

THESE DE DOCTORAT: MOHAMEDI Mohamed Walid

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 : Mr. MOHAMEDI Mohamed Walid

Spécialité : Physique

Option : Concepts Théoriques et Techniques de Modélisation
en Sciences des Matériaux

Intitulée :

*Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques,
thermiques, électroniques et magnétiques des alliages
Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge)*

Soutenue le : 24/01/2018

Devant le jury composé de :

Président :	LAKDJA Abdelaziz	Professeur	U.D.L SIDI BEL ABBES
Examineur :	MANSOUR Omar	MCA	Université de DJELFA
	SAYEDE Adlane	Professeur	U. d'Artois de LENS (France)
Co-Directeur :	ROZALE Habib	Professeur	U.D.L de SIDI BEL ABBES
Directeur de thèse :	CHAHED Abbes	Professeur	U.D.L de SIDI BEL ABBES

Année Universitaire 2017 - 2018

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Louange à Allah le clément qui a éclairé mon chemin vers la science, qui m'a donné la volonté, la santé, la chance de poursuivre et de terminer cette thèse dans de bonnes conditions.

Cette thèse a été réalisée au *Laboratoire de la matière Condensée et du Développement Durable (LMCCD)* sous la direction du *Professeur CHAHED Abbes* que je remercie infiniment pour m'avoir permis pendant ces quatre années d'effectuer mes travaux de recherche au sein du laboratoire dans lequel j'ai passé des moments très remarquables au chemin de la recherche scientifique, des moments inoubliables dans ma vie durant lesquelles j'ai appris beaucoup de choses et durant lesquels j'ai eu mon expérience primitive je le remercie surtout de m'avoir initiée aux joies de la recherche scientifique.

Toute ma gratitude est exprimée à monsieur *le Professeur CHAHED Abbes* une seconde fois, mais cette fois-ci autant qu'encadreur pour avoir été ces dernières années mon directeur de thèse, pour son soutien, ses conseils avisés, sa persévérance et surtout sa patience à mon égard. Je le remercie pour sa générosité tout au long de mon travail, son aide et surtout sa compréhension.

Je remercie infiniment les membres de jury qui ont honoré ma soutenance de thèse de Doctorat avec leur présence.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Monsieur *le Docteur Mansour Omar* de l'Université de Djelfa qui me fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance. Je remercie tout particulièrement Monsieur *le Professeur ROZALE Habib* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a accepté de juger cette thèse. Je remercie particulièrement *Monsieur le Docteur Mahmoud Sayede Mahmoud* du Centre Universitaire de Relizane qui m'a honoré de sa présence et d'être parmi le jury.

Dédicaces

Je dédie cette thèse à :

Mes chers parents.

Mes frères et à Mes soeurs.

Mes amis et Collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

Sommaire

Introduction Générale.....1
Références de l' Introduction Générale.....7

Chapitre I: Présentation des Matériaux

I.1. Les composés Heusler.....8
I.2. Structure cristalline des alliages Heusler.....9
I.3. Structures cristallographiques désordonnées des alliages Heusler à base de cobalt.....12
I.4. Alliages Heusler sous forme de couches minces.....15
I.5. Les composés inversés des alliages Heusler.....17
I.6. Les alliages Heusler quaternaires.....18
I.7. Le magnétisme et les alliages Heusler.....19
I.8. Le ferromagnétisme demi-métallique.....20
Références du Chapitre I.....23

Chapitre II: Méthodes de Calcul

II.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....25
II.1. Introduction.....25
II.2. Les approches à champ moyen.....26
II.3. Les problèmes à N corps.....26
II.4. Approximation de Born-Oppenheimer.....27
II.5. Le principe variationnel.....29

<i>II.6. Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....</i>	<i>29</i>
<i>II.6.1. Approximation de Hartree.....</i>	<i>29</i>
<i>II.6.2. Approximation de Hartree-Fock.....</i>	<i>30</i>
<i>II.6.3. Approximation de Thomas-Fermi.....</i>	<i>32</i>
<i>II.7. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....</i>	<i>32</i>
<i>II.7.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....</i>	<i>33</i>
<i>II.7.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....</i>	<i>34</i>
<i>II.8. Les équations de Kohn-Sham.....</i>	<i>35</i>
<i>II.8.1. La fonctionnelle d'échange - corrélation.....</i>	<i>39</i>
<i>II.8.2. Approximation de la densité locale (LDA).....</i>	<i>39</i>
<i>II.8.3. Approximation du gradient généralisé (GGA).....</i>	<i>40</i>
<i>II.8.4. La fonctionnelle de Tran et Blaha.....</i>	<i>41</i>
<i>a) Description mathématique de la fonctionnelle de Tran et Blaha.....</i>	<i>41</i>
<i>b) La fonctionnelle de Becke et Johnson modifiée : le paramètre " c ".....</i>	<i>42</i>
<i>II.9. Bases de fonctions d'ondes et la forme du potentiel.....</i>	<i>44</i>
<i>II.9.1. Les grands types de bases.....</i>	<i>46</i>
<i>a) Bases localisées autour d'un site atomique.....</i>	<i>46</i>
<i>b) Bases délocalisées.....</i>	<i>46</i>
<i>b) Bases mixtes.....</i>	<i>46</i>
<i>II.10. Caractéristiques générales de la FP-LAPW.....</i>	<i>47</i>
<i>II.11. Le code Wien2k.....</i>	<i>52</i>
<i>Références du Chapitre II.....</i>	<i>55</i>

Chapitre III: Résultats et Discussions

<i>III.1. Introduction.....</i>	<i>58</i>
---------------------------------	-----------

<i>III.2. La structure cristalline des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge).....</i>	<i>58</i>
<i>III.3. Détails des calculs.....</i>	<i>59</i>
<i>III.4. Propriétés structurales des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge).....</i>	<i>61</i>
<i>III.5. Propriétés élastiques des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge).....</i>	<i>66</i>
<i>III.6. Propriétés thermales des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge).....</i>	<i>71</i>
<i>III.7. Propriétés électroniques des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge)....</i>	<i>73</i>
<i>III.7.1. La structure de bandes.....</i>	<i>74</i>
<i>III.7.2. Densités d'états totales et partielles.....</i>	<i>78</i>
<i>III.7.3. Domaine de la demi-métallicité.....</i>	<i>81</i>
<i>III.8. Conclusion.....</i>	<i>83</i>
<i>Références du Chapitre III.....</i>	<i>84</i>

Introduction Générale

L'électronique conventionnelle est basée sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives, les électrons, et par des charges positives, les trous. L'électron, en plus de sa masse et sa charge, possède aussi un moment magnétique, appelé spin. Pendant longtemps, les charges et les spins ont été utilisés séparément. La spintronique (électronique de spin) est un domaine qui associe le contrôle du courant de spin et du courant de charge. La spintronique concerne les spins des électrons de conduction et offre ainsi un degré de liberté supplémentaire dans les dispositifs intégrables, ce qui n'est pas possible pour les dispositifs électroniques. Aujourd'hui, les applications principales de la spintronique promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique. Le développement de la spintronique [1] a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (Giant MagnetoResistance, GMR) indépendamment par A. Fert et P. Grünberg [2]. Par la suite, le domaine de la spintronique a connu un développement important et soutenu où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (tunnel magnetoresistance, TMR) Sakurab et al. [3] et les transferts de spin de vortex couplés ont été découverts et utilisés dans des appareils et dispositifs commerciaux. Aujourd'hui, la spintronique est confrontée à une série de défis. La TMR dans les jonctions tunnel magnétiques (magnetic tunnel junction, MTJ), cellules élémentaires de capteurs et de mémoires magnétiques aléatoires non volatiles (magnetic random access memory, MRAM), doit être continuellement augmentée pour assurer des rapports signal sur bruit adéquats dans des dispositifs de plus en plus miniaturisés.

Cela est essentiel pour les applications utilisant le retournement de l'aimantation par le transfert de spin de vortex couplés, tels que les STT-MRAMs, et pour la

conception des oscillateurs de spin à haute efficacité. Troisièmement, l'injection et la détection de courants polarisés en spin des matériaux ferromagnétiques métalliques vers les semi-conducteurs est un autre défi pour la spintronique en raison de la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux. Ce dernier problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

A première vue, une technologie clé qui permettrait de résoudre tous ces défis serait basée sur des matériaux avec une très forte polarisation en spin et de faibles paramètres d'amortissement. Cependant, le niveau d'amortissement doit être réglé de façon optimale pour faire face à un autre défi important lié à l'ingénierie de la nouvelle génération de dispositifs d'enregistrement magnétique. En raison de la faible résistance de nanopiliers, les capteurs GMR utilisant un courant perpendiculaire au plan (perpendicular to plane current, CPP) constituent aujourd'hui les candidats idéaux pour les têtes de lectures des disques durs à ultra-haute densité ($> 1 \text{ Tb/in}^2$). Même si le niveau du signal est inférieur à celui d'un capteur TMR standard à base de MgO, le faible bruit de Johnson du capteur CPP-GMR [4] conduirait à un rapport signal bruit très élevé. De la même façon pour les jonctions tunnel magnétiques, le signal des dispositifs à base de CPP-GMR peut être augmenté en utilisant des électrodes à forte polarisation en spin.

La plupart des défis énumérés ci-dessus peuvent être résolus à l'aide d'utilisation d'électrodes ferromagnétiques à base d'alliages Heusler dans ces dispositifs de spintronique. Ces matériaux offrent une grande polarisation en spin combinée avec une faible constante d'amortissement de Gilbert qui peut être davantage extrinsèquement réglée en fonction de l'application visée. Les Alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler [5], qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas

ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al [6-7] en 1983 de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Les alliages Heusler complets sont décrits par la formule X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe *sp*. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique chimique ou atomique. Les alliages Heusler de la phase totalement ordonnée L_{21} se transforment en structure B2 (lorsque les atomes Y et Z sont complètement désordonnés). De plus, ils forment une structure A2, lorsque un ordre complètement aléatoire entre tous les sites X, Y et Z se produit. Ce désordre chimique affecte fortement la plupart de leurs propriétés physiques. En effet, il a été rapporté en 2004 par l'équipe de A.J. Freeman (Northwestern University, Chicago) que certains types de désordre peuvent conduire à des états supplémentaires au niveau de Fermi, réduisant ainsi le polarisation en spin. Sur la base de leur demi-métallicité théoriquement prédite, il est prévu que l'utilisation des alliages de Heusler devrait conduire à de grandes valeurs de magnéto-résistance. Toutefois, afin d'obtenir expérimentalement la demi-métallicité, on doit surmonter deux difficultés: l'obtention d'un ordre chimique et une cristallisation parfaits (structure L_{21}) et la réalisation des interfaces cohérentes du composé Heusler et du matériau métallique (dispositif CPP-GMR) ou de la barrière tunnel (dispositif TMR). Dans ce dernier cas de MTJ

monocristallines à base d'alliages de Heusler et des barrières tunnel de MgO (001), l'effet tunnel peut être particulièrement important. Bien que les valeurs obtenues soient encore au dessous des attentes théoriques, des TMRs relativement grandes ont été obtenues dans des jonctions tunnel magnétiques utilisant des alliages Heusler à base du Co tels que Co_2FeAl (CFA) [8], Co_2MnSi [9], $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ et $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ [10]. Le Co_2FeAl est un matériau très attractif en raison de sa haute T_C ($T_C \approx 1000$ °K) et de sa capacité à croître par épitaxie sur une surface de MgO et donc des TMR très élevées sont attendues. Un rapport de TMR de 360% a été atteint dans les hétérostructures de $\text{CoFe/MgO/Co}_2\text{FeAl}$. En plus de paramètre d'amortissement magnétique très faible, le désaccord de maille entre $\text{MgO}(001)$ et $\text{CFA}(001)$, relativement faible, permet la fabrication des hétérostructures $\text{CFA/MgO}(001)$ épitaxiées d'une grande qualité pour les MTJs, qui sont essentielles à l'observation du retournement d'aimantation par transfert de spin. En effet, le retournement de l'aimantation par transfert de spin a été observé dans les jonctions tunnel à base de CFA en utilisant des densités de courant (7.1 mA/cm^2) aussi petites que celles rapportées dans les jonctions du CoFeB/MgO/CoFeB . Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Les propriétés magnétiques et la demi-métallicité dépendent fortement de l'ordre atomique c'est pourquoi la caractérisation de la structure cristalline et l'études des propriétés magnétiques et électroniques sont importantes pour comprendre cette relation.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al, en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb . Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin

majoritaires (up : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow(E_F)$). Les matériaux demi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semiconductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%. Depuis l'étude de Groot, un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [11] ou le graphène sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de Co_2MnAl [12] et de Co_2MnSn par Kübler et de Co_2MnSi [13], Co_2MnGe par Ishida [14]. Le composé Co_2FeSi , présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique. Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages $\text{XX}'\text{YZ}$.

Dans ce travail, nous allons appréhender les aspects structuraux, électroniques, magnétiques ainsi que thermique de quatre matériaux quaternaires Heusler CoMnCrZ ($Z = \text{Al}, \text{As}, \text{Si}, \text{Ge}$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FPLAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la

densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Différentes structures cristallines pour trois configurations magnétiques (NF:Non-Ferromagnétique, FM:Ferromagnétique et AFM:Antiferromagnétique) sont étudiées dans ce travail. Ce mémoire de thèse se compose de trois chapitres. Dans le premier nous présentons en général les différents matériaux Heusler. Dans le deuxième chapitre nous présentons les bases du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange-corrélation, appliquée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW).

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, élastiques, thermales, électroniques et magnétiques, ainsi qu'une étude sur la robustesse de la demi-métallicité. Enfin une conclusion générale résumant nos résultats est présentée.

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220, (1903).
- [2] A. Fert, P. Grünberg, A. Barthélémy, F. Petroff, W. Zinn. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V 140-144, Part 1, 1, (1995).
- [3] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, Appl. Phys. Lett. 88, 192508, (2006).
- [4] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, J. Appl. Phys. 105, 07E905, (2009).
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220, (1903).
- [6] P.G. Van Engen, K.H.J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl. Phys. Lett 42, 202, (1983).
- [7] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Bushow, Phys. Rev. Lett 50, 2024, (1983).
- [8] J.H. Du, Y.L. Zuo, Z. Wang, J.H. Ma, L. Xi, Journal of Materials Science & Technology, vol. 29, Issue 3, (2013).
- [9] S. Bosu, Y. Sakuraba, T.T. Sasaki, S. Li, K. Hono, Scripta Materialia, vol. 110, 70, (2016).
- [10] M. Guezlane, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, Z. Charifi, Y. Djaballah, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 14, 219, (2016).
- [11] K.P. Kamper, W. Schmitt, G. Guntherodt, Phys. Rev. Lett. 59, 2788, (1987).
- [12] P.J. Brown, K.U. Neumann, P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, J Phys Condens Matter, vol. 12, 1827, (2000).
- [13] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, P.H. Dederichs, J Phys D Appl Phys 39, 765, (2006).
- [14] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, J Phys Soc Jpn, 64, 2152, (1995).

Introduction

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique demi-métalliques, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2]. La notion de demi-métallicité provient du fait que la structure des bandes électroniques est métallique suivant une direction de spin alors qu'elle est semiconductrice suivant l'autre direction de spin. Par conséquent ils montrent 100% de polarisation de spin au niveau de l'énergie de Fermi [3].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01 (également connus sous le nom "Full-Heusler"). La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux. Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe I, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

I.1. Les composés Heusler :

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour

l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées largement supérieures à la température ambiante [4] et présentent également un bon accord de maille (épitaxie) avec celui du substrat MgO. Cette bonne épitaxie entre la couche et le substrat conduit à une amélioration significative des propriétés magnétiques de ces systèmes [5]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [6].

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure I.1 : *Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.*

I.2. Structure cristalline des alliages Heusler

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille dits Half-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une

structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial n° 216, $F-43m$, C_{1b}) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.2-gauche). Ce type de structure Half-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [7]. Les positions occupées sont $4a$ (0, 0, 0), $4b$ (1/2, 1/2, 1/2), et $4c$ (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.2.

<i>Alliage</i>	<i>Température de curie (°K)</i>
$Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$	750
Co_2MnAl	693
Co_2MnSi	985
Co_2MnGe	905
Co_2FeAl	≈1000
Co_2FeGa	>1100
Co_2FeSi	1100

Tableau I.1: *Température de Curie des alliages Heusler à base de cobalt [10]*

	<i>4a</i>	<i>4b</i>	<i>4c</i>
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Tableau I.2: *Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b} .*

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

La deuxième famille est celle des alliages Full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace n° 225) avec Cu_2MnAl (L_{21}) comme prototype avec une stœchiométrie 2:1:1. Cette structure est formée par l'interpénétration de quatre réseaux cristallins cubiques à faces centrées (Figure I.2-droite). Deux sous-mailles sont occupées par le Co (atome X) et les deux autres sont occupées par les éléments Y et Z. Les deux atomes de cobalt se positionnent aux sites tétraédriques de la maille (c'est-à-dire les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$) alors que les atomes Y et Z se trouvent au niveau des sites octaédriques aux positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z.

