

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

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## MEMOIRE

**Pour l'obtention du diplôme de Master en physique**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : Physique des matériaux**

Sur le thème intitulé:

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques  
et magnétiques des alliages Full-Heusler  $Co_2YSi$  (Y= Ti, V)**

Présenté Par :

Saidi Yacine Fawzi

**Soutenu le 20/06/2017 devant le jury composé de :**

Président	Boudali Abdelkader	MCA Université de Saida
Rapporteur	Abada Ahmed	MCB Université de Saida
Examineur	Zemouli Mostefa	MCA Université de Saida
Examineur	Saadaoui Fatiha	MA Université de Saida

**Année universitaire : 2016/2017**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à :*

*A toute ma famille.*

*A tous mes amis et mes collègues et tous*

*ceux qui m'ont encouragé.*

*Saidi*

# Remerciements

*Je remercie mon dieu qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.*

*Nous tenons à remercier mon encadreur Monsieur Athmed Abada à qui nous devons exprimer toute notre gratitude et notre reconnaissance pour ses conseils et son aide.*

*Je remercie les professeurs Boudali Abdelkader, Zemouli Mostefa et Mme Fatiha Saadaoui d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.*

*Je remercie Monsieur marbouh norredine pour ses conseils et aides scientifiques.*

*Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à dans ce travail.*

*J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes amis et à tous mes collègues.*

# Sommaire

<b>Introduction générale.</b> .....	01
<b>Chapitre I</b> <i>L'intérêt des demi-métaux</i> .....	03
<b>I.1</b> Introduction.....	04
<b>I.2</b> Magnéto-résistance.....	05
<b>I.3</b> Electronique de spin.....	06
<b>I.4</b> Demi-métallicité des alliages Heusler.....	07
<b>I.5</b> L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	09
<b>Références</b>	
<b>Chapitre II</b> <i>THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.</i> .....	12
<b>II.1</b> Introduction.....	13
<b>II.2</b> Approche ab-initio.....	13
<b>II.2.1</b> Equation de Schrödinger d'un cristal.....	13
<b>II.2.2</b> Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
<b>II.2.3</b> Approximation Hartree (des électrons libres).....	15
<b>II.2.4</b> Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	17
<b>II.2.4.1.</b> Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	17
<b>II.2.4.2.</b> Les équations de Kohn-Sham.....	19
<b>II.2.4.3</b> .Traitement de terme d'échange et corrélation.....	21
<b>II.2.4.3.a.</b> Approximation de la densité locale (LDA).....	21
<b>II.2.4.3.b.</b> Approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
<b>II.2.4.4.</b> Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
<b>Références</b>	

<b>Chapitre III</b> <i>Ondes planes augmentées linéarisées</i> .....	29
III.1. Introduction.....	30
III.2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)..	30
III.3. a. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
III.4. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).....	33
III.4.1. Les fonctions de base .....	33
III.4.2. Les propriétés des fonction de base.....	34
III.4.3. Le rôle de la linéarisation ns de base.....	34
III.4.4. Solution de l'équation de Poisson.....	35
III.5. Le potentiel d'échange et de corrélation.....	38
III.5.1. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW.....	40
III.5.2 La construction des fonctions radiales non relativistes .....	40
III.6. Le code Wien2k.....	41
III.6.1. Wien2k.....	42
<b>Références</b>	
<b>Chapitre IV</b> <i>Résultats et discussions</i> .....	45
IV.1. Introduction .....	46
IV.2. Les détails de calcul .....	47
IV.3. Propriétés structurales .....	48
IV.4. Propriétés électroniques.....	52
IV.4.1. Structures de bandes.....	52
IV.4.2. Origine du gap .....	57
IV.4.3. Densité d'états électroniques.....	59
IV.5. Propriétés magnétiques.....	64
IV.6. Effet de distorsion.....	65
<b>Références</b>	
<b>Conclusion Général</b> .....	71

## *Table des figures*

**Figure I-1** Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

**Figure I-2** Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique .

**Figure I-3** diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

**Figure II-1** Interdépendance des équations de Kohn-Sham

**Figure II-2** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

**Figure III-1.** Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

**Figure III-2.** Le potentiel d'échange et de corrélation.

**Figure III-3** L'organigramme du programme de wien2k.

**Figure IV-1** Représentation schématique de la structure  $L2_1$  pour les alliages Full Heusler de type  $X_2YZ$ .

**Figure IV-2** Energies totales calculées pour  $Co_2TiSi$  en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

**Figure IV-3** Energies totales calculées pour  $Co_2VSi$  en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

**Figure IV-4** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $Co_2TiSi$  pour des spins minoritaires.

**Figure IV-5** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $Co_2TiSi$  pour des spins majoritaires.

**Figure IV-6** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $\text{Co}_2\text{VSi}$  pour des spins minoritaires.

