

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



# **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## **MASTER**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : Physique des Matériaux**

Par

**BELGHAZALI SOMIA**

Sur le thème

**Etude théorique des propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques du composé half-Heusler LiSrSi**

**Soutenu le : 13/07/2021 devant le jury composé de :**

<b>Mr. Zemouli Mostefa</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. Abada Ahmed</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Mr. Kouidri Smain</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mme. Mokhtari Habiba</b>	<b>MAA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Examinatrice</b>

**Année Universitaire 2020 - 2021**

## *Remerciements*

Tout d'abord, je remercie ALLAH, le Tout-puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terminer ce présent travail.

Ce travail a été effectué au département de physique de la faculté des sciences de l'université Moulay Tahar –Saïda- dirigé par Mr. Abada ahmed; je tiens à le remercier en tout premier lieu pour avoir dirigé ce mémoire. Tout au long de cette année, il a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de ce mémoire. Pour tout cela, sa confiance et sa disponibilité, je le remercie vivement.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner Mr. le président et les membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner ce modeste travail.

Toute ma famille et mes amies qui, par ses encouragements et leur assistance morale, m'a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.

Merci à tous!



## **Dédicace :**

*Je dédie ce modeste travail :*

- *A mes chers parents.*
- *A mon mari*
- *A mes soeurs :Kheira ,fadila,Fatoum,Chaima*
- *A mes frères : Kadéro,Habib,Jamel*
- ➤ *A toute ma famille.*
- ➤ *A toutes mes amies.*
- ➤ *A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*

**SOMIA**

## Sommaire

---

Sommaire .....	1
Listes des figures.....	4
Listes des tableaux.....	6
Introduction Générale.....	8
Chapitre I L'intérêt des demi- métaux	
I.1 Introduction.....	11
I.2 Electronique de spin (spintronique):.....	12
I.3 Magnétorésistance.....	13
I.3.1 Magnétorésistance géante(GMR).....	13
I.3.2 La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR).....	14
I.4 Demi-métallicité des alliages de Heusler.....	16
I.4.1 Introduction.....	16
I.4.2 Définition d'un matériau demi-métallique .....	18
I.4.3 Les composés Heusler.....	20
I.4.4 Le Magnétisme et les alliages Heusler.....	20
I.4.5 Le ferromagnétisme demi-métallique.....	21
Chapitre II théorie de la fonctionnelle la densité(DFT)	
II.1 Introduction.....	26
II.2 Equation de Schrödinger.....	26
II.3 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	28
II.4 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	28
II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	30
II.5.1 Le modèle de Thomas-Fermi.....	31
II.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	31

## Sommaire

---

II.5.3 Les équations de Kohn-Sham .....	32
II.6 Approximation de la densité locale (LDA).....	32
II.7 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
II.8 Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	34
II.9 L'approximation mBJ.....	35
II.10 La self consistance dans les calculs de la DFT.....	35
Chapitre III Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	
III.1 Introduction .....	40
III.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.....	40
III.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	41
III.2.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) .....	45
III.3. Rôles des énergies de linéarisation .....	46
III.4 Développement en orbitales locales.....	47
III.4.1. Méthode LAPW+LO .....	47
III.4.2. Méthode APW+LO.....	48
III.5. Concept de la méthode FP-LAPW .....	49
III.6. Le code Wien2K .....	50
III.6.1. Description générale du Code Wien2K .....	50
III.6.2. Algorithme du Wien2K.....	51
Chapitre IV Résultats et discussions	
IV-1 Introduction .....	53
IV-2 Les détails de calcul.....	55
IV-3 Propriétés structurales.....	56

## *Sommaire*

---

IV. 4 Propriétés électroniques.....	58
IV. 4. 1. Structures de bandes.....	58
IV. 4. 2. Densité d'états électroniques (DOS).....	62
IV-5 Propriétés magnétiques .....	64
IV-6 Effet de distorsion .....	65
Conclusion générale .....	72



## Listes des Figures

---

### Chapitre II

**Figure I-1** Concept d'applications des composants spintronique.....13

**Figure I-2** Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.....14

**Figure I- 3** Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde,(b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant.....15

**Figure I-4** Représentation schématique de la densité d'états pour un demi- métal, métal et semi-conducteur.....18

**Figure I-5** Schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique.....19

**Figure I-6** (a) Composé Half-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés  $X_2YZ$  de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler d'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique.....21

**Figure I-7** Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique.....22

### Chapitre II

**Figure II.1:** L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.....34

### Chapitre III

**Figure III-1 :** Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».....37

**Figure III.2 :** Organigramme des programmes du code Wien2K.....46

### Chapitre IV

**Figure IV-1** Les alliages full-Heusler  $X_2YZ$  ont la structure  $L2_1$  formée de quatre réseaux cfc interpénétrés. Les alliages Half-Heusler XYZ ont la structure  $C1_b$  qui est similaire à la structure  $L2_1$ , sauf qu'un des deux éléments X est manquant.....49

**Figure IV-2 :** Energie totale de la phase  $\alpha$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).....53

**Figure IV-3 :** Energie totale de la phase  $\beta$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).....54

## Listes des Figures

---

- Figure IV-4 :** Energie totale de la phase  $\gamma$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).....54
- Figure IV-5:** Energies totales calculées dans les trois phases ( $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).....55
- Figure IV-6 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage LiSrSi pour des spins majoritaires dans la phase  $\alpha$ .....57
- Figure IV-7 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage LiSrSi pour des spins minoritaires dans la phase  $\alpha$ .....58
- Figure IV-8 :** Densités d'états totales et partielles (états /eV) en fonction de l'énergie (eV) du composé LiSrSi.....60
- Figure IV-9 :** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Li, Sr et Si en fonction du paramètre de maille de l'alliage LiSrSi dans la phase  $\alpha$ .....64

## Listes des tableau

---

### Chapitre I

**Tableau I-1** Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....17

### Chapitre VI

**Table IV-1** Positions de Wyckoff des sites inéquivalents dans la structure du type  $C1_b$  pour les phases  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ .....49

**Tableau IV-2** Les valeurs des paramètres de maille  $a$  ( $\text{\AA}$ ) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), l'énergie  $E_0$ (Ry); le volume  $V_0$ ( $a.u.^3$ ), le module de compression B(GPa), sa dérivée B' et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$ (eV) dans l'état ferromagnétique.....58

**Tableau IV-4 :** Les valeurs calculées des moments magnétiques total, partiels et interstitiel du composé LiSrSi.....62

**Tableau IV-5 :** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Li, Sr et Si calculés, en unité  $\mu_B$ , pour le composé LiSrSi dans la phase  $\alpha$  en fonction du paramètre de maille.....63

# *Introduction Générale*



## Introduction Générale

---

L'électronique classique repose sur une des propriétés de l'électron, la charge électrique cependant, cette électronique se heurte à des problèmes de miniaturisation, puisqu'il existe une limite physique qu'il n'est pas possible de franchir sans repenser le concept de cette électronique.

Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique où en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération pour agir sur mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation de stockage et la détection de l'information.

La spintronique a eu un grand succès en 1980 pour la multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs. La révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semi-conducteurs. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur), devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce.

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique  $C1_b$ , particulièrement les alliages half Heusler ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs, car ils ont d'abord été considérés par Heusler. Les alliages full et half Heusler ont exposés un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grande tension, ont récemment fait l'objet très attractif de recherches actuelles. Cependant pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire de façon plus approfondie ce type de matériaux.

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage half Heusler  $\text{LiSrSi}$  en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation GGA avec la méthode de FP-LAPW dans le code WIEN2K.

## *Introduction Générale*

---

Ce mémoire est structuré comme suit :

- Le premier chapitre présente l'intérêt des demi-métaux.
- Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).
- Le troisième chapitre présente la méthode FP-LAPW (Full Potentiel-Linearized Augmented Plane Wave) dans le code WIEN2K.
- Le quatrième chapitre résume nos résultats et leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec autre travail théorique en littérature.
- Enfin, une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.



# *Chapitre I*

## *L'intérêt des demi- métaux*



Wondershare  
PDFelement

### *1.1 Introduction :*

L'électronique de spin est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. C'est une technique, qui contrairement à l'électronique classique, exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations.

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information, mais au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment magnétique (le spin).

Aujourd'hui, ce phénomène est utilisé dans les vanes de spin. Ces dispositifs composés de deux couches ferromagnétiques (électrode) séparées par un espace métallique (barrière) possèdent une résistance électrique qui varie en fonction de la configuration magnétique des électrodes.

L'évolution des vanes de spin en jonctions tunnel magnétiques (TMR) sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel à température ambiante. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement.

Les demi-métaux caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi, ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM).

Les briques de base des vanes de spin et des jonctions tunnel magnétiques sont les couches minces ferromagnétiques. L'amélioration de ces dispositifs doit naturellement passer par l'amélioration des films utilisés. Théoriquement, l'utilisation de certains alliages Heusler, tels que  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$  ou  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , dans ces dispositifs de spintronique réduirait la consommation énergétique par l'utilisation

d'un courant électrique de plus faible intensité. Cependant, pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie ce type de matériaux.

### *1.2 Electronique de spin (spintronique):*

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon ( Figure I.1 ) [1 -2]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

En outre ; le spin de l'électron peut être relié à l'optique par l'intermédiaire de la hélicité du photon qui permet un transfert beaucoup plus rapide des données. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin électron [3-4].

L'effet de GMR déjà a été employé pratiquement dans des têtes du lecteur de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante. On la découvre plus tôt que l'effet de GMR mais n'a pas été réalisé à la température ambiante que récemment [5-6]. Le futur TIC exigera un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS qui est le premiers DMS utilisé dans les effets magnéto-optique [7].

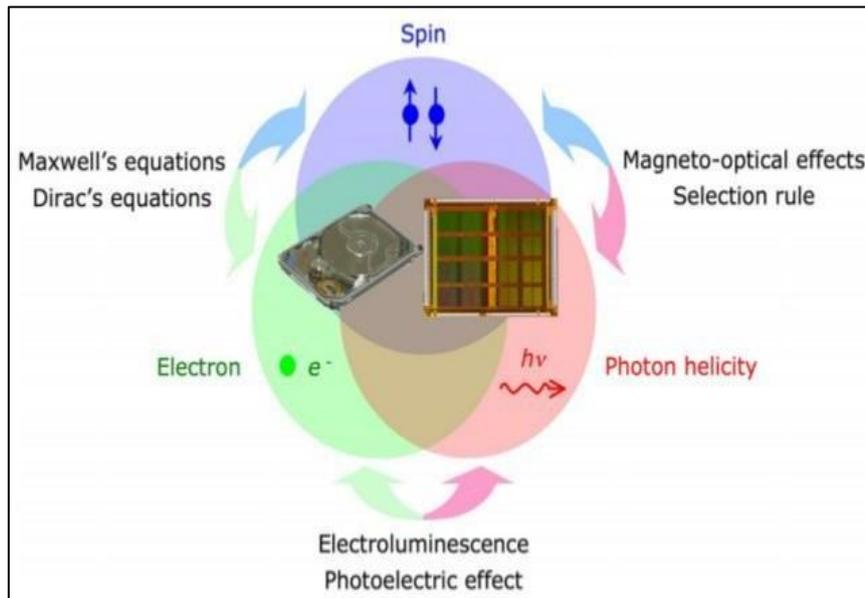


Figure I-1 Concept d'applications des composants spintroniques [8].

### I.3 Magnétorésistance :

#### I.3.1 Magnétorésistance géante(GMR) :

##### - Principes fondamentaux :

En 1988, Baibich et al ont trouvé une importante diminution de la résistance dans une structure [Fe (3 nm)/Cr (0,9 nm)] sous l'application d'un champ magnétique. Un changement de 50 % a été découvert à l'aide ( $R_{max} - R_{min}$ ) /  $R_{max}$  à 4.2 K, comme illustré à la figure I-2 [9].