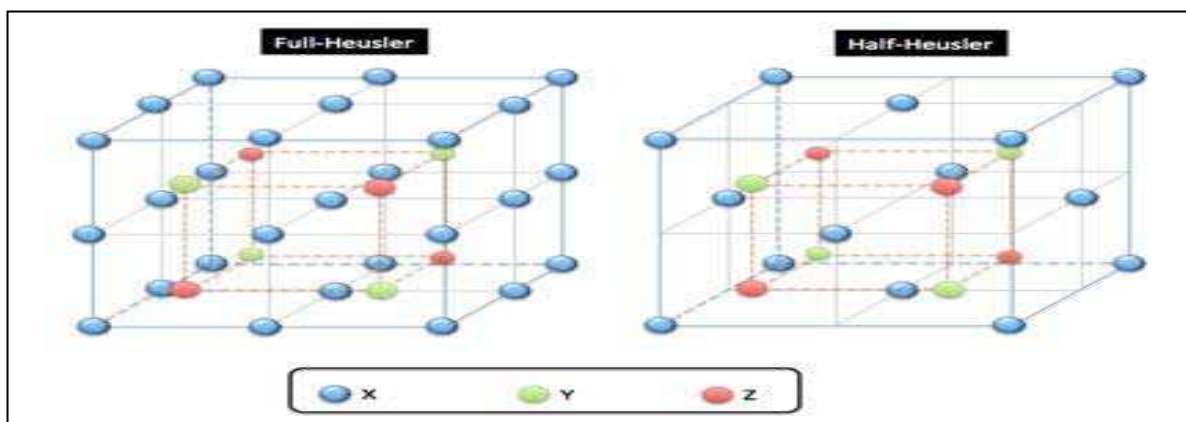


Figure I.2: Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).

I.3. Structures cristallographiques désordonnées des alliages Heusler à base de cobalt

La structure L_{21} présente une phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases $B2$, DO_3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase $A2$ schématisées dans la figure I.3 et I.4. Quand les atomes de Co occupent leur sites respectives, définis ci-dessus, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z, la structure $B2$ est obtenue (Figure I.3 (b)). Dans le cas de la phase DO_3 , il existe un échange de sites entre les atomes de cobalt et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de cobalt, Y et Z, cette phase est nommée $A2$ (Figure I.3 (c)). Ce désordre peut être mesuré directement par diffraction de rayons X où l'influence de désordre chimique est observée en mesurant les intensités des pics diffractés. En effet, pour la structure L_{21} , les pics de diffraction (hkl) sont tous observables sous la seule restriction que h , k et l soient de même parité : ainsi, doivent apparaître les raies (111), (113), (133), (333)...ainsi que les raies (002), (022), (222), (004), (024), (224), (006)...La structure $B2$ impose une restriction supplémentaire : h , k et l doivent être tous trois pairs, d'où, pour cette structure, la disparition attendue des raies (111), (113), (133), (333)... Enfin, dans la phase $A2$, h , k et l doivent, de plus, vérifier la relation : $h+k+l=4n$ où n est un entier, d'où de

nouvelles disparitions telles que les raies (002), (222), (024), (006),...Le pic (004) est donc fondamental pour la phase A2 alors que la présence d'un pic (002) supplémentaire indique une structure B2. La détection du pic (111) n'est possible que pour la phase L_{21} . Cette structure L_{21} est hautement désirable pour certains alliages de Heusler complets.

Généralement, les alliages n'ayant subi aucun traitement après le dépôt sont désordonnés. Un recuit post-dépôt est alors nécessaire afin d'obtenir des structures bien ordonnées. La température de transition ordre-désordre est un facteur important pour obtenir un haut degré d'ordre dans les alliages Heusler. Cette température de transformation ordre-désordre a été étudiée pour plusieurs composés Heusler à base de Co [8,9]. Pour le Co_2MnSi la structure ordonnée L_{21} est stable jusqu'au point de fusion. Ce composé est considéré comme l'un des meilleurs alliages pour les TMJs et les dispositifs utilisant la magnéto-résistance géante (GMR). L'une des raisons est peut-être que la structure ordonnée L_{21} est obtenue par une température de recuit relativement faible (~ 350 °C [9]). Les propriétés magnétiques et la demi-métallicité dépendent fortement de l'ordre atomique c'est pourquoi la caractérisation de la structure cristalline est importante pour comprendre cette relation.

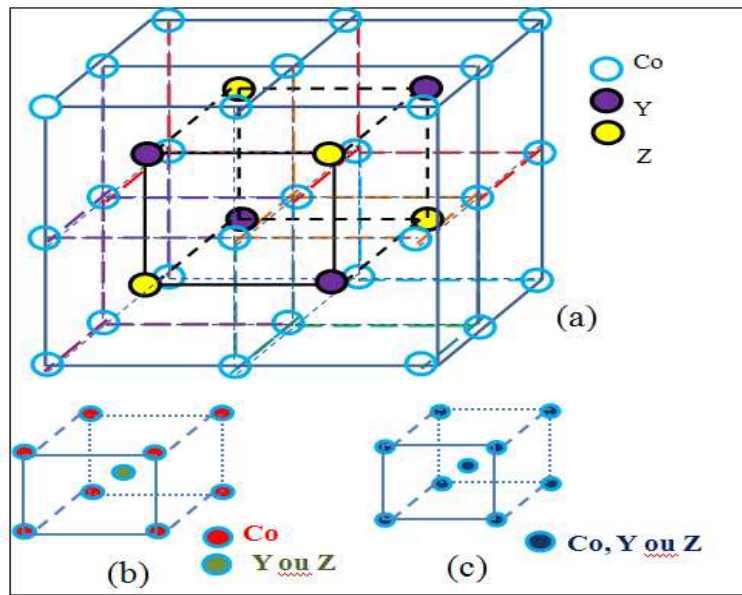


Figure I.3: La structure cristallographique L_{21} (a), un exemple de maille B2 (b) et A2 (c) des alliages Heusler à base de cobalt.

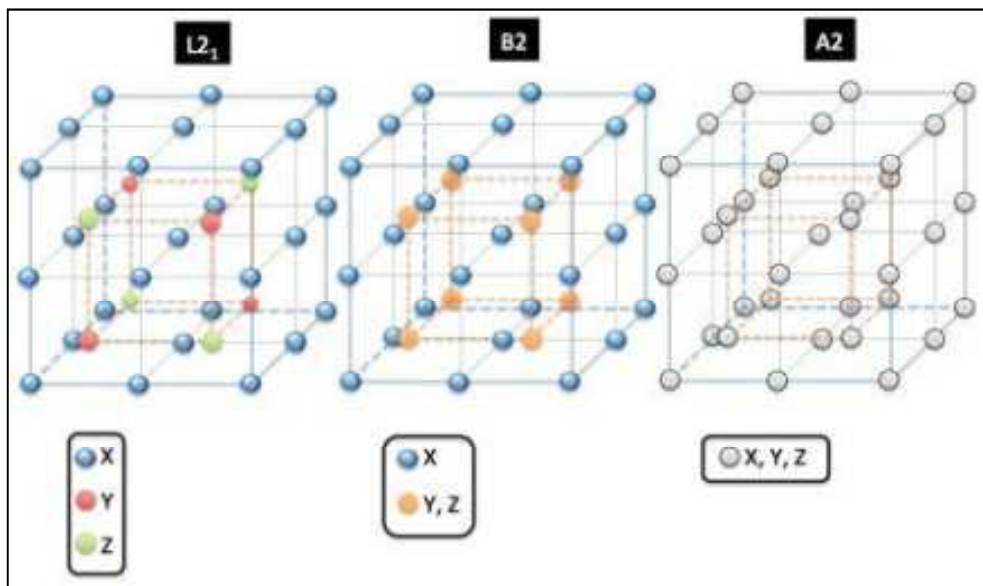


Figure I.4: Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase L_{21} est à gauche, la phase B2 est au centre et la phase A2 est à droite.

I.4. Alliages Heusler sous forme de couches minces

Le besoin de miniaturisation privilégie l'utilisation des matériaux sous-forme de Couches minces. Il a été mentionné que les propriétés ferromagnétiques des Heuslers sont étroitement liées à la structure cristalline de ces matériaux. Il est donc nécessaire de s'intéresser à la croissance épitaxiale lorsqu'il est question de les utiliser sous forme de couches minces. L'épitaxie est un dépôt qui consiste à faire croître, sur un matériau cristallin appelé substrat, un deuxième matériau cristallin. L'arrangement des atomes de l'élément déposé dépend de la structure cristalline du substrat. Si le substrat et l'élément déposé sont les mêmes, on parle d'homoépitaxie et si les deux espèces sont différentes, on parle alors d'hétéroépitaxie. Dans la croissance épitaxiale, il est important que les paramètres de maille du substrat et de l'élément à déposer soient les plus proches possible. De plus, il est nécessaire que la rugosité de surface du substrat soit la plus faible possible et que les conditions de pression et température soient optimales afin que les atomes du matériau à déposer puissent avoir l'énergie et le temps nécessaire pour qu'ils s'arrangent dans les sites cristallins adéquats. Le désaccord de paramètre de maille $m_{h/s}$ d'un matériau h déposé sur un matériau s est défini comme suit :

$$m_{h/s} = \frac{a_h - a_s}{a_s} \quad (\text{I.1})$$

ou a_h et a_s sont les paramètres de maille de l'élément à déposer et de celui du substrat respectivement. Plus la valeur de $m_{h/s}$ est faible, plus aisée sera la croissance du matériau sur le substrat. Dans la croissance épitaxiale, il existe deux types de régimes différents. Près de l'interface, la maille cristalline se déforme afin de s'accorder à la maille du substrat. Ce régime est appelé *pseudomorphe*. Dans un stade plus avancé du dépôt, l'énergie emmagasinée par la déformation devient trop importante et la maille se relaxe en créant des dislocations. Le matériau retrouve ainsi sa maille d'origine.

Ce régime est appelé *relaxé*. Le paramètre de maille des alliages Heusler varie en fonction des éléments qui les composent. Quelques exemples de mailles de Full-Heuslers massifs peuvent être trouvés comme le paramètre de maille du Co_2MnSi de 0,565 nm et celui du Co_2FeAl de 0,573 nm. Le choix des substrats s'effectue de telle façon que la valeur de m soit la plus faible possible. Un substrat qui est très populaire pour déposer des alliages Heusler est le MgO. Ce matériau possède une maille cubique de type NaCl ($a_{\text{MgO}} = 0,421\text{nm}$) et il est beaucoup utilisé dans les technologies de MTJ. Le paramètre de maille d'un Heusler comme le Co_2FeAl est proche de la diagonale d'une face de la maille du MgO ($\sqrt{2}a_{\text{MgO}} = 0,596$). Ainsi, le Co_2FeAl se dépose avec une rotation de 45° par rapport à l'orientation du MgO (exemple de gauche de la figure I.5) avec un désaccord de $m = -3,8\%$. Le Co_2MnSi croit de la même façon sur du MgO est son désaccord de paramètre de maille est de $m = -5,1\%$.

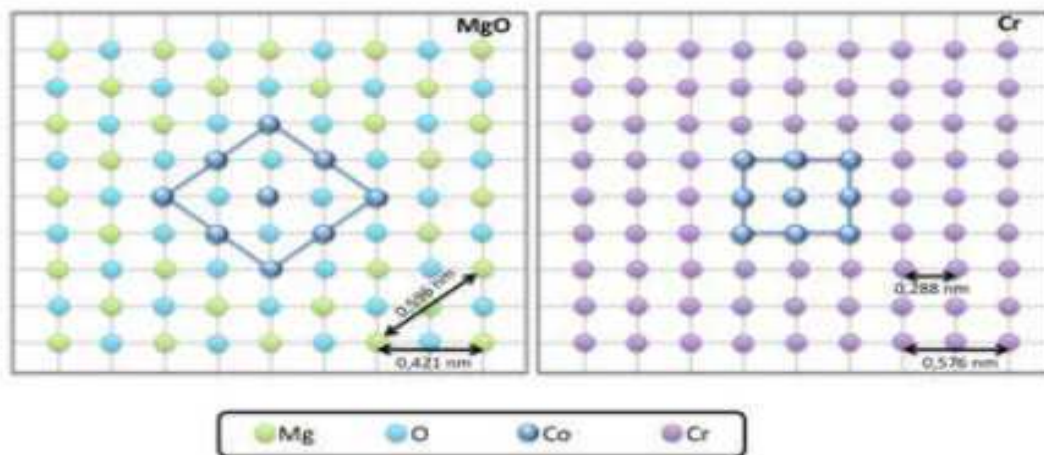


Figure I.4: Schéma représentant la croissance d'un alliage Full-Heusler sur du MgO (à gauche) et sur du Cr (à droite).

Une technique souvent employée afin d'améliorer la croissance cristalline en diminuant le désaccord de paramètre de maille, consiste à utiliser une couche tampon (ou buffer). Une couche tampon doit posséder un paramètre de maille intermédiaire entre ceux du substrat et du matériau à déposer. Ainsi, les

contraintes et les déformations dans le système déposé sont amoindries. Le chrome Cr, dont la maille cristalline est de type cubique centrée, est une couche tampon très utilisée dans la croissances des couches Heusler. En effet, son paramètre de maille est particulièrement proche de celui de la plupart des alliages de Heusler. D'autres couches tampons qui peuvent être utilisées sont le V, le Pd ou le Pt.

I.5. Les composés inversés des alliages Heusler

Dans les composés X_2YZ , si le nombre atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X, appartenant à la même période, une structure Heusler inverse est observée. Cette structure peut être observée si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [10]. Habituellement, l'élément X est plus électropositif que Y.

Contrairement à la structure Heusler normale où tous les atomes X remplissent les trous tétraédriques (voir la figure I.5), dans la structure inverse de Heusler, les atomes X et Z forment un réseau rock-salt, pour obtenir une coordination octaédrique pour les atomes X et les atomes X restants et les atomes Y remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. Les trous octaédriques et tétraédriques à la fois pour la structure inverse Heusler sont affichés à la figure I.5.

Cette structure est encore décrite par quatre sous-réseaux fcc interpénétrants, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple mais ils sont placés sur les positions de Wyckoff $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et $4d$ ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) et $4a$ ($0, 0, 0$) respectivement (voir la figure 3.3 (c)). $AgLi_2Sb$ est le prototype de cette structure [11] (la version imprimée ancienne de Pearson's Handbook a utilisé $CuHg_2Ti$ [12]).

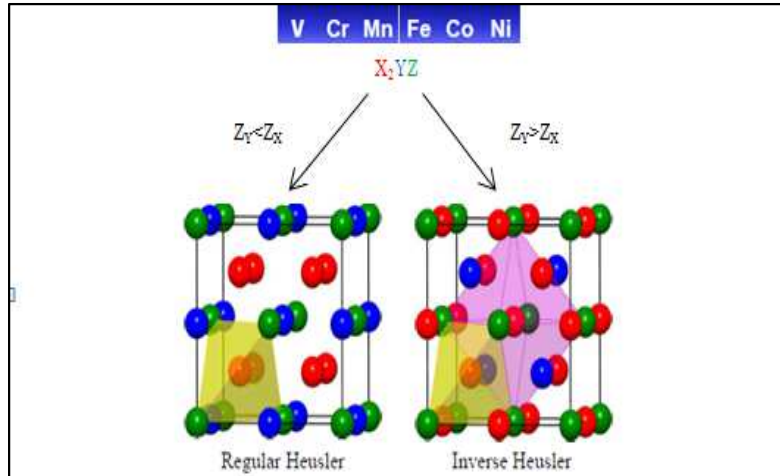


Figure I.5 : Structures régulière et inverse d'un composé Heusler X_2YZ

I.6. Les alliages Heusler quaternaires

Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Full Heusler) est substitué par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ et la symétrie $F-43m$ (groupe spatial n° 216) est généré. Le prototype de cette structure est $LiMgPdSn$ [13,14]. Trois superstructures possibles indépendantes selon les différentes positions des quatre atomes existent pour ce type de structure [15].

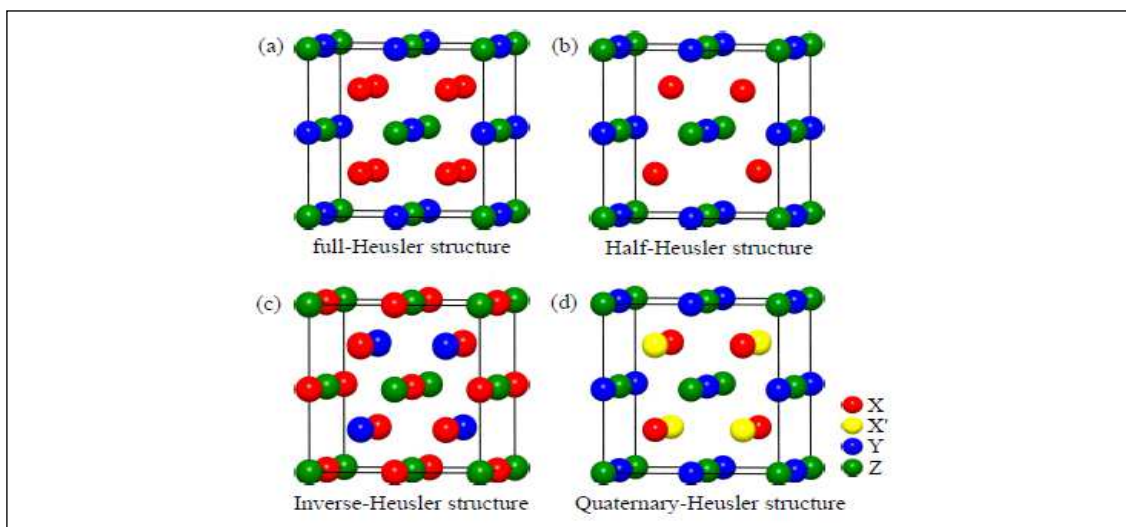


Figure I.6 : Les différentes occupations des sites pour cette structure sont présentées dans le tableau I.3 pour le composé $XX'YZ$.