**Figure IV-7** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $\text{Co}_2\text{VSi}$  pour des spins majoritaires.

**Figure IV-8** : Diagrammes d'énergie moléculaire : L'hybridation possible entre les orbitales « d » pour les états minoritaires de  $\text{Co}_2\text{YSi}$   $Y=(\text{Ti},\text{V})$  : (a) interaction Co-Co ; (b) interaction (Ti,V)-(Co-Co).

**Figure IV-9** Densités des états totales pour l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ .

**Figure IV-10-a** Densités des états partielles de l'atome **Co** de l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ .

**Figure IV-10-b** Densités des états partielles de l'atome **Ti**.

**Figure IV-10-c** Densités des états partielles de l'atome **Si**.

**Figure IV-11** Densités des états totales pour l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

**Figure IV-12-a** Densités des états partielles de l'atome **Co** de l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

**Figure IV-12-b** Densités des états partielles de l'atome **V**.

**Figure IV-12-c** Densités des états partielles de l'atome **Si**.

**Figure IV-13.** Moment magnétique total en fonction des paramètres de maille pour  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ .

**Figure IV-14.** Moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille pour  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ .

**Figure IV-15** Moment magnétique total en fonction des paramètres de maille pour  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

**Figure IV-16** Moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille pour  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

## *Liste des tableaux*

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

**Tableau IV-2** Les valeurs des paramètres de maille  $a$  (Å) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), la différence d'énergie entre les deux états  $\Delta E$  (eV), le module de compression  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  dans l'état ferromagnétique et l'énergie de cohésion  $E_{\text{Coh}}$  (eV).

**Tableau IV-3** les valeurs calculées du gap  $G_{\text{Maj}}$  (eV) pour les alliages  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  et  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

**Tableau IV-4** les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels en pour les alliages  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  et  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

**Introduction**

**Générale**

## Introduction générale

L'électronique classique qui a envahi notre quotidien est basée sur le contrôle des courants de charges.

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

La spintronique a eu un grand succès en 1980 pour la multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs.

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

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

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  et  $\text{Co}_2\text{VSi}$  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.

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-(L) APW (full potential (Linearized) augmented plane wave plus local orbitals) dans le code wien2k.

Enfin le quatrième chapitre résume nos résultats leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

Cette partie est destinée à l'étude des propriétés structurales des composés  $Co_2TiSi$  et  $Co_2VSi$  et calculs de propriétés électroniques et magnétiques de ces composés.

# Chapitre I

L'intérêt des demi-métaux

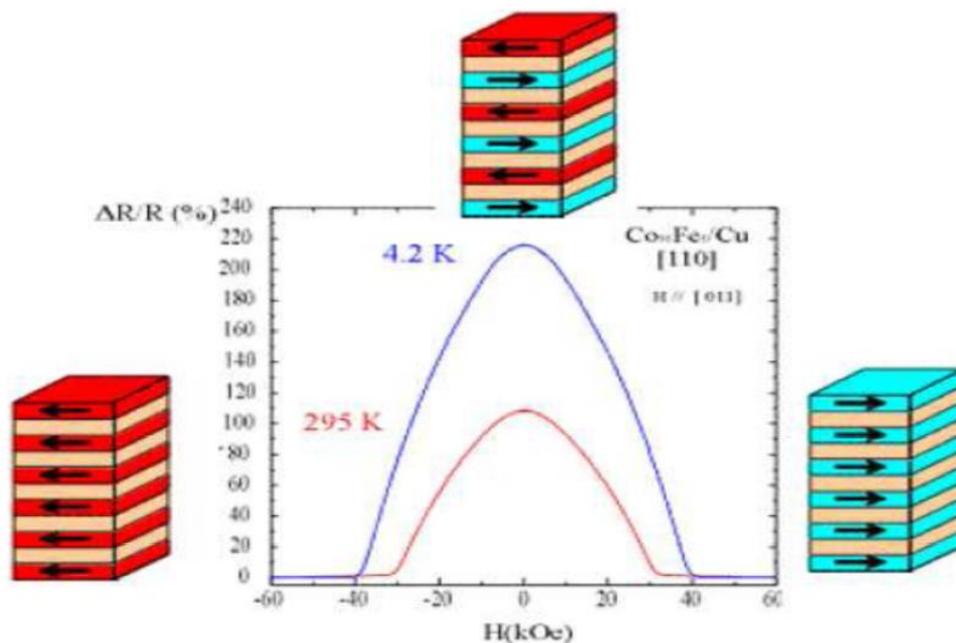
## I.1. Introduction

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 500% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. 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 (**Figure I.2.b**) présentant 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). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [1],[2]  $\text{CrO}_2$  [3] les pérovskites à valence mixte [4] et les alliages de Heusler[5], [6], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi-métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [7] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

## I. 2 .Magnétorésistance

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magneto-Resistance). Elle a été découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [8]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure I-1 montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vanes de spin.