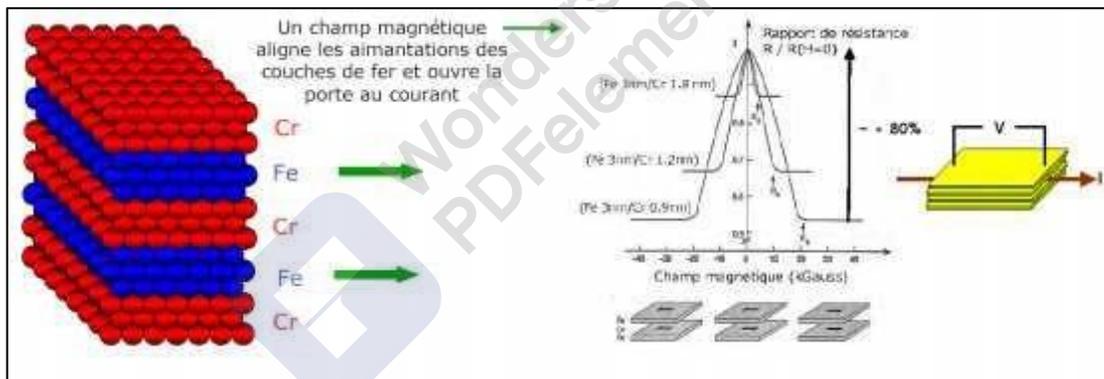
Depuis lors, les structures en multicouches pour la GMR ont été largement étudiés [10]. En raison de l'amélioration des techniques d'épitaxie ou de préparation, la structure du GMR a été simplifiée à une couche minces en sandwich composé d'une couche ferromagnétique (FM)/non magnétique (NM)/FM.

L'effet GMR dépend de la diffusion dépendante du spin, comme décrit l'équation ci-dessous. La résistance présente un minimum ( $R_{min}$ ) lorsque l'aimantation dans les couches ferromagnétiques voisines sont alignées parallèlement, alors qu'il

présente un maximum ( $R_{max}$ ) avec un alignement antiparallèle. Un rapport GMR est donc défini comme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} \quad (I.1)$$

Dans le cas d'une structure à trois couches simples, typiquement un rapport GMR à la température ambiante est d'environ 10%. En 1997, il a été signalé qu'une couche nano-oxyde insérée entre la couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique augmente le rapport GMR en raison de la réflexion spéculaire [11].



**Figure I-2** Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

### *1.3.2 La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR):*

#### *- Principes fondamentaux :*

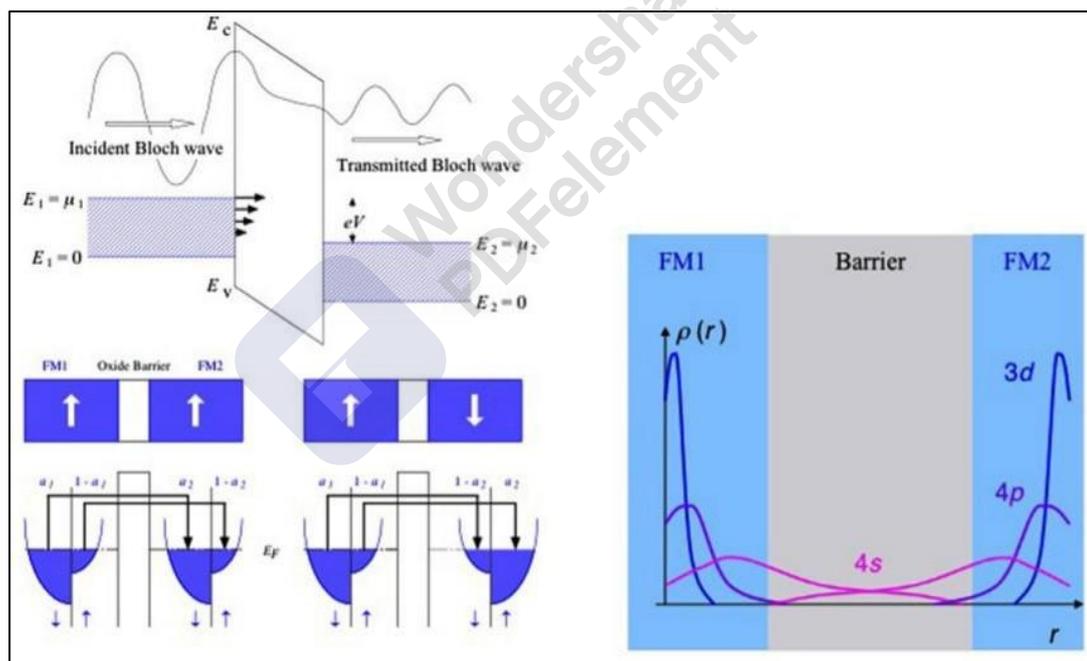
Jullière pour la première fois a trouvé une magnétorésistance de 14 % dans les jonctions de Fe/GeO/Fe à 4.2 K [12], comme le montre schématiquement à la figure I-3. Ces jonctions sont les mêmes que les structures GMR avec le couche métal non

magnétique, remplacée par une barrière de l'oxyde. TMR nécessite configuration où le courant est perpendiculaire au plan des couches minces (CPP) pour éviter une conduction ohmique à travers les couches métalliques.

### - Origine:

Théoriquement, un ratio TMR est compris dans une limite de diffusion à être semblable au ratio GMR :

$$\frac{R^{AP} - R^P}{R^P} = \frac{2P_{FM1}P_{FM2}}{1 - P_{FM1}P_{FM2}} \quad (I.2)$$



**Figure I- 3** Schémas de (a) l'effet tunnel quantique de l'électron à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant.

où PFM1 et PFM2 sont les polarisations de spin des couches FM1 et FM2, respectivement, qui sont définies comme :

$$P = \frac{N \uparrow - N \downarrow}{N \uparrow + N \downarrow}$$

La conductance dans les configurations parallèle (GP) et antiparallèle (GAP) sont obtenues en utilisant la DOS pour les deux couches ferromagnétiques.

### **Remarque :**

Ici, nous identifions quelques grandes questions qui doivent être surmontées pour concevoir un nouveau dispositif spintronique et de faire avancer les technologies actuelles, en particulier dans leur rapidité et efficacité. Parmi ces questions, on comporte le point suivant :

Le transfert des sources de spin comme les semi-conducteur magnétiques, la demi-métallicité ferromagnétique, les alliages de Heusler, pérovskites, rutilés, spinelle, les matériaux avec une anisotropie perpendiculaire.

Notre travail porte sur une de ces questions c'est les alliages de Heusler.

## ***1.4 Demi-métallicité des alliages de Heusler***

### ***1.4.1 Introduction :***

En 1903, les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, ces alliages sont classés en deux familles, ce classement est en fonction de leur composition chimique, la première famille est la famille " Full-Heusler". Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme  $X_2YZ$ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi- conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des "Half-Heusler". Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ.

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z).

Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs *ab-initio* tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co) et qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leur haute température de Cuire.

Le tableau I-1 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

**X<sub>2</sub>YZ 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 2.40	Au 1.90	Hg 1.80	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		

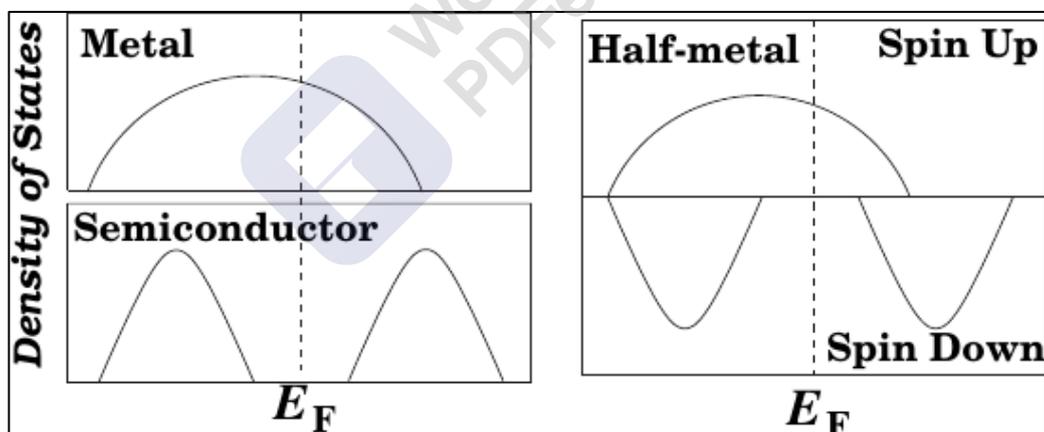
**Tableau I-1** Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [13]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétiques composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composés et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [14]. Sur la base des calculs de leur structures de bandes une nouvelle classe d'alliages

Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [10,12].

La grande classe de composés magnétiques  $X_2YZ$  montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique [15], magnétocalorique [16] et les caractéristiques magnéto-structurelles [17].

L'intérêt majeur de certains alliages Heusler que nous décrivons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présentent une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (Figure I-4) [18].



**Figure I-4** Représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal, métal et semi-conducteur.

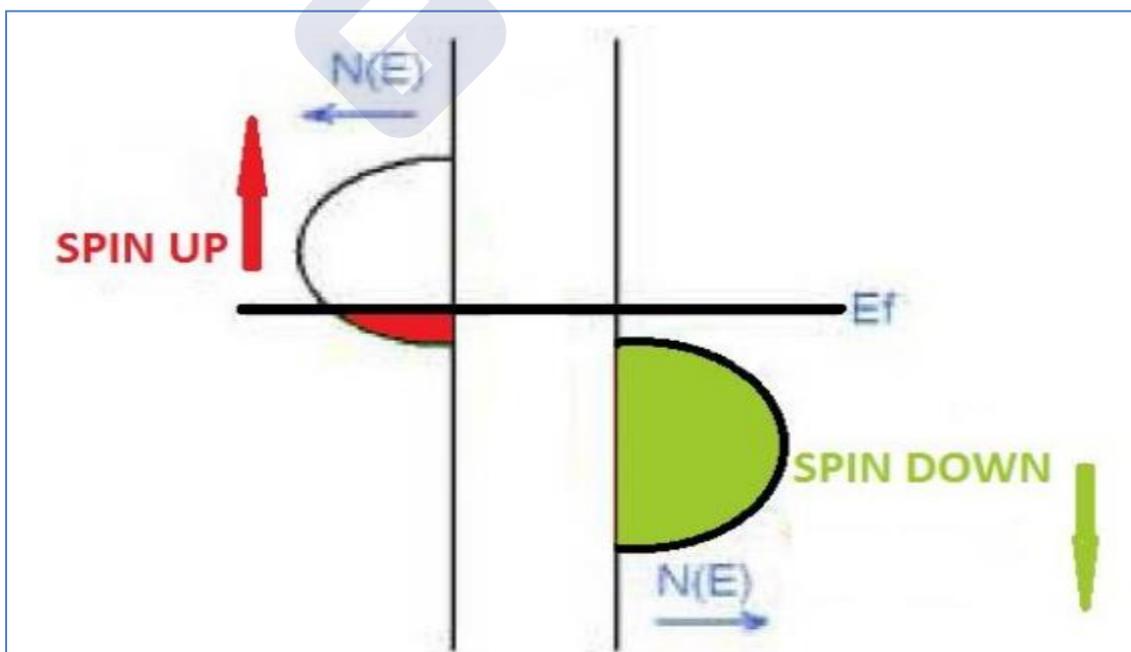
#### ***1.4.2 Définition d'un matériau demi-métallique :***

Dans les années 1980, De Groot et al [11] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent un caractère

métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie qu'une polarisation entre les spins se produit au niveau de Fermi. Cette polarisation (P) peut être définie comme suit:

$$P = \frac{N^{\downarrow}(E_F) - N^{\uparrow}(E_F)}{N^{\downarrow}(E_F) + N^{\uparrow}(E_F)} \quad (I.3)$$

Depuis son introduction par de Groot et ses collègues, la notion de demi-métallicité ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Un demi-métallique ferromagnétique idéale n'a qu'une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande en spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de Fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états a une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de Fermi, par exemple les spins majoritaires, de sorte que  $N^{\downarrow}(E_F) = 0$ , mais dans l'autre direction des spins minoritaires  $N^{\uparrow}(E_F)$  est non nulle (Figure I-5). Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.