	<i>4a</i> (0, 0, 0)	<i>4c</i> ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)	<i>4b</i> ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	<i>4d</i> ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$)
<i>Y - Type I</i>	X	Y	X'	Z
<i>Y - Type II</i>	X'	Y	X	Z
<i>Y - Type III</i>	X	X'	Y	Z

Tableau. I.3: *Différentes occupations des sites pour la structure Y-Type.*

Comme le montre la figure I.6(d)), la structure de type LiMgPdSn présente une cellule fcc primitive à base de quatre atomes sur les positions de Wyckoff « *4a* » et « *4d* », qui forment une cellule cubique plus grande. L'échange des atomes entre les positions « *4a* » et « *4b* » ou « *4c* » et « *4d* » et entre les groupes (*4a*, *4b*) et (*4c*, *4d*) ne change pas la structure en raison de la symétrie implicite du groupe spatial *F-43m*.

I.7. Le magnétisme et les alliages Heusler :

Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [16] et dans Co₂MnSn par Kübler et al. [17] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique. Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I.7.

Dans les composés Heusler X₂YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.7). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X₂YZ peuvent montrer

toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.

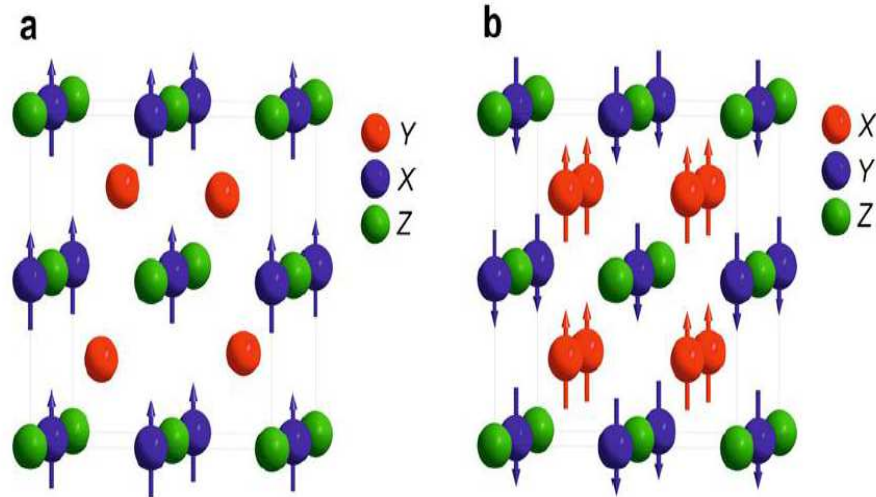


Figure 1.7 : (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.8. Le ferromagnétisme demi-métallique :

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [16,17]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semimétallique [18].

La Figure I.8 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les

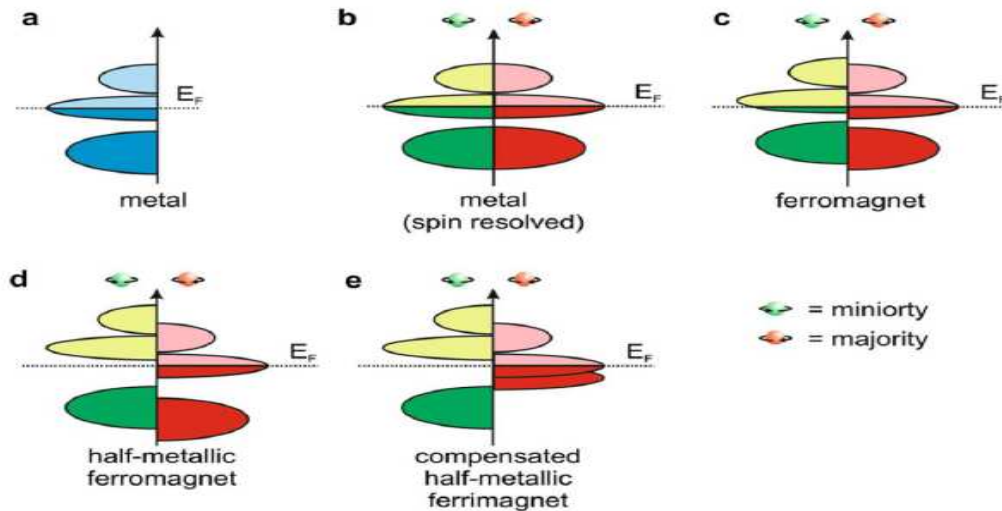


Figure I.8 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique et (e) un ferrimagnétique demi-métallique.

états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin. (e) matériaux ferrimagnétiques demi-métalliques qui sont de bons candidats pour l'application dans les appareils magnéto-électroniques. L'avantage d'une interaction ferrimagnétique est la réduction du moment magnétique résultant due à la compensation des moments portés par les différents sous-réseaux. Ces matériaux offrent des avantages distincts par rapport à leurs homologues ferromagnétiques dus à leur faible moment magnétique. Le ferrimagnétique compensé idéal présenterait un moment magnétique total de valeur zéro, initialement nommé

"compensé antiferromagnétique", phénomène observé par Pickett [19]. D'autres applications intéressantes peuvent être envisagées, car ces ferrimagnétiques ne donnent pas lieu à de forts champs parasites et sont moins affectés par les champs magnétiques externes. Un cas idéal pour l'application serait un ferrimagnétique compensé semi- métallique, puisqu'il serait une électrode à polarisation de spin parfaitement stable dans un dispositif à jonction, en particulier pour la commutation magnétique induite par un courant qui utilise l'effet de transfert de spin.

Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments $3d$ donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme demi-métallique.

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220, (1903).
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5, 219, (1903).
- [3] I. Galanakis. Phys. Rev. B., 71:012413, (2005).
- [4] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 86, 032502, (2006).
- [5] M. Belmeguenai, H. Tuzcuoglu, S. M. Cherif, K. Westerholt, and P. Moch, Phys. Status Solidi A, vol. 210, n°. 3, 553, (2013).
- [6] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81, 40402, (2010).
- [7] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 75-184, (1988).
- [8] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79, 1909, (1997).
- [9] K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, K. Ito, T. Goto, J Phys Soc Jpn, vol. 66, 1257, (1997).
- [10] M. Puselj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, vol. 41, 79, (1969).
- [11] H. Pauly, A. Weiss, and H. Witte. Z. Metallk, vol. 59, 47, (1968)
- [12] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Phys. Rev. B, vol. 66, 174429, (2002).
- [13] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster. Z. Naturforsch. B, vol. 35, 1341, (1980).
- [14] J. Drews, U. Eberz, and H.-U. Schuster. Journal of the Less Common Metals, vol. 116, 271, (1986).
- [15] G. E. Bacon and J. S. Plant. J. Phys. F: Met. Phys., vol. 1, 524, (1971).
- [16] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50, 2024, (1983).
- [17] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28, 1745, (1983).

[18] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91, 8340, (2002).

[19] W.E. Pickett, Phys Rev Lett 77, 3185, (1996).

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT: Density Functional Theory) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui requiert notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect revêt un caractère relativement important, en particulier pour le traitement des oxydes de terres rares considérés au cours de cette étude. Le développement de pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux. Ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Il permet tout d'abord d'indiquer les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode de premiers principes. Par ailleurs, cette présentation donnera un aperçu des diverses implémentations que l'on doit sélectionner en vue de son utilisation d'un point de vue pratique, en particulier pour l'étude des réseaux cristallins. D'autre part, ce chapitre inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyses topologiques de la densité électronique qui sont utilisées, notamment, pour caractériser la liaison chimique et les espèces présentes dans les matériaux.

II.1. Équation de Schrödinger :

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger [1] proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N

particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle du deuxième ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton [2] en mécanique classique ($F = m\ddot{y}$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{II.2})$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II.3})$$

qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation 2.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

A l'équation (II.3) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{\mu}^N \frac{Z_v Z_{\mu} e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.4})$$

une façon condensée H s'écrit :

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{II.5})$$

où ∇_k^2 est le Laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (\text{II.6})$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ où h est la constante de Planck ;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi \epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$

m est la masse de l'électron;

e est la charge de l'électron ;

M_v est la masse du noyau v ;

r_{kv} est la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ électron du $v^{\text{ième}}$ noyau ;

r_{kl} est la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ électron du $l^{\text{ième}}$ noyau ;

$R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement $Z_{\mu e}$ et $Z_{\nu e}$.

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

1. Énergie cinétique des électrons, (T)
2. Énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, (Vne)
3. Énergie de répulsion électrostatique entre électrons, (Vee)
4. Énergie cinétique des noyaux, (Tn)
et finalement
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, (Vnn)

Par la suite les unités atomiques seront utilisées ; l'unité de longueur est le Bohr $a_0 = 0.5292$, l'unité des charges est relative à l'électron e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e = 1$, $e=1$ et $4\pi \epsilon_0=1$.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approche de Born-Oppenheimer [3] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (V_{nn} = \text{cst} , T_n = 0) \quad (\text{II.7})$$

$$\text{donc: } \Psi(r, R) = \Psi_R(r) \phi_r(R) \quad (\text{II.8})$$

$$\text{avec } H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (\text{II.9})$$

$$\text{et } H_n \phi_r(r, R) = E_n \phi_r(r, R) \quad (\text{II.10})$$

où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux ; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [4]. La fonction d'onde électronique $\Psi(r)$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions. Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_R(r) \varphi(R)$ dans l'équation de Schrödinger (équation (II.3)), on obtient :

$$\begin{aligned}
 H \Psi_k(\vec{r})\varphi(R) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \varphi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 - \sum_{\nu}^N \frac{1}{2M_{\nu}} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(r) &- \sum_{\nu}^N \frac{1}{2M_{\nu}} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \varphi(\vec{r}) \right) \\
 + V_{nn} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) & \tag{II.11}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H \Psi_R(\vec{r})\varphi(R) &= (T_e + V_{ne} V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r})\varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 &= (E^e + T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r}) = E \Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \tag{II.12}$$

avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_{\nu}^N \frac{Z_{\nu}}{r_{k\nu}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \tag{II.13}$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet Hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

II-3. Approximation du champ auto-cohérent (self consistent):

II.3.1. Approximation de Hartree:

Le traitement consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme [5] :

$$\hat{H}_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

où: l'Hamiltonien H à un électron s'écrit :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

où : $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (\text{II.16})$$

est le potentiel de Hartree pour le ième électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'équation (II.7) est donnée par [8] :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

où la somme est faite sur les N_e états mono-électroniques occupés. En substituant les équations (II.6), (II.7) et (II.8) dans (II.5), on trouve les équations de Hartree pour un système mono-électronique : [6]

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Le potentiel de Hartree $\hat{V}_i(\vec{r})$ donné par l'équation (II.7), qui détermine les fonctions d'ondes mono électroniques $\varphi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (II.8). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ autocohérent [6].

L'un des inconvénients de l'approximation de Hartree, c'est qu'elle ignore l'antisymétrie de la fonction d'onde. Les solutions cherchées sont donc données sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.19})$$

L'équation de Hartree obtenue sera simple à résoudre, mais ne donnera pas de très bons résultats. Le défaut principal est que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

II.3.2. Approximation de Hartree-Fock:

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde φ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater » [6]

$$\varphi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

où $\vec{\sigma}_i$: représente le spin.

La fonction φ donnée par l'équation (II.20) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [6]:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

Avec : $\delta_{\sigma_i\sigma_j}$: représente le symbole de Kronecker.

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation [7]. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction) s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes. En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère

non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

II.3.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater :

SLATER [8] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme [9] :

$$V_x^{\wedge}(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (II.22)$$

où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ est la densité de charge.

Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode X_α de Slater soulève deux points essentiels: Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local); Deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants. Cette méthode, qui est assez lourde, ne nous donne pas toujours de bon résultats. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (II.20), on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ϕ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):

II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrodinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3M$ (où M représente le nombre d'électrons du système – ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, *i.e.* 3. Cette formulation de l'équation de Schrodinger basée sur la densité électronique, $\rho(r)$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10] présentés ci-après.

- Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

L'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(r)]$ selon l'expression :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}\rho(r) + \int \widetilde{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (II.23)$$

Dans laquelle $F_{HK}\rho(r)$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [10] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\frac{E[\rho(r)]}{\delta \psi} = 0$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{E[\rho(r)]}{\delta \rho_0(r)} \right| = 0 \quad (II.24)$$

où $\rho_0(r)$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [10] peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité (r) correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [11] et Fermi [12] basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r} + d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la

méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac [13] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [3] qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, *i.e.* le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

1 - le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(r)$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des « corrections » aux autres termes

2 - des orbitales mono-particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn[2], la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ peut être écrite selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}\rho(\vec{r}) + \int \widehat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

dans laquelle $F_{HK}\rho(\vec{r})$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $\widehat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules. La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est indépendante du potentiel externe $\widehat{V}_{ext}(\vec{r})$ et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e[\rho(\vec{r})]$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules M soit préservé : $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = M$ fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [2] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif. L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figures II.1 (a) et (b)).

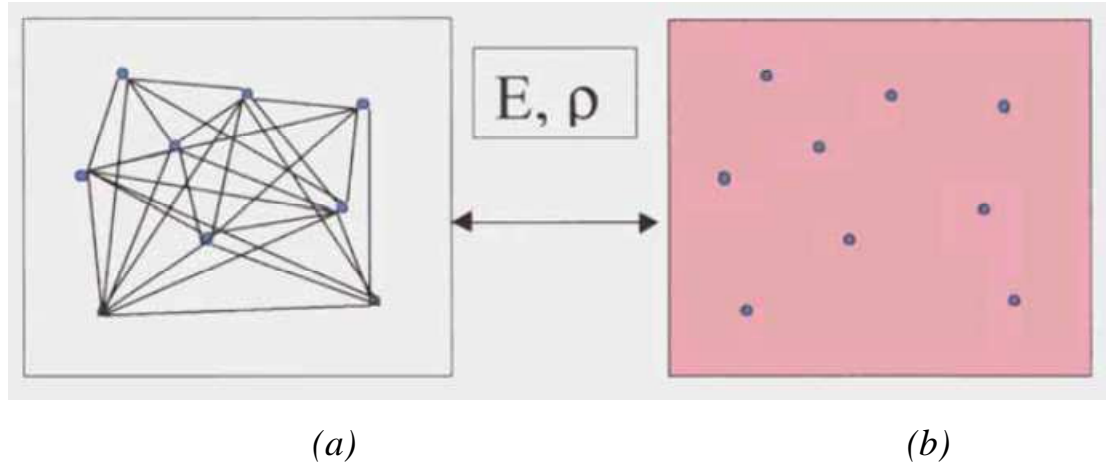


Figure II.1 : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle;
(b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif de particules de type fermions mais non interactives, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (*i.e.* le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction interélectronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

où $T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique, appelée énergie d'échange-corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: Interactions coulombiennes des électrons avec les noyaux et celles des noyaux entre eux.

Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange - corrélation, $E_{XC}[\rho(r)]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\forall j \in [1, N] \quad \left[\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

$\hat{T}_e(\vec{r})$: Opérateur d'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_j l'énergie de l'état $\phi_j(\vec{r})$.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $\vec{V}_{eff}(\vec{r})$, somme de trois potentiels :

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

Avec $\hat{V}_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $\vec{V}_{xc}(\vec{r})$ le potentiel d'échange corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [14.15] :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II.29)$$

Avec :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (II.30)$$

et le potentiel de Hartree de électrons

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II.31)$$

et $\phi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ et donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.32)$$

Pour résoudre le système d'équations de Kohn-Sham il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} . Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

II.4.3. La Fonctionnelle d'échange - corrélation:

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées [16]. La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de V_{eff} qui contient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure (II-2)). La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [17.18] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel. Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide *FFT* est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont

obtenus. Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

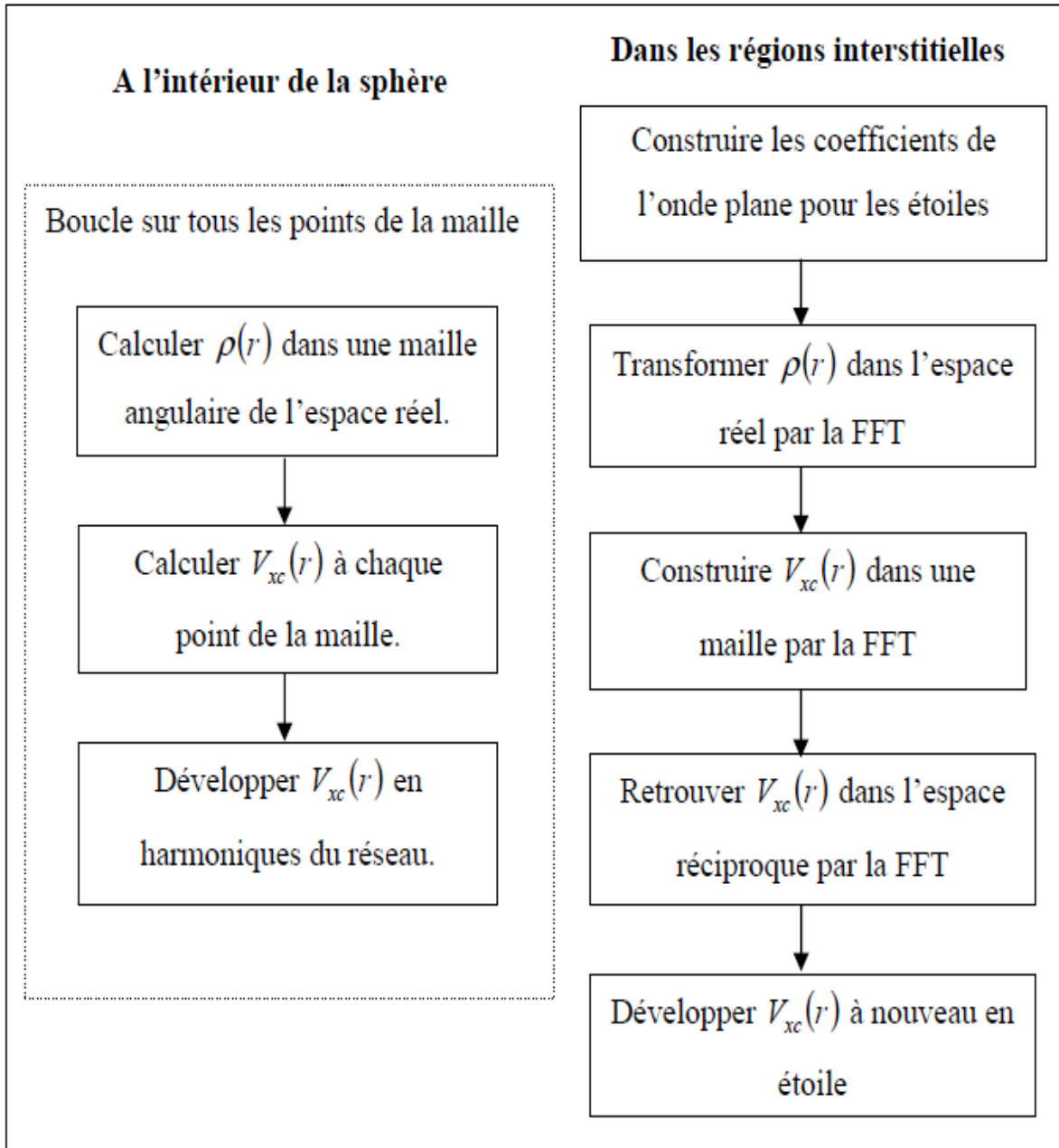


Figure II.2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation. C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer $E_{XC}[\rho]$. Elle a été proposée par Kohn et Sham [19] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (II.33)$$

Dans laquelle $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$, d'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [19] Vosko-Wilk-Nussair [20] et Perdew-Zunger [21] à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte - Carlo*) de Ceperley et Alder [22] sur le gaz d'électrons. Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la densité local de spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*). La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [23-25].

