	0.008	-0.082	0	2.966	0.033	2.999
Co <sub>2</sub> FeAl	1.094	0.045	2.753	0.060	-0.095	0	4.847	0.149	4.996
Fe <sub>2</sub> MnAl	-0.311	-0.015	2.633	0.014	-0.016	0.001	1.994	-0.014	1.980
Mn <sub>2</sub> VAl	-1.398	-0.034	0.785	-0.009	0.013	0.005	-1.998	-0.073	-2.071
Rh <sub>2</sub> MnAl	0.304	-0.011	3.431	0.034	-0.037	-0.001	4.002	0.011	4.013

**Tableau1.5 :** Les moments magnétiques de spin ( $m_{\text{spin}}$ ) et orbital ( $m_{\text{orbit}}$ ) en unités  $\mu_B$  pour les composés Heusler X<sub>2</sub>YZ. Les trois dernières colonnes sont les moments magnétiques de spin total et orbital et leur somme, respectivement [13].

**Références**

- [1] I Galanakis, Ph Mavropoulos and P H Dederichs. arXiv:cond-mat/0510276v1 [cond-mat.mtrl-sci] 11 Oct 2005
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y and Treger D M 2001 *Science* 294 1488
- [3] Heusler F 1903 *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 219
- [4] Webster P J and Ziebeck K R A, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2.*, edited by H.R.J.Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 19,Pt.c (Springer-Verlag, Berlin).
- [5] Ziebeck K R A and Neumann K -U, in *Magnetic Properties of Metals*, edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 32/c (Springer, Berlin), 2001.
- [6] Pierre J, Skolozdra R V, Tobola J, Kaprzyk S, Hordequin C, Kouacou M A, Karla I, Currat R and Lelièvre-Berna E 1997 *J. Alloys Comp.* 262-263 101
- [7] Tobola J, Pierre J, Kaprzyk S, Skolozdra R V and Kouacou M A 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* 10 1013; Tobola J and Pierre J 2000 *J. Alloys Comp.* 296 243; Tobola J, Kaprzyk S and Pecheur P 2003 *Phys. Status Solidi (b)* 236 531
- [8] Zayak A T, Entel P, Enkovaara J, Ayuela A, and Nieminen R M 2003 *Phys. Rev. B* 68, 132402
- [9] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G and Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* 50 2024
- [10] Soulen Jr R J, Byers J M, Osofsky M S, Nadgorny B, Ambrose T, Cheng S F, Broussard P R, Tanaka C T, Nowak J, Moodera J S, Barry A and Coey J M D 1998 *Science* 282 85
- [11] Kato H, Okuda T, Okimoto Y, Tomioka Y, Oikawa K, Kamiyama T, and Tokura T 2004 *Phys. Rev. B* 69, 184412
- [12] Shishidou T, Freeman A J, and Asahi R 2001 *Phys. Rev. B* 64, 180401
- [13] Ouvrage collectif: I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 134428 (2002). Galanakis I 2002 *Phys. Rev. B* 66 012406; Galanakis I and Mavropoulos Ph 2003 *Phys. Rev. B* 67 104417; Mavropoulos Ph, Galanakis I and Dederichs P H 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* 16 4261; S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* 9 (2010)541.
- [14] Sanvito S and Hill N A 2000 *Phys. Rev. B* 62, 15553; Continenza A, Picozzi S, Geng W T, and Freeman A J 2001 *Phys. Rev. B* 64, 085204; Liu B G 2003 *Phys. Rev. B* 67, 172411.
- [15] Akinaga H, Manago T, and Shirai M 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L1118
- [16] Zhao J H, Matsukura F, Takamura K, Abe E, Chiba D, and H. Ohno H 2001 *Appl. Phys. Lett.* 79, 2776; Zhao J H, Matsukura F, Takamura K, Abe E, Chiba D, Ohno Y, Ohtani K, and Ohno H 2003 *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 6, 507
- [17] Horne M, Strange P, Temmerman W M, Szotek Z, Svane A, and Winter H 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 5061
- [18] Stroppa A, Picozzi S, Continenza A, and Freeman A J 2003 *Phys. Rev. B* 68, 155203
- [19] Akai H 1998 *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002
- [20] Park J-H, Vescovo E, Kim H-J, Kwon C, Ramesh R, and Venkatesan T 1998 *Nature* 392, 794
- [21] Datta S and Das B 1990 *Appl. Phys. Lett.* 56, 665
- [22] Kilian K A and Victora R H 2000 *J. Appl. Phys.* 87, 7064
- [23] Tanaka C T, Nowak J, and Moodera J S 1999 *J. Appl. Phys.* 86, 6239
- [24] Caballero J A, Park Y D, Childress J R, Bass J, Chiang W-C, Reilly A C, Pratt Jr. W P, and Petroff F 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1801 ; Hordequin C, Nozières J P, and Pierre J 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* 183, 225

- [25] Special Heusler Compounds for Spintronic Applications-Benjamin Balke [Mainz, 2007].
- [26] Hanssen K E H M and Mijnders P E 1990 Phys. Rev. B 34 5009; Hanssen K E H M, Mijnders P E, Rabou L P L M and K.H.J. Buschow K H J 1990 Phys. Rev. B 42 1533
- [27] Picozzi S, Continenza A and Freeman A J 2003 J. Appl. Phys. 94 4723; Picozzi S, Continenza A and Freeman A J 2003 J. Phys. Chem. Solids 64 1697
- [28] Galanakis I 2004 J. Phys.: Condens. Matter 16 8007;
- [29] Nagao K, Shirai M and Miura Y 2004 J. Phys.: Condens. Matter 16 S5725
- [30] Galanakis I and Dederichs P H (eds): Half-metallic alloys: fundamentals and applications, Springer Lecture notes in Physics vol. 676, Springer (2005).
- [31] Zeller R, Dederichs P H, Ujfalussy B, Szunyogh L and Weinberger P 1995 Phys. Rev. B 52 8807
- [32] Papanikolaou N, Zeller R and Dederichs P H 2002 J. Phys.: Condens. Matter 14 2799
- [33] Nanda B R K and Dasgupta I 2003 J. Phys.: Condens. Matter 15, 7307
- [34] Zeller R 2004 J. Phys.: Condens. Matter 16 6453
- [35] de Groot R A, van der Kraan A M and Buschow K H J 1986 J. Magn. Magn. Mater. 61 330
- [36] Hedin L and Lundqvist S 1969, In: Solid State Physics, vol 23, ed by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, (Academic Press, New York and London 1969) pp 1-181
- [37] Nanda B R K and Dasgupta S 2003 J. Phys.: Condens. Matter 15 7307
- [38] Galanakis I, Dederichs P H and Papanikolaou N 2002 Phys. Rev. B 66 134428
- [39] Jung D, Koo H J and Whangbo M J 2000 J. Mol. Struct. (Theochem) 527 113
- [40] Kubler J 1984 Physica B 127 257
- [41] D Brown, Crapper M D, Bedwell K H, Butterfield M T, Guilfoyle S J, Malins A E R and Petty M 1998 Phys. Rev. B 57 1563
- [42] Ishida S, Akazawa S, Kubo Y and Ishida J 1982 J. Phys. F: Met. Phys. 12 1111; Ishida S, Fujii S, Kashiwagi S and Asano S 1995 J. Phys. Soc. Japan 64 2152
- [43] Picozzi S, Continenza A and Freeman A J 2002 Phys. Rev. B 66 094421
- [44] Dunlap R A and Jones D F 1982 Phys. Rev. B 26 6013; Plogmann S, Schlathöller T, Braun J, Neumann M, Yarmoshenko Yu M, Yablonskikh M V, Shreder E I, Kurmaev E Z, Wrona A and Slebarski A 1999 Phys. Rev. B 60 6428
- [45] Galanakis I, Papanikolaou N and Dederichs P H 2002 Phys. Rev. B 66 174429
- [46] van Engen P G, Buschow K H J and Erman M 1983 J. Magn. Magn. Mater. 30 374
- [47] Pendl Jr W, Saxena R N, Carbonari A W, Mestnik Filho J and Schaff J 1996 J. Phys.: Condens. Matter 8 11317
- [48] Feng Ye, Rhee J Y, Wiener T A, Lynch D W, Hubbard B E, Sievers A J, Schlagel D L, Lograsson T A, and Miller L L 2001 Phys. Rev. B 63, 165109;
- [49] Mavropoulos Ph, Sato K, Zeller R, Dederichs P H, Popescu V and Ebert H 2004 Phys. Rev. B 69 054424
- [50] S. B. Zhang, "The microscopic origin of the doping limits in semiconductors and wide-gap materials and recent developments in overcoming these limits: a review," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 14, no. 34, p. R881, 2002.
- [51] M. Z. Hasan and C. L. Kane, "Topological Insulators" arXiv:1002.3895v1, vol. 1, 2010.
- [52] J. E. Moore, Y. Ran, and X.-G. Wen, "Topological surface states in three dimensional magnetic insulators," Phys. Rev. Lett., vol. 101, p. 186805, Oct 2008.

# Chapitre 2

## Généralités sur les calculs ab initio

## 1-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### 1.1-Introduction générale :

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

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

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

Donc dans le cadre de la DFT les équations Kohn-Sham (KS) décrivent bien le comportement des particules indépendantes se déplaçant dans un potentiel extérieur. Ainsi la DFT fournit avec les équations KS théoriquement une stricte procédure de la description du système réel de l'interaction d'électrons par un faux système sans interactions d'électrons (découplage) qu'on appelle électrons de Kohn-Sham KS. De cette manière, les équations de KS fournissent un outil puissant pour la détermination numérique de l'état électronique d'un système à  $N$  électrons. D'un point de vue fondamental, une fois l'équation de Schrödinger écrite, le problème est donc résolu, car elle est le fondement du théorème de Hohenberg et Kohn (HK).

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

a) Pour un état non dégénéré  $|\Psi\rangle$  du système, le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(r)$  est déterminé, à une constante additive près, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $n(r)$ .

b) Etant donné un potentiel  $V_{\text{ext}}(r)$ , la densité  $n(r)$  minimise l'état d'énergie  $E_0$ , qui est une fonctionnelle unique déterminé par  $n(r)$ .

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

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

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

**1.2- la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

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

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\rho) \quad (1.1)$$

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

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \mathbf{MinE}(\rho) \quad (1.2)$$

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

$$\mathbf{E}(\rho) = \mathbf{E} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (1.3)$$

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

On pose :

$$\mathbf{E}(\rho) = \mathbf{F}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \mathbf{d}^3\mathbf{r} \quad (1.4)$$

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



Ecrivons l'énergie totale comme suit:

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

$$\mathbf{E}(\boldsymbol{\rho}) = \mathbf{T}_s(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_{xc}(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_{ii}(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_H(\boldsymbol{\rho}) + \int \boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.5)$$

$$\mathbf{E}(\boldsymbol{\rho}) = \mathbf{T}_s(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_{xc}(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_{ii}(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_H(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_{ei}(\boldsymbol{\rho}) \quad (1.6)$$

Où :

$\mathbf{T}_s(\boldsymbol{\rho})$  : est l'énergie cinétique d'une particule.

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

$\mathbf{E}_{ii}(\boldsymbol{\rho})$  : est l'interaction noyau avec un autre.

$\mathbf{E}_H(\boldsymbol{\rho})$  : est le terme de Hartree de l'énergie.

$$\mathbf{E}_H(\boldsymbol{\rho}) = \int \frac{\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|} d^3\mathbf{r}. d^3\mathbf{r}' \quad (1.7)$$

Mais le problème est que  $\mathbf{E}_{xc}$  reste inconnu.

### 1.3-L'approximation de la densité locale (LDA)

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

$$\mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.8)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{\text{homo}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.9)$$

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

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

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

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.10)$$

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

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.11)$$

### 1.3. a-Modèle de Ceperley et Alder:

$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$  Étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (1.12)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

Il en résulte:

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (1.14)$$

$\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ : Est la fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrée.

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

Ainsi en posant: le rayon de Wigner–Seitz:

$$r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3} \text{ On a:} \quad (1.15)$$

$$V_c(r_s) = \begin{cases} 0.311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s \ln(r_s) - 0.0084r_s, & r_s < 1 \\ \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s)^2}, & r_s > 1 \end{cases} \quad (1.16)$$

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

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

### 1.3-b : Modèle de Hedin et Lundqvist:

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

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi ar_s} \quad (1.17)$$

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

$$\frac{4\pi(a_B r_s)^3}{3} = \rho^{-1} \quad (1.18)$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_x(r_s) = \epsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \epsilon_x(r_s) \quad (1.19)$$

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

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[ (1 + x^3) \log(1 + 1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - 1/3 \right] \quad (1.20)$$

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

Le potentiel de corrélation est:

$$V_c(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = -\frac{ce^2}{2} \log(1 + 1/x) \quad (1.21)$$

### 1.4-L'énergie totale de Kohn et Sham:

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

$$E[\Psi_1] = \int \Psi_1 \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) \Psi_1 d^3 r + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r. d^3 r' + \int V_{ion}(r)\rho(r)d^3 r + Exc[\rho(r)] + E_{ion}(R_1) \quad (1.22)$$

Où E est l'énergie de Kohn et Sham.

$\Psi_i$  Étant les fonctions d'ondes associées aux états électroniques.

$E_{ion}$  est l'énergie de Coulomb associée aux ions sis aux positions  $R_1$ .

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

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.23)$$

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

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

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

**1.5-Les équations de Kohn et Sham:**

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

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

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad (1.25)$$

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

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (1.26)$$

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

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

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

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (1.28)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de chevauchement.

### **1.6-L'approximation du gradient généralisé(GGA):**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour cela, une expression similaire à l'expression (1.11) est utilisée en remplaçant  $\epsilon_{xc}[\rho]$  par  $\epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]$ .

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

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}), \nabla\rho \uparrow(\mathbf{r}), \nabla\rho \downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.29)$$

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

Plus récemment, une nouvelle fonctionnelle appelée méta-GGA a été proposée, où en outre, la densité locale et ces gradients et aussi le Laplacien est introduit dans les équations, cette approximation a été testée pour plusieurs, petits et grands systèmes qui ne sont pas bien décrit par les fonctionnelles semi-empiriques.

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

**1.7-Domaine d'application:**

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

**1.8-Les systèmes à spin polarisé:**

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

$$\mathbf{E}(\rho) = \mathbf{T}_s(\rho) + \mathbf{E}_H(\rho) + \mathbf{E}_{ii}(\rho) + \mathbf{E}_{ei}(\rho) + \mathbf{E}_{xc}(\rho) \quad (1.30)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho \uparrow (\mathbf{r}) + \rho \downarrow (\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

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

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (1-32)$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation (1.30), les termes coulombiens deviennent fonctionnels de la densité totale, par contre  $\mathbf{T}_s$  et  $\mathbf{E}$  deviennent fonctionnelles de deux types de densités :

$$\mathbf{E}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = (\mathbf{T}_s + \mathbf{E}_{xc})(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + (\mathbf{E}_{ei} + \mathbf{E}_{ii} + \mathbf{E}_H)(\rho) \quad (1.33)$$



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

$$(\mathbf{T} + \mathbf{V}_{ei} + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{xc,\sigma})\boldsymbol{\varphi}_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma}\boldsymbol{\varphi}_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{Où } \sigma \text{ indexe le spin.} \quad (1.34)$$

$$\text{Avec : } \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{occ}} \boldsymbol{\varphi}_{i\sigma}^* \boldsymbol{\varphi}_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.35)$$

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

$$\mathbf{E}_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \mathbf{d}^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (1.36)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé par (1.37):

$$\frac{\delta \mathbf{E}_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.37)$$

Alors, l'énergie totale devient:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{ii} + \mathbf{E}_{xc} + \sum_{\text{occ}} \varepsilon - \int \mathbf{d}^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\mathbf{V}_{xc}(\mathbf{r}) + 1/2\mathbf{V}_H(\mathbf{r})] \quad (1.38)$$

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

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \mathbf{V}_{ie} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{xc} \right] \boldsymbol{\varphi}_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \boldsymbol{\varphi}_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.39)$$

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

**1.9-Les méthodes du premier principe:****1.9-a-Introduction:**

L'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, etc. ..., est l'un des problèmes les plus ardues. Cependant, plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de Brillouin, la relation de dispersion  $E_n(\mathbf{k})$  de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions inter-bandes ne peuvent se modéliser que sous l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel. Dans ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés, et précisément la structure de bandes. Parmi elles : la méthode du pseudo potentiel ab-initio, la méthode des ondes planes augmenté (APW) [18,19], la méthode des fonctions de Green (KKR)[20,21], la méthode linéaire de la combinaison des orbitale atomiques (LCAO)[22] et la méthode linéaires des orbitales muffin tin (LMTO)[23,24].

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

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

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (1-40)$$

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

### **1.9-b-La méthode du pseudo potentiel:**

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

Ce succès est surtout attribué à l'introduction des potentiels à norme conservée qui ont des propriétés désirées comme la transférabilité. Une autre partie de ce succès est le fait qu'il est possible d'obtenir des résultats qui s'accordent avec l'expérience en utilisant la LDA pour l'échange et la corrélation. Le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé (frozen core) qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration atomique, car le théorème de Bloch quoiqu'il suppose que les fonctions d'ondes peuvent être développées en utilisant des ondes planes, la base d'ondes planes est habituellement peu adaptée à l'expansion des fonctions d'ondes électroniques parce qu'un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour étendre les limites étroites des orbitales du cœur et pour suivre les oscillations rapides des fonctions d'ondes des électrons de valence dans la région du cœur. Une base d'ondes planes extrêmement large est nécessaire pour effectuer un calcul tout électrons et un temps énorme est nécessaire pour calculer les fonctions d'ondes électroniques. L'approximation du pseudo potentiel (Philips-Kleinmann,1958) [28] permet d'étendre les fonctions d'ondes électroniques en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes dans la base. Cependant il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent plus des électrons de valence que des électrons du cœur. L'approximation du pseudo potentiel exploite ceci en éliminant les électrons du cœur.

Le potentiel ionique fort est remplacé par un pseudo potentiel faible qui agit sur des pseudos fonctions d'ondes plutôt que sur les vraies fonctions d'ondes de valence.

Ainsi la sophistication et l'efficacité du pseudo potentiel ont évolué considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été motivée par les buts suivants :

(1) le pseudo potentiel doit être aussi lisse que possible, c'est à dire qu'il doit permettre l'expansion des pseudo fonctions d'ondes de valence en utilisant un faible nombre d'ondes planes que possible ;

(2) il doit être aussi transférable que possible pour assurer des résultats fiables dans les applications de l'état solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent du potentiel atomique ;

(3) que la pseudo-densité de charge construite en utilisant les pseudos fonctions d'ondes doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

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

$$\int_0^{r_c} r^2 \varphi^{ps*}(\mathbf{r}) \varphi^{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.41)$$

Où les fonctions d'ondes sont référées à l'état atomique de référence. Bien sur la fonction d'onde et la valeur propre de l'énergie sont différent pour différents moments angulaires  $l$ , et ceci implique que le pseudo potentiel doit être aussi dépendant de  $l$ .

Les pseudos potentiels de ce type sont souvent appelés semi-locale (le pseudo potentiel qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire de la fonction d'onde est appelée pseudo potentiel local).

La conservation de la norme assure aussi que les dérivées logarithmiques des deux fonctions d'ondes soient égales à une énergie de référence, aussi bien pour les premières dérivées. Donc la différence entre les deux dérivées logarithmique est du deuxième ordre par rapport à la déviation de la référence et ceci aide à assurer la transférabilité des pseudos potentiels à norme conservés. Les méthodes pour construire les pseudos potentiels semi-locales à norme conservée ont été développés par Hamann et ces collaborateurs [31], et raffinées par Bachelet et ces collaborateurs (BHS) [32], qui ont tabulé des pseudos potentiels précis pour tout les éléments du tableau périodique.

Kerker [33] a présenté une approche alternative qui donne des pseudos potentiels de la même qualité. Plusieurs modifications des formulations de BHS et Kerker ont été développés pour améliorer les pseudos potentiels résultant en terme de transférabilité et de dureté, par Vanderbilt [34], Shirley et ces collaborateurs [35], Rappe et ces collaborateurs [36], Troullier et Martins [37] et par Kresse et ces collaborateurs [38].