**Figure I-5** Schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique.

### *1.4.3 Les composés Heusler :*

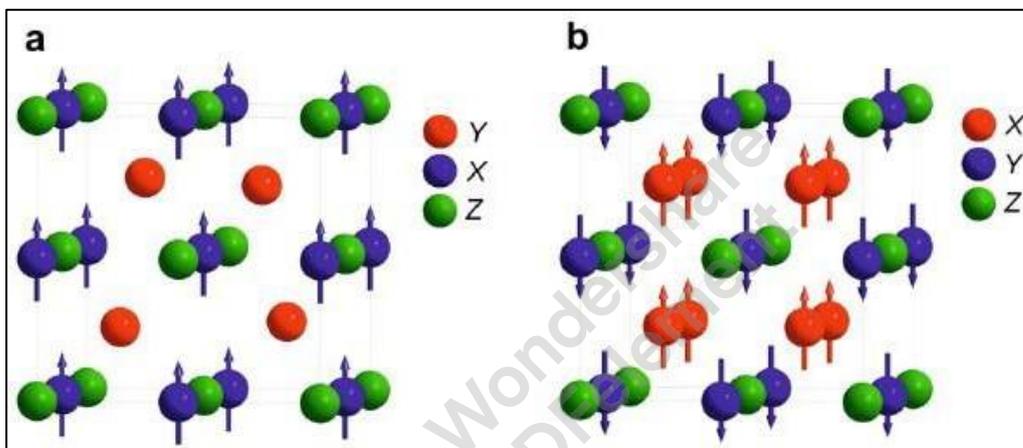
Dans le passé, les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale  $X_2YZ$ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2VAl$  [5,21]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [6]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

### *1.4.4 Le Magnétisme et les alliages Heusler :*

Les alliages Heusler ont attiré la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler découvrait ses propriétés ferromagnétiques [1,22]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée comme structure cubique à faces centrées [6,23]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [24,25]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans  $MnNiSb$  par de Groot et al. [26] et dans  $Co_2MnSn$  par Kübler et al. [27] 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 transporter un moment magnétique, comme indiqué sur la figure I-6.

Dans les composés Heusler  $X_2YZ$ , 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-6) [26]. En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler  $X_2YZ$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

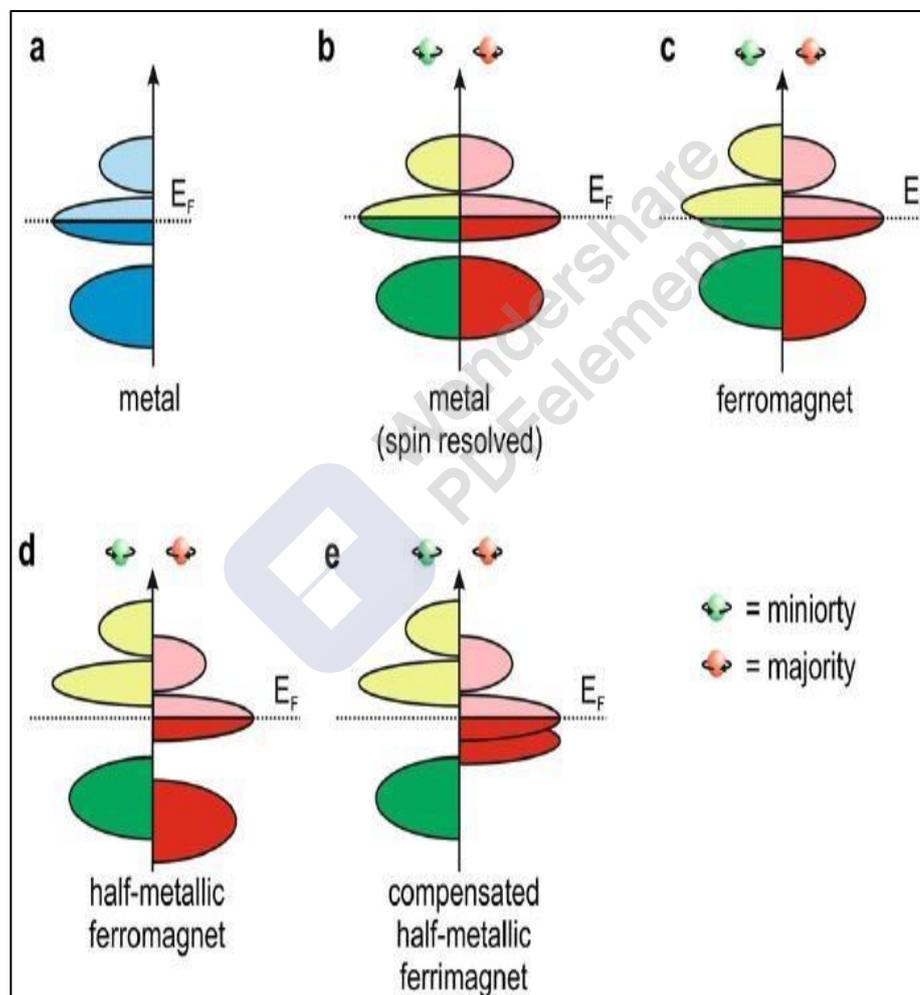


**Figure I-6** (a) Composé Half-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés  $X_2YZ$  de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler d'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique.

#### *1.4.5 Le ferromagnétisme demi-métallique :*

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur les leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolantes en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [26,27]. De Groot et all. ont développé un système de classification du ferromagnétisme demi-métalliques en trois groupes distingués [28].

La figure I-7. présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) (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 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.



**Figure I-7** Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique.

## Références

---

- [1] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) Spin Electronics (Berlin: Springer) (2001).
- [2] G A Prinz Science 282 1660 (1998).
- [3] H C Torrey Phys. Rev. B 104 563(1956).
- [4] P M Levy Solid State Phys. 47 367 (1994).
- [5] P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers. Phys. Rev. Lett. 57 2442 (1986).
- [6] N F Mott. Proc. Phys. Soc. 47 571 (1935).
- [7] J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien. Phys. Rev. Lett. 68 3749 (1992).
- [8] R J Jr Soulen et al. Science 282 85 (1998).
- [9] M N Baibich, J M Broto, A Fert, F N Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich and J Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61 2472 (1988).
- [10] U Hartmann (ed). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer) (2000).
- [11] A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo. Phys. Rev. Lett. 92 077205 (2004).
- [12] M Jullière. Phys. Lett. A 54 225 (1975).
- [13] M Johnson IEEE Spectrum 37 33 (2000).
- [14] P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 1221 (1971).
- [15] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163 . J S Moodera and R H Meservey Spin polarized tunnelling Magnetolectronics (2004).
- [16] H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki. Phys. Rev. Lett. 63 1849 (1989).
- [17] G Schmidt and L W Molenkamp, Electrical spin injection: spin-polarized transport from magnetic into non-magnetic semiconductors Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p (2002).
- [18] I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).
- [19] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi:

## Références

---

Phys. Rev. B 69 134410 (2004).

[20] S A Crooker, J J Baumberg, F Flack, N Samarth and D D Awschalom. Phys. Rev. Lett. 77 2814 (1996) .H Ohno, Ferromagnetic III–V semiconductors and their heterostructures Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p (2002).

[21] S S P Parkin, N More and K P Roche, Phys. Rev. Lett. 64 2304

[22] C Chappert, A Fert and F N van Dau Nature Mater. 6 813

[23] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 413 (1975).

[24] P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 1221 (1971).

[25] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 2024 (1983).

[26] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 1745 (1983).

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

[28] P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K Andersen, Phys. Rev B 49, 16223 (1994).



*Chapitre II*

*Théorie de la*

*fonctionnelle de la*

*densité (DFT)*

### II.1 Introduction:

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « **d'expériences numériques** ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée: en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer) [3].

Les méthodes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation.[4].

La résolution de l'équation de *Schrödinger* multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations [4].

Dans ce chapitre, nous allons exposer les deux méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de *schrödinger* (HF et DFT) avec ces différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes de taille importante (système complexe).

### II.2 Equation de Schrödinger:

L'équation de *Schrödinger* est une équation qui représente un solide (noyaux+électrons) dans un système quantique.

Le point de départ pour étudier les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de *Schrödinger* [4]. Pour un système à N électrons et M noyaux l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps (stationnaire), s'écrit sous la forme :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

E: est l'énergie totale de système.

$\Psi$  : est la fonction d'onde indépendante du temps.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_a}) \quad (\text{II.2})$$

$\vec{r}_i$   $i=1 \dots \dots \dots N_e$  se sont les coordonnées des électrons.

$\vec{R}_i$   $i=1 \dots \dots \dots N_a$  se sont les coordonnées des noyaux.

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{II.3})$$

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \Delta_i \quad (\text{II.4})$$

m : la masse d'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \sum_a^{N_a} \Delta_a \quad (\text{II.5})$$

$M_a$  : la masse du noyau :

3- L'énergie d'interaction électrons-électrons:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.6})$$

4- L'énergie d'interaction noyaux-noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\alpha \neq \beta}^n \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II.7})$$

5- L'énergie d'interaction électrons-noyaux :

$$V_{en} = -\sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II.8})$$

La résolution de l'équation de **Schrödinger** est extrêmement difficile car elle contient N+M corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de suivre certaine

approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de **Born-Oppenheimer**.

### II. 3 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer:

L'approximation de **Born-Oppenheimer** [5], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [6]. Selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ( $T_N = 0$ ) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux devient constant, alors on peut simplifier l'Hamiltonien de système en un Hamiltonien électronique qui s'écrit comme suit :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II.9})$$

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de **Schrödinger**.

Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (II.1) et on peut dire que la résolution de l'équation électronique devient :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.10})$$

$$\left[ \sum_i^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{n,N} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e \Psi_e \vec{R}_\alpha^0 \quad (\text{II.11})$$

où  $\vec{R}_\alpha^0$  est le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

$E_e$  : est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

### II.4 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock:

L'équation (II.10) ne peut-elle non plus; être résolue à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule, il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir en compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électron indépendant à un système d'électrons en interaction [7].

Dans l'approximation de **Hartree** [8], on considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres

électrons, désignant par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [9]:

$$\Psi_e = \prod_{i=1}^n \Psi_i \quad (\text{II.12})$$

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens individuels électroniques:

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.13})$$

$V_i(\vec{r}_i)$  : est le potentiel qui subit l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $\alpha$ .

L'énergie électronique totale est la somme des énergies de chaque électron :

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.14})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons s'écrit comme une somme des énergies potentielles :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -\int d\vec{r}' p(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{II.16})$$

$V_H(\vec{r}_i)$  : est le potentiel de **Hartree**

Le potentiel effectif est donné par l'expression suivante :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.17})$$

Donc l'équation de **Schrödinger** va être écrite par le potentiel effectif :

$$\frac{-\nabla_i^2}{2m} \Psi_i(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.18})$$

L'équation résultant par l'approche de **Hartree** ne satisfait pas le principe de **Pauli**. La correction vient de la part de **Fock** par la considération de spin up et down, donc il donne une nouvelle expression pour la fonction d'onde utilisant le déterminant de **Slater** :

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[ \begin{array}{ccc} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{array} \right] \quad (\text{II.19})$$

où N est le nombre d'électrons.

$\vec{\sigma}_i$  : représente le spin (S).

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car  $\psi$  est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (I.18) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de **Hartree-Fock** [3]:

$$\frac{-\nabla_i^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Le seul terme qui fait la différence entre Les équations de **Hartree-Fock** (II.19) et celles de Hartree (II.18) est le terme d'échange :

$$V_x = - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

L'approximation de **Hartree-Fock** permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, où chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes du plusieurs électrons les calculs doivent être difficiles, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité:

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système.