II.4.3.2. Introduction du spin (LSDA):

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Sur ce dernier point nous nous attardons quelques lignes a fin d'expliquer les implications. Introduire le spin considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité à considérer est a formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ avec $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow . Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. ϵ_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\epsilon_{xc}(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r))$. Il existe pour cette énergie différents schémas de paramétrisations comme on le verra plus loin. Ainsi définissons l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante:

$$E_{Xc}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int d^3 r \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) \quad (II.34)$$

$$\rho = \rho\uparrow, \rho\downarrow \quad (II.35)$$

où $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho\uparrow, \rho\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^{\uparrow}(r) - \epsilon_i^{\uparrow}] \Psi_i(r) = 0 \quad (II.36)$$

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^{\downarrow}(r) - \epsilon_i^{\downarrow}] \Psi_i(r) = 0 \quad (II.37)$$

Dans (II.36) et (II.37) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution 'échange corrélation' : On écrit $v_{eff}^{(\uparrow,\downarrow)}(r)$:

$$v_{eff}^{\uparrow}(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{\delta \rho^{\uparrow}(r)} \quad (\text{II.38})$$

$$v_{eff}^{\downarrow}(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{\delta \rho^{\downarrow}(r)} \quad (\text{II.39})$$

En fin le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (\text{II.40})$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (\text{II.41})$$

Clairement on a un moment non nul si $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$, si non on a un moment magnétique nul .

II.4.3.3. Approximation du gradient généralisé (GGA):

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (Generalized Gradient Approximation) [24] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA [25,26]. L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\Delta\rho(\vec{r})|]) d^3\vec{r} \quad (\text{II.42})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})|\Delta\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Le Schéma représenté dans la figure (II.4) décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohm-Sham, commençant par la description de la densité initiale $\rho(\vec{r})$ déterminant par le calcul des propriétés désirées.

II.4.3.4. La fonctionnelle de Tran et Blaha:

Cette partie a pour but de présenter de manière succincte et en se basant sur l'article de Tran et Blaha publié le 3 Juin 2009 dans Physical Review Letters [27] la nouvelle fonctionnelle mise au point par messieurs Tran et Blaha. La fonctionnelle de Tran et Blaha [27] notée (*MBJ*) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que *LDA* ou *PBE* (la version du *GGA* pour les solides). Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [28] sous la forme :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3 - 2c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{15}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{p_{\sigma}(r)}}} \quad (\text{II.43})$$

Avec :

$$p_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma)|^2 : \text{la densité électronique.} \quad (\text{II.44})$$

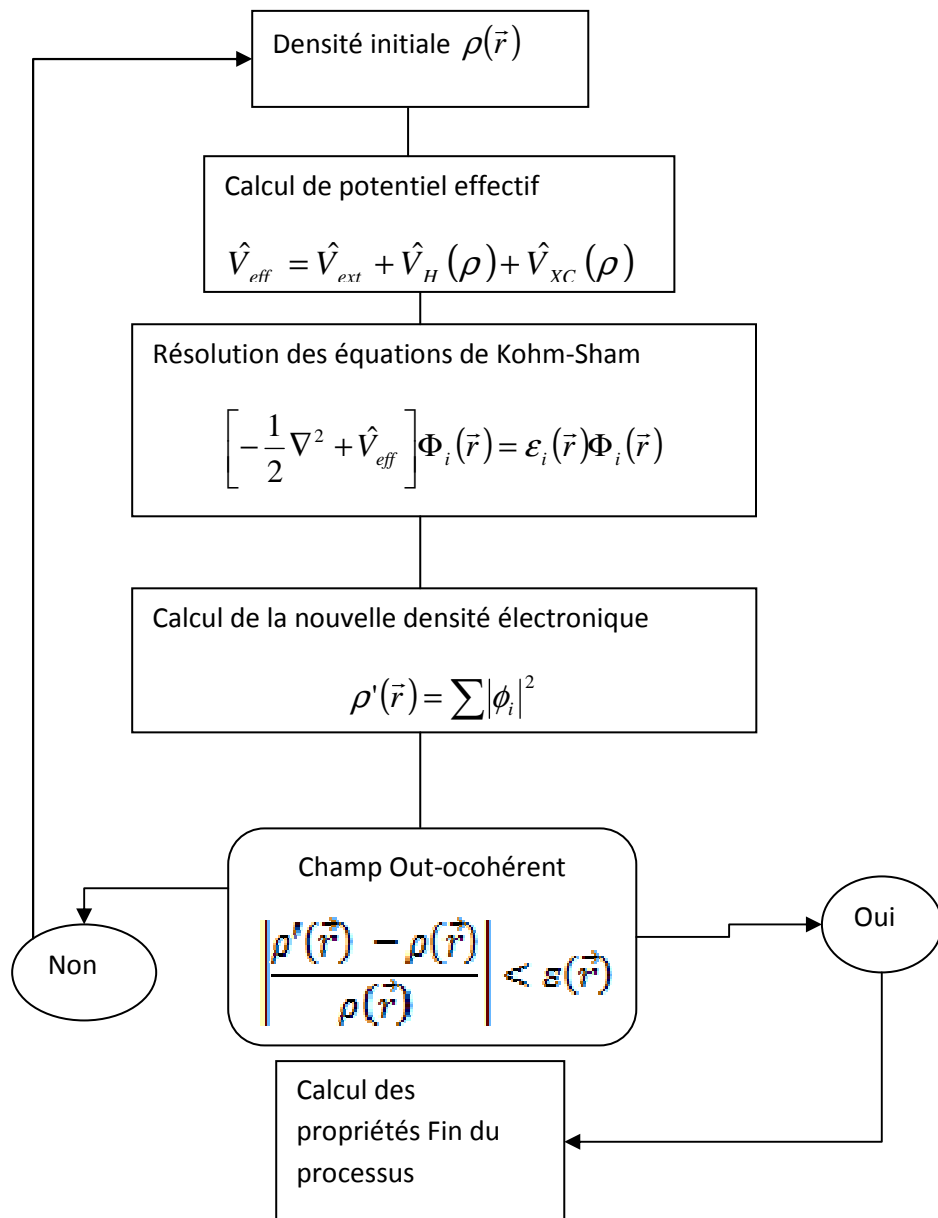


Figure II.3: Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn–Sham.

$$t_{\sigma}(r) = 1/2 \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma) * \nabla \varphi(i, \sigma)|^2 \quad (\text{II.45})$$

la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha fait partie des méta GGA).

$v_{x;\sigma}^{BR}(r)$: le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel Becke et Johnson [30]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques [31].

II.4.3.4. La fonctionnelle de Tran et Blaha:

Cette partie a pour but de présenter de manière succincte et en se basant sur l'article de Tran et Blaha publié le 3 Juin 2009 dans Physical Review Letters [27] la nouvelle fonctionnelle mise au point par messieurs Tran et Blaha. La fonctionnelle de Tran et Blaha [27] notée (*MBJ*) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que *LDA* ou *PBE* (la version du *GGA* pour les solides). Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [28] .sous la forme :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3 - 2c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{15}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{p_{\sigma}(r)}}} \quad (\text{II.43})$$

Avec :

$$p_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma)|^2 : \text{la densité électronique.} \quad (\text{II.44})$$

$$t_{\sigma}(r) = 1/2 \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma) * \nabla \varphi(i, \sigma)|^2 \quad (\text{II.45})$$

la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha fait partie des méta GGA).

$v_{x;\sigma}^{BR}(r)$: le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel Becke et Johnson [30]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques [31].

II.5 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule:

Les méthodes basées sur la **DFT** sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et le plus important les orbitales de **KS**. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de **KS** sont donnés par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (II.46)$$

Où $\phi_\alpha (r)$ sont les fonctions de base et les C sont les coefficients de l'expansion. Puisque l'énergie total est variationnelle dans la **DFT**, la solution self consistante des équations de **KS** revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour le faire, l'énergie peut être réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule pour éliminer la fonctionnelle inconnue, $T_s [p]$.

$$E[P] = E_{ii}[p] + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[p] - \int p(r)(V_{xc}(r) + \frac{1}{2}V_H(r)) d^3r \quad (II.47)$$

Où la somme est portée sur toutes les orbitales occupées, et p , V_H et V_{XC} sont données par les équations (II.56), (II.46) et (II.45) respectivement. Dans la plupart des approches pour le calcul de la fonctionnelle de densité (illustré schématiquement dans la figure (II.3)) l'optimisation des $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self consistante sont séparées. Dans ce schéma, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les $C_{i\alpha}$ qui résous les

équations à une particule pour une densité de charge fixe. Ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrices. Spécialement si les bases sont données, la matrice hamiltonienne et de chevauchement, H et S sont construites, et l'équation séculaire est résolue à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.48})$$

II.6. La procédure de calcul dans la théorie de la fonctionnelle de densité :

Les équations sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle self constant qui est illustré dans la figure (II.3). En introduisant une densité de départ p ; l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales et qu'aucune orbitale n'a été oubliée. Une nouvelle densité p^{out} est construite si on n'a pas de convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivantes:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) p_{in}^i + \alpha p_{out}^i \quad (\text{II.49})$$

où l'indice i représente le nombre de l'itération et α le paramètre de mélange. La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

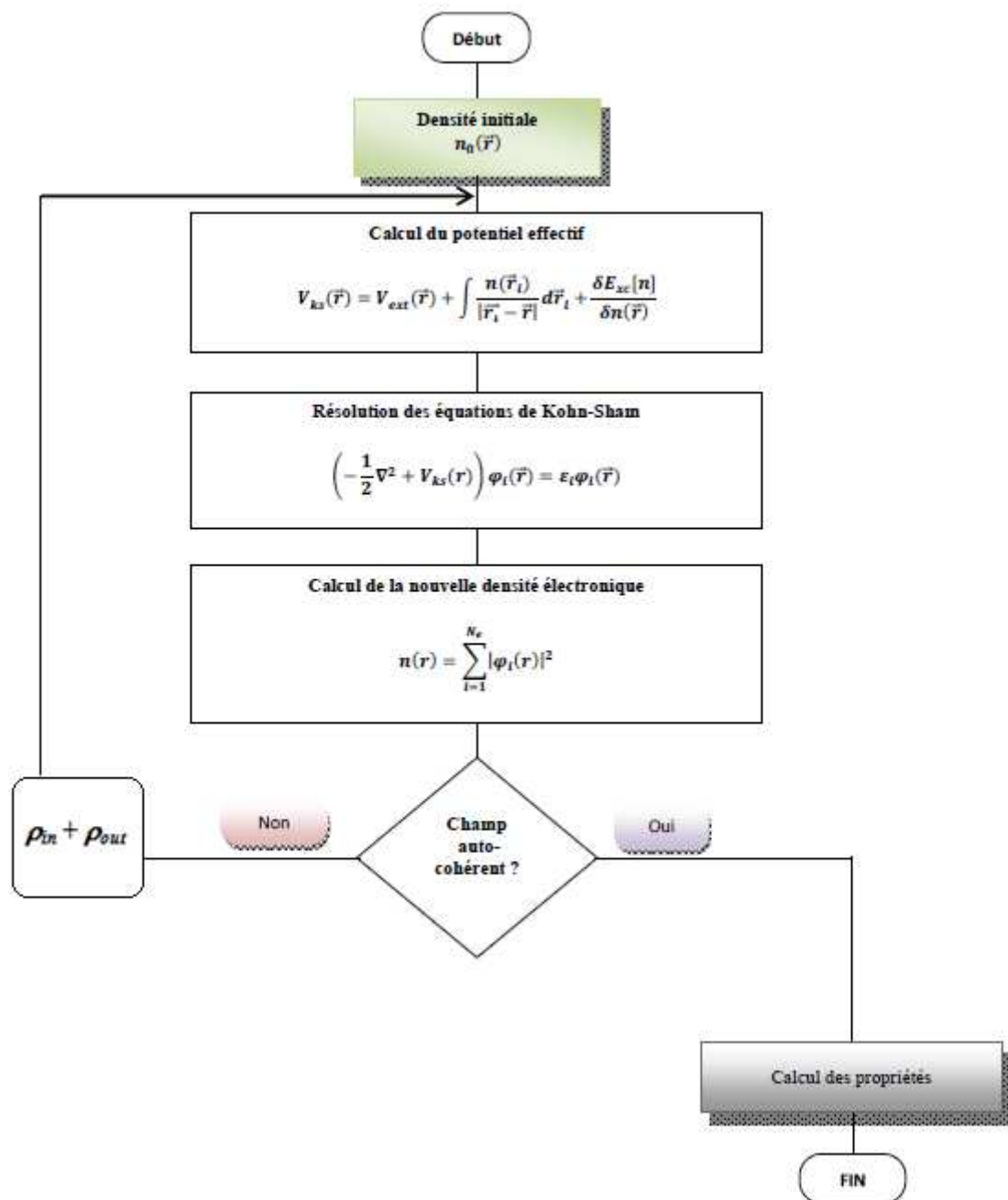


Figure II-5 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

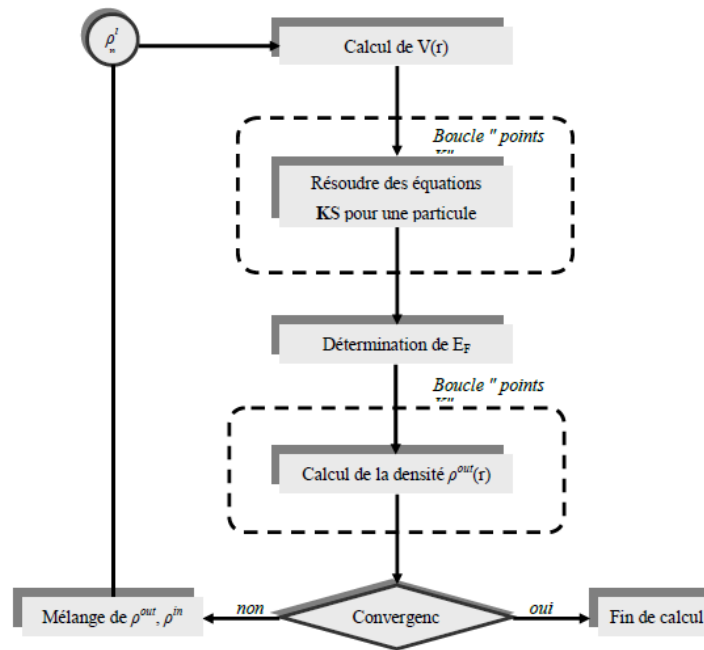


Figure (II.6) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique **DFT**.

II.7. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW):

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électrons et les pseudo-potentiels. Dans la

première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal. Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

II.7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [32.33.34]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [35], comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons $R\alpha$.
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$. Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée:

solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.7).