Ces modifications exploitent la flexibilité du choix du pseudo fonction d'onde avec  $\mathbf{r}_c$

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + 1/2 \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (1.42)$$

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

$$\left[ -\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.43)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_1^M |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.44)$$

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_1^M \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.45)$$

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

$$\int |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (1.46)$$

La fonction d'onde est exprimée en ondes planes :

$$\Psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \Psi_{i,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (1.47)$$

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

L'équation de KS (1.34) est représentée dans l'espace des moments par:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 [\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \mathbf{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}] \Psi_{i,k}(\mathbf{G}) = \lambda_{i,k} \Psi_{i,k}(\mathbf{G}') \quad (1.48)$$

$$\mathbf{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \mathbf{V}_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mathbf{V}_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mathbf{V}_{local} + \sum_l \mathbf{V}_{non\ local}^l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \hat{\mathbf{P}}_l \quad (1.49)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (1.50)$$

$$\rho_{i,k}(\mathbf{r}) = \left| \sum_{\mathbf{G}} \Psi_{i,k}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \right|^2 \quad (1.51)$$

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_i^{occ} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{i,k}(\mathbf{G}) \quad (1.52)$$

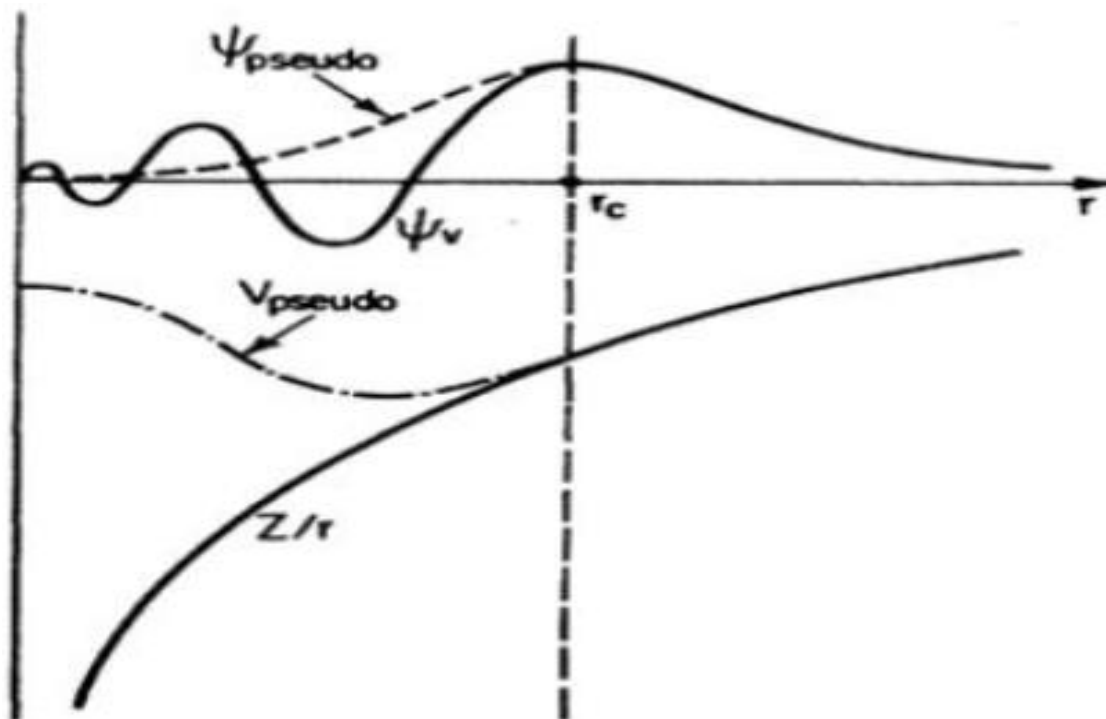
$$\rho_{i,k}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int \rho_{i,k}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}'} \Psi_{i,k}(\mathbf{G}') \Psi_{i,k}^*(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \quad (1.53)$$

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

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

$$\begin{aligned} E_{\text{total}}^{(n)} = & \sum_i^{\text{occ}} \sum_k \lambda_{i,k} - 4\pi\Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\rho^{*(n-1)}(\mathbf{G})}{G^2} \rho^{(n)}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\rho^{*(n)}(\mathbf{G})}{G^2} \rho^{(n)}(\mathbf{G}) + \\ & \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{xc}}^{*(n-1)}(\mathbf{G}) \rho^{(n)}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}} E_{\text{xc}}^{*(n)}(\mathbf{G}) \rho^{(n)}(\mathbf{G}) + \alpha_1 \mathbf{Z} + \gamma_{\text{Ewald}} \end{aligned} \quad (1.54)$$

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



**Figure 2.1** : Illustration schématique du potentiel réel en  $Z/r$  et du pseudo-potential  $V_{\text{pseudo}}$ , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées,  $\psi_v$  et  $\psi_{\text{pseudo}}$  respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure  $r_c$  est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

### **1.9.c- La méthode des orbitales de types muffin tin linéaire (LMTO) et ses applications :**

La méthode (LMTO) développée par Anderson et Skriver [25-39], a été utilisée pour un certain nombre d'alliages à base d'oxydes supraconducteurs, dans laquelle on a introduit plusieurs approximations dans les solutions self consistante des équations d'un seul électron qui permettent des calculs plus rapides. Le principe de la méthode LMTO [25] est similaire à celui de la méthode LAPW[25-40].

Dans cette méthode, l'espace est divisé en des régions centrées sur chaque atome et l'autre moitié, c'est pour les régions interstitielles. L'orbitale « muffin tin » est une fonction locale (telle que la fonction sphérique de Newman à l'extérieur de chaque sphère) et elle est augmentée par des solutions radiales linéaires en énergie à l'intérieur de chaque sphère, et des solutions de l'équation de Laplace dans la région interstitielle. Ainsi, la première approximation consiste à augmenter le rayon de la sphère jusqu'au chevauchement des sphères (cela veut dire que la somme des volumes des sphères soit égale au volume de la maille).

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

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



$$\Delta\tilde{\chi}_{lm}(\vec{r}) = 0 \quad (1.55)$$

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

$$\tilde{\chi}_{lm}(\vec{r}) = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \quad (1.56)$$

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

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \tilde{\chi}_{lm}(r) + [\chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}(\vec{r})]\theta(\vec{r}) \text{ avec } \theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & x < r_s \\ 0, & x > r_s \end{cases} \quad (1.57) \text{ et } (1.58)$$

La densité de charge électronique peut être donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm,ij} A_{ij}^* A_{lm} [\tilde{\chi}_{ij}^*(\vec{r})\tilde{\chi}_{ij}(\vec{r}) + (\chi_{ij}^*(\vec{r})\chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}^*(\vec{r})\tilde{\chi}(\vec{r})_{lm})\theta(\vec{r})] \quad (1.59)$$

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

Cette densité de charge donne une augmentation à la forme complexe du potentiel, mais seulement la partie sphérique est retenue. Ainsi il y'a plusieurs approximations dans la méthode (LMTO). En effet, la plupart des atomes demandent seulement neuf orbitales de base (s , p , d) mais les états de symétrie f peuvent être aussi nécessaire pour les résultats très convergents (seize orbitales de base).

Ce nombre peut être comparé à 80 jusqu'aux 120 fonctions de base par atome dans la méthode (LAPW). Ainsi, la matrice de diagonalisation est accélérée par un facteur de (1-2).

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

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

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

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

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

En utilisant les états propres de Kohn-Sham  $\psi_i$ , pour représenter  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.60)$$

L'énergie totale peut être écrite sous la forme:

$$\begin{aligned} \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \psi_i \left| -\left(\frac{1}{2}\right) \Delta + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \mathbf{v}_{\text{ext}} + \mathbf{v}_{\text{xc}}[\rho] \right| \psi_i \right\rangle - \left(\frac{1}{2}\right) \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} - \\ \int \mathbf{v}_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \mathbf{E}_{\text{xc}}[\rho] + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{\alpha\beta}^{\text{N}} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha}-\mathbf{R}_{\beta}|} \end{aligned} \quad (1.61)$$

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

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

$$\begin{aligned} \sum_i^{\text{occ}} \langle \Psi_i | \hat{H}^0 | \Psi_i \rangle - \left( \frac{1}{2} \right) \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} - \int V_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho_0] + E_{\text{N}} \\ + \left( \frac{1}{2} \right) \iint \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} \right) \delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.62)$$

L'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}^0$  dépend seulement de la densité de référence  $\rho_0$  :

$$\hat{H}^0 = - \left( \frac{1}{2} \right) \Delta + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}[\rho_0] \quad (1.63)$$

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

$$E_{\text{rep}}[\rho_0(\mathbf{r})] = - \left( \frac{1}{2} \right) \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} - \int V_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{N}} \quad (1.64)$$

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

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

$$E_{\text{total}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^{\text{occ}} \langle \Psi_i | \hat{H}^0 | \Psi_i \rangle + E_{\text{rep}}[\rho_0(\mathbf{r})] + E^{(2)}[\delta \rho, \rho_0] \quad (1.65)$$

L'approche de la fonctionnelle de Harris [44] est utilisée en négligeant  $E[\delta \rho, \rho_0]$  .

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

$$\rho_0 = \sum_{\alpha} \rho_0^{\alpha} \quad (1.66)$$

Centrées sur l'atome, l'énergie répulsive  $E_{\text{rep}}$  ne dépend plus des fluctuations de la charge et ne contient pas des interactions de Coulomb à long porte à cause de la neutralité des densités atomiques  $\rho_0^\alpha$ . En plus  $E_{\text{rep}}$ , peut être approximée par une sémination des contributions à deux centres: (1.67):

$$E_{\text{rep}}[\rho_0] = \sum_{\alpha} E_{\text{rep}}[\rho_0^\alpha] + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} (E_{\text{rep}}[\rho_0^\alpha + \rho_0^\beta] - E_{\text{rep}}[\rho_0^\alpha] - E_{\text{rep}}[\rho_0^\beta]) + \dots \quad (1.67)$$

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

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

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_v c_{vi} \varphi_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (1.68)$$

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

$$\sum_v^M c_{vi} (\mathbf{H}_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i \mathbf{S}_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i$$

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

$$\mathbf{H}_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_\mu | \hat{H}^0 | \varphi_\nu \rangle \text{ et } \mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (1.69)$$

Les  $\mathbf{H}_{\mu\nu}^0$  sont liés au premier terme de l'équation (1.6):

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

Avec le potentiel effectif de Kohn-Sham:

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}[\rho_0] = \mathbf{V}_{\text{ext}} + \mathbf{V}_{\text{xc}}[\rho_0] + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (1.70)$$

Le potentiel peut être décomposé en des contributions atomiques:

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

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

## 2-La méthode (LAPW)

### 2.1-La méthode des ondes planes augmentées (APW):

La méthode (APW) a été développée par Slater en 1937[48], elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée "muffin tin » et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées [49], une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes dans la région interstitielle (voir figure 2-1):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} \mathbf{e}^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} \mathbf{A}_{lm} \mathbf{u}_l(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases} \quad (2.1)$$

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

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

$\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$  et  $\mathbf{A}_{lm}$  sont les coefficients d'expansion,  $E_l$  est un paramètre,  $V$  est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par (2.2) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [50] (Andersen 1975).

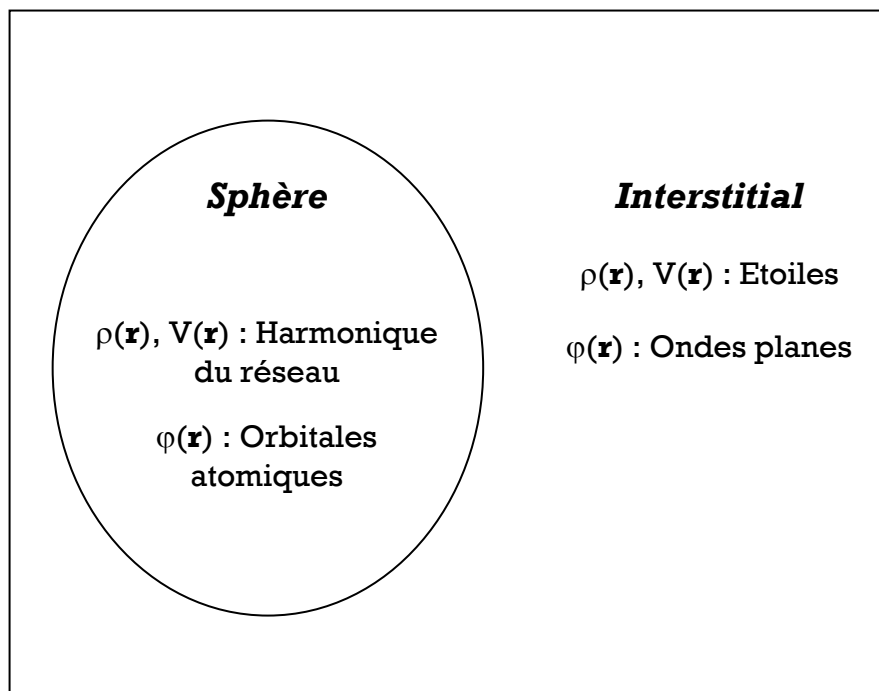
Ceci est traduit par les conditions aux limites de l'équation de Schrödinger :

$$r u_2(E_2 - E_1) = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

Où  $\mathbf{u}_1$  et  $\mathbf{u}_2$  sont les solutions radiales à différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Le chevauchement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties; les termes de surface disparaissent si  $\mathbf{u}_1$  ou  $\mathbf{u}_2$  disparaissent sur la limite tandis que les autres termes s'annulent.

Dans le cas d'un potentiel constant, les travaux de Slater[51-52] montrent que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, par conséquent  $E_1$  est égal à la valeur propre. Cependant, cette approximation faite sur le potentiel est souvent raisonnable; en effet l'approximation muffin tin (MT) est très utilisée dans les codes (APW). L'approximation (MT) donne de très bons résultats pour les structures compactes (CFC et HCP).



**Figure 2.2:** La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW).

Cette méthode rencontre un problème c'est que l'expression (2.1) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère, donc il est nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW) ceci peut être réalisé en définissant les  $\mathbf{A}_{lm}$  en termes de  $\mathbf{C}_G$  à travers l'expansion des harmoniques sphériques des ondes planes. Le coefficient de chaque composant  $\mathbf{A}_{lm}$  est lié à la limite de la sphère par:

$$\mathbf{A}_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R)}} \sum_G \mathbf{C}_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (2.4)$$

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

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

Dans le cas où le paramètre  $E_l$  est pris comme un paramètre fixe, plutôt qu'un paramètre variationnel, les (APWs) sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire (1-28); les (APWs) ne sont pas orthogonales, ce qui entraînera un chevauchement non trivial(S). Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Un autre problème rencontré dans la méthode (APW) est celui des asymptotes, dans l'expression (2.4) la relation du coefficient d'adaptation,  $A_{lm}$ ,  $u_l(R)$  apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$  pour lequel  $u_l$  disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. D'autre part quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques.



## 2.2-la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW):

La procédure (LAPW) [53-58] est une approche particulière dans la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron dans la théorie fonctionnelle de la densité locale (LDA) [6,7]. Elle utilise un ensemble de fonctions de base variationnelles.

Donc pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : la première est les sphères muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

### 2.2. a- Les bases de LAPW :

À l'intérieur de la sphère, les bases sont présentées comme des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $u_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les  $u_l$  sont définies exactement comme dans la méthode APW avec  $E_l$  fixe. La dérivée de  $u_l$  par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$  satisfait l'équation [59] suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = 0 \quad (2.5)$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} [\mathbf{A}_{lm} u_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm} \dot{u}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases} \quad (2.6)$$

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

$$\mathbf{u}_l(\varepsilon, \mathbf{r}) = \mathbf{u}_l(E_l, \mathbf{r}) + (\varepsilon - E_l) \dot{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r}) + o[(\varepsilon - E_l)^2] \quad (2.7)$$

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

**2.2. b - La linéarisation des énergies :**

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

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

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

**2.3- Représentation de la densité de charge et le potentiel:****2.3. a- Introduction:**

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

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

Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique que les représentations de la densité de charge et du potentiel soient flexibles.

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

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

Cependant, l'implémentation directe au long de ces lignes devra conduire à un nombre excessif de paramètres pour être stockés on notant que le rayon de coupure des ondes planes de la densité de charge réduit le temps au huitième.

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

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

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

### 2.3.b-Construction des étoiles :

Les étoiles  $\Phi_S$  sont définies par :

$$\Phi_S = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m e^{iR_m \cdot G \cdot r} \quad (2.8)$$

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

On peut noter que :

1) Une onde plane donne un lien dans seulement une étoile à cause des propriétés du groupe.

2) Pour les réseaux de haute symétrie il y a plus d'étoile que d'ondes planes.

3) Tous les composants de l'étoile ont le même  $G_i$  bien que pas pour toutes les ondes planes.

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

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

$$\frac{1}{\Omega} \int \mathbf{d}^3\mathbf{r} \Phi_s^* \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (2.9)$$

Où  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire. Les étoiles sont construites comme elles sont montrées dans la figure (2-2).

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

Tous les D dans la boîte sont synthétisés par :

$\{\mathbf{R}/\mathbf{t}\} \mathbf{r} = \mathbf{R}\mathbf{r} + \mathbf{t}$  et par (2.6) :

$$\Phi_{\mathbf{m}} = \frac{m_s}{N_{\text{op}}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{m}} \mathbf{e}^{-i\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{t}} \quad (2.10)$$

Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations de groupe d'espace où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme ( $\mathbf{G}$ ) en ( $\mathbf{R}\mathbf{G}$ ).

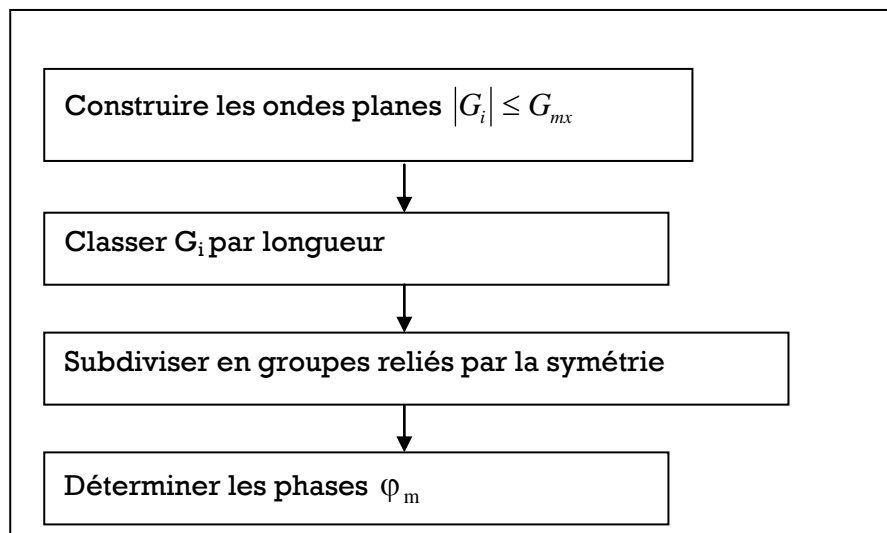
Il peut être montré que le nombre de telles opérations est le même pour tous les  $\mathbf{R}\mathbf{G}$  à l'intérieur de l'étoile.

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

Pour les réseaux qui ne possèdent pas de symétrie ceci n'est pas possible, parce que les étoiles qui contiennent ( $\mathbf{G}$ ) ne contiennent pas ( $-\mathbf{G}$ ), dans ce cas les coefficients

d'expansion des étoiles sont complexes, quoi qu'en réalité la densité fournit un lien entre eux. Alternativement, la généralisation des étoiles consiste en une combinaison linéaire réelle des étoiles apparentes par  $\mathbf{G} \rightarrow -\mathbf{G}$  qui pourront être construites.

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



**Figure 2.3 :** La construction des étoiles.

### 2.3. c- Le développement en harmoniques de réseau :

Les harmoniques du réseau sont des harmoniques sphériques symétrisées [60-61] qui sont utilisées pour les représentations sphériques. Cependant, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère, et elles sont construites en utilisant la symétrie des sites :

$$\mathbf{K}_{\nu,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_m \mathbf{C}_{\nu,m}^\alpha \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (2.11)$$

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

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

En utilisant les matrices de rotation, la construction des  $\mathbf{K}_{\nu,\alpha}$  sera établie par l'expression suivante :

$$(-1)^l \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.12)$$

Où  $\alpha, \beta, \gamma$  sont les angles d'Euler. P : est le déterminant de R (1 ou -1).

L'harmonique du réseau ( $l=0$ ) a un seul coefficient, et si la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques à l'intérieur de la sphère, et les composantes (2.10) sont négligées, à ce moment, la composante sphérique peut être calculé.  $\mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma)$  est donnée par:

$$\mathbf{D}_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} \mathbf{d}_{mm'}(\beta) e^{-im'\alpha} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{d}_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(1+m)!(1-m)!(1+m')!(1-m')]^{\frac{1}{2}}}{(1+m-t)!(1-m'-t)!t!(t+m'-m)!} (\cos \beta/2)^{2l+m-m'} (\sin \beta/2)^{2t+m'-m} \quad (2.14)$$

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

$$\mathbf{C}_m^M = \begin{cases} \sum_{\mathbf{R}} [\mathbf{d}_{mM}(\mathbf{R}) + (-1)^M \mathbf{D}_{m-M}(\boldsymbol{\beta})] & \text{if } M \geq 0 \\ \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{i} [\mathbf{D}_{m-M}(\mathbf{R}) - (-1)^M \mathbf{d}_{mM}(\boldsymbol{\beta})] & \text{if } M < 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

Les  $\mathbf{C}_m^M$  sont les Gramm-Schmidt ortho normalisés.

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

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta x} \quad (2.16)$$

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

#### 2.4-La solution de l'équation de poisson:

Kohn & Sham [62] ont utilisés un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien  $V_c(r)$ . Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

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

$$\nabla^2 V_c(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

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

$$V_c(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (2.18)$$

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

$$\mathbf{q}_{lm} = \sum \mathbf{C}_v r^{l+2} \rho_v(\mathbf{r}) \delta_{lv} d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Qui est l'harmonique du réseau.

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

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

$R$  est le rayon de la sphère.

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

$$e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = 4\pi e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\mathbf{G}||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}^* Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \quad (2.20)$$

Alors :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\mathbf{G}r) \mathbf{d}\mathbf{r} = \begin{cases} \frac{R^{l+3}}{\mathbf{G}R} J_l(\mathbf{G}R) & \text{if } \mathbf{G} \neq \mathbf{0} \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & \text{if } \mathbf{G} = \mathbf{0} \end{cases} \quad (2.21)$$

Le pseudo charge est égale à la charge origine dans la région interstitielle, mais dans les sphères, elle a les mêmes multi-pôles.

Cette pseudo-charge est réalisée que si on ajoute des fonctions lisses qui sont nulles à l'extérieur de la sphère et dont les multi-pôles sont égaux à la différence entre les multi-pôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originaux. Le choix de cette fonction est arbitraire, et consiste à utiliser une forme polynomiale:

$$\widetilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

$\mathbf{r}$  est la position par rapport au centre de la sphère.