L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Pour un système de N électrons,  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité électronique au point de l'espace  $\vec{r}$  [10]. La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par **Hohenberg** et **Kohn** et ensuite étendus par **Kohn** et **Sham** [11, 12].

### II.5.1 Le modèle de Thomas-Fermi:

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas* [13] et *Fermi* [14].

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.22})$$

L'avantage de ce modèle que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudié.

Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. *Slater*, *Hohenberg* et *Kohn* ont proposé une théorie exacte et plus élaborée [3], c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

### II.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La DFT est basée sur les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [15] suivants:

**Théorème 1:** La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de la fonctionnelle de la densité. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

Avec :  $F[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de *Hohenberg* et *Kohn* s'écrit comme suit :

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II.24})$$

où T: L'énergie cinétique du système électronique.

U: L'interaction inter-particules.

T et U ne dépendent pas du potentiel extérieur.

**Théorème 2 :** Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E(\rho(\vec{r}))$  et la densité qui minimise

cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II.25})$$

### II.5.3 Les équations de Kohn-Sham :

**Kohn** et **Sham** [16] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type **Schrödinger**, appelées équations de **Kohn-Sham**:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.26})$$

$\psi_i(\vec{r})$ : la fonction d'onde de l'électron  $i$ .

$V_{ion}(\vec{r})$  : représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$  : représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.27})$$

avec :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.28})$$

L'expression de la fonctionnelle de la densité  $V_{XC}$  et donc l'énergie qui s'y rapporte  $E_{XC}$  est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [17]. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations [2].

### II.6 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de la LDA [16] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$ . Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même

densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation totale  $E_{xc}$  s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule  $\varepsilon_{XC}^{LDA}$  de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

avec :

$\varepsilon_{XC}^{LDA}$  : est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.30})$$

et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.31})$$

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène [18]. Dans ce cas, il est nécessaire de développer d'autres approximations telles que la GGA.

### II.7 Approximation du gradient généralisé (GGA):

Dans le cadre de la GGA [19], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

où  $f$  est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la

LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

### II.8 Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin:

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire sont différentes.

L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [2] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma(\vec{r}), \rho^{-\sigma}(\vec{r}), \nabla\rho^\sigma(\vec{r}), \nabla\rho^{-\sigma}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.33})$$

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}](\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

### II.9 L'approximation mBJ:

mBJ est une approximation améliorée pour le calcul du gap énergétique par la modification du potentiel de **Becke-Johnson**.

La fonctionnelle de **Tran** et **Blaha** [20] 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 les plus souvent utilisés tel que LDA [21] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [22].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [23] est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mBj}(r) = c v_{x;c}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{15}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.35})$$

$\rho_\sigma$  : La densité électronique.

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II.36})$$

$t_\sigma$  : La densité d'énergie cinétique.

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II.37})$$

$v_{X,\sigma}^{BR}(r)$  : Le potentiel de Becke –Roussel.

$$v_{X,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[ 1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] \quad (\text{II.38})$$

### II.10 La self consistence dans les calculs de la DFT :

La nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante [3] :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.39})$$

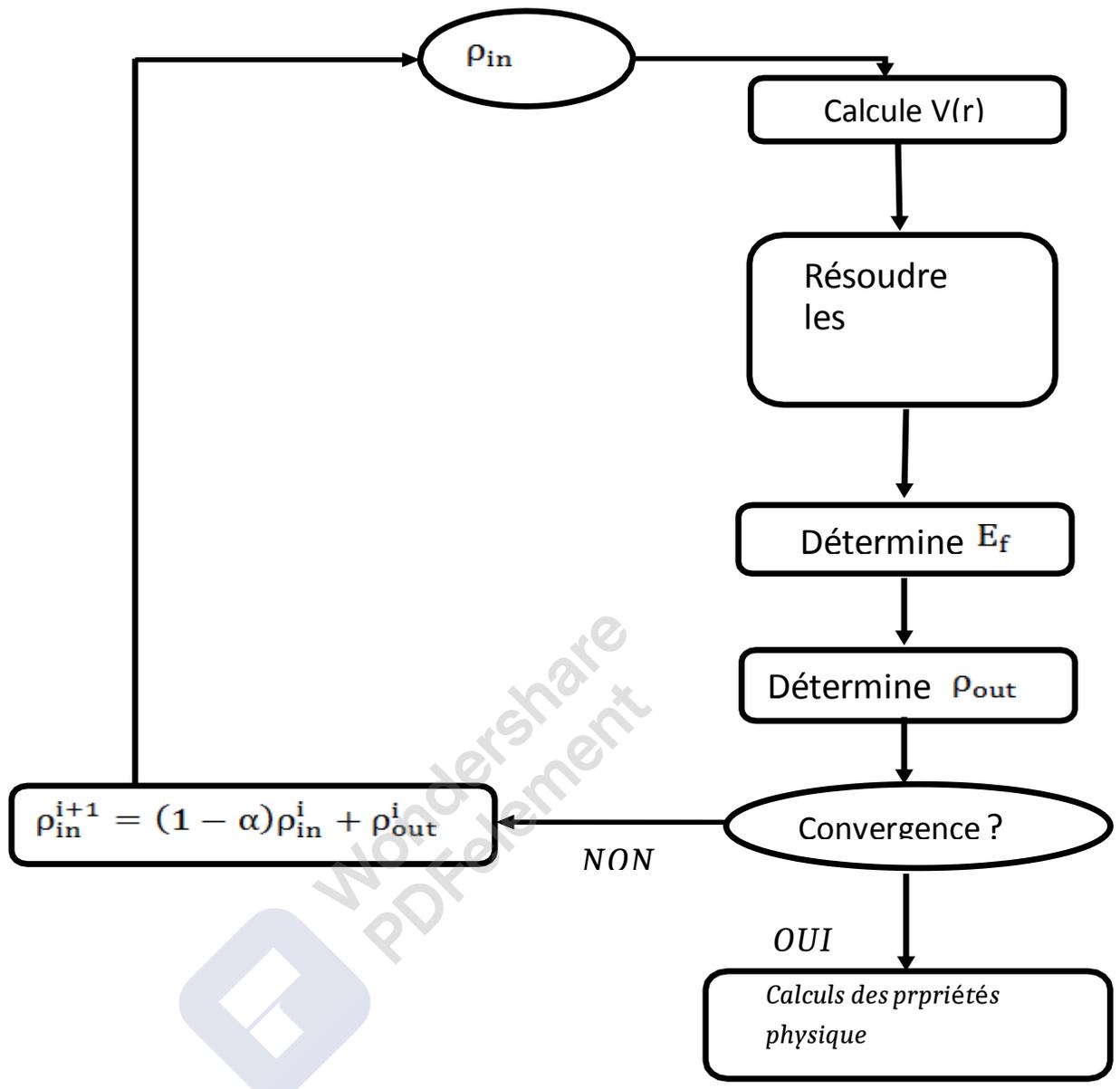
avec :

i: représente i<sup>ème</sup> itération.

$\alpha$ : est un paramètre de mélange (mixage).

Cette procédure reste en calcul jusqu'à la convergence. On peut lui schématiser par le diagramme suivant :





**Figure II-1:** L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.

## Références

---

- [1] H. Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ . Physique. Université Paris **13**, 2014. Français.
- [2] S. Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué :  $\text{ZnO}$  dopé au Cobalt. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
- [3] O. Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium ( $\text{MgO}$ ), Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran, 2010.
- [4] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2013.
- [5] H. A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).
- [6] Y. Garcia, P. Gütlich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc. 24, **89** (1928).
- [8] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys.**53** (1990) 85.
- [9] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [10] K. Hamar. Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages  $\text{FePt}$  L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMERI, Tizzi Ouezzo.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 1, **36**, B 864 (1964).
- [12] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [14] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. 136 (1964), B864-B871.
- [16] Kohn,W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.

## Références

---

- [17] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, **54** (1996) 5326.
- [18] Ch.Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x)CaxS, Pb(1-x) CaxSe et Pb(1-x) CaxTe, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [19] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048- 5079.
- [20] A. D. Becke and E. R. chem, J. Phys. **124**. 222011 (2006).
- [21] G Jaiganesh, T Merita Anto Britto, R D Eithiraj and G Kalpana, Joournal of physics: Condensed Matter, vol20, **8** (2008).
- [22] V. Fock, Z. Phys. 61 , **126** (1930); 62, **795** (1930).
- [23] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, **846** (1937).

***Chapitre III***  
***Méthode des ondes***  
***planes augmentées***  
***linéarisées***

### ***III.1 Introduction :***

Comme la plupart des méthodes de calcul utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) [1-2] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème.

La méthode FP-LAPW utilise un potentiel complet qui est généré automatiquement, contrairement aux autres méthodes basées sur la DFT et qui utilisent un pseudo-potentiel qu'il faut choisir dès le départ. La méthode FP-LAPW s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons.

### ***III.2 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 conséquence, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électron et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron 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. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

### III.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [1-2-3]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [4] 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 maille élémentaire est divisée en deux types de région figure (III-1) :

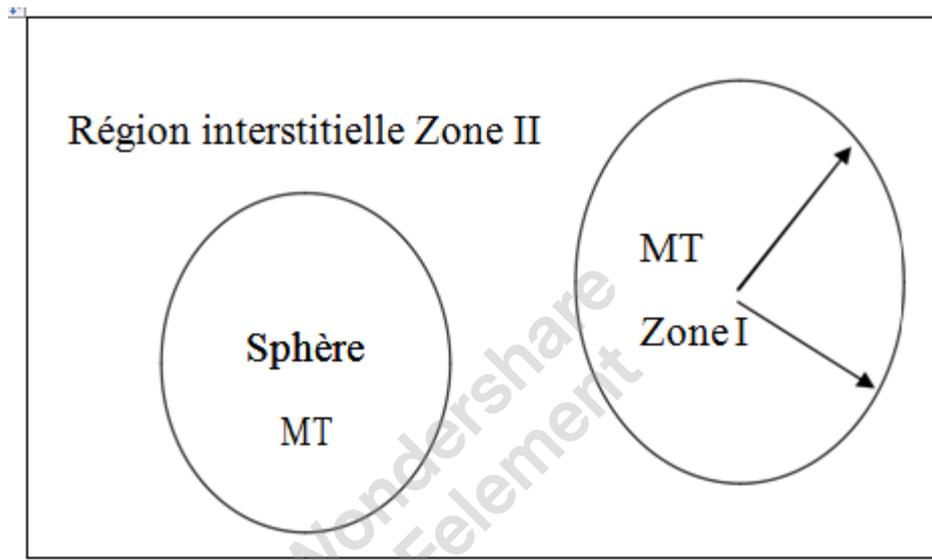


Figure III-1 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

- I- Des sphères «Muffin-Tin » (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R$
- II- Une région interstitielle restante, notée (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \quad (I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad (S) \end{cases} \quad (III-1)$$

$R_\alpha$  : représente le rayon de sphère MT.

$\Omega$  : le volume de cellule (maille élémentaire).

$C_G, A_{lm}$  : 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 :

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

$V(r)$  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 [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

$U_1$  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 il est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  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.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_1(\alpha)} \sum_G (|K + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G). \quad (\text{III-4})$$

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 vibrationnels 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, cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ .

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_a)$  présente dans l'équation (III-3). Suivant la valeur du paramètre  $E_L$  la valeur de  $U_l(R_a)$  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 [6] et par Andersen [7].

Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde  $\varphi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### III.2.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (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 leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies dans la méthode APW et la fonction  $U'_l$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E \right) r \dot{U}(r) = r U(r) \right. \quad (\text{III-5})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III} - 6)$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction d'onde  $\varphi(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. À 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  $U_l'$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2. \quad (\text{III-7})$$

$O(E - E_l)^2$  : 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  $(E - E_l^4)$ .

Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , toutes les bandes de valences dans une grande région d'énergie. Si  $U_l$  est égale à zéro à la sphère, sa dérivée  $U_l'$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW. Takeda et Kubler [8] 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 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 [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### III.3. Rôles des énergies de linéarisation :

Les fonctions  $U_l(r)Y_{lm}$  et  $U_l'(r)Y_{lm}$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$  la solution idéale dans de

tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les diverses  $E_l$  devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

### III.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  $E_l$  [10]. 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  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [11,12] et les métaux de transition [13,14]. 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.

#### III.4.1.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 [13] 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 de ces fonctions :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l) & r < R_\alpha \end{cases}$$

(III-8)

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.

### ***III.4.2.Méthode APW+LO :***

Jusqu'ici n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelé "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. 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 [14] 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 appelé « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'état 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 pour une énergie 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 :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l Y_{lm}(r, E_l) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

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 [15].

### III.5. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potentiel-Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [16], 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 Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_k V \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

### III.6. Le code Wien2K :

#### III.6.1. Description générale du Code Wien2K :

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P, Schwarz K+Sorintin P et Trickey S.B. dans Comput. Phys. commun. (1990). Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2K qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de convivialité. Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles [18] :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

### III.6.2. Algorithme du WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2K [19]. Le code Wien2K consiste en différents programmes indépendants (figure III-2) qui sont liés par C.Shell Script :

**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.

**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 Brillouin.

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

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

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

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

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

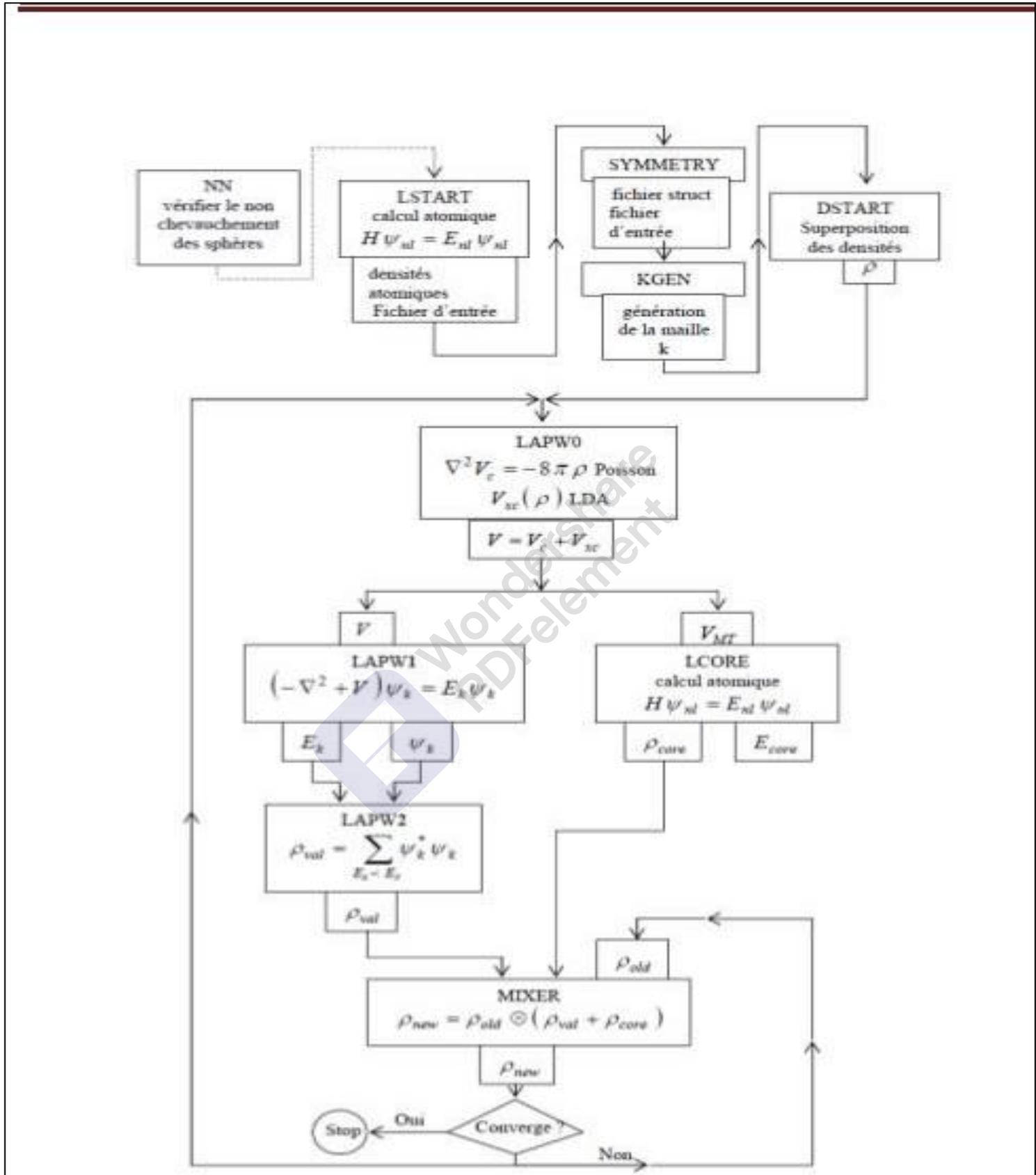


Figure III-2 : Organigramme des programmes du code Wien2K

## Références

---

### Chapitre III

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. 51,846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1. 35 (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, NewYork (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041 (1975).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [10] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B46, 5849 (1992).
- [13] D. Singh, Phys. Rev. B43, 6388 (1991).
- [14] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [15] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 46, 195134 (2001).
- [16] D. R. Hamann, phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [17] Zahia Ayat, Mémoire de magister, univesité d'Ouargla (2006).
- [18] User's guide, Wien2k 12.1 Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz (release 30.08.2012).
- [19] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlg, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).



# *Chapitre IV*

## *Résultats & discussions*



### IV-1 Introduction :

On propose dans ce chapitre de présenter l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée), des propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles) et des propriétés magnétiques (moment magnétique total et partiel) du composé half Heusler LiSrSi qui ne contient pas de métaux de transition où Li est un métal alcalin, Sr est un alcalin terreux et Si est un élément non métal. Cette étude est effectuée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le traitement du potentiel d'échange et de corrélation est fait par l'approximation GGA, avec la méthode de FP-LAPW mise en œuvre dans le code de calcul WIEN2k puis nous comparerons nos résultats avec d'autre calcul théorique.

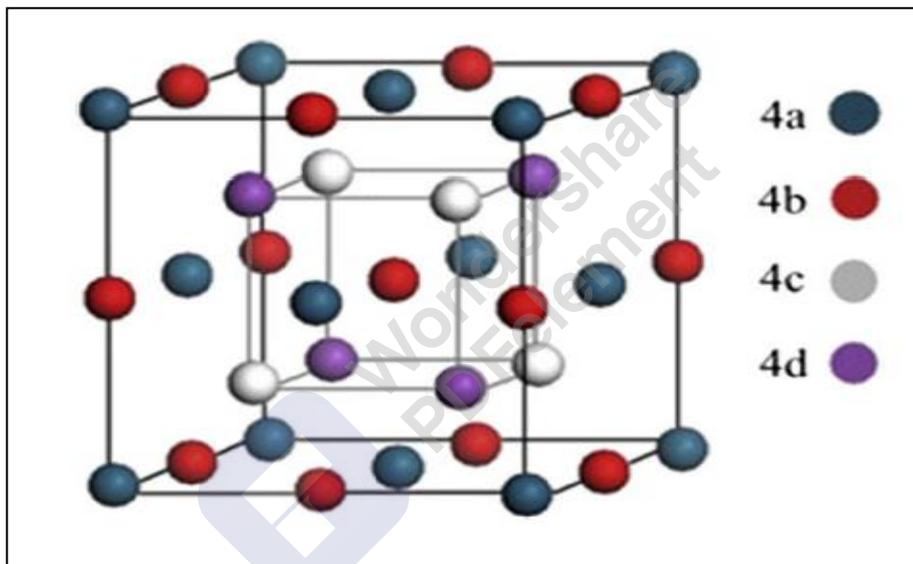
Les composés ayant une composition stœchiométrique de type XYZ, obtenus à partir des alliages Heusler  $X_2YZ$  en substituant une lacune aux atomes X sur les sites de type  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , sont appelés alliages half Heusler.

En général, les composés half Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, comme le montre la figure IV-1. Ces structures dérivées sont celles de type  $C1_b$  et de groupe d'espace F-43m, n° 216. La structure half Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) [1]. Les alliages half Heusler ont une structure non-centrosymétrique de type XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z représente un élément non magnétique du groupe III, IV, V dans le tableau périodique.

Dans la structure half Heusler, les composés XYZ adoptent trois dispositions atomiques non équivalentes qui sont présentées dans le Tableau IV-1, notées par les phases  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ , avec les positions 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

	4a	4b	4c
Phase $\alpha$	Y	X	Z
Phase $\beta$	Z	Y	X
Phase $\gamma$	X	Z	Y

**Table IV-1** Positions de Wyckoff des sites inéquivalents dans la structure du type  $C1_b$  pour les phases  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ .



**Figure IV-1** Les alliages full-Heusler  $X_2YZ$  ont la structure  $L2_1$  formée de quatre réseaux cfc interpénétrés. Les alliages Half-Heusler  $XYZ$  ont la structure  $C1_b$  qui est similaire à la structure  $L2_1$ , sauf qu'un des deux éléments X est manquant.

La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure la plus stable entre les états magnétique et non magnétique. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques, à l'équilibre, à savoir la structure de bande et la densité d'états. La dernière partie est consacrée aux propriétés magnétiques telles que les moments magnétiques et l'effet du paramètre de maille sur la demi-métallicité.

### IV-2 Les détails de calcul :

Dans ce chapitre, les calculs ont été réalisés en utilisant le code WIEN2k [2] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3,4].

Le calcul a été effectué de façon auto-cohérent en utilisant l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [5] pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation.

Sachant que la maille élémentaire est divisée en deux régions dans la méthode (FP-LAPW),:

- 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 de bases, les densités électroniques et les potentiels sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ils sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques avec un cut-off (rayon de coupure)  $l_{max} = 10$  et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{mt} * K_{max} = 8$ . Le paramètre  $R_{mt} * K_{max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{mt}$  est le plus petit rayon muffin-tin donné en unité atomique (u.a) et  $K_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off du vecteur d'onde, pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de Muffin-Tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a), doivent :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-Tin).
- 2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin).

Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille [14x14x14] correspondant à 3000 points dans la zone de Brillouin avec 84 k-points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin,.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la densité de charge soit inférieure à  $10^{-5}$ . Pour le développement de la base FP-LAPW, nous avons choisi des sphères muffin tin centrées sur les atomes avec le même rayon :

$$R_{\text{mt}}(\text{Li}) = R_{\text{mt}}(\text{Sr}) = R_{\text{mt}}(\text{Si}) = 2.5 \text{ Bohr.}$$

Dans les calculs, on a utilisé les orbitales de valence suivantes: **Li** :  $1s^2 2s^1 2p^0$  **Sr** :  $5s^2 5p^0 4d^0$  **Si** :  $3s^2 3p^2$

### IV-3 Propriétés structurales :

La détermination des structures d'équilibre constitue la première fondamentale étape dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume (à  $T=0\text{K}$ ) dans le but de déterminer : les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Nous avons effectué des optimisations structurales pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM).