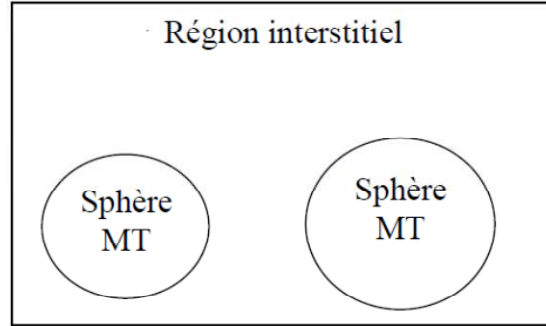


Figure II.7: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

où : R_α représente le rayon de la sphère MT et Ω le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.51})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [36].

comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)r U_1 C = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II.52})$$

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

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.53})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G . La méthode APW présente quelques difficultés liées à la

fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation (II.25). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [37] et par Andersen [38]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.7.2. Principe de la méthode LAPW:

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} rU'_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.54})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) U_l'(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.56})$$

où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l

sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [39] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [40]. a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

II.7.3. Le rôle de la linéarisation:

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode dérive de la méthode APW, et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande, en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a vu sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser d'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $U'_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les basses LAPW et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes soient facilement indentifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère l de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_l . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

II.7.4. Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation El [41]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de El n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [42.43]. et les métaux de transition [44.45]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est

intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.7.4.1. la méthode LAPW+LO:

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [46]. a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ (A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l))Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

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

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.7.4.2. La méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [47]. ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ (A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l))Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [48].

II.7.4.3. Le concept la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [49]. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.60})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V \rho_K e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

II.8. le code de calcul Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de **Vienne** (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K. Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luitz* [50]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [51.52]. les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [53]. les oxydes non ferromagnétiques [54] et même les molécules [55]. Wien2k [56] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II.8)

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- **NN**: C'est 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, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.
- **SYMMETRY**: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

II.9. Structure du code Wien2k

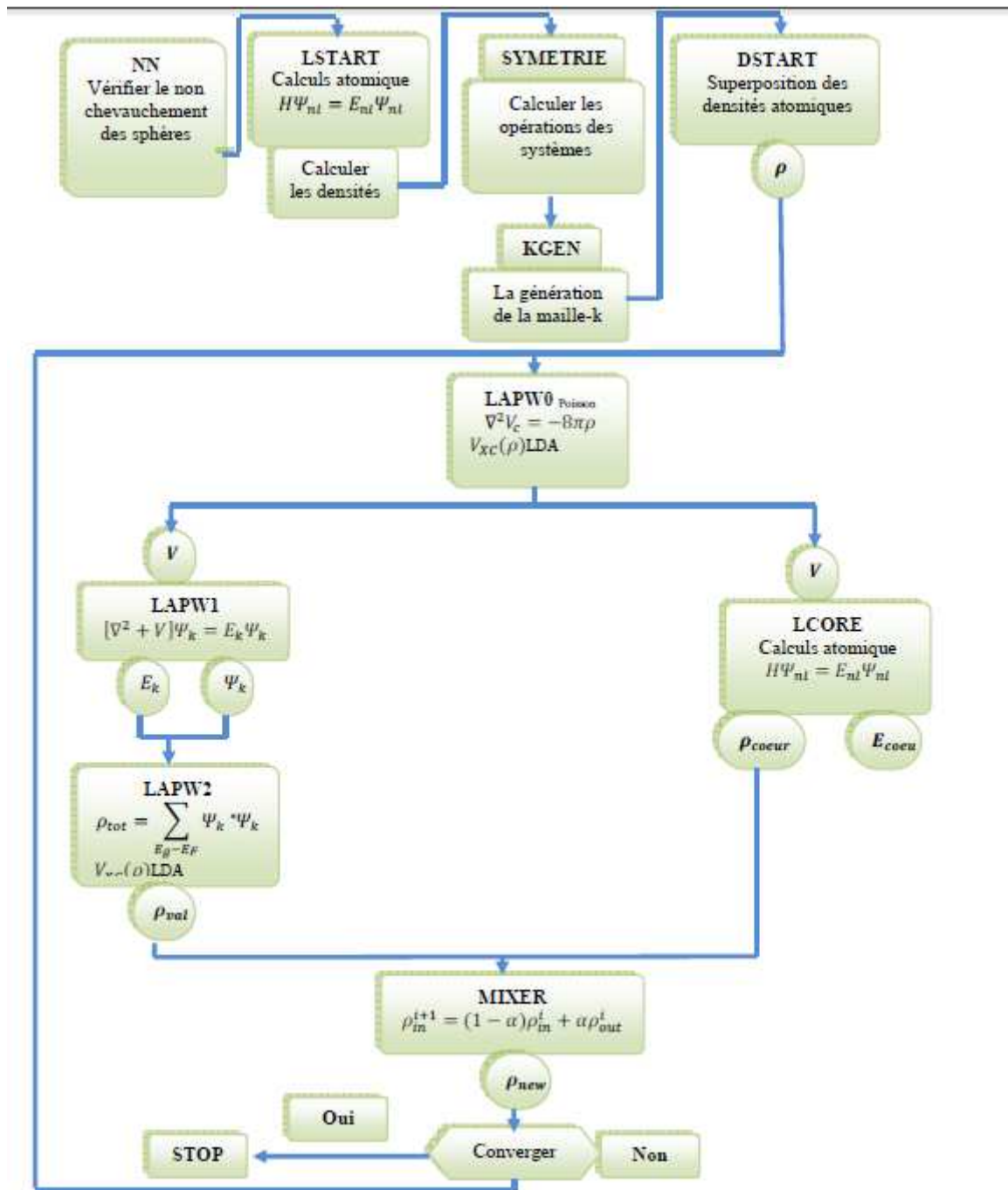


Figure II.8 : L'organigramme des programmes du code wien2k.

Références :

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [2] H.-J. Werner, Adv. Chem. Phys., 69, 399 (1987).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B 136, 864 (1964).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., B 140, 1133, (1965).
- [5] J. E. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett. 60, 395 (1979)
- [6] P. S. Moussounda, Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg I,(2006)
- [7] J. L. Davis, and A. Barteau, Surf. Sci. 187, 387 (1987).
- [8] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).
- [9] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, 1974).
- 12. W. Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A, 1133 (1965).
- 15. D. S. Sholl, and J. Steckel : Density functional theory, (John Wiley, 2009).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B 136, 864 (1964).
- [11] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 542 (1927).
- [12] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [13] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [14] R. M. Martin, Electronic Structure-Basic Theory and Practical Methods (Cambridge University Press, 2004)
- [15] M. C. Payne, M. P. Teter, and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. of Mod.Phys. 64, 1045 (1992)
- [16] V. Trinite, Thèse de Doctorat en physique, Ecole Polytechnique, France (2006).
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans, Audio Electroacoust. AU. 17, AU. 17, (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] M. Sahimi, Heterogeneous Materials, (Springer-Verlag, New York, 2003).

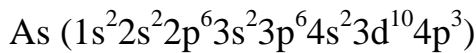
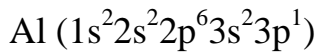
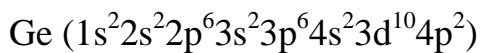
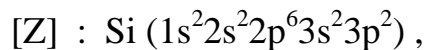
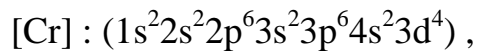
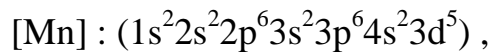
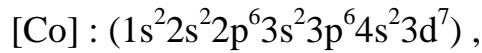
- [20] V. Trinite, Thèse de Doctorat en physique, Ecole Polytechnique, France (2006).
- [21] W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [22] L.Hedin and B. Lundqvist, J.Phys . C 4, 2064 (1971).
- [23] J.P.Perdew and Y.Wang, Phys.Rev. B45,13244 (1992).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [25] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohem, Phys. Rev. B. 46, 9829, (1992).
- [26] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 58, 11266 (1998).
- [27] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [28] F.Tran and P.Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [29] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [30] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).
- [31] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [32] F.Tran and P.Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [33] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [34] J.C. Slater, Advances in (18 J.C.Slater, Phys.Rev .51, 846 (1937).
- [35] Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [36] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method (1994).
- [37] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [38] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [39] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [40] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [41] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [42] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [43] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).

- [44] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [45] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [46] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [47] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [48] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [49] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [51] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [52] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [53] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [54] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [55] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [56] 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).

III.1. Introduction:

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge) telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles et la densité de charge) pour ces composés. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linearisées (*FP-LAPW*) [1-3] dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [4,5], et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation *GGA* [6].

La configuration électronique de chaque élément est :



III.2. La structure cristalline des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge)

Les alliages Heusler quaternaires X_1X_2YZ ont la symétrie $F-43m$ (groupe spatial n° 216). Le prototype de cette structure est LiMgPdSn [7]. Trois superstructures possibles indépendantes selon les différentes positions des quatre atomes existent pour ce type de structure [8].

	Co_{position}	Mn_{position}	Cr_{position}	Z_{position}	État fondamental
<i>Type1</i>	4d(3/4,3/4,3/4)	4c(1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4a(0.0.0)	NM
<i>Type2</i>	4d(3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	4a(0.0.0)	NM
<i>Type3</i>	4d(3/4,3/4,3/4)	4a(0.0.0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	NM

Tableau III.1: Positions de Wyckoff des trois arrangements atomiques pour les composés quaternaires Heusler $CoMnCrZ$ ($Z=Al, As, Si, Ge$) noté *type1*, *type2* et *type3*.

Dans la structure semi-Heusler C_{1b} , le composé $CoMnCrZ$ ($Z=Al, As, Si, Ge$) adopte trois dispositions possibles qui sont présentées dans le tableau III.1, notées *type1*, *type2* et *type3*.

III.3. Détails des calculs

Dans ce chapitre les calculs ont été réalisés en utilisant le code *wien2k* [1] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [1-3] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [4,5]. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes.

1. L'approximation du gradient généralisé *GGA* (Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [6].
2. On effectue des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé).

Dans la méthode (*FP-LAPW*), la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ les sphères (de type muffin-tin) de rayon R_{mt} (Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{mt}).
- ✓ la région interstitielle (la région restante).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un rayon de coupure (cut-off) de $l_{max}=8$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{mt}^{min} * K_{max}$ (ou R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

- ✚ Les valeurs de R_{mt} [rayon de la sphère de muffin-tin, données en unité atomiques (u.a³)] que nous avons utilisé représentent un bon choix pour le calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 - 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 - 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- ✚ Le paramètre de coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$, où R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- ✚ G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- ✚ Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans la phase cubique à face centrée pour les trois états : ferromagnétique (FM), non magnétique (NM) (*type1*, *type2* et *type3*) et antiferromagnétique (AFM), en utilisant

l'approximation GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation. Les paramètres utilisés sont données dans le Tableau .III.2

		$R_{mt} * K_{max}$ (type 1, type 2, type3)	K points (IBZ)	K points	R_{mt} de Co	R_{mt} de Mn	R_{mt} de Cr	R_{mt} de Z (Z=Al, As, Si, Ge)
CoMnCrSi	GGA	8	165	5000	2	2	2	2.2
CoMnCrGe	GGA	8	165	5000	2	2	2	2.2
CoMnCrAl	GGA	8	165	5000	2	2	2	2.2
CoMnCrAs	GGA	8	165	5000	2	2	2	2.2

Tableau III.2 : Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K points, R_{mt} de Co, Mn, Cr et R_{mt} de l'atome Z (Al, As, Si et Ge) dans la structure quaternaire Heusler (type1, type2 et type3).

III.4. Propriétés structurales des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge)

Cette étape est fondamentale, elle nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés, tel que le paramètre cristallin, pour cela nous avons effectué à l'aide du code *wien2k* [1] un calcul auto-cohérent de l'énergie totale (« Self Consistent Field », SCF).

Afin de déterminer les données structurales, à savoir le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ; nous ajustons les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] :

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

Avec: E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire respectivement. B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{totale} en fonction du volume.

Dans les figures (III.1-III.2), ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge) dans la phase cubique à face centrée pour les trois états ferromagnétiques (FM), Non magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM) pour tous les types (*type1*, *type2* et *type3*).

Les résultats obtenus (V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire, paramètre de maille à l'équilibre a_0 en angström (Å), le module de compressibilité B_0 en GPa et sa dérivée première B' , l'énergie totale minimale) sont reportés dans le tableau III.3 et nous avons comparés nos résultats avec d'autres valeurs quand celles-ci sont disponibles.

Tout d'abord, il est nécessaire de définir l'agencement correct des positions des atomes dans le cristal. Dans les structures de type Heusler les quaternaires adoptent trois arrangements possibles à savoir de type (1), type (2), et le type (3) comme indiqué dans le tableau III.1.

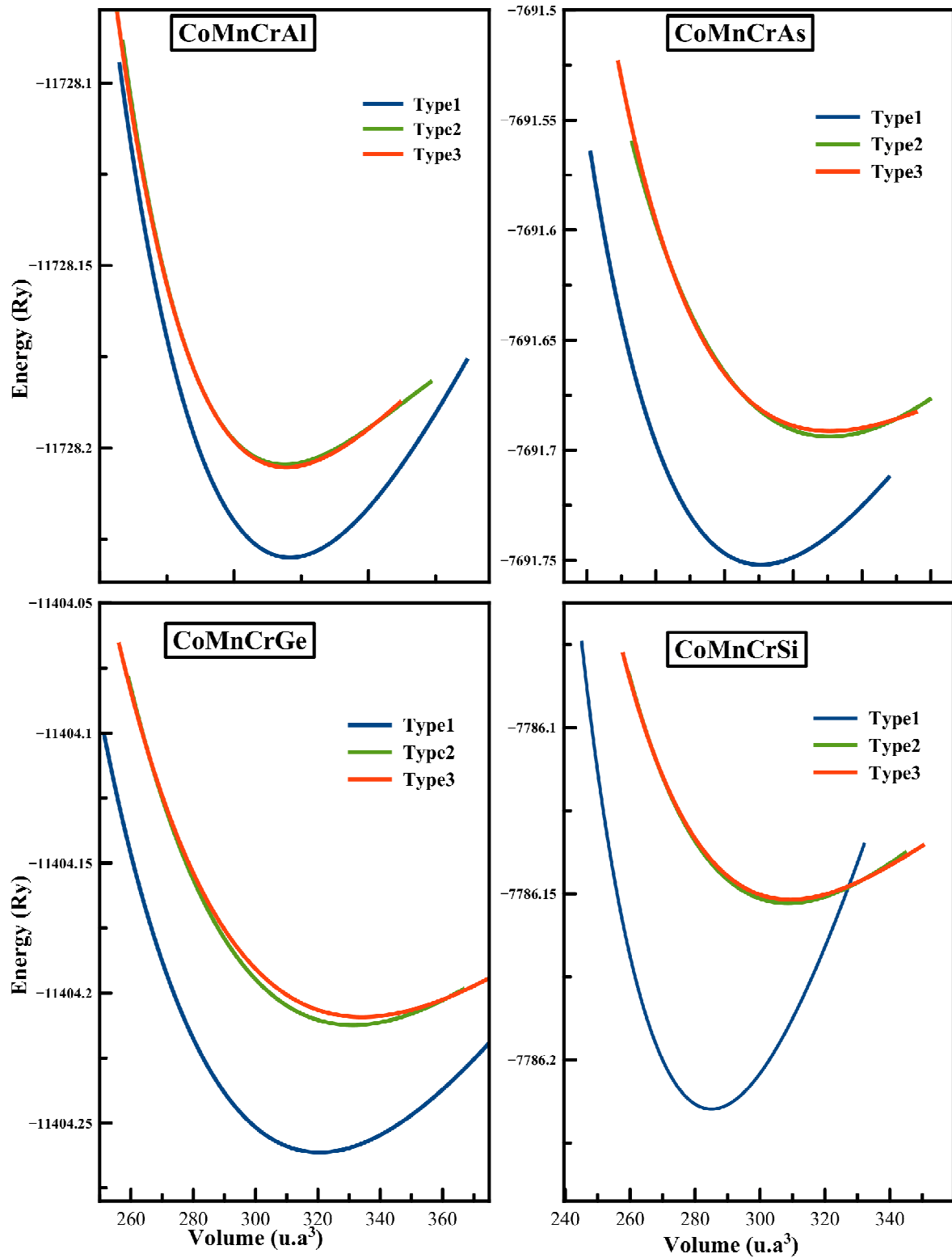


Figure III.1: Énergie totale en fonction du volume dans les trois configurations atomiques type1, type2 et type3 (Les courbes correspondent à l'état FM) pour CoMnCrZ ($Z=\text{Al, As, Ge, Si}$) par l'approximation GGA.