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

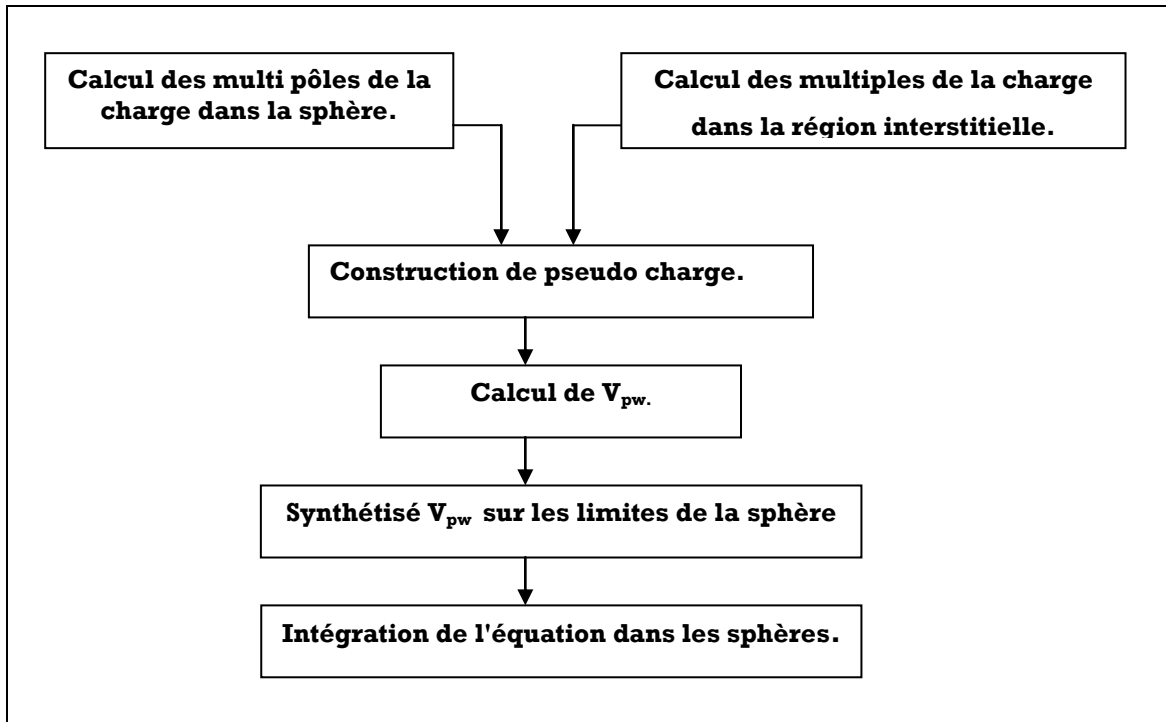
$$\widetilde{\mathbf{q}}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(1+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(1+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (2.23)$$

Où  $l$  correspond à  $k_v$ .

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

$$V_v(\mathbf{r}) = V_{lm}^{pw}(\mathbf{R}) \left(\frac{q}{R}\right)^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^R \mathbf{d}\mathbf{q} q^{l+2} \rho_v(\mathbf{q}) + r^l \int_0^R \mathbf{d}\mathbf{q} q^{l-1} \rho_v(\mathbf{q}) - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R \mathbf{d}\mathbf{q} q^{l+2} \rho_v(\mathbf{q}) \right\} \quad (2.24)$$





**Figure 2.4:** Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche du pseudo charge.

## 2.5-Le potentiel d'échange et de corrélation :

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

À cause de ceci, il doit être calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème alors de transformer la densité de charge dans l'espace réel en calculant ainsi le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$  en suite on le transforme dans la représentation (LAPW). La procédure est illustrée dans la figure (2.4).

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

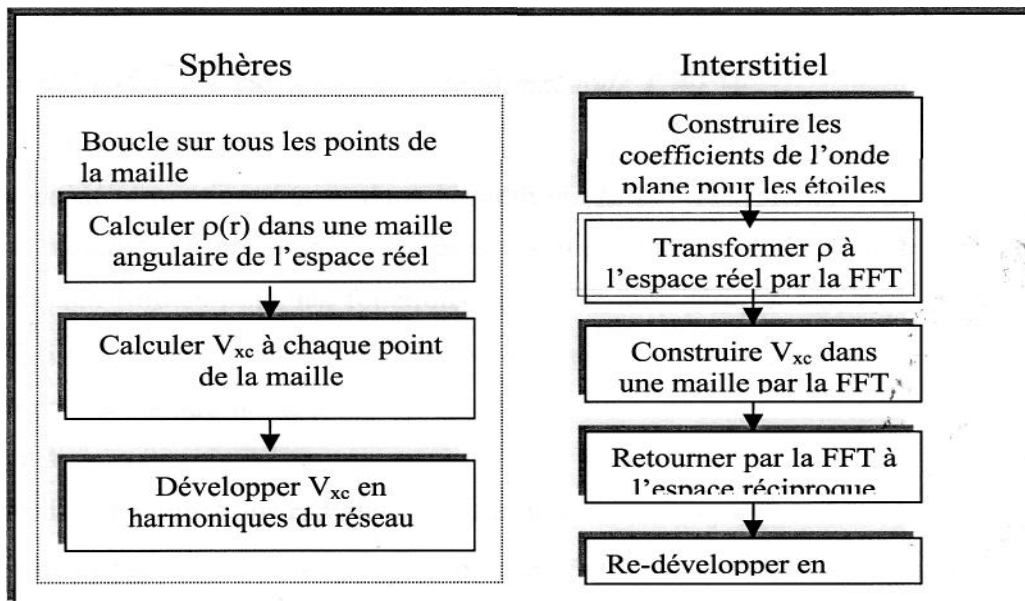
La représentation de l'espace réel de la charge interstitielle est obtenue directement à travers la transformée de fourier.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation étoile de la charge interstitielle en utilisant l'équation (2-11). La FFT est donc utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réelle.  $V_{xc}(r)$  est calculé en chaque point de la maille. Le FFT est alors utilisé pour transformer  $V_{xc}$  à la représentation d'onde plane, pour la quelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

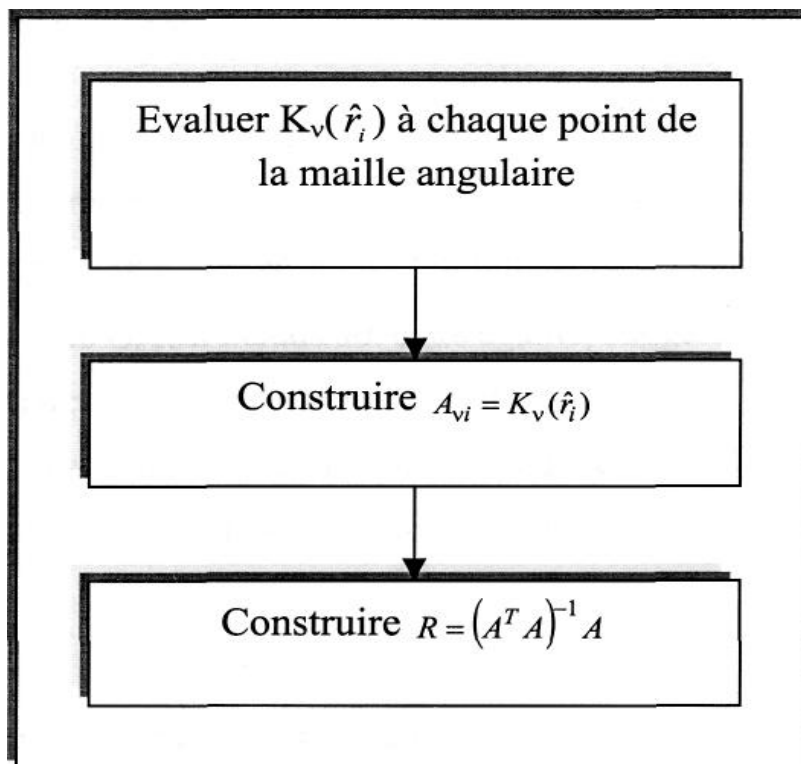
Un schéma très similaire est utilisé à l'intérieur des sphères excepté pour les transformations qui sont différentes à cause des différentes représentations. Puisque la variation radiale est déjà sur la grille de l'espace réel, on n'aura pas besoin des transformations dans les coordonnées et le calcul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

La transformation favorisée ( $k_v$  dans l'espace réel) est donnée par l'évaluation de l'équation (2-11) en chaque point (les valeurs de  $k_v$  sont calculées pour chaque point de la grille angulaire).

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



**Figure 2.5 :** Le potentiel d'échange et de corrélation.



**Figure 2.6 :**  $A^T$  et  $R$  sont utilisées pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa.

## 2.6-La construction des fonctions de Base de la méthode LAPW:

### 2.6. a-Introduction:

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

- a)- Déterminer les fonctions radiales  $\mathbf{u}_l$  et leur dérivée  $\dot{\mathbf{u}}_l$
- b)- Déterminer les coefficients  $\mathbf{a}_{lm}$  et  $\mathbf{b}_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent une simple description pour la détermination des moments angulaires de coupure,  $l_{\max}$  pour la représentation des sphères en termes de rayons d'ondes planes  $G_{\max}$ .

Ceci est fait en notant que pour, un  $G_{\max}$  permet une représentation des fonctions avec un nœud maximal de  $2l_{\max}$  le long du cercle autour des sphères, e.g. une distance de  $2\pi R_{\alpha}$ , où  $l_{\max}/\pi R_{\alpha}$ , nœuds/ $a_0$  sont en unité atomique. En d'autres formes,  $G_{\max}$  correspond aux ondes planes avec  $G_{\max}/\pi = \text{nœuds}/a_0$  cette égalité, suggère le critère,  $R_{\alpha} G_{\max} = l_{\max}$ .

## 2.6. b-Construction des fonctions radiales :

Les  $u_l$  sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger, dans le cas des fonctions radiales relativistes [63], dans un potentiel sphérique où  $E_l$  est fixe.

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.25)$$

$V(r)$ : est la partie radiale de l'harmonique sphérique ( $l=0$ ) et la condition au limite  $r u_l(0)=0$   
La dérivé par rapport à l'énergie en fonction de  $u_l(r)$  vérifie :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l'(r) = r u_l(r) \quad (2.26)$$

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

$$\int_0^{R_{\alpha}} [r u_l(r)]^2 dr = 1 \quad (2.27)$$

L'orthogonalisation de  $u_l(r)$  et de  $u_l'(r)$  est:

$$\int_0^{R_{\alpha}} r^2 u_l(r) u_l'(r) dr = 0 \quad (2.28)$$

Avec ce choix, la norme de  $u_i$ , permet une indication sur la série d'énergie sur laquelle la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation.

Plusieurs options sont disponibles :

- 1) La division de la série d'énergie à plusieurs fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément.
- 2) La relaxation de la linéarisation en utilisant l'extension de l'orbitale locale (méthode quadratique).
- 3) La réduction de la taille de la sphère et de ce fait la norme est réduite. La troisième méthode peut être une bonne alternative (Goedecker) [64].

### **2.6. c- Les fonctions radiales relativistes :**

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

La modification relativiste est de remplacer les équations (2-25) et (2-26) par l'équation de Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice Hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stage (Approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est double. Une technique a été présentée [65-66] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique dans laquelle les effets spin-orbites sont initialement négligés, mais qui peuvent être introduit après. La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\Phi_{\kappa\mu} = \begin{pmatrix} g_{\kappa}\chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa}\sigma_r\chi_{\kappa\mu} \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

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

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

$$\varphi_{\kappa} = \frac{g'_{\kappa}}{2Mc} \quad (2.30)$$

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

$$\mathbf{M} = \mathbf{m} + \frac{(E-V)}{2c^2} \quad (2.31)$$

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

$$\Phi_{lms} = \frac{i}{2Mc} \sigma_r \begin{pmatrix} g_1 Y_{lm} \chi_s \\ -g_1 + \frac{1}{r} g_1 \sigma_L \end{pmatrix} Y_{lm} \chi_s \quad (2.32)$$

Où  $\chi_s$  est la 1-lère composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_1 = \mathbf{r}g$  et  $Q_1 = \mathbf{r}c\varphi_1$  les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P_1' = 2MQ_1 + \frac{1}{r}P_1 \quad (2.33)$$

$$Q_1' = -\frac{1}{r}Q_1 + \left[ \frac{1(1+1)}{2Mr^2} + V - E_1 \right] P_1 \quad (2.34)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = \frac{\sqrt{l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c}\right)^2} - 1}{\left(\frac{2Z}{c}\right)} \quad (2.35)$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant  $\left(\frac{-V'}{4M^2c^2}\right) (\kappa + 1) \mathbf{P}_1$  à droite de l'équation (2.34). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{\mathbf{P}}_1' = 2(M\dot{\mathbf{Q}}_1 + \dot{M}\mathbf{Q}_1) + \frac{1}{r}\dot{\mathbf{P}}_1 \quad (2.36)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_1' = -\frac{1}{r}\dot{\mathbf{Q}}_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + V - E_1\right]\dot{\mathbf{P}}_1 - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1\right]\mathbf{P}_1 \quad (2.37)$$

De la solution,  $\mathbf{P}_1$  et  $\mathbf{Q}_1$ , les composantes large et petite,  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{f}_1$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $\mathbf{P}_1$ ,  $\mathbf{Q}_1$  et  $\boldsymbol{\varphi}_1$ . Les deux composantes larges et petites sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace  $\mathbf{u}_l^2$  dans la normalisation dans l'équation (2.27) est  $f^2 + g^2$ .

### 2.6. d-Les coefficients $\mathbf{a}_{lm}$ et $\mathbf{b}_{lm}$ :

Les fonctions de base LAPW sont construites de telle façon à ce qu'elles soient continues jusqu'au première dérivée aux limites de la sphère. Les coefficients  $\mathbf{a}_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  et  $\mathbf{b}_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  des ondes planes sont déterminés par les conditions citées ci dessus.

Pour avoir cela, il faut l'utilisation de :

-La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (2-21).

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

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

Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre, en utilisant la partie rationnelle  $R$  des opérations du groupe spatial (2.10) qui génère les atomes en question à partir des atomes représentatifs (figure 2-6). Tant que la représentation de l'harmonique du réseau est aussi reliée, ce choix simplifie la construction de la symétrie de la densité de charge et les opérations des composés non sphérique de l'Hamiltonien dans la sphère. Ainsi on obtient:

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|(\mathbf{k}+\mathbf{G})||\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}^* Y_{lm}(\mathbf{R}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha)) \quad (2.38)$$

Qui est réécrite en termes de facteur de structure  $\mathbf{F}_{lm,\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ :

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} \mathbf{F}_{lm,\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) J_l(|(\mathbf{k}+\mathbf{G})||\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}(\mathbf{R}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha)) \quad (2.39)$$

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

Dans cette dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement continue dans l'argument de la fonction de Bessel, ainsi que la dérivée radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient  $\mathbf{j}_l'$  au lieu de  $\mathbf{j}_l$ . Les fonctions de base pour  $r$  à l'intérieur de la sphère, sont données par:

$$\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{R}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha)) [\mathbf{a}_{lm} \mathbf{u}_l(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha|) + \mathbf{b}_{lm} \dot{\mathbf{u}}_l(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha|)] \quad (2.40)$$

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

Deux composantes composent la densité de charge de valence :

1-La charge interstitielle représentée par les étoiles.

2-La charge sphérique représentée par les harmoniques du réseau sur une grille radiale.



## 2.7-Calcul de la densité de charge de valence

### 2.7. a- la densité interstitielle :

La densité de charge interstitielle est donnée [67] par :

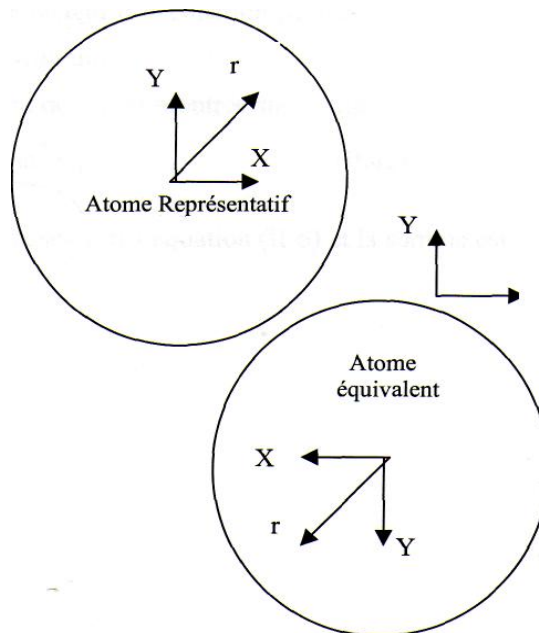
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \mathbf{a}_s \Phi_s = \sum_G \mathbf{C}_G e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}, j} \mathbf{W}(\mathbf{k}, j) \sum_{G, G'} \Phi_{G', \mathbf{k}, j}^* \Phi_{G, \mathbf{k}, j} e^{i(G-G')\mathbf{r}} \quad (2.41)$$

Où les  $\mathbf{a}_s$  sont les coefficients des étoiles, les  $\mathbf{C}_G$  sont les coefficients des vecteurs propres et les  $j$  sont les indices des bandes. Ainsi que  $W$  est le poids qui inclut à la fois le poids du point  $\mathbf{k}$  et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi) et la somme sur les  $\mathbf{k}$  est sur toute la zone de Brillouin.

La procédure de calcul des  $\mathbf{a}_s$  est montrée sur la figure (2.7) et on a l'équation :

$$\mathbf{a}_s = \sum_{G, G'} \Phi_m^* \mathbf{C}_G \quad (2.42)$$

Avec les  $\Phi_m$  les phases dans l'équation (2.6) et la somme est sur les étoiles.



**Figure 2.7** : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes.

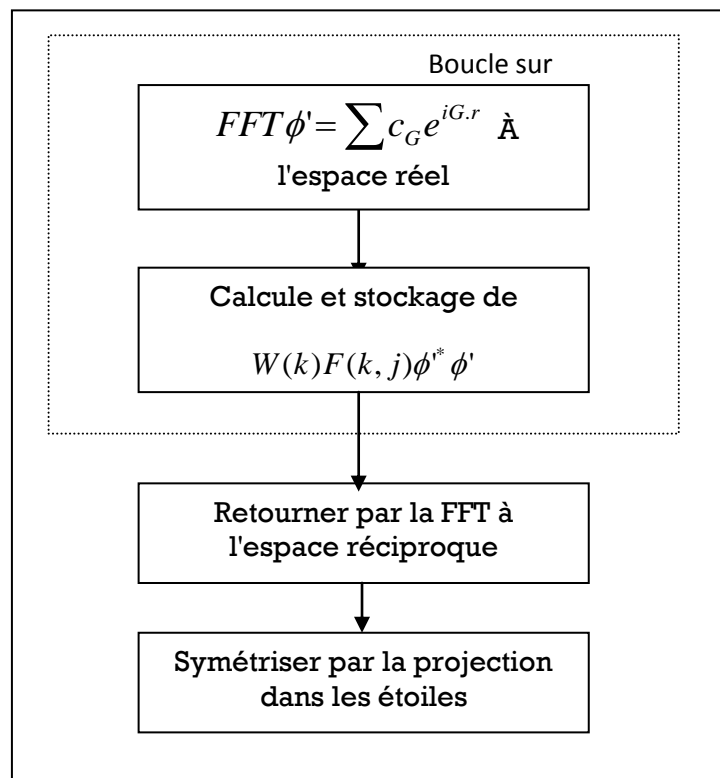


Figure 2.8: Calcul de la densité de charge interstitielle

### 2.7. b-La densité de charge sphérique :

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{v}} \rho_{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) \mathbf{K}_{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) =$$

$$\sum_{\mathbf{G}, l, m} \sum_{\mathbf{G}', l', m'} [\mathbf{a}_{lm}^*(\mathbf{G}) \mathbf{a}_{l'm'}(\mathbf{G}') \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{U}_{l'}(\mathbf{r}) + \mathbf{b}_{lm}^*(\mathbf{G}) \mathbf{a}_{l'm'}(\mathbf{G}') \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{U}_{l'}(\mathbf{r}) + \text{c. c.}] \mathbf{Y}_{lm}^*(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{l'm'}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

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

La projection  $P_v$  du terme  $\mathbf{Y}_{lm}^*(\mathbf{r})\mathbf{Y}_{l'm'}(\mathbf{r})$  dans  $\mathbf{K}_v$  est donnée en termes de coefficients de Gaunt par:

$$\mathbf{P}_v = \mathbf{C}_{v,m-m'}^* \mathbf{G}_{l,l',m,m-m'} \quad (2.44)$$

Où les  $\mathbf{C}_{v,m-m'}$  sont comme dans l'équation (2.11) et l'indice de l'atome est supprimé. Pour les réseaux à haute symétrie, plusieurs combinaisons de  $lm$  et  $l'm'$  ne peuvent contribuer à cause de la limite des coefficients de Gaunt non nulle. Les calculs précédents sont illustrés dans la figure (2.8). Les paires  $lm$  et  $l'm'$  sont projetées et les  $P_v$  sont déterminés par leur valeurs qui peuvent contribuer pour chaque bande.