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Birch- Murnaghan [6], où elle donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive, donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0 V}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{IV-1})$$

où  $E_0$  l'énergie à l'équilibre,  $B_0$  et  $B'$  sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression et  $V_0$  le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal :

$$E_{\text{coh}}(\text{LiSrSi}) = E_{\text{tot}}(\text{LiSrSi}) - [E_{\text{tot}}(\text{Li}) + E_{\text{tot}}(\text{Sr}) + E_{\text{tot}}(\text{Si})] \quad (\text{IV-2})$$

où  $E_{\text{tot}}(\text{LiSrSi})$  se réfère à l'énergie totale de l'alliage LiSrSi,  $E_{\text{tot}}(\text{Li})$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{Sr})$  et  $E_{\text{tot}}(\text{Si})$  sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Afin de trouver la phase la plus favorable dans la structure half-Heusler, l'énergie totale est minimisée selon trois arrangements atomiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Les figures IV-2, IV-3 et IV-4 montre la variation de l'énergie totale pour les deux configurations ferromagnétiques (FM) et non magnétique (NM) en fonction du volume dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Il est clair que dans les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ , l'état FM est l'état le plus stable présentant une énergie plus basse que l'état NM pour le composé étudié. Tandis que l'alliage LiSrSi est non magnétique dans la phase  $\beta$  à cause de la superposition des deux états NM et FM.

L'optimisation de l'énergie totale révèle que le composé a une énergie plus faible dans la phase  $\alpha$  par rapport aux deux autres phases  $\beta$  et  $\gamma$ . Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV-5.

Les valeurs du paramètre de maille  $a$ , l'énergie d'équilibre  $E_0$  des états (NM) et (FM), le module de compression  $B$ , sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion dans la phase  $\alpha$  sont regroupées dans le tableau IV-2.

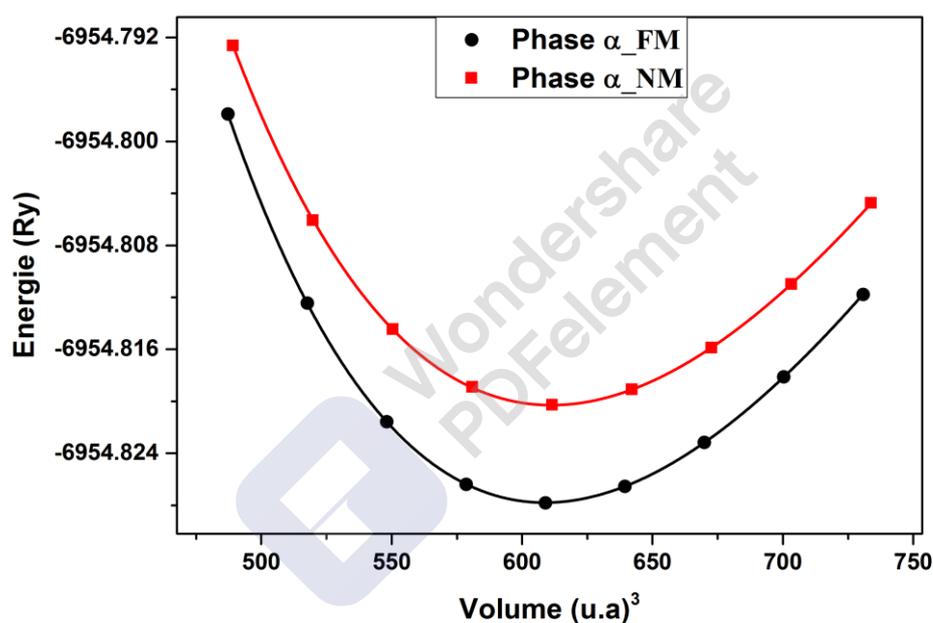
Composé LiSrSi	$a$ (Å)	$V_0(a.u.^3)$	B(GPa)	$B'$	$E_0(Ry)$	$E_{coh}(eV)$
FM	7.1192	608.7437	25.71	3.6773	-6954.827785	- 7.795
	6.83 [7]		27.50 [7]			
NM	7.1289	611.2237	24.33	3.3528	-6954.820288	
	6.82 [7]		25.74 [7]			

**Tableau IV-2** Les valeurs des paramètres de maille  $a$  (Å) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), l'énergie  $E_0(Ry)$ ; le volume  $V_0(a.u.^3)$ , le module de compression B(GPa), sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion  $E_{coh}(eV)$  dans l'état ferromagnétique.

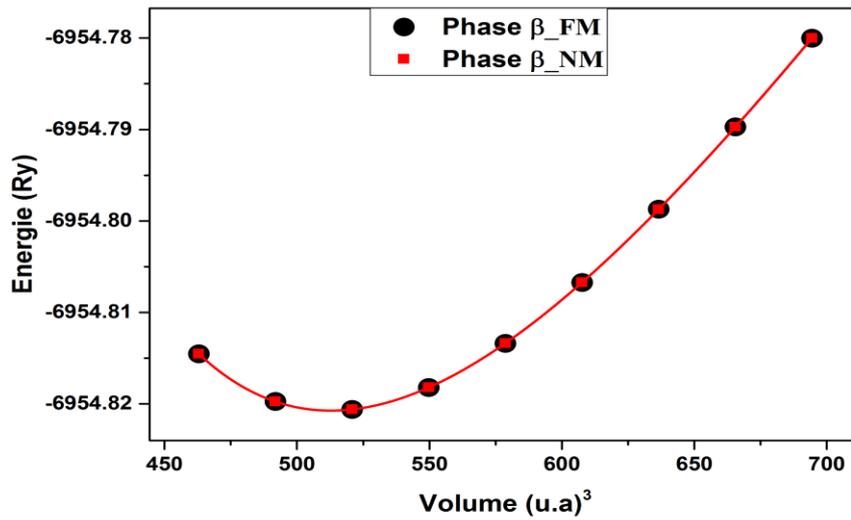
A partir du tableau IV-2, on remarque que notre paramètre de maille est supérieur à celui donné par la référence [7]. Cette différence entre les deux valeurs est due aux

approximations utilisées sachant que la GGA surestime le paramètre de maille par rapport au LSDA, sachant que les auteurs de la référence [7] ont utilisé la méthode TB-LMTO avec l'approximation LSDA. Le module de compression  $B$  décroît en ordre inverse du paramètre de réseau puisque  $B$  est proportionnel à  $V_0^{-1}$  où  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire. Notre valeur de  $B$  est légèrement inférieure à celle du résultat théorique.

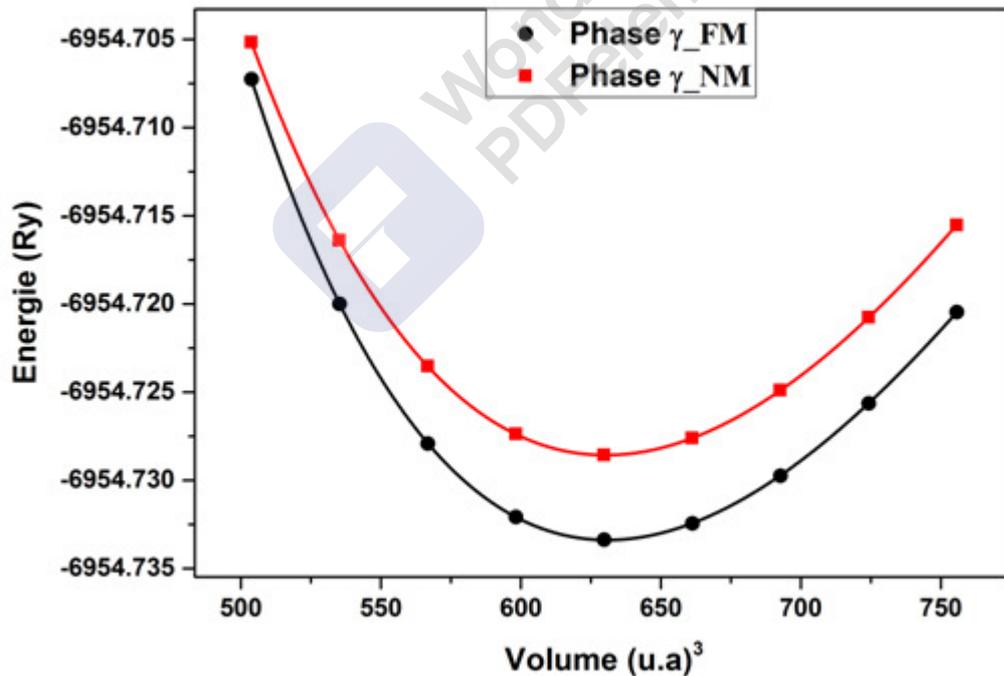
On peut constater aussi que la valeur de l'énergie de cohésion est négative ce qui signifie l'existence et la stabilité physique du composé étudié dans la l'état FM.



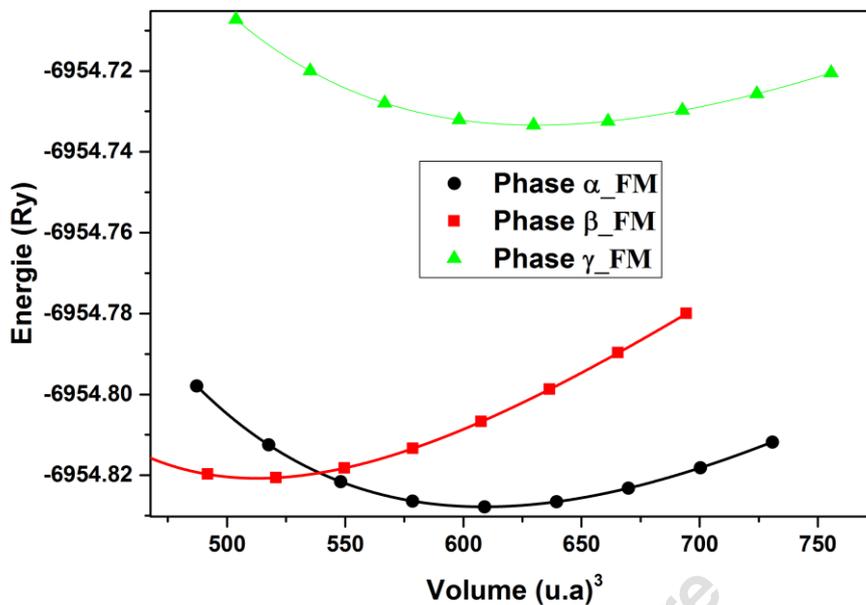
**Figure IV-2 :** Energie totale de la phase  $\alpha$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).



**Figure IV-3 :** Energie totale de la phase  $\beta$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).



**Figure IV-4 :** Energie totale de la phase  $\gamma$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).



**Figure IV-5:** Energies totales calculées dans les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).

#### **IV. 4 Propriétés électroniques:**

##### **IV. 4. 1. Structures de bandes:**

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.

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des matériaux ce qui permet leurs classification suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental. Selon la valeur de l'énergie du gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semiconducteur, semi-métal et métal.

Afin de mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans l'alliage LiSrSi, nous allons essayé d'étudier la structure de bande électronique. En effet, on va calculer les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires de l'alliage LiSrSi. Les principaux

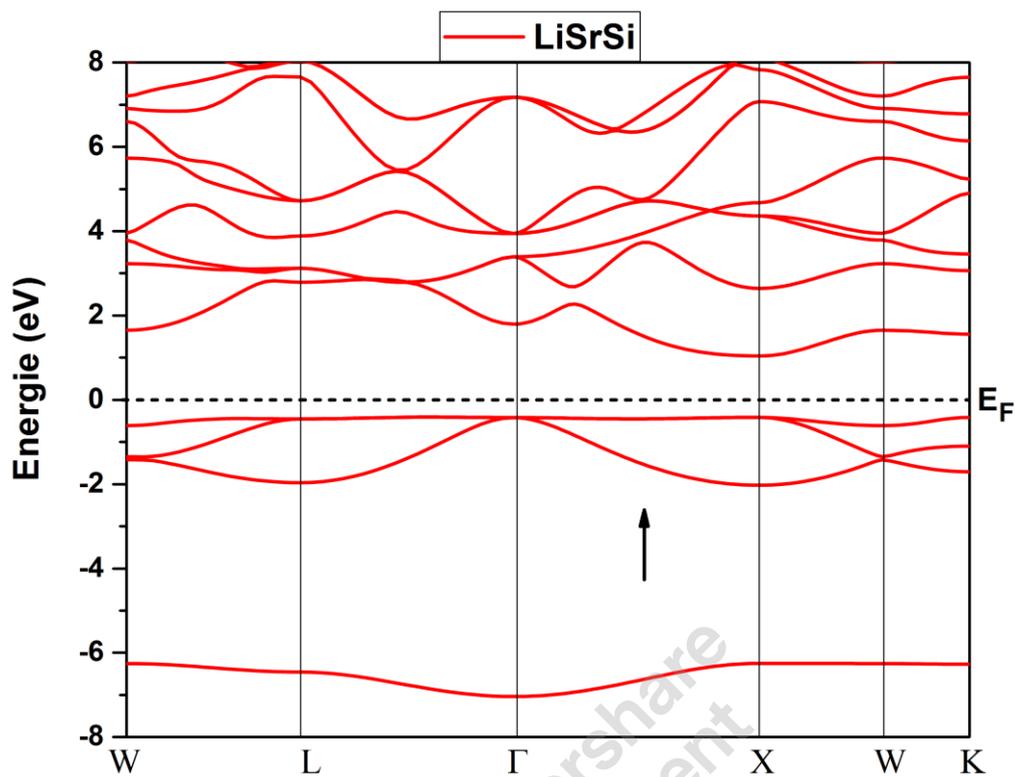
caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler demi-métalliques [8,9].