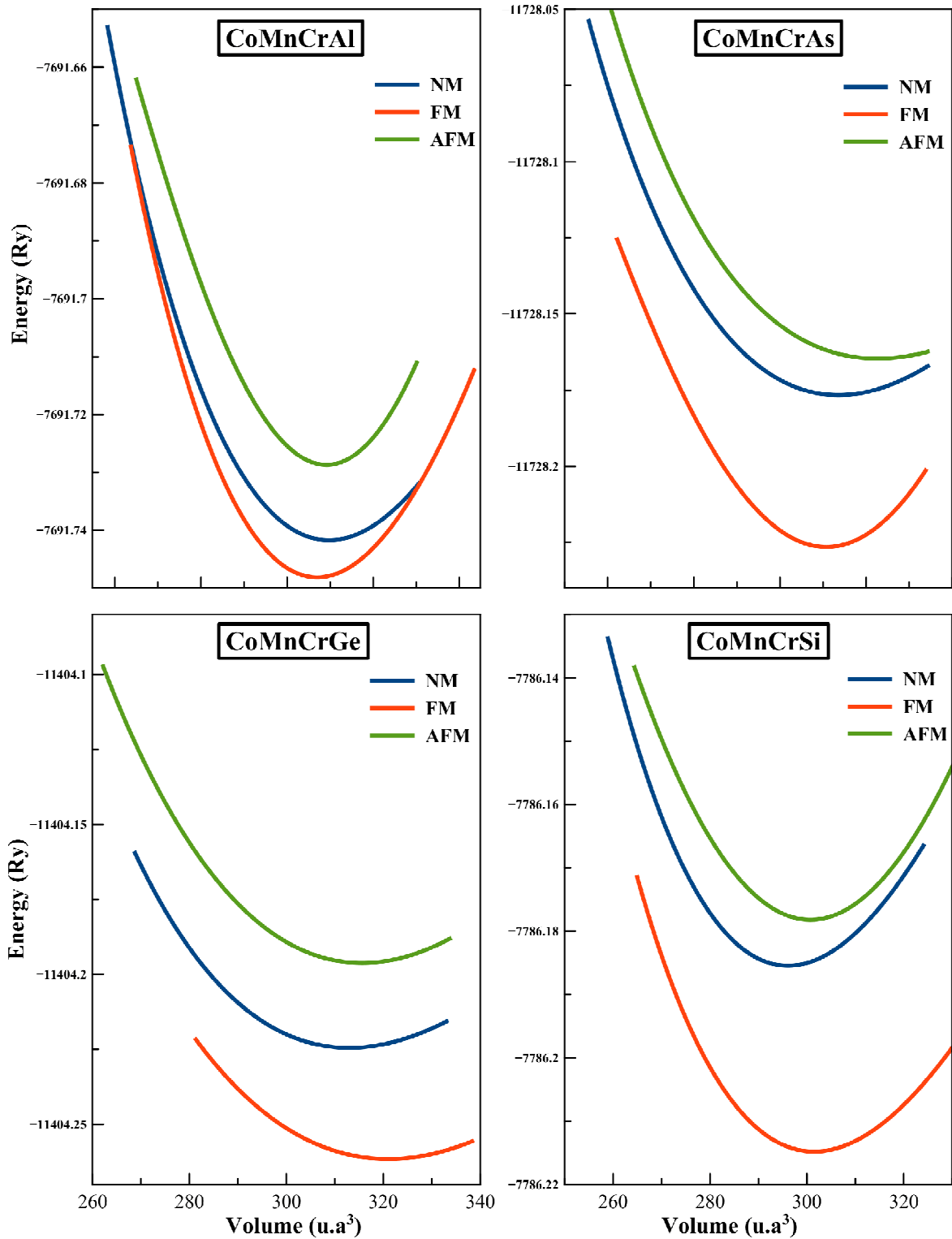


Figure III.2: Énergie totale en fonction du volume dans les trois états NM, FM et AFM dans la configuration atomique type1 pour CoMnCrZ (Z=Al, As, Ge, Si) par l'approximation GGA.

Le calcul de l'énergie totale révèle que les deux composés ont la plus basse énergie dans le type1 plutôt que le type2 ou type3 tel qu'il est calculé et représenté sur la Fig. III.1 et la Fig. III.2 et pour vérifier avec quel type de structure les composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Ge, Si) a la configuration magnétique la plus stable, nous effectuons les calculs d'énergie totale pour les deux composés dans la ferromagnétique, non magnétique et antiferromagnétique configurations.

Les résultats calculés indiquent que la configuration type (1)-Ferromagnétique se révèle être énergétiquement plus favorable comme état fondamental pour les composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Ge, Si) en ajustant les courbes énergies totales par rapport au volume obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9]. Dans l'état ferromagnétique, les paramètres de réseau calculés sont sous-estimés d'environ 1% à d'autres résultats [8]. Pour le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression ont été obtenus et n'ont pu être comparés par manque d'autres travaux pour la comparaison. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau.III.3, et il montre que les paramètres du réseau augmentent avec la diminution du numéro atomique de Z des atomes dans la formule et en conséquence le module de compressibilité augmente, ce qui donne lieu à une plus faible hybridation entre les atomes.

L'énergie de formation E_f détermine si le matériau peut être synthétiser ou pas et est donnée dans le tableau III.3 calculé par la formule suivante:

$$E_f^{CoMnCrZ} = E_{tot}^{CoMnCrZ} - (E_{Co}^{bulk} + E_{Mn}^{bulk} + E_{Cr}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad (III.2)$$

où (Z= Al, Si, Ge, As)

Comme on voit, toutes les valeurs de l'énergie de formation E_f sont négatives, ce qui indiquent que nos 4 matériaux peuvent être synthétisés expérimentalement.

<i>Compound</i>	<i>structure</i>	<i>E_{tot} (Ry)</i>			<i>a₀ (Å)</i>	<i>B₀ (GPa)</i>	<i>E_f (Ry)</i>
		<i>NM</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	<i>FM</i>	<i>FM</i>	<i>FM</i>
<i>CoMnCrAl</i>	<i>Type1</i>	-7691.741733	-7691.752003	-7691.729053	5.7223 5.71 [8]	170.279	-1.676
	<i>Type2</i>	-7691.640586	-7691.693821	-7691.661508	5.8966	111.006	-1.618
	<i>Type3</i>	-7691.640584	-7691.691584	-7691.650243	5.9200	96.3013	-1.616
<i>CoMnCrAs</i>	<i>Type1</i>	-11728.17667	-11728.23042	-11728.16468	5.7393 5.75 [8]	232.141	-1.65
	<i>Type2</i>	-11728.20301	-11728.20563	-11728.15839	5.7345	183.045	-1.624
	<i>Type3</i>	-11728.20305	-11728.20459	-11728.15923	5.7392	149.331	-1.623
<i>CoMnCrSi</i>	<i>Type1</i>	-7786.185481	-7786.214824	-7786.177781	5.6335 5.63 [8]	217.512	-1.834
	<i>Type2</i>	-7786.140346	-7786.153219	-7789.129285	5.6717	180.805	-1.772
	<i>Type3</i>	-7786.140341	-7786.151699	-7786.129415	5.6891	130.875	-1.771
<i>CoMnCrGe</i>	<i>Type1</i>	-11404.22448	-11404.26145	-11404.19621	5.7510	193.209	-1.672
	<i>Type2</i>	-11404.19219	-11404.21233	-11404.16007	5.8130	138.731	-1.623
	<i>Type3</i>	-11404.19218	-11404.20877	-11404.15956	5.83	112.546	-1.62

Tableau III.3: *Energie totale E_{tot} (Ry) pour différentes configurations magnétiques (NM, FM et AFM) et structurales (type1, type2, type3), paramètre de maille d'équilibre a (Å) et le module de compressibilité B (GPa) pour la configuration FM+type1 des quatre composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge).*

III.5. Propriétés élastiques des composés CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge)

Les constantes élastiques sont des paramètres importants qui définissent les propriétés du matériau qui subit une contrainte, se déforme et se rétablit après le retour à sa forme initiale suite à la cessation de la contrainte. Ainsi, la stabilité des composés a été étudiée en calculant les constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes sont fondamentales et indispensables pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux car elles sont étroitement liées à divers phénomènes fondamentaux à l'état solide, tels que les liaisons interatomiques, les équations d'état et les spectres de phonons. Les propriétés élastiques sont également liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique et la température de Debye. Le plus important, la connaissance des constantes élastiques est essentielle pour de nombreuses applications pratiques liées aux

propriétés mécaniques d'un solide telles que la stabilité et la rigidité des matériaux.

Comme les composés de CoMnCrZ (Z = Al, Si, Ge, As) ont une symétrie cubique, nous avons calculé seulement trois paramètres élastiques indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} . Par conséquent, nous avons besoin de trois équations pour déterminer les constantes élastiques. Trois équations indépendantes sont obtenues en ajustant l'énergie totale des cristaux tendus pour obtenir les constantes élastiques. Le changement de volume hydrostatique, le changement tétragonale du volume ainsi que le changement rhomboédrique du volume sont considérés. Les valeurs constantes élastiques obtenues pour les composés CoMnCrZ (Z = Al, As, Ge et Si) sont données dans le tableau III.4. A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales ou de résultats théoriques pour les propriétés élastiques de ces composés. D'où nos résultats peuvent être une prédiction pour les études futures. Il est clair que C_{11} , qui est lié à la compression unidirectionnelle le long des directions cristallographiques principales, est supérieur à C_{44} , ce qui montre que tous les composés CoMnCrZ (Z = Al, Si, Ge, As) présentent une résistance plus faible à la déformation de cisaillement comparée à leur résistance à la compression unidirectionnelle. Les conditions suivantes sont imposées sur les constantes élastiques afin d'avoir une stabilité mécanique dans une structure cubique:

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0; \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{12} < B < C_{11} \quad (III.3)$$

Aussi et d'après les valeurs du tableau III.4, les constantes élastiques C_{ij} satisfont ces conditions et sont élastiquement stables. On peut noter que la valeur de B (module de compressibilité) calculée à partir des constantes élastiques a pratiquement la même valeur que celle obtenue en ajustant l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation d'état de Murnaghan [9]. Ceci nous donne une bonne estimation sur la précision des constantes élastiques de nos composés.

<i>Compound</i>	C_{11}	C_{12}	C_{14}	G_V	G_R	G	B	Y	ν	A	B/G
<i>CoMnCrAl</i>	270.126	119.017	210.690	156.636	122.820	139.728	169.387	328.780	0.176	2.788	1.212
<i>CoMnCrAs</i>	273.0126	206.5174	168.785	114.570	75.666	95.118	228.682	250.608	0.317	5.076	2.404
<i>CoMnCrSi</i>	286.782	186.106	243.782	166.404	96.084	131.244	219.665	328.341	0.250	4.842	1.673
<i>CoMnCrGe</i>	244.047	166.125	120.181	87.693	65.534	76.613	192.1	202.871	0.323	3.084	2.507

Tableau III.4: *Les constantes d'élasticité C_{ij} , module de cisaillement G (en GPa), module de compressibilité B (en GPa), module de Young Y (en GPa), Le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le rapport B / G pour les composés $CoMnCrZ$ ($Z = Al, As, Si, Ge$).*

L'anisotropie élastique (A) a une implication importante dans la science industrielle pour détecter les micro fissures dans les matériaux. Pour détecter ces microfissures, nous avons calculé le facteur d'anisotropie (A) en utilisant la relation suivante $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$. Un matériau est complètement isotrope pour $A = 1$ et anisotrope pour toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité. Selon les valeurs de A énumérées dans le tableau III.4, tous nos composés $CoMnCrZ$ ($Z = Al, Si, Ge, As$) présentent un comportement anisotrope et possèdent donc une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts de structure pendant son processus de croissance. Le module de cisaillement moyen (G) est une mesure de la résistance aux déformations réversibles et représente la résistance à la déformation plastique. Par conséquent, en calculant le module de cisaillement G , la dureté d'un matériau peut être déterminée plus précisément. Nous avons appliqué l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [10-12] pour évaluer le module de cisaillement (G) à partir des constantes élastiques C_{ij} . De cette façon, les modules pour la structure cubique sont définis comme:

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (III.4)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (III.5)$$

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (III.6)$$

Ainsi, le module de cisaillement G est écrit comme suit:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.7)$$

Nous avons également prédit le module de Young (Y) et le rapport de Poisson (ν) qui sont liés au module de masse B et au module de cisaillement G par les équations suivantes:

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (III.8)$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (III.9)$$

Les résultats obtenus sur le module de cisaillement (G), le module de Young (Y) et le coefficient de Poisson (ν) des quatre composés à l'aide de GGA sont listés dans le tableau III.4. Les valeurs calculées de G indiquent que le composé CoMnCrAl avec une la plus grande valeur de G (139,728 GPa) est le plus rigide de tous, alors que CoMnCrGe est le moins dur avec une valeur inférieure du module de cisaillement (76,613 GPa). Les autres composés se situent dans la plage entre ces deux valeurs.

Le module de Young (Y) est utilisé pour trouver la réponse d'un matériau à la contrainte linéaire le long des bords et il est défini comme la rapport entre le stress et la fatigue du matériau. En d'autre terme, il est utilisé pour la mesure de la rigidité d'un matériau, c'est-à-dire qu'un matériau sera plus rigide si la valeur de Y est plus grande. Les valeurs élevées du module de Young par rapport au module de compressibilité pour les composés CoMnCrAl, CoMnCrSi et CoMnCrAs indiquent que ces matériaux sont plus rigides que CoMnCrGe. En

outre, il ressort clairement du tableau III.4 que tous les matériaux ont des valeurs élevées du module de Young (Y) par rapport aux modules de compressibilité B et celui de cisaillement G . Le coefficient de Poisson est la mesure de la compressibilité. Typiquement, il varie de 0,2 à 0,49 et il est aux alentours de 0.3 pour la plupart des matériaux. Il ressort clairement du tableau que ces valeurs varient entre 0,323 et 0,176, ce qui indique que ces matériaux sont moins compressibles et sont stables vis-à-vis d'une déformation externe. De plus, le coefficient de Poisson fournit également plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison [13]. Pour les forces centrales dans les solides, la limite inférieure de ν est 0,25 et la limite supérieure de ν est 0,5 [13]. Le tableau montre que les valeurs du coefficient de Poisson pour CoMnCrSi, CoMnCrAs et CoMnCrGe se trouvent entre ces limites, ce qui démontre que les forces interatomiques de ces composés sont des forces centrales. Mais pour le composé CoMnCrAl, le coefficient de Poisson ν est moins que 0.25, ce qui montre que les forces interatomiques de ce composé sont affectées par une certaine contribution non négligeables des forces non-centrales.

Après avoir acquis les données nécessaires, nous essayons maintenant de développer d'avantages de connaissances sur la nature ductile ou fragile de ces composés. Il existe de nombreux facteurs qui permettent de connaître la nature ductile/fragile du matériau donné: l'indice de ductilité de Pugh (B/G) et le coefficient de Poisson (ν). Selon le critère de Pugh [14], le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement (B/G) des phases polycristallines pourrait également être utilisé comme mesure pour quantifier si un matériau se rompt d'une manière ductile ou cassante. Cependant, on sait que le module de masse B représente la résistance à la rupture tandis que le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique. Par la suite, une valeur élevée (faible) de ce rapport est associée à la ductilité (fragilité). La valeur critique qui sépare le ductile et le cassant s'est avérée être 1,75. Comme

indiqué dans le Tableau III.4, ce rapport est supérieur à 1,75 pour CoMnCrGe et CoMnCrAs et il est plus petit que cette valeur critique pour CoMnCrAl et CoMnCrSi, ce qui classe les deux composés (CoMnCrGe, CoMnCrAs) comme matériaux ductiles et les deux autres composés (CoMnCrAl, CoMnCrSi) comme matériaux fragiles. De plus, le coefficient de Poisson (ν) peut aussi être utilisé comme critère de ductilité ou de fragilité. La valeur critique du rapport de Poisson qui sépare la nature ductile et fragile du matériau est de 0,26. Pour les matériaux fragiles, le coefficient de Poisson est inférieur à 0,26; Sinon le matériau se comporte de manière ductile. Le coefficient de Poisson calculé est supérieur à 0,26 pour CoMnCrGe (0,323) et CoMnCrAs (0,317), sauf pour CoMnCrAl (0,176) et CoMnCrSi (0,25), qui classe également CoMnCrGe et CoMnCrAs comme matériaux ductiles et les 2 autres composés (CoMnCrAl, CoMnCrSi) sont fragiles.

III.6. Propriétés thermiques des composés CoMnCrZ (Z=Al, Si, Ge, As)

Les propriétés thermiques d'un cristal déterminent les conditions appropriées pour amorcer et maintenir la qualité d'un matériau lors de la croissance cristalline. Nous avons estimé la température de Debye θ_D qui est un paramètre fondamental important pour les propriétés thermodynamiques d'un solide étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que constantes élastiques, chaleur spécifique et point de fusion. La température de Debye est utilisée pour distinguer les régions de haute et basse température dans les solides. En règle générale, θ_D plus élevée implique une conductivité thermique et une température de fusion élevées. A basse température, les excitations vibratoires découlent uniquement des vibrations acoustiques et la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. Une méthode populaire pour

calculer la température de Debye (θ_D) est à partir de données de constantes élastiques dans le sens où θ_D peut être estimée à partir de la vitesse sonore moyenne, v_m , par la relation classique suivante [15]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (III.10)$$

où h et k sont les constantes de Plank et de Boltzmann respectivement, n est le nombre d'atomes par unité de formule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ la densité du composé, M la masse moléculaire par unité de formule et v_m l'onde moyenne Vitesse [15] et est donnée par:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (III.11)$$

où v_l et v_t sont les vitesses d'onde élastique longitudinale et transversale, respectivement, qui sont obtenues à partir des équations de Navier [16]:

$$v_m = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (III.12)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (III.13)$$

Le tableau III.5 montre les valeurs calculées de la vitesse sonore moyenne, de la température de Debye et du point de fusion des présents composés. Les résultats actuels pourraient servir de prédiction pour une expérience future. La température de fusion (T_{melt}) est calculée à partir de C_{11} en utilisant l'expression suivante [17]:

$$T_{melt} = \left[553K + \left(\frac{5.91K}{GPa} \right) C_{11} \right] \pm 300K \quad (III.14)$$

On constate que le point de fusion de CoMnCrAl et CoMnCrSi est supérieur à celui de CoMnCrAs et de CoMnCrGe. Ce résultat est cohérent avec ce que nous

avons conclu en résultats pour le module de Young (Y) que les composés CoMnCrAl, CoMnCrSi et CoMnCrAs sont plus rigides que le composé CoMnCrGe. Pour autant que nous le sachions, il n'existe pas non plus de données disponibles dans la littérature pour faire une comparaison significative.