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/ écriture pour disques durs est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin.



**Figure I-1** Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance) [9]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)-électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » de la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans les quels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

### **I.3. Electronique de spin**

La GMR a permis la réalisation de ce que l'on pourrait appeler une « vanne de spin » commandée par champ magnétique. En effet, il suffit d'employer deux couches magnétiques astucieusement choisies : l'une, appelée « couche dure », insensible, « n'obéissant pas » à un champ magnétique externe ; l'autre, appelée « couche douce », « obéissant », au contraire et voyant son aimantation tourner en fonction de l'intensité du champ magnétique extérieur. Ainsi, en fonction de son orientation, un champ magnétique externe va imposer au système une configuration parallèle ou antiparallèle: l'alignement relatif des deux filtres à spin et donc la valeur de la résistance électrique sont alors directement sensibles à l'intensité du champ

externe. Un tel dispositif devient ainsi un véritable capteur de champ magnétique très sensible.

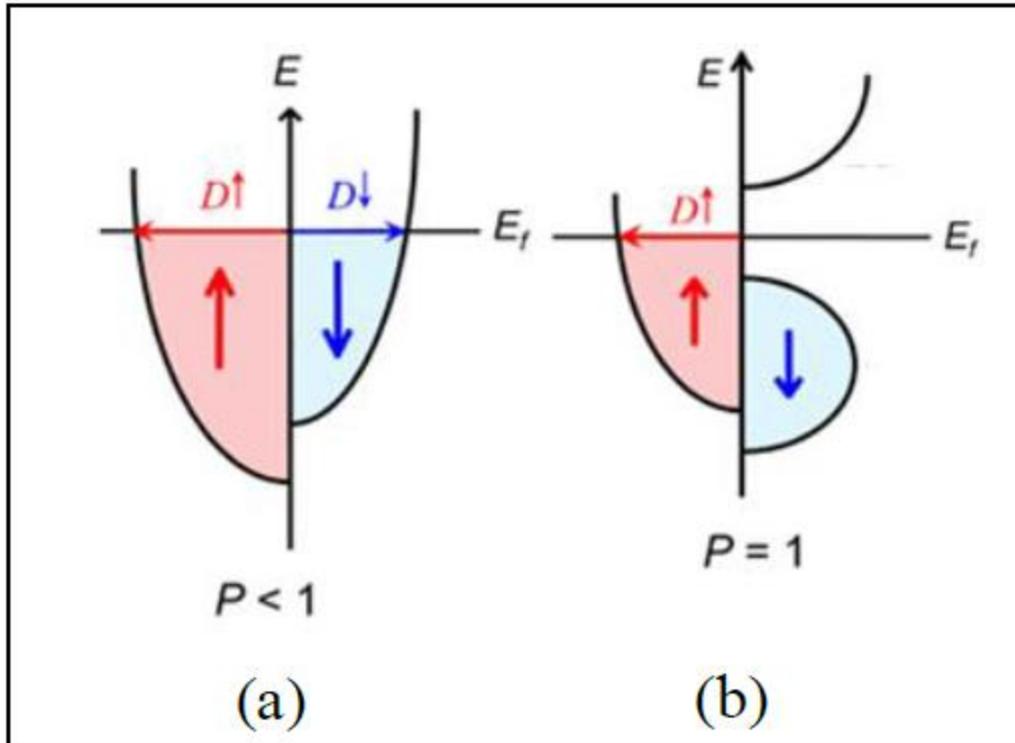
Ce genre de capteur est employé dans les têtes de lecture des ordinateurs pour lire les bits magnétiques enregistrés sur les disques durs. Chaque année plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées par l'industrie informatique. Dans la mesure où ses capteurs sont très petits, la densité des bits magnétiques peut être très élevée. Cela a justement conduit depuis une dizaine d'années à une augmentation très importante de la capacité des disques durs. Il s'agit d'une des applications de cette nouvelle branche de l'électronique que l'on appelle pour des raisons évidentes l'électronique de spin ou spintronique[10].

#### **I.4 .Demi-métallicité des alliages Heusler**

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [11], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb[11]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N_{\uparrow}(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N_{\downarrow}(E_F)$ ). Nous pouvons alors définir la polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [12]:

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

Les matériaux demi-métalliques ( $P=1$ ) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.