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

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

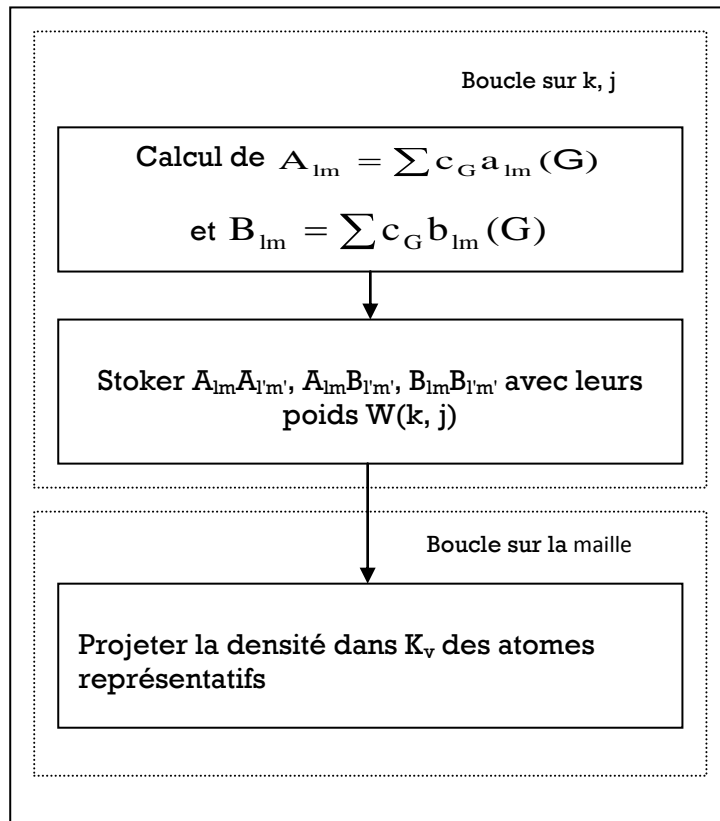


Figure 2.9: La détermination de la densité de charge de la sphère

### 2.8- La construction de l'Hamiltonien et les matrices de chevauchement:

Les éléments de matrice [55],  $H_{GG'}$  et  $S_{GG'}$  (l'Hamiltonien et les matrices de chevauchement respectivement):

$$S_{GG'} = \langle \varphi_G | \varphi_{G'} \rangle \tag{2.45}$$

$$H_{GG'} = \langle \varphi_G | H | \varphi_{G'} \rangle \tag{2.46}$$

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

$$\mathbf{S}_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int \mathbf{d}^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \quad (2.47)$$

$$\mathbf{H}_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int \mathbf{d}^3\mathbf{r} \Theta(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} [\mathbf{T} + \mathbf{V}_{pw}] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}} + \sum_{\alpha} [\mathbf{H}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + \mathbf{V}_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')] \quad (2.48)$$

$\mathbf{T}$  est l'opérateur de l'énergie cinétique.

$\mathbf{S}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  sont les contributions du chevauchement de la sphère  $\alpha$ .

$\mathbf{H}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  sont les contributions sphériques à l'Hamiltonien.

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

## 2.9-Potentiel total et densité de charge :

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

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

Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \mathbf{V}_{lm}(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \mathbf{S} \\ \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{V}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \end{cases} \quad (2.49)$$

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

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

Elle est à présent la méthode la plus précise et la plus adaptée pour évaluer la structure électronique et de résoudre les équations de Kohn et Sham[68] dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Pour résoudre ces équations avec plus d'exactitude plusieurs approches ont été développées.

L'approche du tous- électrons (électrons de valence et du cœur) est la plus importante celle ci a été établie pour résoudre l'équation de Poisson pour une densité de charge générale avec l'implémentation du potentiel. Ainsi, toutes les contributions au potentiel sont complètement prises en compte dans les calculs des éléments de la matrice Hamiltonienne [69-70].

Cette méthode repose sur un principe où on suppose que l'équation à N particules qui décrit le mouvement de tous les électrons est remplacée par des équations à particule unique pour un gaz d'électron non interagissant avec le potentiel extérieur. Ces équations sont appelées équations de Kohn et Sham [1] et qui sont:

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

Et

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 F(E_i) \quad (2.50)$$

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

On utilise la méthode développée par Weinert[71] pour l'évaluation de la partie coulombienne du potentiel, alors que pour la partie d'échange et de corrélation, on utilise la forme de Hedin et Lundqvist [52].

Ainsi, tout est basé sur la résolution de l'équation différentielle (2.35). Près des noyaux atomiques, les électrons du cœur sont dominants et apportent une augmentation à la densité de charges sphériques avec des caractéristiques prononcées dans la dépendance radiale.

Comme résultat, il est naturel de définir les sphères « muffin tin » centrées sur les noyaux avec un rayon assez large afin de confiner la plus grande partie de la densité de

charge électron-cœur dans les sphères « muffin tin », mais pas dans celles qui ne se chevauchent pas.

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.51)$$

Dans la région interstitielle, elle à cette forme :

$$\sum_{lm} \rho_{l,m} (|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{lm} \left( \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) e^{i(\mathbf{G}\mathbf{r})} \quad (2.52)$$

Dans la région « muffin-tin », les fonctions d'ondes résultantes sont utilisées comme fonctions de base pour le calcul variationnel qui inclut toutes les contributions du potentiel. Ces contributions ne sont importantes qu'à l'intérieur des sphères « muffin tin » et elles sont données par l'équation (2.37).

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

D'où:

$$\Psi(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum [(\mathbf{a}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}))(\mathbf{R}_l(\mathbf{E}_{ll}, \mathbf{r})) + \mathbf{b}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m})\mathbf{R}_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r})] Y_{l,m}(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

Cette fonction d'onde est variable à l'intérieur des sphères « muffin tin » centrées sur R.

$\mathbf{a}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m})$  et  $\mathbf{b}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m})$  Sont obtenus par une résolution de la forme:

$$\Psi(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}) = \sum_{\mathbf{G}} [(\mathbf{c}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}))\mathbf{A}(\mathbf{G}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m})] \quad (2-54)$$

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

**2.11-Le code WIEN2K**

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [72]. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tels que le gradient du champ électrique [73-74], les systèmes supraconducteurs à haute température [75], les minéraux [76], les surfaces des métaux de transition [77], les oxydes non ferromagnétiques [78] et même les molécules [79]. WIEN2K [72] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (2.9).

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

\*NN : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

\*LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

\* KGEN II: génère une maille k dans la zone de Brouillon.

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

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

\*LAPWO: Génère le potentiel pour la densité.

\*LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

\*LAPW2 : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

\*LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

\*MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.



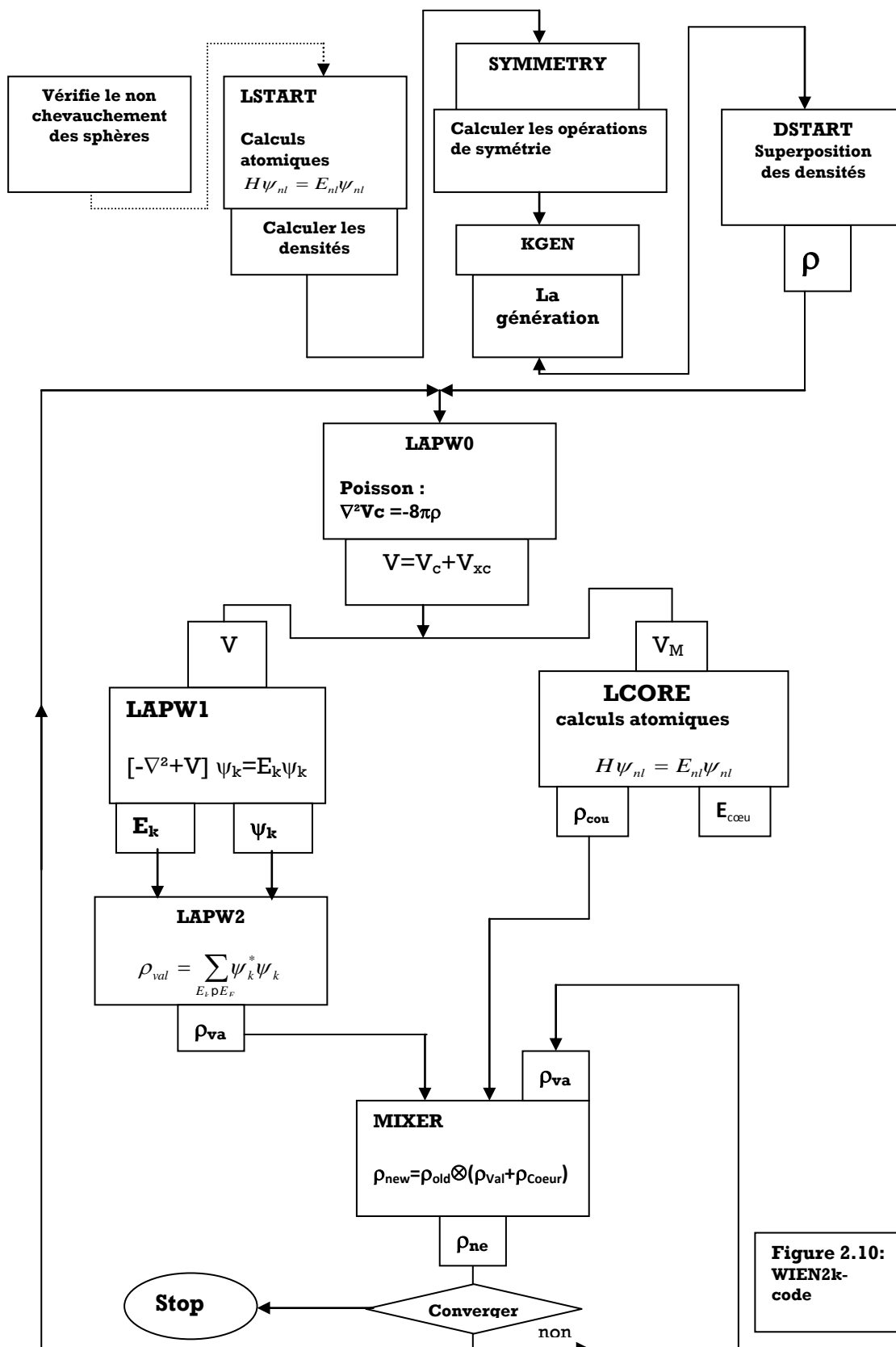


Figure 2.10: WIEN2k-code

## Références

- [1] Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods - Richard M. Martin (Cambridge University Press, 2004).
- [2] E. Fermi, Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. 6, 602 (1927).
- [3] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [4]. A Primer in Density Functional Theory - C. Fiolhais, et al., (Springer, 2003)
- [5] D. Singh, Planes waves, pseudo potentiels and the LAPW method (1994).
- [6] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, 1253 (1999).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 , A1 133 (1965) .
- [9] R. David. Yarkony, Modern électron ic structure theory, part II, 1026 (1995).
- [10] M. Schluter and L. J. Sham, Physics Today 35, 30 (1982).
- [11] Theory of the Inhomogeneous Électron Gas, edited by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, New York, 1983).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [14] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4 , 2064 (1971).
- [15] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, (Springer Verlag, 1986).
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [17] Perdew J. P., S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [18] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999).
- [19] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [20] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, A procedure for calculating électron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol 8, academic press, New york,63,(1968)
- [21] J. Korringa, on the calculation of a Bloch wave in a métal, physica, 13, 392, (1947)
- [22] W. Kohn and Rostoker, N. Solution of the Schrodinger équation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, Phys. Rev. 94,1111,(1954).
- [23] O. K. Andersen, in computational methods in band theory (Plenum, New York, 1971); O. K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys. Rev. B4, 1064 (1971).
- [24] O. Krogh Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [25] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman. Phys. Rev. B24, 864 (1982)
- [26] M. T. Yin and L. Marvin .Cohen, Phys. Rev. B 24 , 6121 (1981).
- [27] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50 , 697 (1983).
- [28] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [29] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295 (1974).
- [30] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977). ]
- [31] D. R. Hamman, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43 , 1494 (1979).
- [32] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [33] G. P. Kerker, J. Phys. C 13, L189 (1980).
- [34] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 32, 8412 (1985).
- [35] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B40,3652 (1989).

- [36] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 41, 1227 (1990).
- [37] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [38] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451(1992).
- [39] H. L. Skriver The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [40] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5. 2041 (1975)
- [41] E. Ronald. Cohen, Phys. Rev. B 50, 14694 (1994).
- [42] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz, Phys. Stat. Sol. (b) 217, 41 (2000).
- [43] W. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B 39, 12520 (1989).
- [44] J. Harris, Phys. Rev. B 31, 1770 (1985).
- [45] J. Schulte and G. Seifert, Chem. Phys. Lett. 221, 230 (1994).
- [46] G. Seifert and R. Schmidt, New. J. Chem. 16, 1145 (1992).
- [47] R. Schmidt, J. Schulte, O. Knospe and G. Seifert, Phys. Lett. A194, 101 (1994).
- [48] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [49] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [50] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [51] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [52] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [53] D. Singh, Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method (1994).
- [54] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture notes in chemistry 67, 139 (1996).
- [55] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem 23, 1535 (1983).
- [56] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [57] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [58] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [59] D. D. Koelling and Arbman, G.O.J. Phys. Fs, 2041, (1975).
- [60] D. R. Hamann Phys. Rev. Lett. 42, 662, (1979).
- [61] P. Blaha., K Schwarz, P. Sorantin and S.B. Trickey Comp. Phys. Commun. 59, 399, (1990).
- [62] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman Phys. Rev. B24, 864.
- [63] L. F. Mattheiss and D.R. Hamann Phys. Rev. B33, 823, (1986).
- [64] K. Kurki-Suonio, Israel, J. Chem. 16, 115, (1977).
- [65] F. Rosicky, P. Weinberger, and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [66] A.H. MacDonald, W.E.Pickett and D. D. Koelling, jPhys. C 13,2675 (1980).
- [67] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [68] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, 737 (1986).
- [69] D. Singh, H. Krakauer and C. S. Wang, Phys. Rev. B 34, 8391 (1986).
- [70] P. Mijnaerends and A. Bansil, J. Phys. Condens. Matter 2, 911 (1990).
- [71] M. Wienert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [72] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN2K (Technical University, Vienna, 2000).
- [73] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [74] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [75] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [76] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [77] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

[78] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

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

# Chapitre 3

## **Résultats et discussions**

## 1. Introduction :

Il est intéressant de noter que ces dernières années beaucoup de travaux scientifiques et technologiques s'est intéressés aux phases de Heusler. Les composés de Heusler et leurs alliages ont des propriétés physiques exceptionnelles montrant des innovations utiles et exotiques dans beaucoup de dispositifs, comme la sonde à magnéto résistance géante (GMR), les jonctions tunnel, les valves de spin (spintronique) [1-2], les semi-conducteurs à gap étroit (narrow-gap), semi-métaux avec concentration de porteurs de charge réglables(ajustable) [3-4], les matériaux thermoélectriques avec un haut degré de polarisation de spin, les supraconducteurs, les isolateurs topologiques [5-6]. Par exemple, quelques matériaux de Heusler sont fortement recherchés pour leur grande puissance thermoélectrique, donc le paramètre de ZT, appelé le facteur de mérite, qui doit avoir une conductivité électrique élevée, un coefficient élevé de Seebeck et une basse conductivité thermique, ainsi ils peuvent être employés comme sources d'énergie propre afin de résoudre le problème des émissions de CO<sub>2</sub> [7-10]

Expérimentalement, la structure cristalline et les propriétés magnétiques des alliages CoCrAl ont été explorées par Li Hongzhi et collègues, exactement Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>CrAl, le paramètre de maille a été mesuré en utilisant la diffraction de la poudre par les rayons X. Un faible moment magnétique total de (0.06μ<sub>B</sub>/cellule unité) a été détecté, résultat qui n'est pas conforme à l'état non magnétique prévu par la règle de Slater-Pauling [11]. Une anomalie similaire a été également trouvée dans le Fe<sub>2</sub>TiSn, qui a 24 électrons de valence et devrait être non magnétique, on observe un moment de spin (0.26μ<sub>B</sub>/cellule unité). Cette anomalie a été partiellement expliquée par un désordre Fe-Ti [12].

Théoriquement, dans un autre article [13], Hongzhi Luo et collègues avaient calculé les propriétés électroniques et magnétiques pour les composés Demi-Heusler XCrAl (X = Fe, Co, Ni) par la méthode (FP-LAPW) avec l'approximation de la densité locale de spin LSDA.

À notre connaissance, il semble qu'il y a un manque de données expérimentales et théoriques dans la littérature scientifique sur les propriétés structurales, thermodynamiques et optiques pour les deux composés CoCrAl et CoCrGa, aussi bien que pour leurs comportements sous l'effet de pression. De plus, notons que CoCrGa reste un composé hypothétique.

Ainsi, nous pensons que ce travail est une contribution aux calculs ab initio, en se concentrant sur les propriétés structurales, les structures de bande et les propriétés optiques. Nous étudierons également l'effet de la pression externe sur les propriétés optiques, y compris le comportement magnétique des composés CoCrX (X=Al,Ga), en employant la méthode (DFT) dans le code WIEN2k. Pour surmonter les difficultés de convergence pour les états f ou d, également pour notre cas Co et Cr, on exécute la méthode des ondes planes augmentées plus la méthode des orbitales locales (APW+lo), dans le formalisme de l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les effets d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  [14, 15] sauf pour l'optimisation on utilise la LSDA.

## 2. La méthode de calcul et ses paramètres :

Dans tout les calculs suivants, nous avons employé le programme du code implémenté dans WIEN2K [16], incorporant la version (APW + lo) [17-18] qui est une exécution de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [19] avec différentes approximations possibles pour le potentiels d'échange et de corrélation électronique ( $X_c$ ). Dans ce travail, le potentiel  $X_c$  a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew et de Zunger (PZ) [20].

Pour assurer la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été stabilisées par un nombre d'ondes planes correspondant à  $K_{max} = 8/R_{MT}$ , où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon atomique de la sphère muffin-tin,  $K_{max}$  détermine la valeur supérieure du module du vecteur K pour l'expansion des ondes planes. Les valeurs du rayon muffin tin  $R_{MT}$  sont choisies pour être 2.2, pour les métaux de transition utilisés dans le travail présent, 2.0 pour Al, 2.1 pour Ga, pris tous en unités atomiques (au), ceci pour assurer la non pénétrabilité des sphères atomiques ainsi que la convergence des moments magnétiques. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur

des sphères muffin-tin sont poussées jusqu'à  $l_{\max}=10$ . Les coefficients de Fourier de la densité de charge ont été augmentés jusqu'à  $G_{\max} = 14\text{au}^{-1}$ .

La convergence des calculs SCF (Champs auto cohérents) a été exécutée de sorte que l'énergie totale du système se stabilise à  $10^{-5}$ Rydberg, la densité de charges électroniques est affinée à  $10^{-4}e$ . Les intégrales couvrant la zone de Brillouin sont stabilisées à 19 k-points dans la zone irréductible de Brillouin, selon l'approche des k-points spéciaux de Monkhorst-Pack [21].

### 3. L'énergie totale et le paramètre de maille.

Les composés Demi-Heusler cristallisent dans la structure  $C_{1b}$  correspondant au groupe d'espace  $F43m$  ( $n^0:216$ ), qui se compose de quatre mailles secondaires CFC de formule chimique XYZ, où les atomes sont situés à X ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), à Y ( $0, 0, 0$ ) et à Z ( $1/2, 1/2, 1/2$ ). Généralement, on établit que X est pris en tant que atome ayant la plus haute valence, Y un atome de basse valence, X et Y étant des métaux de transition et Z un atome sp [22].

Pour déterminer le paramètre de maille à l'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations de l'énergie totale pour chaque composé (X=Co, Y=Cr, Z=Al, Ga) et pour les deux états à la fois, l'état non magnétique (nm) et l'état ferromagnétique (fm). Les calculs sont menés pour les deux configurations en permutant X et Y, XYZ et YXZ.

L'optimisation structurale s'obtient en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan donnée par [23]:



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

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

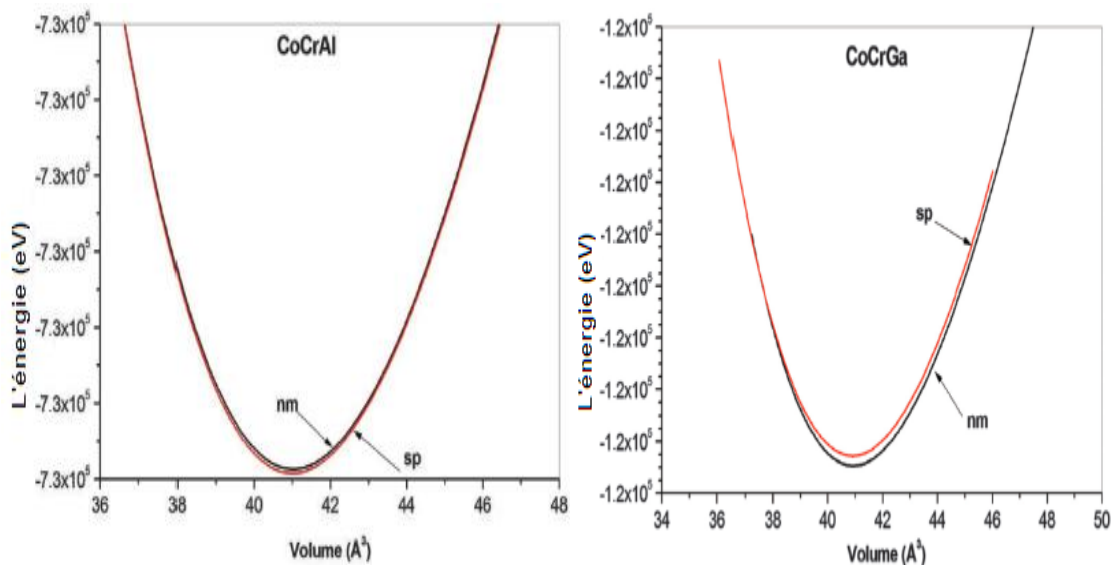
$$B_0' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{V_0}$$

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

$B_0$ : Le module de compressibilité.

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

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



**Figure 3.1:** L'énergie totale des composés étudiés en fonction du volume de la maille élémentaire pour les deux phases, non magnétique (nm) et ferromagnétique (à spin polarisé).

La figure 3.1 montre l'énergie totale  $E(V)$  pour chaque phase, non magnétique (nm) et ferromagnétique (fm), CoCrAl et CoCrGa, l'état non magnétique est le plus stable, résultats en bon accord avec la règle de Slater-Pauling  $M = (N - 18)\mu_B$ , si nous négligeons la différence d'énergie (- 0.0015 eV) pour CoCrAl [voir tableau 3.1].

Dans nos calculs effectués pour les deux configurations, c.-à-d., les arrangements XYZ, YXZ relatifs aux positions 4a (1/4, 1/4, 1/4) et 4b (0, 0, 0), occupées généralement par des éléments de transitions, on s'est assuré que la configuration XYZ est la plus stable.

L'énergie de l'état fondamental, le module de compressibilité, et sa dérivée par rapport à la pression ont été également calculés et optimisés par la courbe de Murnaghan (EOS) et illustrés dans les Tableaux 3.1 et 3.2.