Les figures (IV-6) et (IV-7) montrent les bandes d'énergie du composé LiSrSi dans les directions des spins minoritaires et majoritaires, respectivement.

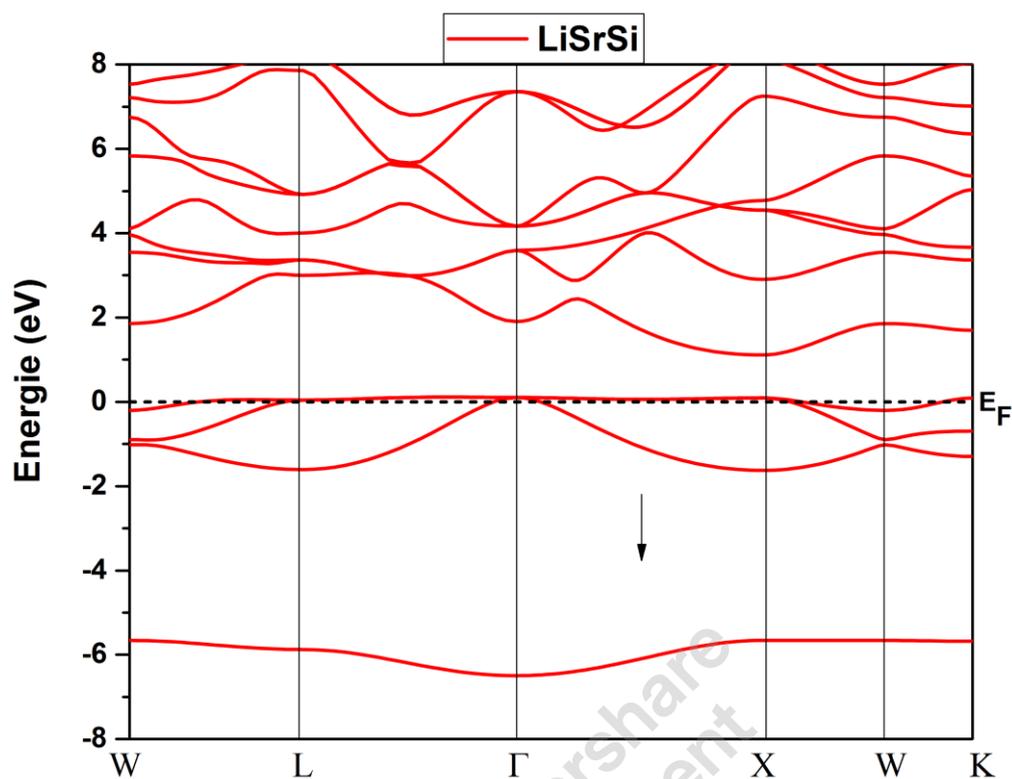
Dans la figure IV-6, il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires montre que l'alliage possède un gap d'énergie indirect  $G_{maj}$  de valeur 1.45 eV indiquant la nature semiconductrice au niveau de Fermi. Ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence qui se trouve suivant la direction  $\Lambda$  ( $\Gamma$ -L) et le bas de la bande de conduction au point X. Le gap demi-métallique  $G_{HM}$  est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de la bande de valence de spins majoritaires. La valeur du gap  $G_{HM}$  est 0,41 eV. Elle est supérieure à celle citée dans la référence [7]. On a regroupé les valeurs des gaps  $G_{maj}$  et  $G_{HM}$  dans le tableau IV-3. On peut constater aussi que notre gap est légèrement inférieur à celui de la référence [7] calculé par la LSDA tout en sachant que la GGA sous-estime les valeurs des gaps.

Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est métallique et cela peut être constaté par l'intersection des états de valence avec le niveau de Fermi, comme le montre la Figure IV-7. Par conséquent, on peut déduire que le composé LiSrSi est un vrai demi-métal ferromagnétique (DMF).

Pour les deux bandes de spins, la région d'énergie basse autour de -6 eV est constituée essentiellement des états  $3s$  de l'atome Si et les bandes de valence supérieures proches au niveau de Fermi sont dues à la forte hybridation entre les états  $3p$  de l'atome Si, les états  $2p$  de l'atome Li et les états  $4d$  de l'atome Sr. En plus, les bandes au-dessus de 1 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états  $d$  de l'atome Sr.



**Figure IV-6 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage LiSrSi pour des spins majoritaires dans la phase  $\alpha$ .



**Figure IV-7 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage LiSrSi pour des spins minoritaires dans la phase  $\alpha$ .

Le composé LiSrSi	Energie du gap $G_{maj}$ (eV)		Energie du gap $G_{HM}$ (eV)	
	Nos calculs (GGA)	Autre calcul (LSDA)	Nos calculs (GGA)	Autre calcul (LSDA)
	1.45	1.47 [7]	0.41	0.30 [7]

**Tableau IV-3 :** Les valeurs calculées des gaps  $G_{maj}$  et  $G_{HM}$  en (eV).

#### IV. 4. 2. Densité d'états électroniques (DOS) :

La densité d'états DOS est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables des liaisons.

Pour comprendre l'origine du caractère demi-métallique dans le composé LiSrSi, les densités d'états (DOS) totales et partielles polarisées en spin sont calculées et reportées sur les figures (IV-8).

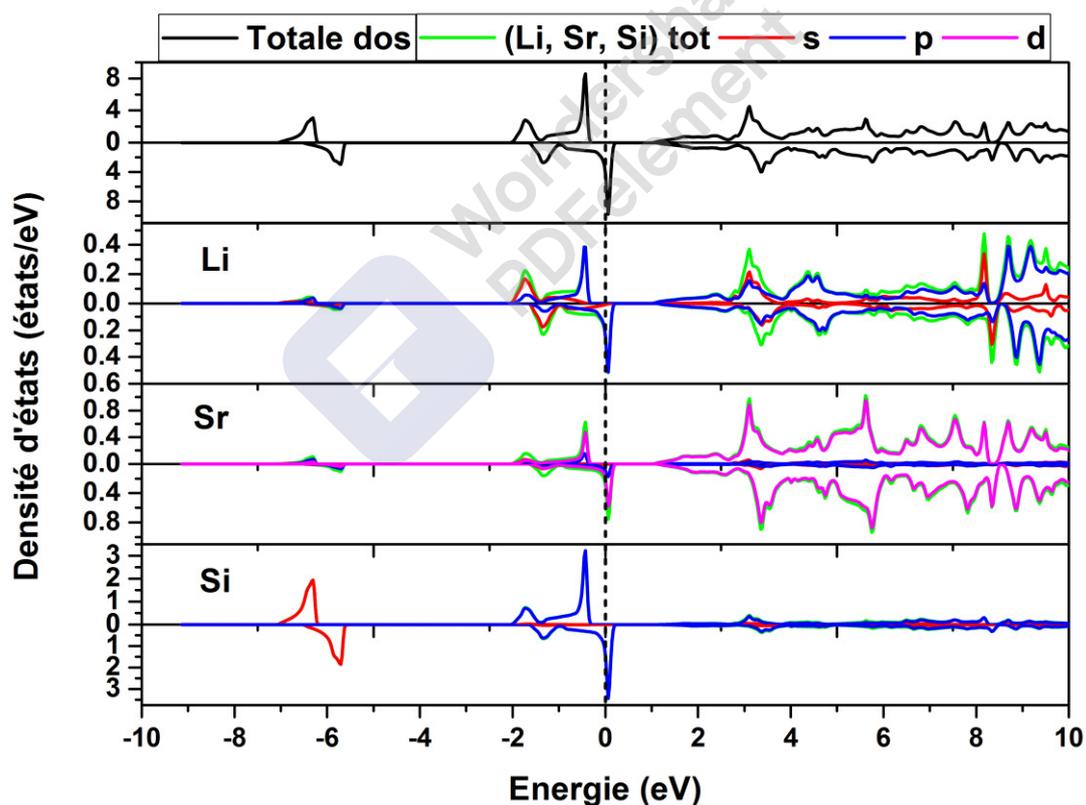
Il est clair à partir de cette figure que notre composé a un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à l'asymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. Le composé présente également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins « up » tandis que la chaîne de spins minoritaires présente un caractère métallique dont les états de valence de spin « dn » traversent le niveau de Fermi. Ceci confère au matériau une polarisation de spin très importante au niveau de Fermi qui atteint 100%.

Comparant la DOS avec la structure de bande (figures IV-6 et IV-7), pour les deux directions de spin, la bande la plus basse autour de -6 eV correspond à l'état  $3s$  de l'atome Si. Les trois bandes au-dessous du niveau de Fermi proviennent principalement des états  $3p$  de l'atome Si hybridés avec les états  $4d$  de l'atome Sr et les états  $2p$  de l'atome Li. Elles sont entièrement remplies dans les états de spins majoritaires et présentent donc une nature semiconductrice; tandis que dans les états de spin minoritaires, elles sont partiellement remplies et traversent le niveau de Fermi présentant une nature métallique.

Cela peut être expliqué par les arrangements électroniques; il y a sept électrons de valence dans le composé LiSrSi qui contribuent à la formation de la liaison et au magnétisme (Li :  $2s^1$  ; Sr :  $5s^2$  ; Si :  $3s^2 3p^2$ ); deux d'entre eux occupent les états Si- $3s$  dans les états d'énergie les plus bas. Trois des cinq électrons de valence restants occupent les états  $3p$  de Si, ce qui donne les trois bandes de spin majoritaires complètement remplies. Au même temps, les deux électrons restants occupent partiellement les trois bandes de spin minoritaires les plus basses en laissant un trou, ce

qui fournit un moment magnétique de  $1 \mu_B$ /f.u (par unité de formule). A partir des courbes des DOS partielles, on remarque que la bande de valence provient principalement des états  $p$  de l'anion Si avec un mélange partiel des états  $d$  du cation Sr et une faible contribution des états  $p$  de l'atome Li. En plus, les bandes au-dessus de 1 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états  $d$  de l'atome Sr.

Le mécanisme principal menant à l'apparition du gap demi-métallique dans le composé half-Heusler LiSrSi est l'hybridation des fonctions d'ondes de l'état  $d$  du cation (Sr) avec les fonctions d'ondes de l'état  $p$  de l'anion (Si). Ce mécanisme de demi-métallicité dans les systèmes  $s-p$  est différent de celui à base de métal de transition, pour lequel leurs états élevés de spin sont alignés ferromagnétiquement via le mécanisme d'échange double ou par le mécanisme d'échange  $p-d$ .