<i>Compound</i>	v_l	v_t	v_m	θ_D	T_{melt}
<i>CoMnCrAl</i>	7213.06	4520.90	4978.68	552.73	2149.4476 \pm 300
<i>CoMnCrAs</i>	6573.87	3543.41	3955.53	583,61	2090.1271 \pm 300
<i>CoMnCrSi</i>	7398.82	4266.70	4737.34	630.978	2247.8851 \pm 300
<i>CoMnCrGe</i>	5941.32	3031.63	3396.74	532.18	1995.3183 \pm 300

Tableau III.5: *La vitesse du son longitudinale v_l (en ms^{-1}), la vitesse sonore transversale v_t (en ms^{-1}), la vitesse sonore moyenne v_m (en ms^{-1}), la température de Debye θ_D (en $^{\circ}K$) et la température de fusion T_{melt} (en $^{\circ}K$) pour les composés CoMnCrZ ($Z = Al, As, Si, Ge$).*

III.7. Propriétés électroniques des composés CoMnCrZ ($Z=Al, Si, Ge, As$)

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons spin-up et spin-down séparément. Ces propriétés comprennent la structure de bande, la densité d'états et les propriétés magnétiques.

III.7.1. La structure de bandes :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons calculé la structure de bande en utilisant la méthode FPLAPW. Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par la bande interdite ou gap qui sépare les bandes de valence et de conduction, on a traité les orbitales $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$ comme des états de valence et tout le reste comme des états du cœur. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Dans cette section nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de ces matériaux par l'approximation GGA. Les structures de bandes polarisées par spin sont semblables pour nos 4 composés en utilisant l'approximation GGA et sont représentées sur les Figures (III.3-6). Comme on peut le voir sur la figure III.4, le composé CoMnCrSi présente une demi-métallicité, car la région de bande des électrons majoritaires présente un caractère semi-conducteur et la région de bande des électrons minoritaires passant par le niveau de Fermi présentent un comportement métallique.

La largeur du gap énergétique (E_g) est de 1,14 eV, 1,0 eV, 0,95 eV et 0,50 eV pour CoMnCrAs, CoMnCrSi, CoMnCrGe et CoMnCrAl, respectivement (voir Tableau III.6). Le gap demi-métallique (E_{HM}), qui est l'énergie minimale pour l'électron de changer le spin, peut être estimé à 0,03 eV, 0,19 eV, 0,34 eV et 0,50 eV pour CoMnCrGe, CoMnCrAl, CoMnCrSi et CoMnCrAs, respectivement. Jusqu'à présent, on n'a trouvé ni la valeur du gap énergétique (E_g), ni la valeur du gap demi-métallique (E_{HM}) dans les études théoriques ou expérimentales de ces composés à des fins de comparaison.

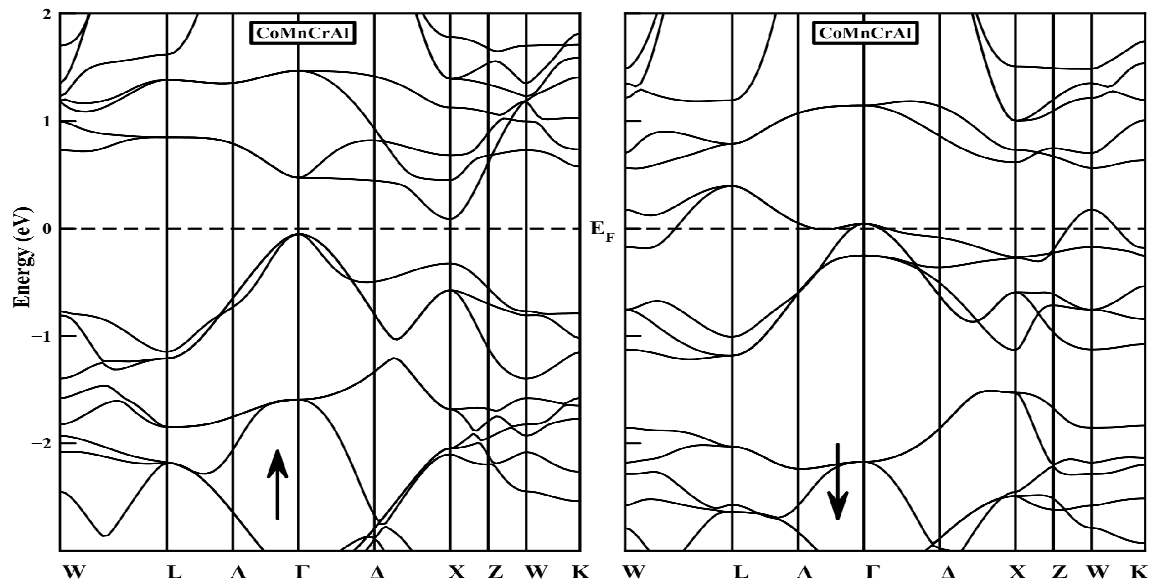


Figure III.3 : Structure de bandes magnétique calculée à l'équilibre pour le composé CoMnCrAl avec l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. (\uparrow) spin haut, (\downarrow) spin bas.

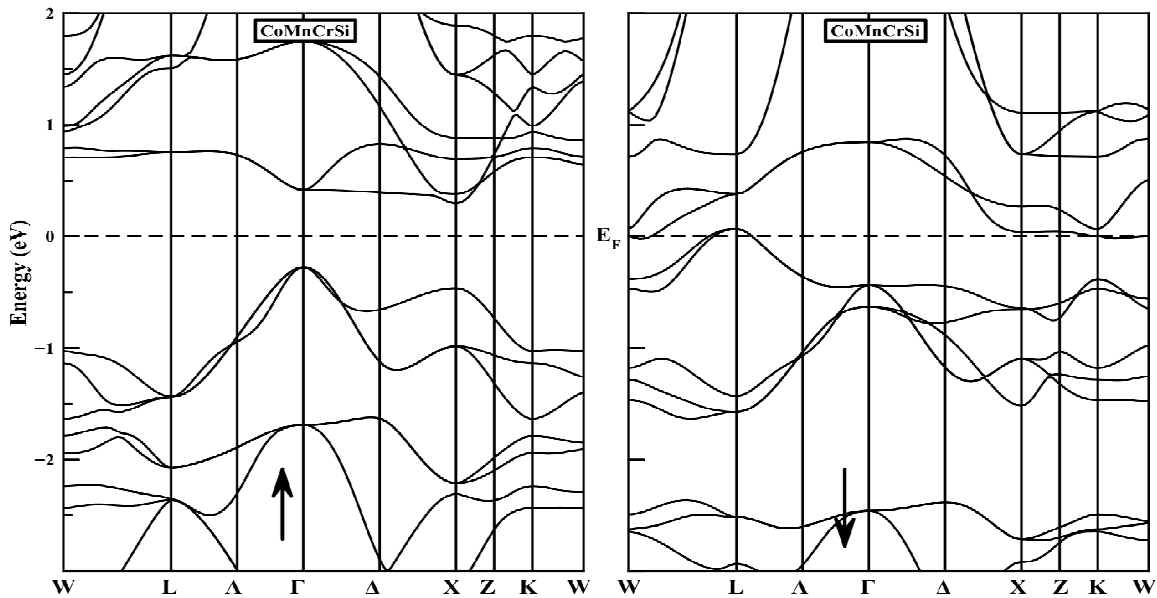


Figure III.4 : Structure de bandes magnétique calculée à l'équilibre pour le composé CoMnCrSi avec l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. (\uparrow) spin haut, (\downarrow) spin bas.

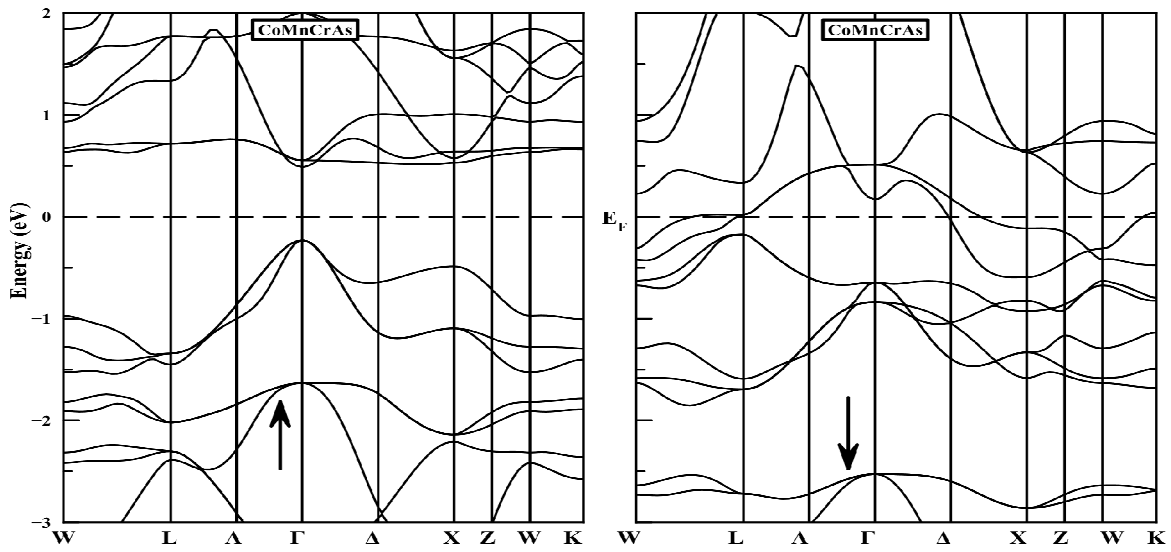


Figure III.5 : Structure de bandes magnétique calculée à l'équilibre pour le composé CoMnCrAs avec l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. (\uparrow) spin haut, (\downarrow) spin bas.

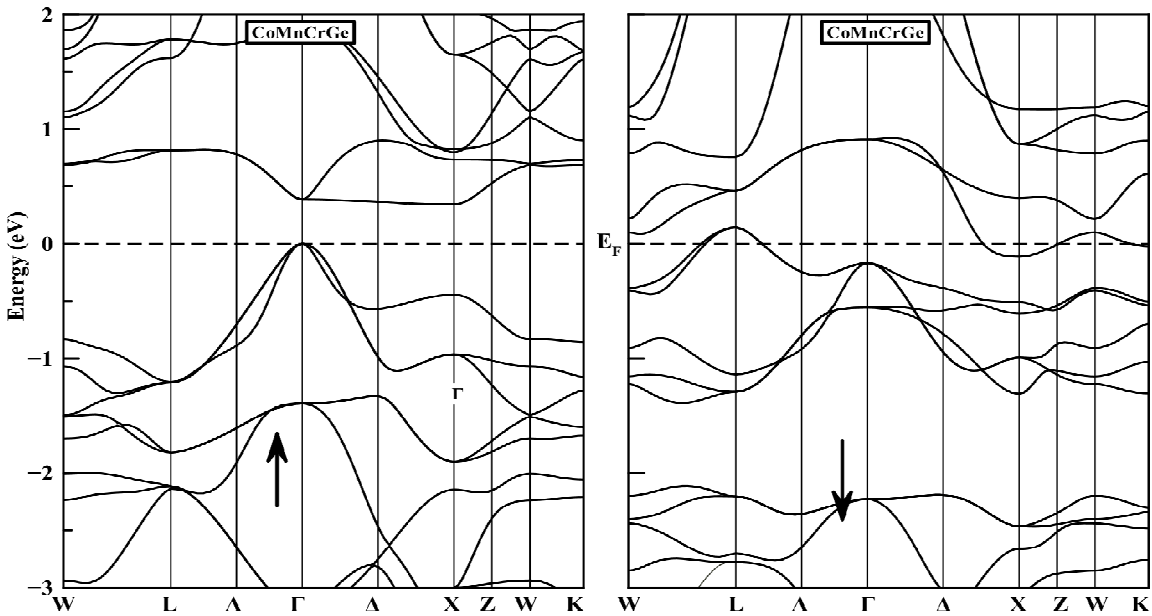


Figure III.6 : Structure de bandes magnétique calculée à l'équilibre pour le composé CoMnCrGe avec l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. (\uparrow) spin haut, (\downarrow) spin bas.

On constate que le moment magnétique total par unité de formule calculé en utilisant la GGA ont des valeurs entières (voir Tableau III.6), $1.00 \mu_B$, $2.00 \mu_B$, $2.00\mu_B$ et $3.00 \mu_B$ pour les composés CoMnCrAl, CoMnCrGe, CoMnCrSi et CoMnCrAs, respectivement et obéit à la règle de Slater-Pauling pour les composés demi-métalliques ferromagnétiques HMF avec la structure Heusler [18,19], $M_{tot} = (Z_{tot}-24)$ ici M_{tot} et Z_{tot} sont le moment magnétique total par unité de formule et le nombre d'électrons de valence totale. Z_{tot} est 25, 26, 26 et 27 pour CoMnCrAl, CoMnCrGe, CoMnCrSi et CoMnCrAs, respectivement.

<i>Compound</i>	E_g	E_{HM}	μ_{tot}	μ_{Co}	μ_{Mn}	μ_{Cr}	μ_x	μ_{int}
<i>CoMnCrAl</i>	0.50	0.19	1	+1.12	-1.278	+1.302	-0.040	-0.104
<i>CoMnCrAs</i>	1.14	0.5	3	+1.366	-0.813	+2.387	+0.049	0.011
<i>CoMnCrSi</i>	1.0	0.34	2	+1.193	-0.943	+1.84	+0.038	-0.128
<i>CoMnCrGe</i>	0.95	0.03	2	+1.283	-1.394	+2.18	+0.021	-0.102

Tableau III.6: *Energie du gap de la partie semiconductrice E_g (eV), Le gap demi-métallique (the half-metallic gap) E_{HM} (eV), le moment magnétique total μ_{tot} (μ_B), le moment magnétique par atome (Co, Mn, Cr, Z=Al, As, Si, Ge), le moment magnétique dans la région interstitielle (μ_i) pour les composés CoMnCrZ (Z = Al, As, Si, Ge).*

III.7.2. Densités d'états totales et partielles:

Comme le montre le tableau III.6, la contribution principale au moment magnétique total est due aux éléments de transition (Co, Mn, Cr) et le moment magnétique des atomes Z (Al, As, Si, Ge) est faible. Un grand mixage des états d des métaux de transition ($TM-d$) conduit à un grand moment magnétique. Afin d'expliquer les propriétés magnétiques de ces composés et d'analyser en détail l'influence du mixage des états $TM-d$, nous calculons le densité d'état totale en fonction des spin (spin-TDOS) pour tous les composés et la densité partielle des

états (spin-PDOS) pour seulement du composé CoMnCrGe en utilisant l'approximation GGA présentées dans les Fig. (III.7,8), respectivement. Comme on peut le voir, la structure générale TDOS totale est similaire pour nos composés et en raison de cette similitude dans la plupart des résultats, seuls les résultats de CoMnCrGe sont interprétés.

A partir de la figure III.8, on peut aisément confirmer que la principale contribution au moment magnétique des éléments de transition (Co, Mn, Cr) est due à nos états d et que le moment magnétique de l'atome Ge est dû aux états p . Les états de liaison dans les spin majoritaires sont principalement constitués des états Co- t_{2g} et Mn- t_{2g} , alors que pour les états de liaison minoritaires, les électrons Co- $(e_g + t_{2g})$ et Cr- t_{2g} sont le bloc principal dans la gamme d'énergie entre -5 et -2 eV avec le mélange de (Co, Cr)- $(e_g + t_{2g})$ avec des états Mn- t_{2g} dans la gamme d'énergie entre -1,5 et 0 eV. Les états d des trois atomes TM (Co- e_g , Mn- e_g , Cr- $t_{2g} + e_g$) contribuent à la formation de la région anti-liante majoritaire. La région minoritaire anti-liante est moins peuplée et se compose principalement de Mn- d avec des états de Cr- t_{2g} . Au niveau de Fermi, la DOS des spin-down montre une propriété métallique due principalement à Cr- $d(t_{2g} + e_g)$, ce qui explique le grand moment magnétique de l'atome Cr (voir Tableau III.6). Dans le DOS partielle, les états Ge- s se trouvent profondément dans la bande de valence ($\sim -10,0$ eV) non représentés dans la figure.