Les paramètres de maille  $a_0$  calculés dans la phase  $C_{1b}$  à l'équilibre, sont 5.483 et 5.470 (Å) pour CoCrAl et CoCrGa respectivement. Remarquons que le paramètre de maille, calculé pour CoCrAl est légèrement sous-estimé comparé au résultat expérimental, où la valeur obtenue diffère de la valeur expérimentale par 4.5%.

	CoCrAl		CoCrGa	
	Calculs présents	Autres calculs.	Calculs présents	Autres calculs
$\Delta E$ (eV)	-0.0015	-0.002 <sup>a;b</sup>	0.03	-----

**Tableau 3.1** : La différence calculée d'énergie  $\Delta E = E_{sp} - E_{nm}$  entre l'état spin-polarisé (sp) et non magnétique (nm) pour la constante de maille à l'état d'équilibre, pour les composés CoCrZ (Z=Al, Ga).

	$a_0$	$B_0$	$B'_0$
<b><u>CoCrAl</u></b>			
Present	5.483	165.84	4.76
Expt.	5.742 <sup>b</sup>	-	-
Autres calc.	5.52 <sup>a</sup>	-	-
<b><u>CoCrGa</u></b>			
Present	5.470	173.84	5.25
Expt.	-	-	-

**Tableau3.2:** La constante de maille  $a_0$  (enÅ), le module de compressibilité  $B_0$  (en GPa) et sa dérivée  $B'_0$  (a) réf [13], (b) réf [11]

#### 4. Les constantes d'élasticité et la température de Debye :

Les modules d'élasticité prévus par nos calculs ont pour valeurs 165.84 et 173.84 GPa pour CoCrAl et CoCrGa respectivement, ceci signifie que CoCrAl est plus compressible que CoCrGa.

Le calcul du module de Young E, du module de compressibilité B et du module G de cisaillement nous a permis de calculer la température de Debye [24], un paramètre très important pour déterminer les propriétés physiques telles que la conductivité électrique en fonction de la température décrite par la formule de Bloch-Gruneisen, la chaleur spécifique, la température de fusion et les constantes élastiques. Pour évaluer la température de Debye ( $\theta_D$ ), nous employons les méthodes standard définies par les relations classiques suivantes [25] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{1/3} v_m \quad (1)$$

où  $v_m$  est la vitesse moyenne du son,  $h$  est la constante de la Planck,  $k_B$  est la constante du Boltzmann,  $V_a$  est le volume atomique et  $n$  est le nombre d'atomes par cellule unité.

En matériaux poly cristallins, la vitesse moyenne du son est déterminée par la relation classique :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2)$$

Où  $v_L$  et  $v_T$  sont les vitesses longitudinales et transversales d'onde élastique respectivement. Dans les systèmes cubiques qui sont des matériaux isotropes, on peut les calculer à partir des relations de Navier [26] :

$$v_L = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$v_T = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$\text{Où } G = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (5)$$

Est le module de cisaillement, B le module de compressibilité et  $\rho$  est la densité de matière. L'existence d'un cristal dans un état stable ou métastable exige que les conditions suivantes entre leurs constantes élastiques doivent être remplies [27-30] :  $C_{11} - C_{12} > 0$  ;  $C_{44} > 0$  ;  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ .

Dans la présente étude, ces relations sont satisfaites, indiquant que ces composés sont stables sous les déformations élastiques.

Les coefficients d'anisotropie, 0.97 et 0.99 pour CoCrAl et CoCrGa respectivement, qui nous laissent conclure que ces composés sont essentiellement isotropes.

Le module de Young est défini comme rapport de l'effort uni axial sur la déformation uni axiale dans les limites de la loi de Hook. Autant que la valeur du module de Young est grande, le matériel est plus dur. Les valeurs calculées du module de Young sont 187 et 180 GPa pour CoCrAl et CoCrGa, respectivement. Ces valeurs, sont comparables à la dureté du silicium monocristallin (voir Tableaux 3.3 et 3.4) [31].

Les valeurs typiques du coefficient de Poisson sont autour de 0.1 pour les matériaux covalents, 0.25 pour les matériaux ioniques et environ 0.3-0.45 pour les métaux [30,32-34]. Dans le cas présent la valeur du coefficient de Poisson est 0.31, 0.33 pour CoCrAl et CoCrGa respectivement, indiquant que la contribution de la liaison métallique aux liaisons atomique est dominante. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux [11] et avec plusieurs études théoriques sur la nature des liaisons dans les composés demi-Heusler [35-37] et qui sont en accord avec la section suivante concernant la structure électronique et la densité électronique (voir fig. 3.5)

Suivant nos connaissances et jusqu'à cette date, aucune propriété expérimentale ou théorique n'est disponible pour la comparaison de nos résultats théoriques, excepté le paramètre expérimental de maille, les propriétés magnétiques et électroniques de CoCrAl, réalisés par H. Luo et collègues [11,13].

En utilisant le modèle de Mehl [42], avec  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  on aura les constantes élastiques  $C_{ij}$  ainsi que avec l'eq(5)  $E = \frac{9BG}{3B+G}$  et  $\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}$  on obtient le tableau 3.3.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	G	E	$\nu$
<b>CoCrAl</b>	262.64	117.44	70.34	71.28	187.04	0.31
<b>CoCrGa</b>	268.35	126.58	70.40	67.70	179.75	0.33

**Tableau3.3 :** Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson  $\nu$  pour CoCrAl à l'état d'équilibre.

	$\rho$	$v_L$	$v_T$	$v_m$	$\theta_D$
<b>CoCrAl</b>	5.56	6850.23	3580.66	4005.67	498
<b>CoCrGa</b>	7.33	6002.11	3038.81	3406.43	425

**Tableau3.4 :** La densité de matière  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ), vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne ( $v_L, v_T, v_m$  en m/s) calculées à partir des modules élastiques isotropes, et la température de Debye ( $\theta_D$  en °K) pour les composés CoCrAl et CoCrGa.

## 5. Les propriétés électroniques et la densité d'états.

Nous avons exécuté des calculs pour la structure de bande, le long des directions de haute symétrie (W-L- $\Gamma$ -X-W-K) de la zone de Brillouin pour CoCrZ (Z = Al, Ga) et qui sont montrées dans Figure 3.2. Il est clair que, autour des points de symétrie élevée ( $\Gamma$ , X, W), la bande de conduction et la bande de valence à travers le niveau de Fermi ont un léger chevauchement, où leur structure de bande montre une petite poche d'électrons au point X et une poche de trous au point W. CoCrAl et CoCrGa ont une petite densité d'états (0.4 et 0.15 états/eV.cellule unité respectivement) au niveau de Fermi dans la gamme des spectres que montrent les Figures 3.2, 3.4 et 3.3 à titre illustratif.

Ceci prouve que les composés CoCrZ (Z = Al, Ga) ont un caractère semi-métallique. Ils ont une densité d'états symétrique pour chaque polarisation de spin, majoritaire (vers le haut) et minoritaire (vers le bas) ; par conséquent le moment magnétique total est ainsi nul. Les demis Heusler CoCrZ (Z = Al, Ga), avec 18 électrons de valence se scindent en deux polarisations de spin symétriques par rapport au niveau de Fermi, ainsi ils sont distribués sur les neuf bandes d'énergie les plus basses. La densité d'états totale dans les calculs spin polarisés montre que les composés CoCrZ (Z = Al, Ga) sont paramagnétiques et semi-métalliques, ayant un pseudo gap profond avec approximativement 0.4 eV de largeur et centré autour du niveau de Fermi.

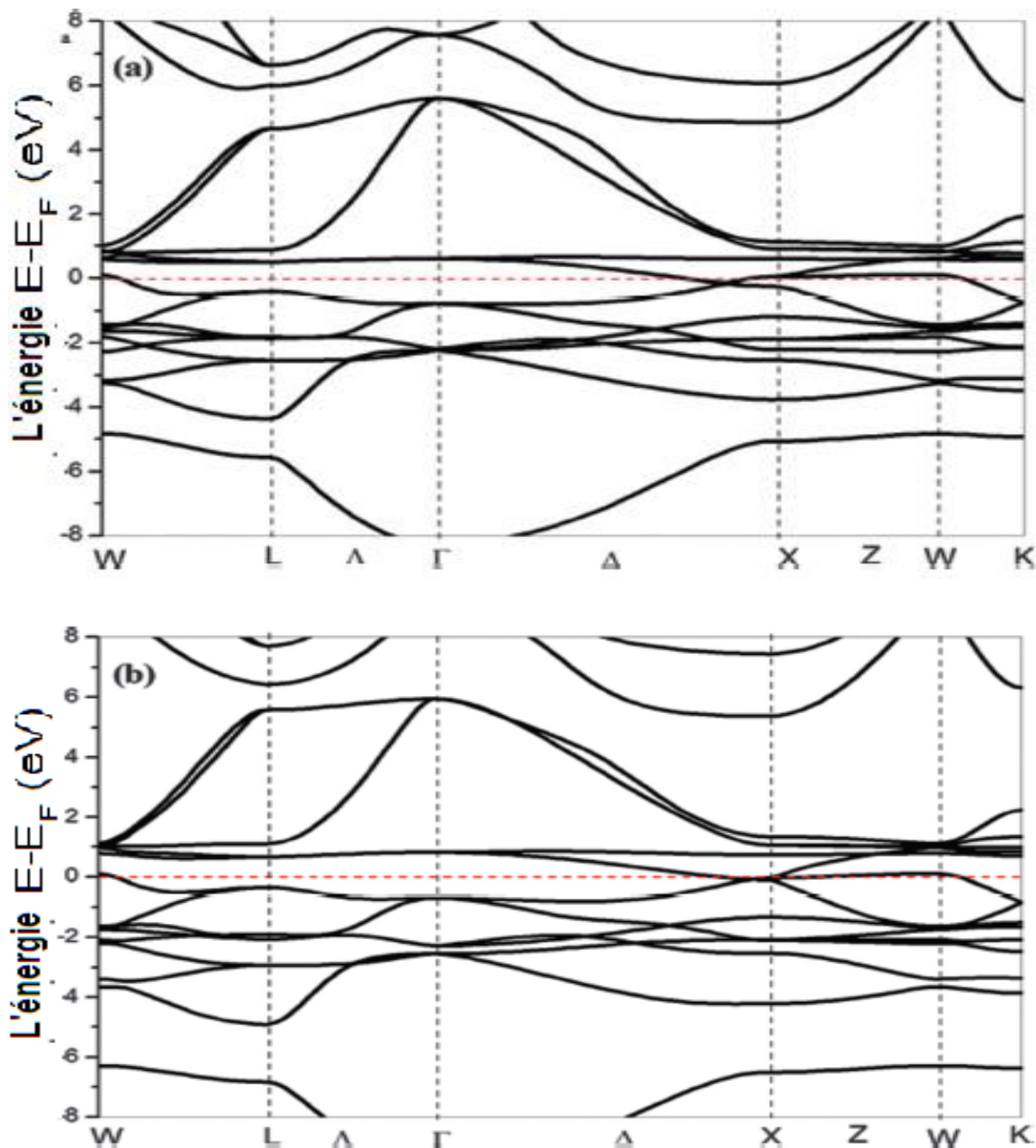
On remarque sur les courbes de la densité d'états totale, la densité d'états diminue puis augmente abruptement avec des pics pointus autour du niveau de Fermi, dans lequel ils ont une faible densité d'états. Ce fait implique de bonnes propriétés thermoélectriques de nos matériaux étudiés CoCrZ (Z = Al, Ga) [38]. Les densités d'états, totale et partielle calculées pour CoCrZ (Z=Al, Ga) sont montrées dans la figure.3.4, où nous pouvons voir qu'ils ont la même forme topologique. Nous notons sur Figure 3.2 que, à proximité du niveau de Fermi ( $E_F$ ), la dispersion de la structure de bande des deux composés CoCrZ (Z = Al, Ga) ont aussi la même topologie, comparable à celle de  $Fe_2VAl$  qui est paramagnétique et semi-métallique avec un pseudo gap profond [39,40]. Les semi métaux diffèrent des semi-conducteurs du fait que leurs résistivités ont une dépendance de la température qui sont typiquement métalliques. Nos résultats coïncident bien avec ceux obtenus par H. Luo et collègues [11,13] et avec d'autres études générales [41,42]. Les demi-Heusler avec 18 électrons de valence, sont des semi-conducteurs ayant un gap étroit ou des semi-métaux, définis comme des matériaux avec une faible densité électronique au niveau Fermi  $E_F$ .

La figure 3.4 nous permet d'élucider la contribution des différents composants angulaires à la conductivité, où sont tracées les projections des densités partielles relatives aux contributions atomiques et comparées à la densité d'états totale pour chaque matériau CoCrZ (Z = Al, Ga).

À partir des courbes de la densité d'états partielle, on peut identifier le caractère des moments angulaires des différentes structures. La structure qui est dans la gamme de -8.1 (- 9.5) à -4.7 (- 6.2) eV pour CoCrAl (CoCrGa) est principalement due à la combinaison des états électroniques de Co, Cr et Al (Ga).

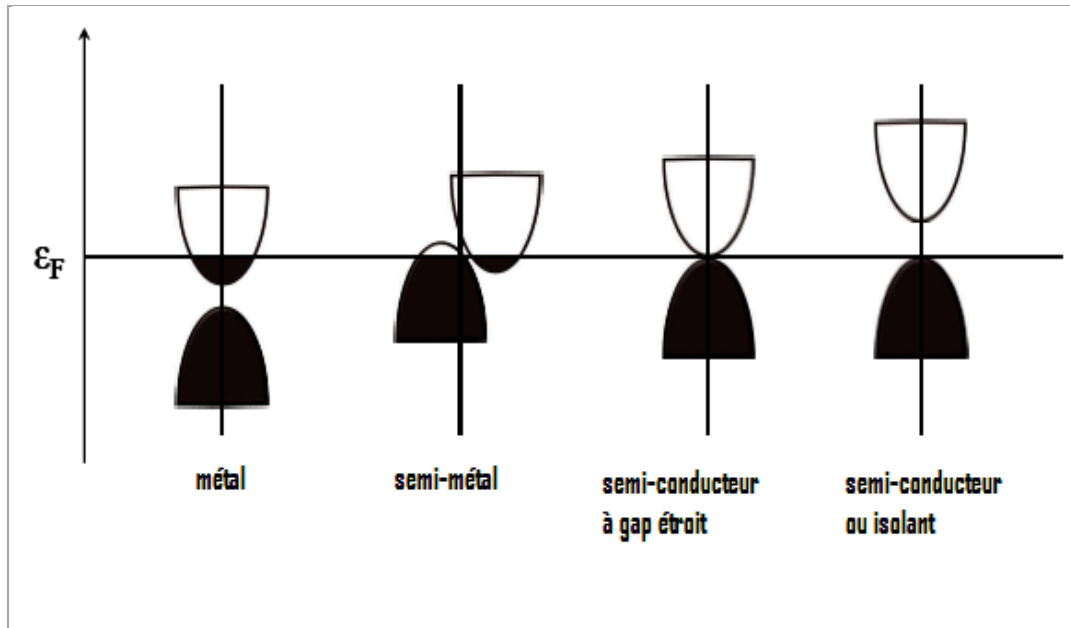
La région de valence pour CoCrAl (CoCrGa), qui est autour de 4.1 (5) eV au niveau de Fermi (pris comme origine), est principalement due à la combinaison des états, Co-3d et Cr-3d. Ce mixage est le même pour la région de conduction qui s'étend au dessus du niveau de Fermi à 4.1 (5) eV, alors que Al (Ga) a une contribution négligeable. D'une part, pour CoCrGa seulement, la région de valence montre un pic situé à -14eV (non représenté dans la figure3.4).

Les états Co-3d et Cr-3d sont globalement dispersés autour du niveau de Fermi, par conséquent il est clair que les états orbitaux Cr-3d et Co-3d sont fortement hybridés près du niveau de Fermi. Pour les deux composés nous pouvons conclure que leurs différentes structures sont globalement dominées par Co-3d et Cr-3d.



**Figure 3.2:** La structure de bandes des composés CoCrAl(a) et CoCrGa (b).





Figures 3.3 : Profil de la structure de bandes suivant les propriétés électroniques.

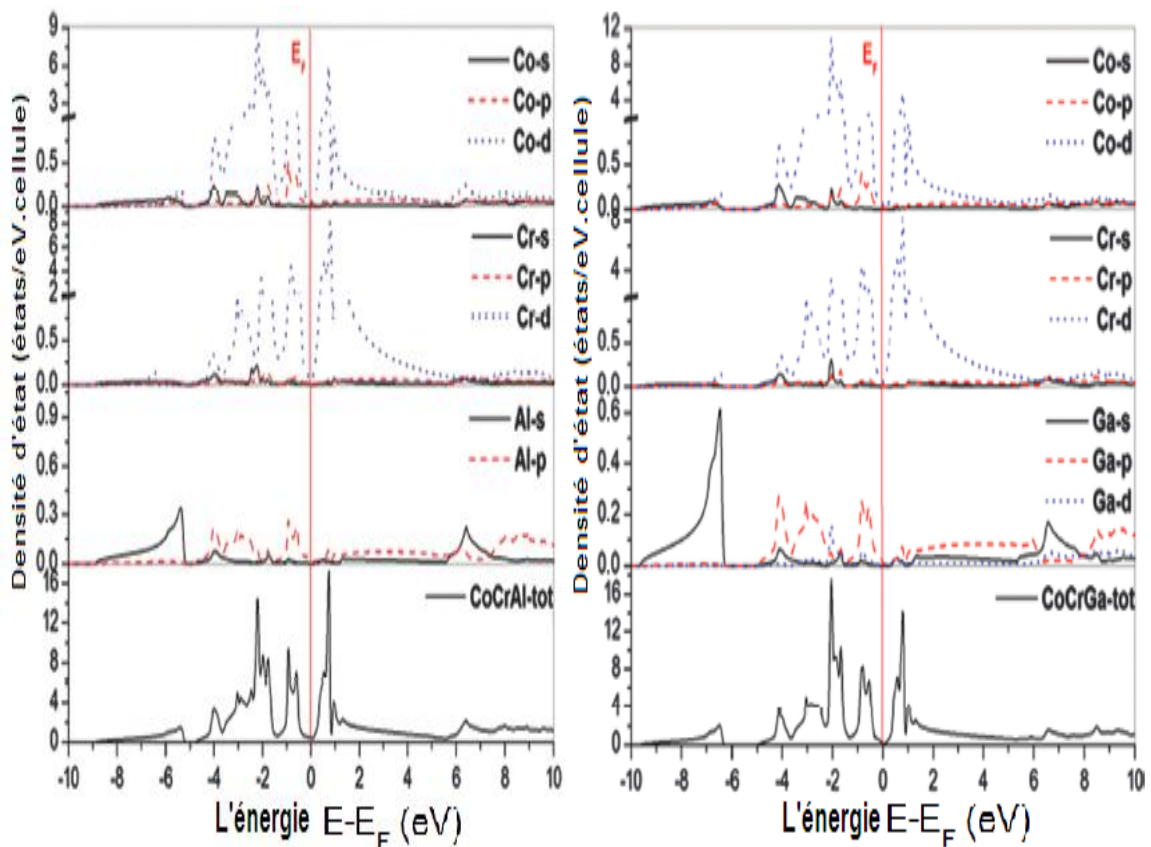
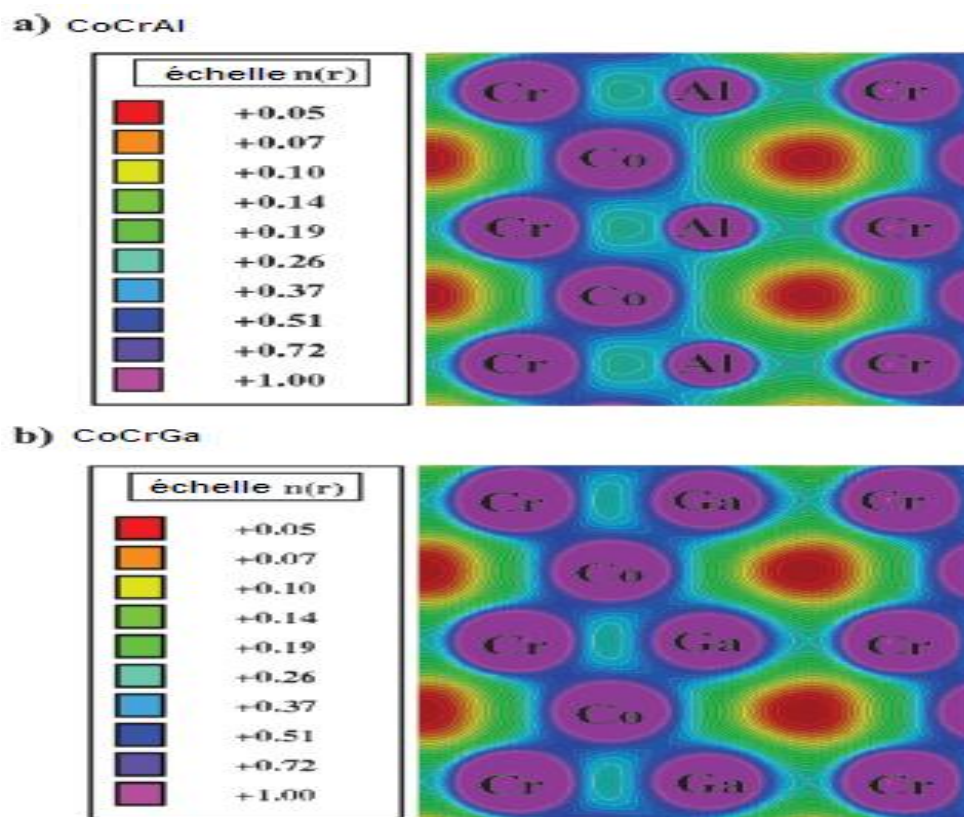


Figure 3.4 : Densité d'états, totale et partielle des composés CoCrAl et CoCrGa.