**Figure IV-8 :** Densités d'états totales et partielles (états / eV) en fonction de l'énergie (eV) du composé LiSrSi.

### IV-5 Propriétés magnétiques :

Dans les composés demi-métalliques, le moment magnétique total de spin par unité de formule est un nombre entier (en  $\mu_B$ ) puisque l'énergie de Fermi  $E_F$  est dans la bande interdite (le gap) et le nombre total des électrons de valence de spin « up » par unité de formule  $N_{tot}^\uparrow$  est un nombre entier.

Le nombre total des électrons de valence par unité de formule, doit être également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin «dn»

$N_{tot}^\downarrow = Z_{tot} - N_{tot}^\uparrow$  est un nombre entier. Ainsi le moment magnétique est :

$$\begin{aligned} M_{tot} &= (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow) \mu_B \\ &= (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow + N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\uparrow) \mu_B \end{aligned}$$

$M_{tot} = (2 N_{tot}^\uparrow - Z_{tot}) \mu_B$  est un nombre entier.

Ceci est une condition nécessaire mais non suffisante pour la demi-métallicité [8].

$$M_{tot} = (8 - Z_{tot}) \mu_B \quad (IV-3)$$

Pour le composé LiSrSi :

$Z_{tot} = 7$  (Li :  $2s^1$  ; Sr :  $5s^2$  ; Si :  $3s^2 3p^2$ ) et l'équation (IV-3) prédit un moment magnétique de  $1\mu_B$ , en bon accord avec nos résultats *ab-initio*.

La propriété de la demi-métallicité du composé LiSrSi est confirmée à partir du nombre entier du moment magnétique total de  $1,00 \mu_B$  par unité de formule. En d'autres termes, ce composé présente une polarisation de spin de 100% autour du niveau de Fermi à son volume d'équilibre.

Les moments magnétiques total et partiels calculés dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes Li, Sr et Si ainsi que d'autres résultats sont représentés dans le tableau IV-4.

Les résultats obtenus montrent que notre composé possède un moment magnétique total égal à  $1\mu_B$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Cette valeur est répartie sur les différents atomes et dans la région interstitielle.

composé	$M_{total}$	$M_{Li}$	$M_{Sr}$	$M_{Si}$	$M_{inter}$
LiSrSi	1.00009	0.03559	0.06468	0.42961	0.47021
	1.0 [7]	0.10 [7]	0.16 [7]	0.70 [7]	

**Tableau IV-4 :** Les valeurs calculées des moments magnétiques total, partiels et interstitiel du composé LiSrSi.

D'après ce tableau, on constate que la contribution principale aux moments magnétiques provient des électrons  $p$  de l'anion Si alors que les moments des autres atomes sont faibles. Une contribution considérable au moment magnétique provient des sites interstitiels à cause de la différence en électronégativité entre l'anion Si et les cations Sr et Li. On remarque aussi que les moments magnétiques partiels des atomes Li, Sr et Si sont alignés parallèlement. En conséquence, l'alliage LiSrSi est un composé demi-métallique ferromagnétique.

Dans ce composé, le caractère demi-métallique est principalement induit par une forte polarisation de spin des états  $3p$  de l'atome Si légèrement hybridés avec les états  $4d$  de l'atome Sr et les états  $2p$  de l'atome Li. Bien que les atomes Sr et Li fournissent de petits moments magnétiques au moment magnétique total, ils jouent un rôle essentiel dans l'origine du magnétisme.

#### **IV-6 Effet de distorsion :**

Les calculs sont étendus pour étudier la robustesse de la demi-métallicité par rapport à la constante de réseau car la distorsion du réseau à l'interface entre le film et le substrat peut souvent se produire lorsque les matériaux doivent être développés comme films épitaxiaux ou hétérostructures.

Le tableau IV-5 classe les moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés pour le composé LiSrSi correspondant aux différents paramètres de maille, pour lesquels le composé conserve toujours la nature demi-métallique. L'intervalle de demi-métallicité est compris entre  $a = 6,61 \text{ \AA}$  et  $a = 7,57 \text{ \AA}$ . En dehors de cet intervalle,

le composé LiSrSi devient un ferromagnétique classique sans caractère demi-métallique.

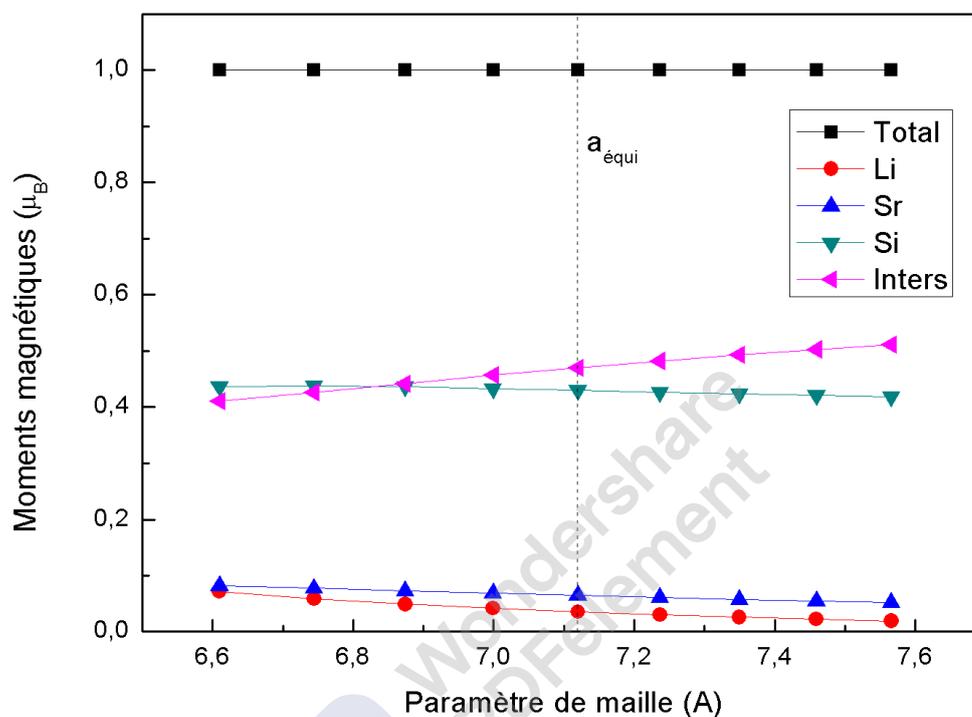
a(Å)	M <sub>tot</sub>	M <sub>Li</sub>	M <sub>Sr</sub>	M <sub>Si</sub>	M <sub>inters</sub>
6.61	1.00003	0.07199	0.08196	0.43616	0.40993
6.74	0.99996	0.05879	0.07759	0.43766	0.42593
6.87	1.00004	0.04914	0.07325	0.43597	0.44168
7.00	1.00005	0.04166	0.06875	0.43289	0.45675
7.12	1.00006	0.03553	0.06466	0.42962	0.47025
7.24	1.00003	0.03039	0.06094	0.42639	0.48230
7.35	1.00005	0.02602	0.05758	0.42337	0.49308
7.46	1.00004	0.02225	0.05449	0.42060	0.50269
7.57	1.00006	0.01893	0.05169	0.41813	0.51130

**Tableau IV-5 :** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Li, Sr et Si calculés, en unité  $\mu_B$ , pour le composé LiSrSi dans la phase  $\alpha$  en fonction du paramètre de maille.

La variation du moment magnétique total du composé LiSrSi en fonction du paramètre de réseau est calculée et représentée sur la figure IV-9. D'après cette figure, il faut noter que le moment magnétique total reste constant avec la compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport à celui d'équilibre jusqu'à ce qu'il soit compressé à une valeur critique de 6,61 Å ou dilaté à une valeur critique de 7,57 Å. Par conséquent, la demi-métallicité du composé LiSrSi est conservée par une compression de 7,2 % et une expansion du paramètre de maille à 6,3 % par rapport à l'équilibre. Autrement dit, le paramètre d'équilibre se trouve presque au milieu de l'intervalle de la demi-métallicité comme indiqué sur la figure IV-9. Cela signifie aussi que le composé LiSrSi est un demi métal robuste car il garde sa demi-métallicité soit par compression ou dilatation sur un intervalle relativement large.

La figure IV-9 montre aussi les moments magnétiques partiels et interstitiel du composé LiSrSi. On remarque que les moments partiels des atomes Li, Sr et Si sont peu sensibles à la variation du réseau dont leurs valeurs diminuent faiblement avec l'accroissement des paramètres de maille. Par conséquent, les atomes du composé LiSrSi sont en arrangement ferromagnétique. Cette diminution est compensée par

augmentation légère du moment magnétique interstitiel, pour garder le moment magnétique total fixe dans la maille élémentaire.



**Figure IV-9 :** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Li, Sr et Si en fonction du paramètre de maille de l'alliage LiSrSi dans la phase  $\alpha$ .

## Références

---

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Appl. Phys. 55 2151 (1984).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, computer code WIEN2K (Vienna University of Technology, 2002), improved and updated Unix version of the original [P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)].
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [4] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [5] J.P.Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] F. Birch, Phys. Rev. 71, (1947) 809-824.
- [7]R. Umamaheswari: "Theoretical Investigation of *sp*-Half Metals in Heusler Structure" Thèse de Doctorat, Université ANNA, (2014).
- [8] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [9] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman Phys. Rev. B 66 094421(2002).

# *Conclusion Générale*



Wondershare  
PDFelement

## Conclusion Générale

---

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électronique et magnétiques de l'alliage half Heusler LiSrSi par la méthode des premiers principes dite des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation GGA.

En premier temps on a porté notre attention sur la stabilité structurale du composé half Heusler LiSrSi. Les calculs sont effectués par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de l'alliage LiSrSi dans les deux cas magnétique et non magnétique pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . On a trouvé que la phase  $\alpha$  dans l'état magnétique est plus stable sur le plan énergétique. D'autre part, l'alliage est prédit d'avoir le comportement demi-métallique dans cette structure à l'équilibre au paramètre de maille 7.1192 Å. De plus, la valeur négative de l'énergie de cohésion pour le composé étudié montre sa stabilité physique dans la structure  $\alpha$ .

Les structures de bande calculées et la densité d'états prédisent que le composé LiSrSi est un vrai demi-métal ferromagnétique avec un gap d'énergie indirect d'une valeur de 1.45 eV et un gap demi-métallique  $G_{HM}$  d'une valeur de 0.41 eV dans la chaîne de spins majoritaires alors que la bande minoritaire est métallique ce qui conduit à une polarisation de spin complète de 100 % au niveau de Fermi. L'origine de la bande interdite est principalement due à la différence importante entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome Si autour du niveau de Fermi, ce qui signifie que le gap d'énergie, dans ce composé, provient principalement de ce décalage des états  $p$  de l'atome Si. Les bandes d'énergie autour du niveau de Fermi sont principalement attribuées aux états  $p$  de l'atome Si. Les densités d'états partielles obtenues montrent que les états d'énergie pour les densités de spin up et spin down sont dues à une hybridation  $sp$ .

Le moment magnétique total calculé du composé LiSrSi, dans la phase  $\alpha$ , est de  $1.000 \mu_B$  par maille élémentaire, ce qui est en accord parfait avec la règle de Slater-Pauling appropriée  $M_{tot} = (8 - Z_{tot})$ . Nos résultats montrent que la contribution principale au moment magnétique total provient des atomes Si. Les moments magnétiques partiels des atomes Li, Sr et Si sont alignés parallèlement. En conséquence, l'alliage LiSrSi est un composé demi-métallique ferromagnétique. La demi-métallicité de ce composé est préservée sur un intervalle relativement large de

## *Conclusion Générale*

---

paramètres de maille telle que le moment magnétique total conserve une valeur entière par une compression de 7.2 % et une expansion de 6.3 % du paramètre de maille par rapport à l'équilibre.

Par conséquent, toutes ces propriétés prédisposent l'alliage half Heusler LiSrSi dans une gamme très importante pour les applications et on peut le proposer comme un nouveau candidat prometteur pour les futures applications en technologie des semiconducteurs et en spintronique.