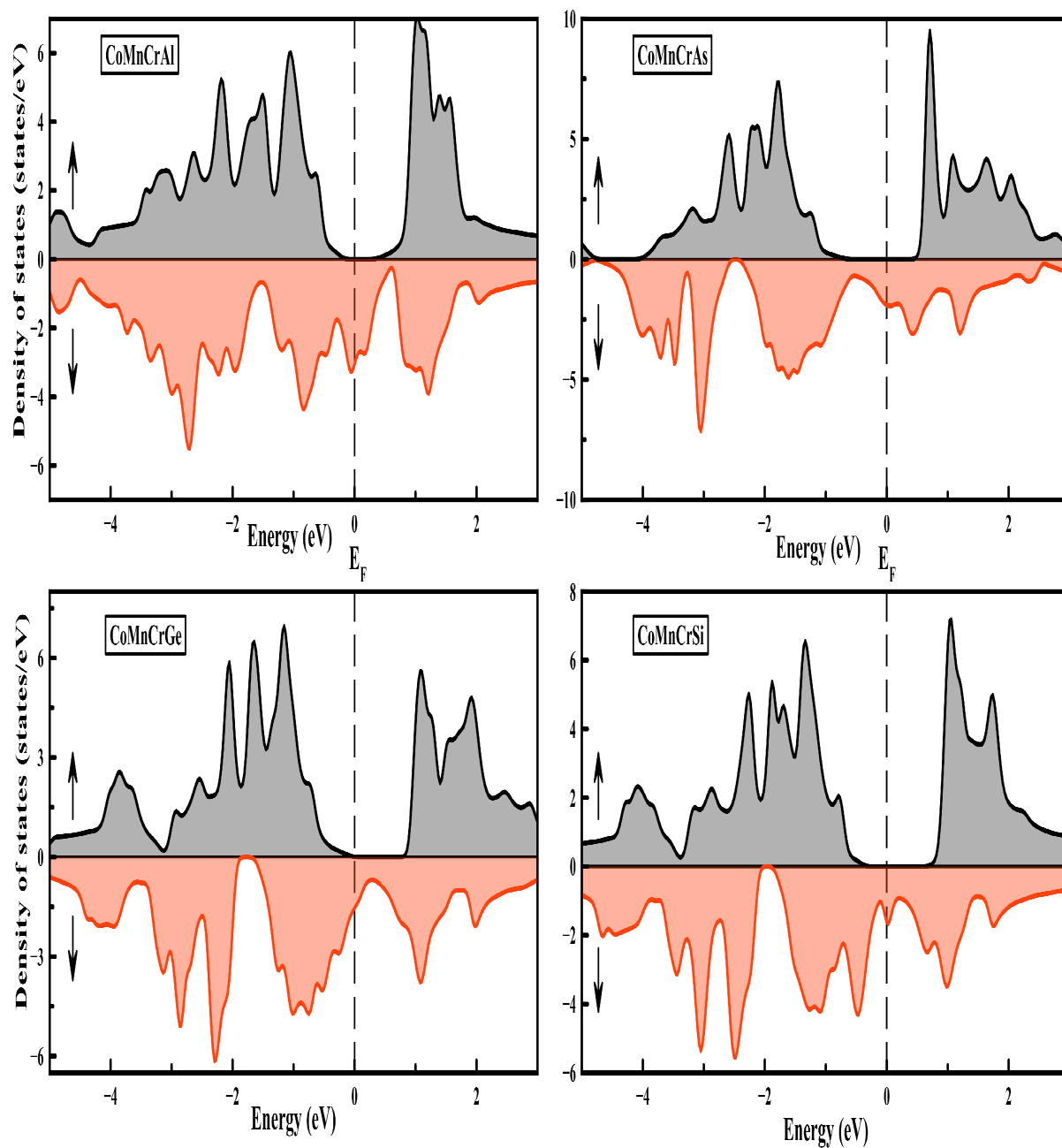


Figure III.7 : Densités d'états totales à spin-polarisé (spin-TDOS) des composés $CoMnCrZ$ ($Z = Al, As, Ge$ et Si).

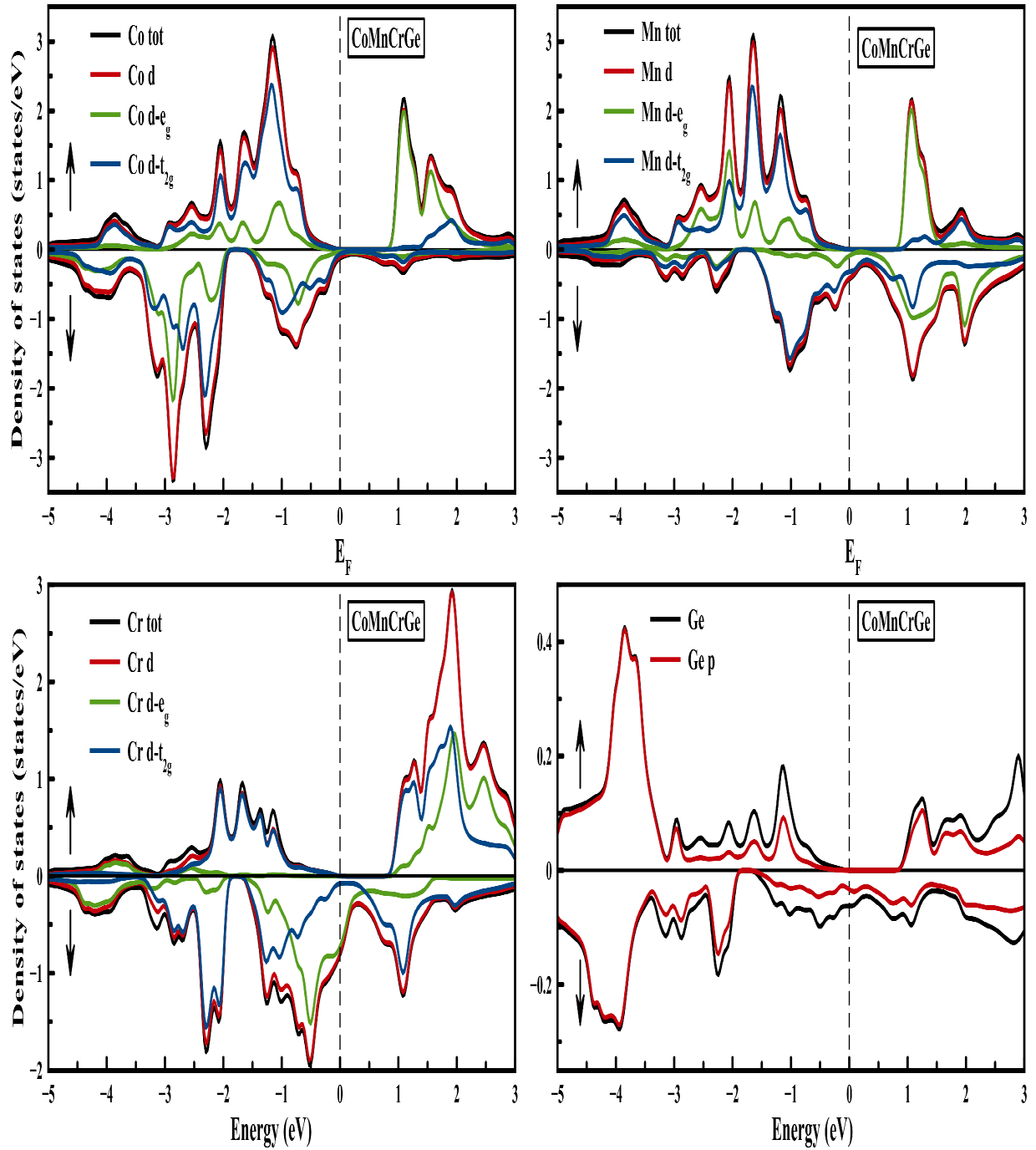


Figure III.8 : Densités d'états partielles à spin-polarisé (spin-PDOS) du composé CoMnCrGe.

III.7.3 Domaine de la demi-métallicité

Du fait que les matériaux *HM* sont habituellement utilisés dans des dispositifs spintroniques sous la forme de films minces ou multicouches, la constante de réseau change lors de la croissance épitaxiale des films ou des multicouches sur des substrats appropriés et, en conséquence, la demi-métallicité peut être détruite. Pour étudier l'effet de la constante du réseau sur la stabilité de la propriété demi-métallique, nous simulons l'influence de la contrainte de compression et de dilatation sur la structure de bande en modifiant la constante de réseau des composés. La demi-métallicité comme fonction de la constante du réseau est présentée sur la figure III.8. On voit clairement que les alliages CoMnCrAl, CoMnCrGe, CoMnCrSi et CoMnCrAs Heusler maintiennent leur nature demi-métallique avec les constantes de réseau dans une large plage de 5,51-5,758 Å , 5,085-5,8739 Å, 5,298-6,014 Å et 5,505-5,98 Å, respectivement. En outre, dans le composé CoMnCrGe, bien que l'intervalle demi-métallique E_{HM} soit faible, on constate que la demi-métallicité est plus robuste par rapport à la compression du réseau et est maintenue jusqu'à la contraction constante du réseau de 12%. Un même comportement entre ces composés est observé avec l'augmentation de la constante du réseau. Le gap des bandes majoritaires augmente initialement et diminue ensuite progressivement. Entre autres, récemment Galanakis et al. [20] ont montré que la contraction et l'expansion de la constante du réseau influent principalement sur les électrons p délocalisés et n'influencent pas considérablement les électrons d bien localisés des métaux de transition.

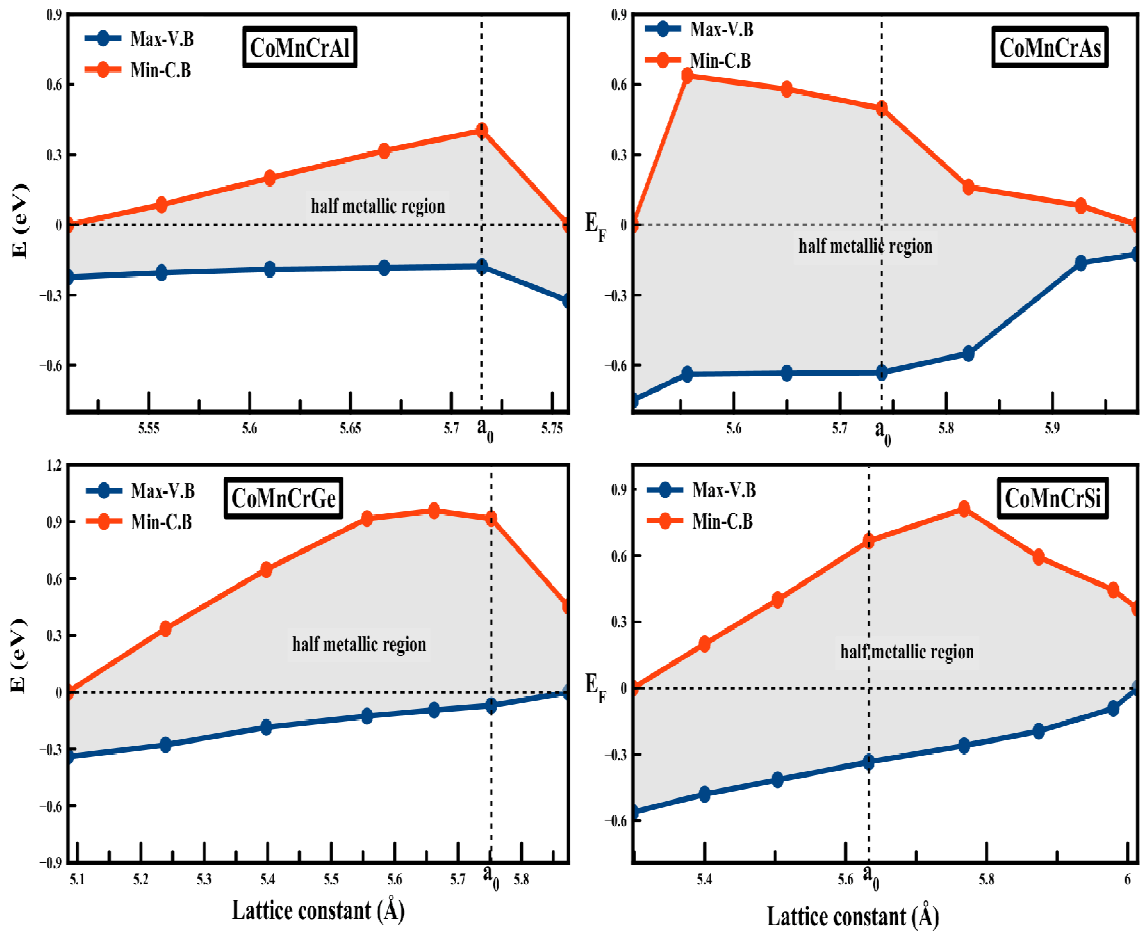


Figure III.8: Dépendance de la demi-métallicité (HM) en fonction de la variation de la constante de réseau de $CoMnCrZ$ ($Z = Al, As, Ge$ et Si). La ligne bleue (ligne rouge) correspond aux maximums de bande de valence (minimum de bande de conduction) dans les spin majoritaires (spin-up).

III.8 Conclusion

En conclusion, on a calculé la structure électronique et les propriétés magnétiques des nouveaux alliages quaternaires de Heusler CoMnCrZ (Z = Al, Si, Ge et As) en utilisant les principes premiers de théorie de densité fonctionnelle (DFT) couplée à la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FPLAPW+lo*) où le potentiel d'échange et de corrélation est modélisé par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans tous les composés, la structure de configuration *type1+FM* stable était énergiquement plus favorable que les structures de type 2 et de type 3. Une méthode numérique de premier principe a été utilisée pour calculer les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} .

La constante de réseau d'équilibre dans nos calculs de GGA ont montré que CoMnCrGe, CoMnCrAl, CoMnCrSi et CoMnCrAs sont des ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) avec des gap half-métallique E_{HM} de 0,03 eV, 0,19 eV, 0,34 eV et 0,50 eV, respectivement. Le moment magnétique de spin total par unité de formule en μ_B suit la règle $M_{tot} = Z_{tot}-24$. La demi-métallicité se révèle robuste par rapport à la compression du réseau et est maintenue jusqu'à la contraction constante du réseau de 3,71%, 4,3%, 4,77% et 12% respectivement pour CoMnCrAl, CoMnCrAs, CoMnCrSi et CoMnCrGe. En raison de leurs gap half-métallique E_{HF} considérables et de leurs demi-métallicités robustes, les quatre composés de Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z= Al, As, Si et Ge) devraient être utiles dans des applications spintroniques potentielles. A notre connaissance, la plupart des propriétés étudiées sont rapportées pour la première fois et fournissent une référence pour les travaux expérimentaux futurs.

References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Technische Universität Wien, Austria, 2001).
- [2] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 30, 561 (1984).
- [3] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [7] Xu Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105, 07E901 (2009).
- [8] K. Ozdogan, E. S. Sasioglu, I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113, 193903 (2013).
- [9] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1947).
- [10] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65, 349 (1952).
- [11] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, (1928).
- [12] A. Reuss, *A. Angew. Mater. Phys.* 9, 49 (1929).
- [13] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, X. Cheng, *Comput. Mater. Sci.* 44, 774 (2008).
- [14] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [15] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).

[16] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, (1973).

[17] M.E. Fine, M.D. Brown, H.L. Marcus, *Scr. Metall* 18, 951 (1984).

[18] I. Galanakis, P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B* 67, 104417 (2003).

[19] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, *J. Phys. D* 39, 765 (2006).

[20] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. S , Sasıoglu, *J. Phys.: Condens. Matter* 26, 086003 (2014).

Résumé:

L'approche des premiers principes est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques des composés Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z = Al, Si, Ge et As) en utilisant le potentiel complet linéarisé augmenté (FP-LAPW) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le calcul des paramètres du réseau d'équilibre concordent bien avec les données théoriques disponibles. Le résultat négatif obtenu de l'énergie de formation montre que les composés CoMnCrZ (Z = Al, Si, Ge, As) ont une forte stabilité structurale. Les constantes élastiques C_{ij} sont calculées en utilisant la variation d'énergie totale avec la technique de déformation. Le module d'élasticité (module de cisaillement, module de Young, rapport de Poisson, vitesses sonores, la température de Debye et la température de fusion sont dérivées des constantes élastiques monocristallines obtenues. Le mécanisme de ductilité des composés étudiés est discuté à travers les constantes élastiques C_{ij} . Nos calculs avec l'approximation GGA prédisent que CoMnCrGe, CoMnCrAl, CoMnCrSi et CoMnCrAs sont des ferromagnets demi-métalliques (HMF) avec un gap demi-métallique E_{HM} de 0,03 eV, 0,19 eV, 0,34 eV et 0,50 eV pour, respectivement. On constate également que la demi-métallicité est maintenue sur une large gamme des constantes de réseaux.

Abstract.

First-principles approach is used to study the structural, electronic and magnetic properties of CoMnCrZ (Z = Al, Si, Ge and As) quaternary Heusler compounds, using full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) scheme within the generalized gradient approximation (GGA). The computed equilibrium lattice parameters agree well with the available theoretical data. The obtained negative formation energy shows that CoMnCrZ (Z = Al, Si, Ge, As) compounds have strong structural stability. The elastic constants C_{ij} are calculated using the total energy variation with strain technique. The polycrystalline elastic moduli (namely: the shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, sound velocities, Debye temperature and melting temperature were derived from the obtained single-crystal elastic constants. The ductility mechanism for the studied compounds is discussed via the elastic constants C_{ij} . Our calculations with the GGA approximation predict that CoMnCrGe, CoMnCrAl, CoMnCrSi and CoMnCrAs are half-metallic ferrimagnets (HMFs) with a half-metallic gap EHM of 0.03 eV, 0.19 eV, 0.34 eV and 0.50 eV for, respectively. We also find that the half-metallicity is maintained on a wide range of lattice constants.

ملخص:

باستعمال نظرية الكثافة تمت دراسة الخواص البنيوية، اللونية، الديناميكية، الالكترونية و المغناطيسية للمركبات هاسلر الرباعية . اجريت الحسابات على اساس طريقة. من خلال التحليل البنيوي ظهر أن البنية أكثر تزاونا لكل هؤلاء المركبات الفيرو المغناطيسي هاسلر الرباعية هي البنية نوع I + فيرو المغناطيسي. ايضا في ما يخص العزم المغناطيسي الكلي كامل و يخضع للقاعدة بولينغ سليتر. باستعمال الثوابت المرنة تمت دراسة لأول مرة معامل الحجم، درجة حرارة ديبياي، السرعة الصوتية، درجة حرارة الانصهار. الحسابات ايضا وضحت لنا ان كل هذه المركبات هاسلر الرباعية هي مركبات فيرومغناطيسية ونصف معدنية.