Suite à notre discussion de la section précédente 4 (les constantes élastiques) et pour mieux visualiser la nature de la liaison et expliquer le transfert de charge au sein de CoCrAl et CoCrGa, nous avons présenté les densités de charge électronique calculées pour les deux composés le long du plan (110) dans fig. 3.5. De cette figure, on peut voir clairement la déformation de la distribution de charge des atomes Co et Cr, ce qui indique l'existence d'une liaison directionnelle entre ces deux atomes due à l'hybridation forte des états de Co-3d avec les états de Cr-3d dans les deux composés (fig. 3. 3). En outre la charge de la liaison est déplacée fortement du point médian entre les atomes Co et Cr vers l'atome Al (ou Ga). Ceci indique la présence d'une liaison ionique et d'une liaison covalente partielle mixées entre Cr-Al (Ga) et Co-Al (Ga), respectivement, ce qui explique le caractère métallique reflété par les valeurs du coefficient de poisson trouvés, 0.31, 0.33 pour CoCrAl et CoCrGa respectivement, qui sont dans un domaine transitoire entre le caractère covalent, ionique et métallique, résultat normal si on conçoit les semi-métaux comme une transition entre isolant, semi-conducteurs et conducteurs.



**Figure 3.5 :** La densité électronique des composés CoCrAl et CoCrGa.

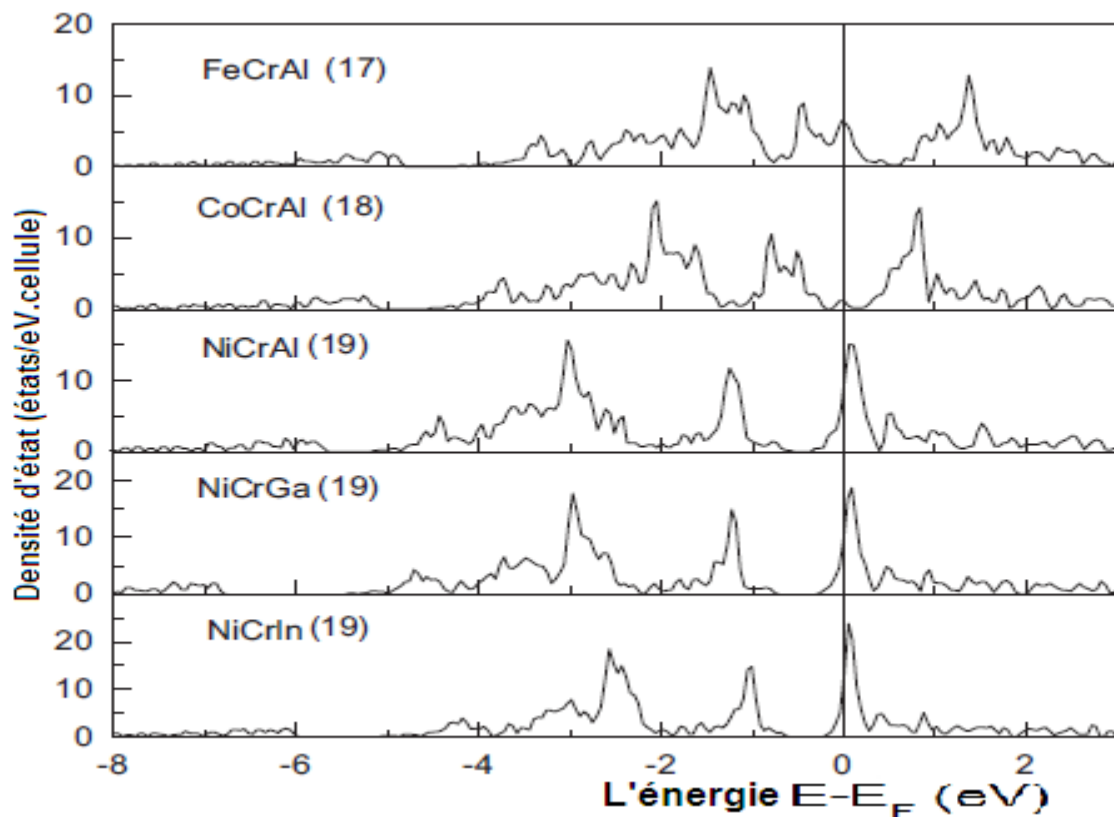
## 6. Les propriétés magnétiques:

Pour mieux comparer nos résultats concernant les propriétés électroniques et magnétiques concernant nos résultats on va relater quelques études qui s'approchent de nos matériaux CoCrAl et CoCrGa.

Pour les demi-Heusler XCrAl (X=Fe, Co, Ni), on constate que quand les atomes X changent de colonne sur la table périodique, leurs propriétés magnétique changent. Pour FeCrAl ou NiCrAl, l'état ferromagnétique est plus stable que l'état paramagnétique. Nos résultats pour CoCrAl coïncident bien avec d'autres résultats [11] et [13], la différence d'énergie totale entre l'état paramagnétique et ferromagnétique est très petite (-0.0015 eV) et peut être négligée. Les deux composés CoCrAl et CoCrGa ont des moments magnétiques, totaux et partiels nuls, indiquant que la phase paramagnétique est la plus stable (voir tableau 3.5). Pour les composés NiCrZ (Z=Al,Ga,In), les calculs indiquent également que l'état ferromagnétique est le plus stable.

Pour une analyse profonde de la structure électronique des composés XCrAl (X=Fe, Co, Ni), ayant 17, 18 et 19 électrons de valence respectivement, nous étudions leur densité d'états totale en configuration paramagnétique d'abord. Suivant les indications de la Figure 3.6, leurs formes sont semblables et peuvent être décrites comme suit : les états en-dessous de -6eV sont principalement des électrons s de l'atome Al, qui ont une densité d'états totale relativement faibles et distinctes des états d. La partie de basse énergie autour de -5eV est principalement due aux états p de l'atome dans les états de valence occupés de Al, qui hybrident avec les électrons p et d de l'atome X qui déterminent le degré d'occupation des orbitales p-d. Les états 3d des métaux s'étendent de -4eV à 2eV et hybrident les uns avec les autres. Rappelons que l'hybridation covalente entre les états d de basse énergie de l'atome de haute valence X et les états d de haute énergie et de basse valence (qui sont des métaux de transition) peut mener à la formation des bandes liantes et anti liantes. Les liaisons hybrides sont localisées principalement aux sites des atomes de plus haute valence tandis que les états anti liants inoccupés sont à l'emplacement des sites de plus basse valence [45]. Ainsi, un gap d-d est formé près du niveau de Fermi. Il y a neuf bandes au-dessous du gap qui peut intercepter 18 électrons de valence dans l'état paramagnétique [44]. Un demi-Heusler avec 18 électrons de valence son niveau de Fermi est localisé dans le gap qui sera

habituellement un semi-conducteur ou un semi-métal. Quand le demi-Heusler a plus ou moins de 18 électrons de valence, le niveau de Fermi sera décalé vers les pics anti liants ou liants. L'état paramagnétique n'est plus stable quand  $E_F$  se localise dans le pic anti liant. La polarisation de spin et la formation du moment magnétique total peuvent lever cette instabilité [46]. La structure électronique paramagnétique d'autres systèmes demi-Heusler ferromagnétiques semblables à  $Fe_2MnSi$  [47],  $NiMnSb$  et  $FeVSb$  ont également un gap près de  $E_F$ . Ainsi, ici, nous discuterons leur densité d'états à spin polarisé ci-dessous [13].



**Figure 3.6** : Densités totale et partielles des composés XCrAl et NiCrZ dans la phase paramagnétique.

Les densités partielles et totales d'états dans les phases ferromagnétiques pour les composés XCrAl (X=Fe, Co, Ni) sont données dans la figure 3.6. Il est clair que les trois composés soient différents dans leurs propriétés magnétiques. CoCrAl a 18 électrons de valence et dans les deux directions de spin les neuf bandes sont occupées. Ainsi, il a une densité d'états symétrique pour les spins majoritaires (up) et minoritaires (down) et donc un moment magnétique total nul. Dans nos calculs, on trouve que CoCrAl et CoCrGa sont des semi-métaux plutôt que ferromagnétiques ou antiferromagnétiques demi métallique. À titre de comparaison, la situation dans NiCrAl et FeCrAl est différente, ils montrent un comportement ferromagnétique reflété par leurs structures électroniques.

Pour NiCrAl, la densité d'états totale a un gap d'énergie dans les spins minoritaires (down) au niveau de Fermi, tandis qu'il y a un pic élevé dans les spins majoritaires (up). Ainsi, une polarisation de spin 100% est obtenue ce qui fait de NiCrAl un demi-métal.

Pour la densité d'états partielle, On constate que l'atome Cr acquiert une grande énergie d'échange pendant la polarisation de spin. Dans l'état spin up, les états d-Cr se situent fondamentalement au-dessous du niveau de Fermi et sont occupés, qui forment une bande commune d avec les états de d-Ni. Tandis que pour l'état spin minoritaire (down), le pic anti liant décalé de 1.3 eV au-dessus du niveau de Fermi est inoccupé. L'éclatement d'échange des deux niveaux up-down induit un grand moment magnétique total sur l'emplacement de Cr. Le moment de spin partiel calculé de Cr est  $1.60\mu_B$ , qui est plus grand que le moment magnétique total calculé de  $1\mu_B$  et est compensé par les moments alignés antiferromagnétiques de Ni et de Al. L'éclatement d'échange est relativement petit pour les états d-Ni de plus la plupart de ces états sont au-dessous de  $E_F$  sont occupés. Ainsi, les états d-Ni pour les spins down et spin up sont également peuplés en formant un moment de  $-0.36\mu_B$ . La densité d'états d'Al est presque symétrique dans les deux directions de spin et a seulement un moment faible de  $-0.24\mu_B$ .

Les densités d'états, totale et partielle pour l'alliage de FeCrAl sont montrées à la figure 3.7. On constate un moment magnétique total non nul (spin-polarisé), cependant, il y a des états au niveau de Fermi dans les deux directions de spin, ainsi FeCrAl est un métal ferromagnétique normal. On peut voir que les états de spin up et down sont partiellement occupés. L'éclatement d'échange de Cr est plus faible dans FeCrAl que

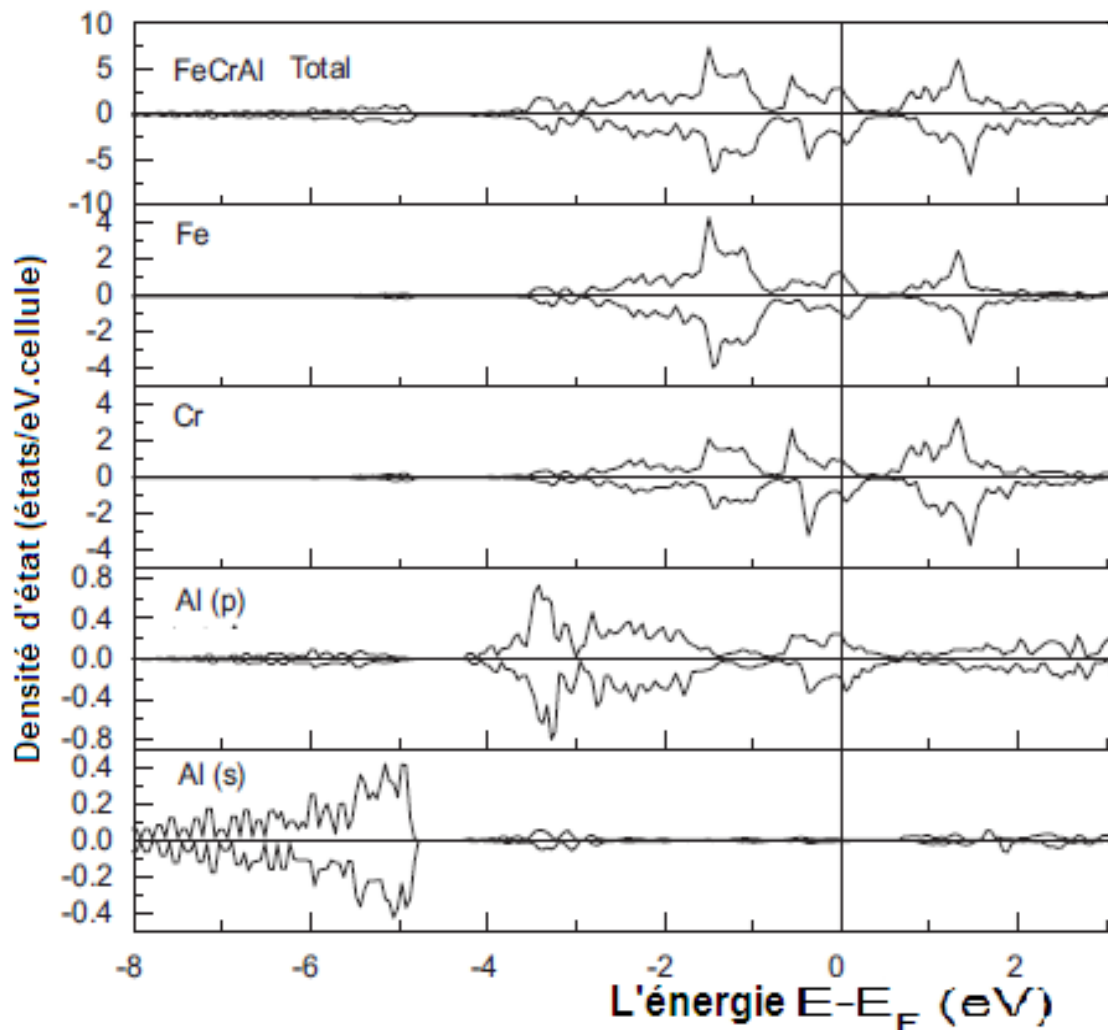
dans NiCrAl, qui présente un moment magnétique relativement faible de  $0.30\mu_B$  pour Cr comparé à  $1.60\mu_B$  dans NiCrAl. Nanda et Dasgupta [44] ont étudié l'interaction de quelques composés demi-Heusler avec la méthode de COHP. Ils ont constaté que l'interaction X-Y (X=Fe, Co, Ni ; Y=Mn, V) est plus forte pour Fe et plus faible pour Ni. Ceci implique un grand mixage dans la bande de valence minoritaire de Y avec Fe ce qui entraîne une réduction du moment magnétique au site Y.

L'atome Fe a quatre atomes Al et quatre Cr en tant que plus proches voisins en formant une structure de trois pics dans les deux directions de spin. L'éclatement d'échange est également faible dans les états de d-Fe ce qui donne une densité d'états presque symétrique dans les deux directions de spin. Pour cela Fe a seulement un faible moment de  $0.04\mu_B$  antiparallèle à celui de Cr.

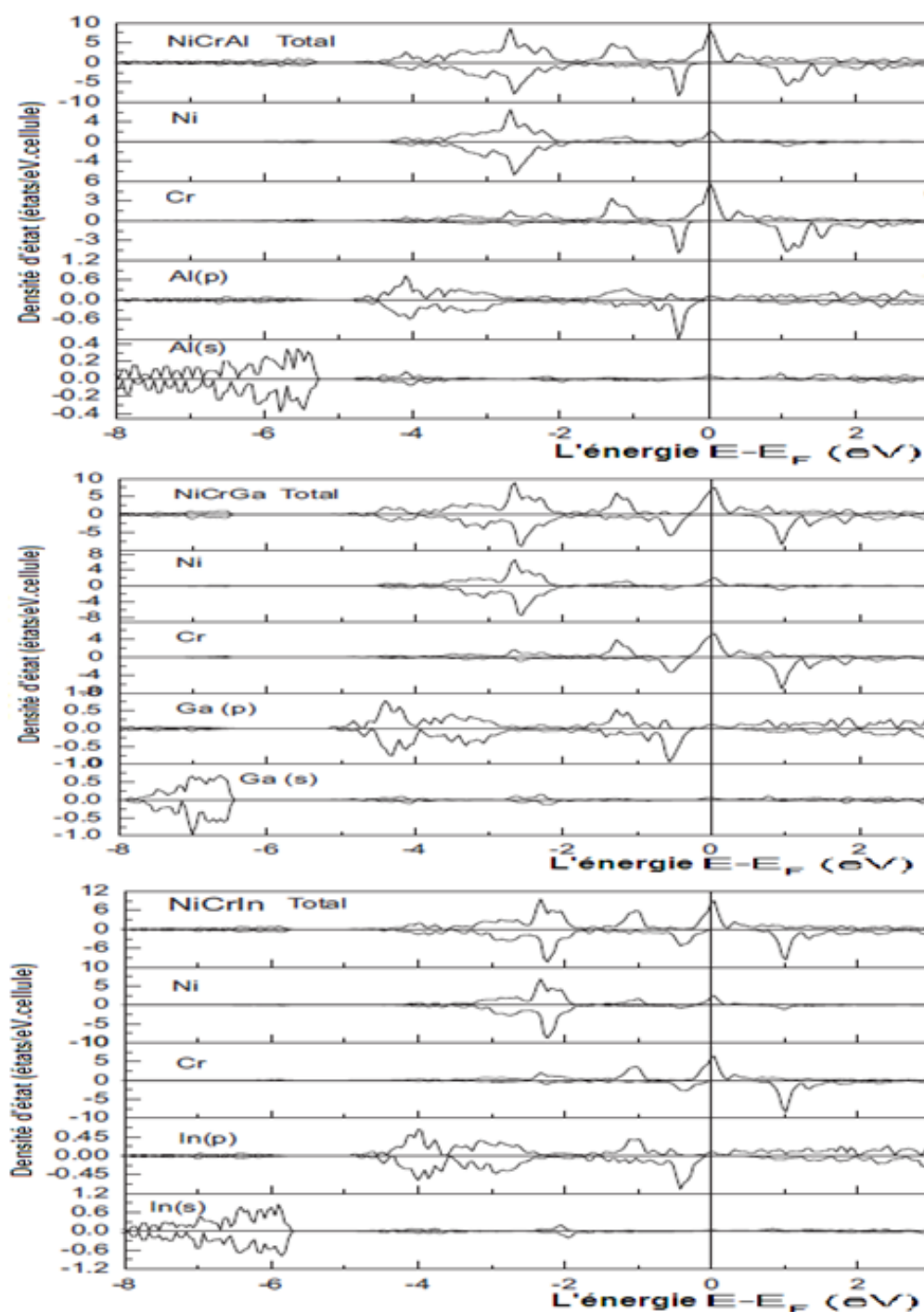
Afin de savoir plus pour CoCrZ (Z=Al, Ga), concernant la semi-métallicité et la demi-métallicité de ces demi-Heusler à base de Cr, nous avons vérifié par des calculs APW+lo la structure électronique de CoCrZ (Z = Al, Ga) et NiCrZ (Z=Al, Ga) en exploitant les paramètres de maille théoriques ou expérimentales indiqués dans les références [13 et 11]. On peut constater (fig. 3.4 et 3.8, respectivement) que les profils de la densité d'états sont tout à fait semblables. Comme discuté ci-dessus, pour le spin up, les états Cr-3d sont fondamentalement occupés avec un pic anti liant élevé se trouvant au niveau de Fermi.

Il hybride fortement avec les états de Ni-d et forme d'une manière marquée une bande de diffusion d. Tandis que dans les spins minoritaires (down) le pic anti liant des états de Cr est décalé aux hautes énergies au-dessus de  $E_F$  causant un gap ou un pseudo gap d'énergie au niveau de Fermi. Ainsi, les propriétés demi métalliques sont obtenues pour les trois demi-Heusler NiCrZ (Z=Al,Ga,In) et les deux semi-métaux CoCrZ(Z=Al, Ga). L'origine du gap ou du pseudo gap pour CoCrZ (Z = Al, Ga) et NiCrZ (Z=Al,Ga,In) des demi-Heusler peut être attribuée à l'hybridation forte entre les états d des atomes de Ni ou Co et de Cr. Le niveau de Fermi se situe dans les orbitales liantes  $t_{2g}$  et par les orbitales anti liantes  $e_g$ . C'est tout à fait analogue à la formation du gap des semi-conducteurs tels que GaAs [45].

Pour la structure de bandes calculée de NiCrZ (Z=Al,Ga,In), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point X ainsi le gap est direct, ce qui est différent des autres composés demi-Heusler avec un caractère demi métallique dans lequel un gap indirect est formé de  $\Gamma$  à X [23]. Le gap calculé pour les semi-conducteurs ainsi que le gap des demi-métaux pour les porteurs de spin-minoritaire (down) sont traduits dans le tableau 3.5.



**Figure 3.7:** La densité d'état total et partielle à l'état ferromagnétique pour FeCrAl



**Figures 3.8:** La densité d'états totale et partielle dans l'état ferromagnétique pour les alliages NiCrZ (Z=Al,Ga,In). Les états minoritaires (spin down) sont sur le demi-axe négatif.



Les moments magnétiques totaux et partiels calculés pour les composés CoCrZ (Z = Al, Ga), NiCrZ (Z=Al,Ga,In) et XCrAl (X=Fe, Co, Ni) sont énumérés dans le tableau 3.5. Dans le demi-Heusler avec le caractère demi métallique ou semi-métallique, leur moment magnétique total peut être prévu par la règle de Slater-Pauling qui est  $m_{tot} = (N - 18)\mu_B$ , où  $m_{tot}$  est le moment magnétique total par unité de formule, N le nombre d'électrons de valence. Cette règle vient de cette façon : en demi-métaux l'énergie de Fermi est localisée dans un gap d'énergie dans seulement une direction de spin, qui donne le nombre d'états occupés égal à un nombre entier. Ainsi, la règle de Slater-Pauling donne le moment magnétique total de spin par atome exprimé par  $m_{tot} = (N - 6)\mu_B$  par unité de cellule (N est le nombre moyen d'électrons de valence par atome). Dans le cas de trois atomes par cellule unité, comme dans les composés demi-Heusler, on devrait soustraire 18 de tout le nombre d'électrons de valence pour obtenir le moment magnétique de spin  $m_{tot}$  par cellule unité :  $m_{tot} = (N - 18)\mu_B$  [28]. On peut voir que les deux moments magnétiques de CoCrAl et de NiCrZ (Z=Al,Ga,In) s'accordent à la règle de Slater-Pauling. Ils ont 18 et 19 électrons de valence et des moments magnétiques de  $0\mu_B$ ,  $1\mu_B$ , respectivement. Tandis que FeCrAl est une exception, selon la règle de Slater-Pauling, FeCrAl avec 17 électrons de valence devrait avoir un moment de  $1\mu_B$ . Cependant, Il n'est pas demi métallique et a un moment magnétique total de  $0.25\mu_B$ .

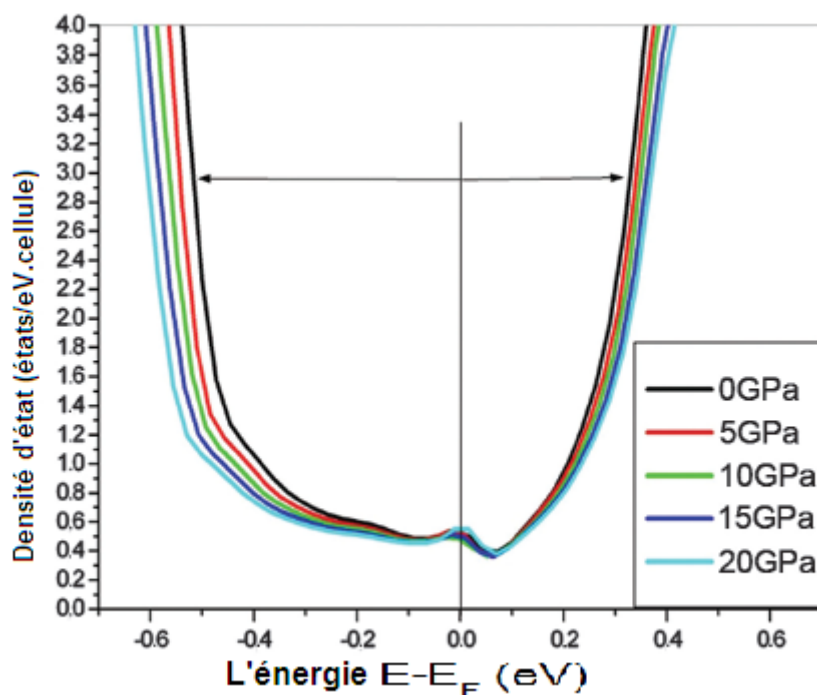
Le rapport de la polarisation de spin  $P(E_F) = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$  est indiqué dans le tableau 3.5. Il est clair que les valeurs de P pour FeCrAl et CoCrAl soient basses tandis que les composés NiCrZ (Z=Al,Ga,In) prévus pour être des demis métaux ont une polarisation de spin 100% au niveau de Fermi, les résultats concernant les moments magnétiques sont en parfait accord avec ceux trouvés dans les références avec la méthode FP-LAPW, concernant les grandeurs d'énergie ( $\Delta E$  et gaps), il y a quelques petites déviation dû à notre méthode APW+lo [13].

Composé	N	$a_0(\text{Å})$	$\Delta E$ (eV)	$m_{tot}$	$m_X$	$m_Y$	$m_Z$	Gap (eV)	Gap↓(eV)	P (%)	nature
FeCrAl	17	5.54	-0.0360	0.25	0.3	-0.04	-0.00	-	-	11	Métal
CoCrAl	18	5.48	-0.0015	0.00	0.00	0.00	0.00			-	SM
CoCrGa	18	5.47	0.030	0.00	0.00	0.00	0.00				SM
NiCrAl	19	5.44	-0.185	1.00	-0.36	1.60	-0.24	0.46	0.02	100	DMF
NiCrGa	19	5.48	-0.125	1.00	-0.26	1.46	-0.20	0.55	0.17	100	DMF
NiCrIn	19	5.74	-0.187	1.01	-0.32	1.54	-0.20	0.53	0.07	100	DMF

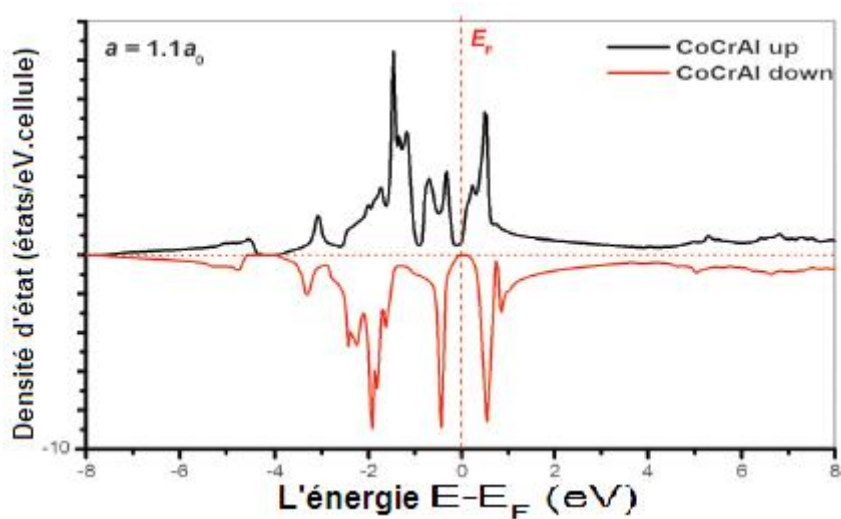
**Tableau3.5 :** La constante de maille à l'équilibre  $a_0$ , la différences  $\Delta E$  d'énergie totale entre les deux phases magnétique et non magnétique, le moment magnétique total et partiel en  $\mu_B$ , le gap , le gap-minoritaire des demi-métaux, ainsi que le rapport P de polarisation de spin pour XCrAl (X =Fe, Co, Ni) et NiCrZ (Z =Al, Ga, In).(N: nombre total d'électrons de valence. SM: semi-métal. DMF: demi-métal ferromagnétique.) [13]

## 7. L'effet de pression sur les propriétés magnétiques :

Suivant la Figure 3.9 et pour le composé CoCrAl, la largeur du pseudo gap augmente avec l'augmentation de la pression ; cependant, jusqu'à 20GPa il demeure semi-métallique, alors que la densité d'états au niveau de Fermi montre une dépendance faible de la pression (jusqu'à 20GPa). Les calculs par spin polarisés illustrés dans la Figure 3.10, prévoient que pour  $a=1.1a_0=6\text{Å}$ , CoCrAl est un semi-métal ferromagnétique avec  $0.05\mu_B$  dans l'état de majorité (vers le haut) et un petit gap dans la minorité (vers le bas) de 0.1eV, juste comme YPtBi, qui est un semi-métal topologique supraconducteur [43]. Ces observations indiquent qu'une transition d'un semi-métal paramagnétique vers un semi-conducteur à gap minoritaire étroit (narrow-gap) est possible. Des résultats semblables sont remarqués par J.Coeys [48], où une expansion de paramètre de maille mène à une augmentation de  $T_C$  et parfois à un changement de phase magnétique. Nous concluons que CoCrAl est dans une région de transition entre un semi-métal non magnétique et un demi-métal, semblable aussi à celui observé pour le demi-Heusler FeVSb [49].



**Figure3.9:** L'évolution de la densité totale avec le pseudo-gap à des pressions différentes pour le composé CoCrAl à 0K.



**Figure3.10:** La densité d'états totale calculée de CoCrAl pour une dilatation de 10% du paramètre de maille.

### 8. Les propriétés optiques :

Les composés CoCrZ (Z = Al, Ga) ont une symétrie cubique ; il suffit de calculer seulement une composante du tenseur diélectrique, qui peut complètement déterminer leurs propriétés optiques linéaires. Nous dénotons la fonction diélectrique complexe par  $\epsilon(\omega)$ , où  $\omega$  est la pulsation de la fréquence,  $\epsilon_2(\omega)$  est sa partie imaginaire qui est donnée par la relation [50] :

$$\epsilon_2(\omega) = \int \sum_{v,c} |M_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(\omega - \omega_{cv}(\mathbf{k})) d^3\mathbf{k} \quad (6)$$

Où l'intégrale est prise dans la première zone de Brillouin. Les éléments de la matrice des moments dipolaire  $M_{cv}(\mathbf{k}) = \langle u_{ck} | \mathbf{A} \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$  représente les transitions directes entre les états de la bande de valence  $u_{vk}(r)$  et les états de la bande de conduction  $u_{ck}(r)$ ,  $\mathbf{A}$  est le vecteur potentiel définissant le champ électromagnétique, d'énergie  $\hbar \omega_{cv} = E_{ck} - E_{vk}$  correspondant à la transition. La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique peut être déduite de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Krönig :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (7)$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale. Une fois que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont déterminées, nous pouvons calculer des fonctions importantes telles que l'indice de réfraction optique  $n(\omega)$ , la conductivité électrique  $\sigma(\omega)$ , que nous pouvons trouver dans littérature de l'optique physique [51] :

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \quad (8)$$

Avec les relations (6) et (7) :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega) ; \sigma_2(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} (1 - \epsilon_1(\omega)) \quad (9)$$

Pour les calculs des propriétés optiques, nous avons besoin d'une maille dense en k-points, uniformément distribuée dans le k-espace. Ainsi, l'intégration dans la zone de Brillouin a été menée jusqu'à 506 k-points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

La différence est insignifiante en augmentant le nombre de k-points au delà de 506. Dans ce travail nous avons présenté des calculs avec seulement 506 k-points et un élargissement (Broadening) pris pour 0.03 eV.

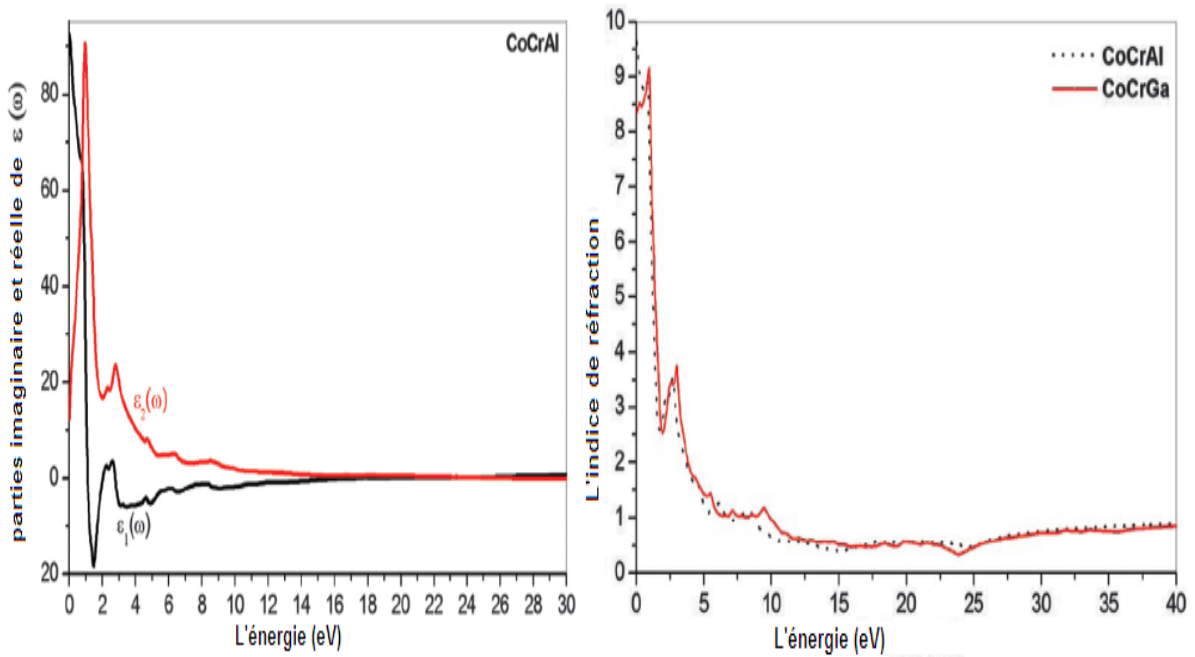
La Figure 3.11 montre les courbes de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour un spectre de rayonnement jusqu'à 30 eV. Les spectres optiques de CoCrAl et CoCrGa ont quelques similitudes, ils sont similaires au delà de 1eV, mais différent aux alentours du pseudo gap, ceci est dû à l'existence d'un pic profond dans la bande de valence pour Ga discuté plus haut dans la structure de bandes. Une transition optique, se produit à 0.1 et 0.15 eV pour CoCrAl et CoCrGa respectivement. Au delà de leurs pseudos gaps,  $\epsilon_2(\omega)$  augmente abruptement tandis que  $\epsilon_1(\omega)$  diminue brutalement. Un pic principal est localisé dans la gamme infrarouge, de 0.9 à 1.1 eV pour CoCrAl et CoCrGa respectivement, suivi d'une autre structure de transitions située entre 2.8 et 3 eV respectivement. Pour interpréter le spectre optique, il est nécessaire de donner plusieurs transitions assignés aux pics qui sont présents dans la courbe du spectre de réflexion dans Figure 3.12, où beaucoup de transitions apparaissent aux énergies discutées pour  $\epsilon_2(\omega)$ . Pour les deux composés, un pic pour la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  est situé à environ 0.9 eV qui est dû principalement aux transitions dans les bandes de Cr-3d.

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  est obtenue par convolution de  $\epsilon_2(\omega)$  et la conversion de Kramers-Krönig. Les valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$  sont dans le proche infrarouge et l'infrarouge, de 0.7 à l'eV 1.3, indiquant que les deux cristaux CoCrZ (Z = Al et Ga) ont un comportement optique typique aux solides de Drude. La réflectivité élevée pour des énergies moins que 1eV indique une conductivité élevée dans la région infrarouge, avec un pic étroit à 0.9 eV juste après le pseudo gap qui peut être considéré comme un seuil analogue aux semi-conducteurs (Figure 3.11 et 3.13).

Dans les figures successives (3.12 et 3.15), la réflectivité  $R(\omega)$  montre une diminution sensible tandis que la fonction de perte d'énergie  $\text{Im}(-1/(\epsilon(\omega)))$  montre un pic principal (Figure. 3.15) où la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  s'annule pour  $\omega_p$ , est situé à 24.5eV et 24.0eV pour CoCrAl et CoCrGa respectivement,

$\omega_p$  correspond à l'énergie du photon incident, à partir duquel un matériel devient transparent, appelée fréquence plasma d'écrantage.

Si nous supposons qu'il n'y a aucune contribution phononique, les constantes diélectriques statiques sont obtenues à la limite zéro des fréquences  $\epsilon_1(0)$  et qui sont 90.4 et 70eV pour CoCrAl et CoCrGa, respectivement.



**Figure 3.11** : Calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour CoCrAl et CoCrGa

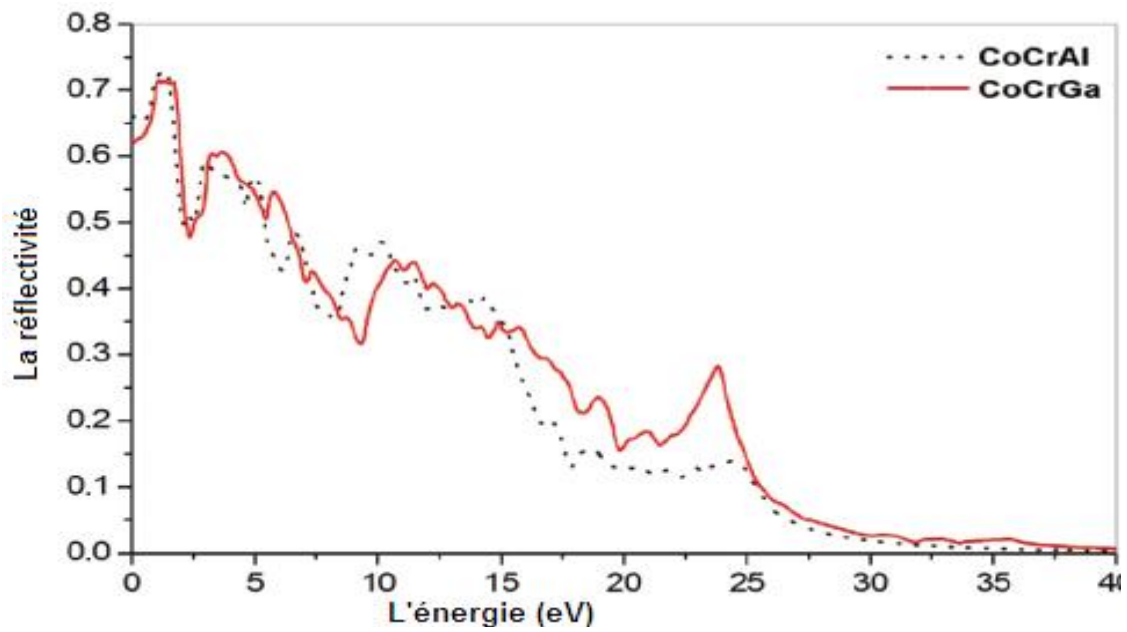


Figure3.12 : Le spectre de la réflectivité  $R(\omega)$  pour CoCrAl et CoCrGa

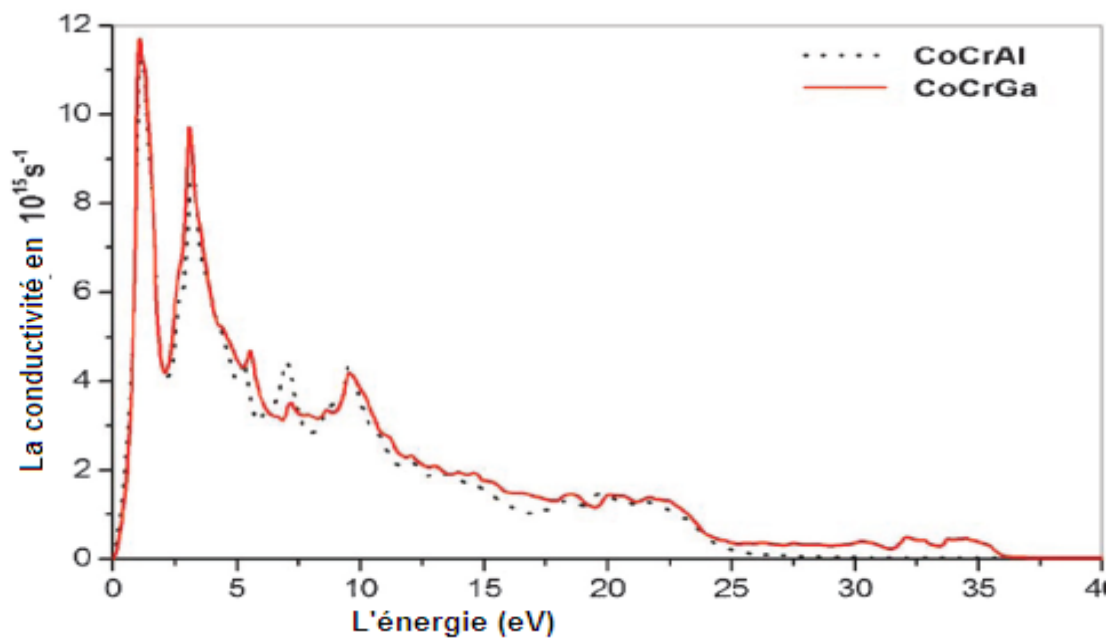


Figure3.13 :Le spectre de la partie réelle de la photoconductivité pour CoCrAl et CoCrGa

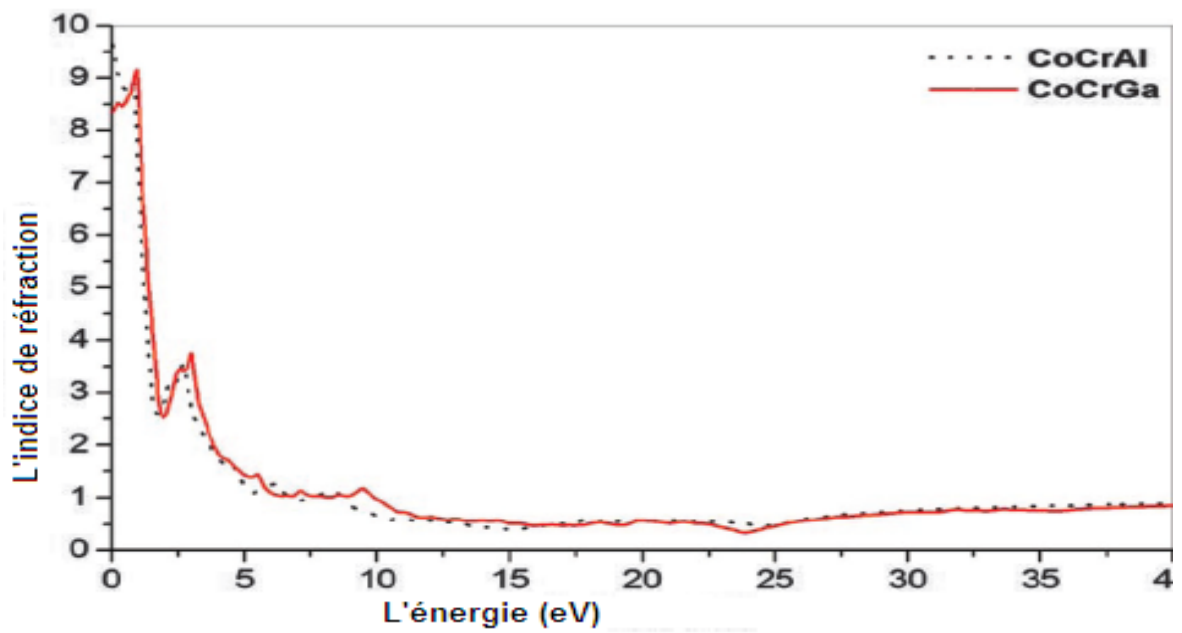


Figure3.14: L'indice de refraction  $n(\omega)$  de CoCrAl et CoCrGa.

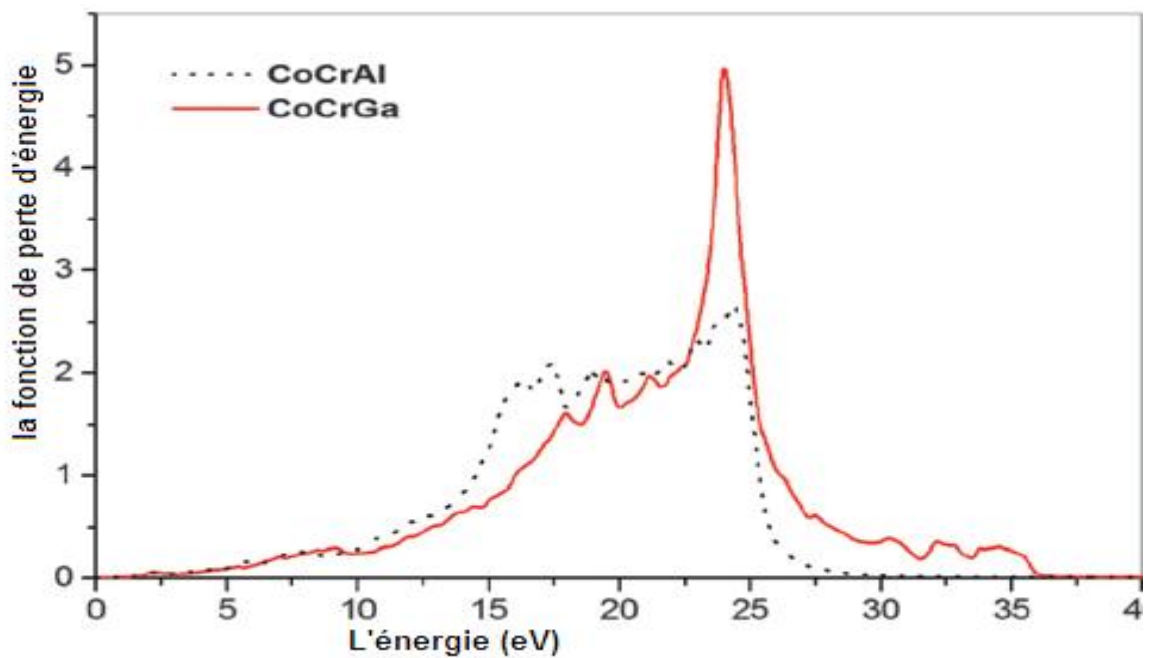


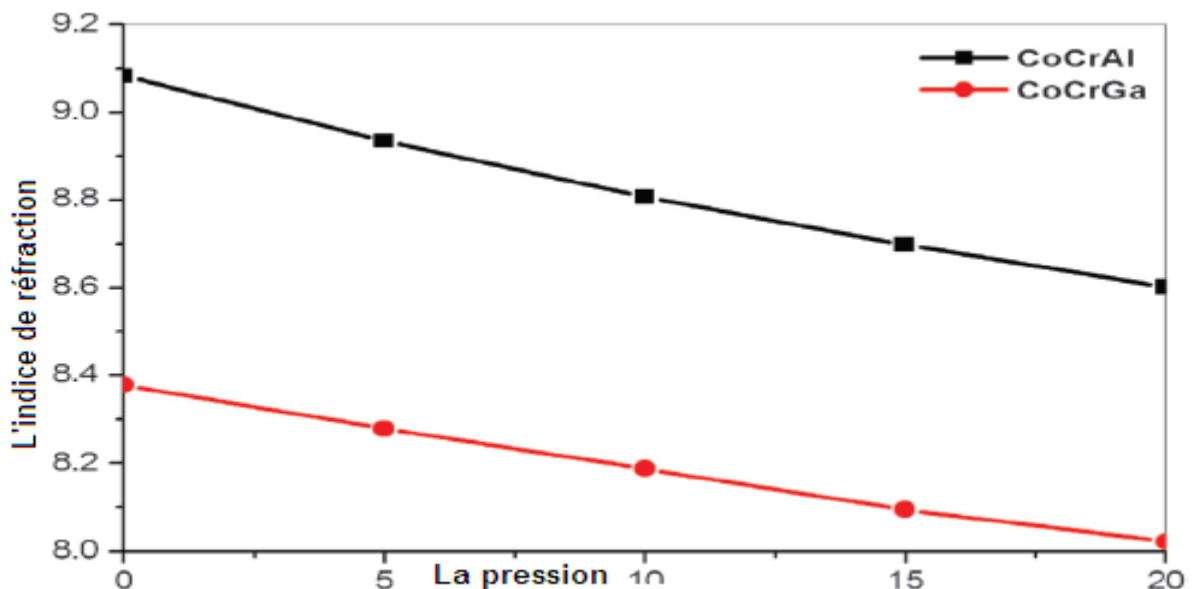
Figure3.15 : Les courbes spectrales de la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  pour CoCrAl et CoCrGa



Les courbes de dispersion de l'indice de réfraction des composés CoCrAl et CoCrGa (Figure 3.14) montrent que les deux composés sont similaires pour les hautes fréquences, mais aux alentours de zéro et jusqu'à 2eV, l'indice de réfraction de CoCrAl présente une décroissance tandis que c'est le contraire pour CoCrGa, puis pour les deux, il chute.

L'indice de réfraction montre une valeur maximum de 9.6 et de 8.4 à 0.1 et 0.7 eV pour CoCrAl et CoCrGa respectivement, suivi d'un pic secondaire à 2.6 et à 3eV respectivement, ce qui est caractéristique de la gamme de Drude. Ces résultats indiquent deux transitions inter-bandes possibles, en accord avec les résultats discutés ci-dessus (la densité d'états et la structure de bandes).

Dans la figure 3.16 nous illustrons les variations de l'indice de réfraction statique en fonction de la pression pour CoCrAl et CoCrGa. En augmentant la pression jusqu'à 20GPa, il y a une diminution pratiquement linéaire de l'indice de réfraction statique. Par interpolation linéaire, nous pouvons déterminer la dérivé de l'indice réfraction  $n(0)$  de ces composés par rapport à le pression en déduisant les coefficients de pression  $(1/n_0)(dn/dp)$ , ayant pour valeurs  $-2.6 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$  et  $-2.1 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$  pour CoCrAl et CoCrGa, respectivement.



**Figure 3.16:** Dépendance de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  de la pression  $P$  pour CoCrAl and CoCrGa.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons effectué une recherche détaillée sur les propriétés structurale, élastique, électronique et les propriétés optiques des composés demi-Heusler CoCrZ (Z = Al, Ga), en employant la méthode (APW + lo) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Récapitulons les conclusions les plus importantes discutées ci-dessus :

**(i)** Nous avons déterminé les propriétés de l'état fondamental, y compris le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivé de pression. Pour CoCrAl, les données disponibles sont compatibles à nos calculs.

**(ii)** Pour les composés considérés CoCrZ (Z = Al, Ga), nous avons calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$ , Le module de Young E, le module de cisaillement G, le coefficient de Poisson  $\nu$ , la vitesse du son et la température de Debye.

**(iii)** Les valeurs calculées du coefficient de Poisson indiquent que ces composés sont dominés par des liaisons métalliques.

**(iv)** La structure de bande et la densité d'états montre que ces composés sont semi-métalliques paramagnétiques avec un pseudo gap profond autour de la symétrie élevée suivant ( $\Gamma$ , X, W), avec une largeur égale à 0.2eV approximativement pour CoCrAl et à 0.1 eV pour CoCrGa respectivement. Aussi bien, dans les deux composés, la largeur du pseudo gap augmente avec des pressions croissantes.

**(v)** Les calculs de la densité d'états, pour une expansion du paramètre de maille du composé CoCrAl jusqu'à  $1.1a_0$  montrent que ce matériau est dans une zone de transition, entre un semi-métal paramagnétique et un demi-métal. Pour les compressions ses propriétés physiques restent inchangées, dans les limites du non pénétrabilité des sphères atomiques.

**(vi)** Nous avons analysé les courbes spectrales de la fonction diélectrique complexe, de la réflectivité et de la conductivité électrique pour identifier des transitions optiques possibles.

**(vii)** Nous avons déterminé le dérivé de pression de l'indice de réfraction  $n$  de ces composés ainsi que leurs coefficient de pression.

**(viii)** Nous avons comparé quelques propriétés physiques de CoCrAl à celles de CoCrGa qui est hypothétique.

**(ix)** La réflectivité élevée des composés étudiés dans la région de basse énergie, à savoir du proche infrarouge à l'infrarouge lointain, suggère qu'ils sont candidats utiles pour un bon revêtement contre le chauffage solaire.

Au meilleur de notre documentation en littérature scientifique, il y a seulement deux études partielles de ces composés, mentionnées ci-dessus dans [11 et 13]. Par conséquent, notre étude sur les propriétés thermiques et optoélectroniques de ces composés n'ont pas été mesurées ou n'ont pas été calculées encore, ainsi on suppose qu'est la première prévision théorique de ces propriétés, qui attend la confirmation expérimentale.

### Perspectives :

Dans une perspective générale nous avons passé en revue la structure électronique, les propriétés magnétiques et optoélectroniques des alliages de Heusler en se focalisant sur les demi Heusler semi-métalliques. Bien que les alliages de Heusler soient des systèmes complexes, les calculs ab initio basés sur la théorie densité-fonctionnelle (DFT) suivie d'une analyse soignée nous aide à comprendre les mécanismes de base pour la formation du gap, du pseudo gap, ainsi que la corrélation entre la charge de valence et le moment de spin, reflétée par la règle de Slater-Pauling.

Afin d'interpréter les techniques magnétiques, spectrales et de magnéto transport effectuées sur ces matériaux ainsi que sur les multicouches dédiées à l'électronique de spin dans lesquelles ils sont insérés. Durant cette étude, nous nous sommes essentiellement focalisés sur les propriétés électroniques d'un demi Heusler CoCrAl ; les résultats d'une étude plus modeste du composé hypothétique ont également été présentés.

L'hybridation d-d entre les orbitales atomiques des métaux de transition pour les alliages de Heusler  $X_2YZ$  ou demi Heusler  $XYZ$  est essentielle pour la formation d'un gap au niveau de Fermi  $E_F$ . Dans le cas des alliages de Heusler (par exemple,  $Co_2MnSi$  ou  $CoCrSb$ ), le gap est favorisé par l'hybridation des états d des deux métaux de transition X et Y.

À ce stade, l'atome Z-sp est passif; néanmoins, en raison de son électronégativité relative il agit en tant qu'un réservoir de trou, contribuant à un décalage dans la bande spin-majoritaire (up). En raison du 'splitting' des différents atomes dans la cellule unité, l'hybridation des états majoritaire de spin-up ne montre pas la même ressemblance avec les états minoritaire de spin-down. Ainsi un gap apparaît seulement parmi les bandes de spin-minoritaire (down), alors que pour les spins-majoritaire (up) un caractère métallique surgit.

Quand les systèmes sont demi métalliques, un comportement de Slater-Pauling relie le moment  $m_{tot}$  de spin par cellule unité au nombre total d'électrons de valence N par cellule unité donné par  $m_{tot} = (N - 18)\mu_B$  pour des alliages demi-Heusler et par

$m_{\text{tot}} = (N - 24)\mu_B$  pour les alliages de Heusler. Ces « nombres magiques » 18 et 24 sont conséquents du nombre et position des états du spin minoritaire (down) qui est le double du nombre des niveaux occupés de l'état minoritaire. La nature commune des hybridations parmi les alliages demi et full Heusler mène aux règles de Slater-Pauling.

Tandis que la formation du gap par l'hybridation semble franche, la position de  $E_F$  en ce qui concerne le gap (et ainsi la propriété demi métallique elle-même) est sensible à la constante de maille. À partir d'un état demi métallique, la compression (ou l'expansion) de la maille,  $E_F$  pénètre plus haut dans la bande de conduction (ou pénètre dans la bande de valence). Ainsi la propriété de la demi-métallicité est stable au moins pour un changement de 3 à 5% du paramètre de maille.

Le couplage spin-orbite semble avoir un léger effet sur les propriétés physiques de ces composés. D'une part, la polarisation de spin dans le gap est réduite, mais seulement par une quantité de l'ordre d'un à deux pour cent. D'une part, les moments orbitaux sont petits.

Comme perspectives que nous avons discutées précédemment, les applications potentielles des composés Heusler demi métallique dans le spintronique. Il y a deux thèmes principaux : un au sujet des interfaces de ces matériaux avec des semi-conducteurs, et un concernant le comportement demi métallique de ces matériaux aux températures hautes températures (puisque les calculs densité-fonctionnels reproduisent des propriétés relatives à l'état fondamental). Les calculs Ab initio indiquent la présence des états d'interface à presque tous les contacts entre les matériaux de Heusler et semi-conducteurs. Ces états réduisent ou même inversent la polarisation de spin à l'interface, un effet qui peut être critique pour les applications technologiques [52]. La raison semble être que, à l'interface avec un semi-conducteur, l'hybridation d-d induit un gap qui s'arrête abruptement [53].

Davantage de recherche est nécessaire dans ce secteur afin de trouver des conceptions matérielles où l'hybridation est cohérente avec l'interface tout en préservant le gap. De tels cas sont conçus pour des contacts entre des demi-métaux et des semi-conducteurs.

Sur la question des hautes températures, très peu de travaux théoriques ont été fait [54], en raison de la complexité que la température plus élevée présente surtout la température de Curie et la conductivité électrique.

Le point de curie élevé d'alliages Heusler, a trouvé dans l'expérience et la théorie des résultats très riches [55], donnant l'espoir pour une applicabilité à température ambiante. Cependant, l'ordre magnétique n'est pas nécessairement relié à la présence d'un gap demi métallique aux températures élevées. Particulièrement en raison de leur nature composée, les alliages de Heusler pourraient avoir un spectre d'excitation magnétique extrêmement complexe (comme est également indiqué par les expériences [56]).

## References

- [1] K. A. Kilian and R. H. Victora, *J. Appl. Phys.* 87, 7064(2000)
- [2] C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 86, 6239 (1999).
- [3] J. A. Caballero, Y. D. Park, J. R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A. C. Reilly, W. P. Pratt Jr., and F. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1801 (1998);
- [4] C. Hordequin, J. P. Nozières, and J. Pierre. *J. Magn. Magn.Mater.*183, 225 (1998).
- [5] *Science* 294, 1488 (2001)S. A. Wolf, et al.
- [6] de Groot RA, Mueller FM, van Engen PG, Buschow KHJ. *Phys Rev Lett* 1983;50:2024.
- [7] S.R. Culp, S.J.Poon, T.M.Tritt, et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 042106 (2006)
- [8] S. Sakurada, and N.Shutoh, *Appl. Phys. Lett.* 86, 082105 (2005)
- [9] T.Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, and S.Yamanaka, *J. All. Comp.*, 407, 326–329 (2006)
- [10] arXiv/cond-mat/0901.xxxx/v01
- [11] H. Luo et al .*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009)1321–1324
- [12] A. Slebarski, M.B. Maple, A.J. Freeman, C. Sirvent, *Phys. Rev. B* 62 (2000)
- [13] H. Luo et al. *Physica B* 403 (2008) 200–206.
- [14] Gao S. *ComputPhysCommun* 2003;153:190.
- [15] Schwarz K. *J Solid State Chem* 2003;176:319.
- [16] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J, WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals.
- [17] Schwarz K, Blaha P, Madsen GKH. *ComputPhysCommun* 2002;147:71.
- [18] Madsen GKH, Blaha P, Schwarz K, Sjöstedt E, Nordström L. *PhysRev B* 2001;64:195134.
- [19] Hohenberg P, Kohn W. *PhysRev* 1964;136:86.
- [20] Perdew JP, Zunger A. *PhysRev B* 1981;23:5048. local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria; 2001.
- [21] Monkhorst HJ, Pack JD. *Phys Rev B* 1976;13:5188.
- [22] H.C. Kandpal, C. Felser and R. Seshadri, Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 776–785.
- [23] Murnaghan FD. *ProcNatlAcadSci USA* 1944;30:244.
- [24] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493 (1993).
- [25] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
- [26] Schreiber E, Anderson OL, Soga N. *Elastic constants and their measurements*. New York: McGraw-Hill; 1996
- [27] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Métaux and Insulators* edited by I. N. Frantsevich ( NaukovaDumka, Kiev, 1983), pp. 60-180.
- [28] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley New York,1972.Chapter 1.
- [29]O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, O. Pankratov, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134112.
- [30] Hachemaoui M et al. FP-APW + lo study of the elastic, electronic and optical properties of the filled skutterudites CeFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub> and CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Curr.Opin.Solid State Mater. Sci.* (2009), doi:10.1016/j.cossms.2009.04.004
- [31] Physical properties of Silicon (Si). Ioffe Institute Database.
- [32] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys.Stat. Sol. (RRL)* 1 (2008) 89-91.
- [33]J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Matter. Res.* 31 (2001)1.
- [34] Khenata R, Bouhemadou A, Reshak AH, Ahmed R, Bouhafs B, Rached D, et al.*Phys Rev B* 2007;75:195131.
- [35] Nanda B R K and Dasgupta S 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* 15 7307

- [36] Galanakis I, Dederichs P H and Papanikolaou DOI: 10.1103/PhysRevB.66.134428 (2002)
- [37] H. C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri . arXiv:cond-mat/0509472v1
- [38] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial and P. Gogna, *Advanced Materials* 19, 1-12 (2007).
- [39] E. Shreder et al./Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism (2005)
- [40] Physical properties of intermetallic Fe<sub>2</sub>VAl By Ye Feng
- [41] K. Ozdogan , I. Galanakis ,arXiv:0801.2252v1 [cond-mat.mtrl-sci] 15 Jan 2008
- [42] L. Offernes et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) 37–54.
- [43] arXiv:1109.0979 [cond-mat.supr-con]
- [44] B.R.K. Nanda, I. Dasgupta, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 7307.
- [45] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, P.H. Dederichs, *J. Phys. D* 39 (2006) 765..
- [46] B.R.K. Nanda, I. Dasgupta, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 96..
- [47] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, *J. Phys. Soc. Japan* 64 (1995) 185.
- [48] J. M. D. COEY Trinity College, Dublin. *Magnetism and Magnetic Materials* . CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS
- [49] B. Kong et al. / *Physica B* 406 (2011) 3003–3010
- [50] Ambrosch-Draxl C, *Sofo JO. ComputPhysCommun* 2006;175:1.
- [51] M. Dressel, G. Gruner .*Electrodynamics of Solids, Optical Properties of electrons in Matter*(Cambridge.2003)
- [52] Mavropoulos Ph, Lezaic M, and Blugel S 2005 preprint: cond-mat/0506079.
- [53] Galanakis I 2002 *Phys. Rev. B* 66 012406; Galanakis I and Mavropoulos Ph 2003 *Phys. Rev. B* 67104417; Mavropoulos Ph, Galanakis I and Dederichs P H 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* 164261.
- [54] Dowben P A and Skomski R 2003 *J. Appl. Phys.* 93, 7948.
- [55] Sasioglu E, Sandratskii LM, Bruno P, and Galanakis I 2005 Accepted for publication in *Phys. Rev.B*.
- [56] Hordequin Ch, Pierre J, and Currat R 1996 *J. Magn. Mater.* 162, 75.



### ملخص

في هذه الأطروحة قمنا بدراسة الخواص ال بنيوية، المغناطيسية والإلكترو - الضوئية لمركبات أو خلاط هوسلر (Heusler) وخاصة أنصاف هوسلر. في الفصل 1 عرض موجز لإلكترونيات المغزلية (spintronics) يحدد التحديات الأساسية الأزم التغلب عليها و التحكم في المغزل الإلكتروني من أجل تطبيقات واعدة لأنصاف المعادن وأشبه المعادن كما هو الحال بالنسبة للسلسلة المدروسة في الفصل 3  $\text{CoCrZ}$  ( $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}$ ). في هذا العمل و في الفصل 3، استخدمنا طريقة (APW + lo) المدمجة في برنامج WIEN2k لدراسة الخصائص المغناطيسية، الهنيوية، الإلكترونية والبصرية لهذه المركبات لهوسلر.

الكلمات المفتاحية مركبات هوسلر، معامل بواسون، درجة حرارة دابي، الناقلية الضوئية، الاستقطاب المغزلي المغنطيسي، الانعكاس، أشباه المعادن، APW+lo، DFT.

### Abstract

This thesis has allowed the study of structural, magnetic and optoelectronic properties of Heusler compounds and especially the half-Heusler. The brief presentation of spintronics in Chapter 1 outlines the key physical challenges to overcome to modulate and tune the electrons spin in promising applications based half -metals and semi-metals as is the case of  $\text{CoCrZ}$  ( $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}$ ) series. In this work and to Chapter 3, we used the ab initio method (APW + lo) implemented in WIEN2k code to examine the magnetic, structural, electronic and optical properties these Heusler alloys of Al and Ga.

Key words: Heusler compounds, DFT, APW+lo, Poisson's ratio, temperature Debye, polarization of spin, magnetic moment, optical conductivity and reflectivity, half metallicity.

### Résumé

Cette thèse a permis l'étude des propriétés structurale, magnétiques et optoélectronique des composés Heusler et spécialement les demi-Heusler. La présentation brève de la spintronique au chapitre 1 souligne les principaux enjeux physiques à surmonter pour moduler les spins électroniques dans des applications prometteuses à base de demi métaux et semi-métaux comme c'est le cas de la série  $\text{CoCrZ}$  ( $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}$ ). Dans ce travail et au chapitre 3, on a utilisé la méthode ab initio (APW+lo) implémenté dans le code WIEN2k pour examiner les propriétés magnétique, structurale, électronique et optique de ces alliages Heusler à base de Al et Ga.

Mots clés : Composés de Heusler, DFT, APW+lo, coefficient de Poisson, température Debye, polarisation de spin, moment magnétique, conductivité et réflectivité optique, semi-métallicité.