**Figure I- 2** Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique

Depuis l'étude de Groot[11] , un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler,  $\text{CrO}_2$  [13] ou le graphène [14] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi -métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallité sont rapportées sur les couches de  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler[15] et de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par Ishida[16]. Le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [17], [18] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$  [18] et  $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$  [19],[20].Gercsi *et al.* [18] ont étudié les alliages à base de cobalt, de

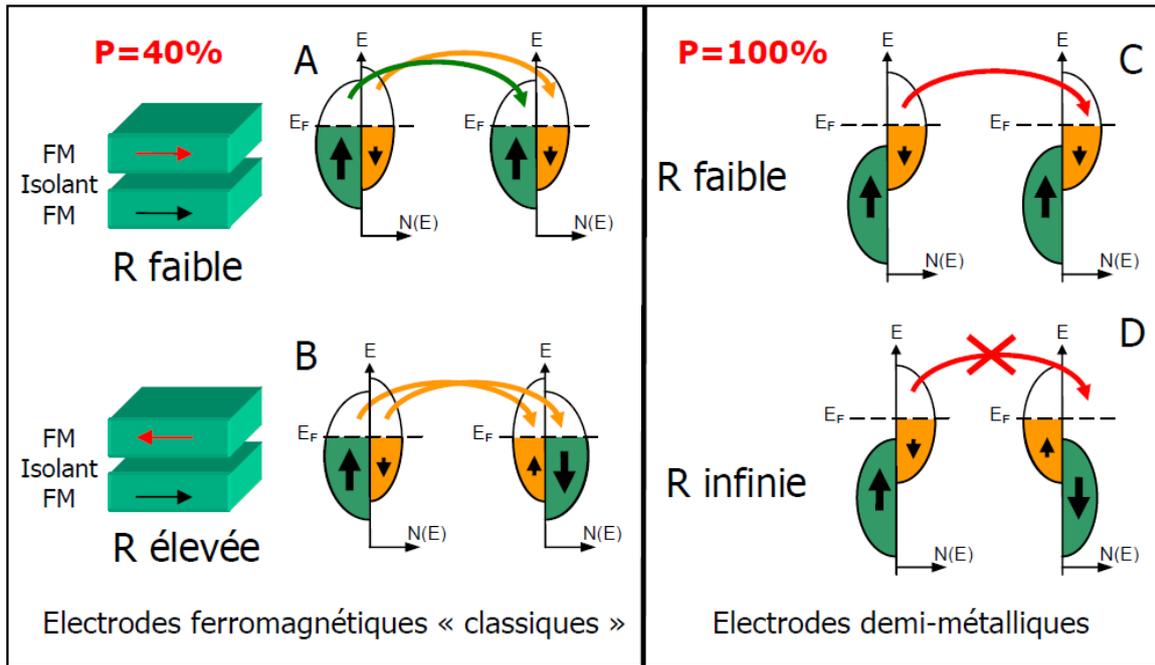
forme quaternaire tel que le  $Co_2FeSi_{1-x}Al_x$  et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al.

## I.5 .L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

Dans ce paragraphe, nous allons montrer quel est l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la **figure I-3** : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (**figure I-3-A**), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (**figure I-3-B**), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.



**Figure I-3** diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques.

Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (**figure I-3-C**), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (**figure I-3-D**), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie.

## Références

- [1] A. Yanase and K. Siratori, "Band Structure in the High Temperature Phase of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. 1984.
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, "Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. 1991.
- [3] K. Schwarz, "CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [4] J.-H. Park, Vescovo E., Kim H.-J., Kwon C., Ramesh R., and Venkatesan T., "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [5] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. 2007.
- [6] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *J. Phys.*
- [8] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier – février numéro 69 (2008).
- [9] M. Jullière, *Phys. Lett. A* 54, 225 (1975).
- [10] C: \ Documents and Settings \ pc \ Bureau \ mémoire chapitre1 \ Le prix Nobel de physique 2007 la magnétorésistance géante - Dossiers - Science\_ gouv\_ fr.mht.
- [11] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [12] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10- Nov 2002.
- [13] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO<sub>2</sub> (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [14] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [15] J. Kübler, A. Williams, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [16] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, "Theoretical search for half-metallic films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  (Z= Si, Ge)," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.

# Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de la

Densité

DFT

## II.1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

## II 2 . Approches ab-initio

### II.2.1 .Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger:

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

Tel que E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal. H est l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [1].

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II -2})$$

$$H = \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right]$$

Dans laquelle les termes  $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement :

- $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$  (est l'énergie cinétique des électrons)
- $T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k$  (est l'énergie cinétique des noyaux)
- $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  (Interaction répulsive (électron - électron))
- $V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} U_{lk} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{R}_k|}$  (Interaction répulsive (noyaux - noyaux))
- $V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U_{ik} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$  (Interaction attractive (noyaux - électron))

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : masse de noyau.

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$\vec{R}_k, \vec{R}_l$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Donc on peut écrire l'équation ... conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

## II. 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant *Born et Oppenheimer* [2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (II-2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [2] :

$$H_{\text{tot}} = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II -3})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II -4})$$

Avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  : l'état propre et l'énergie propre du système de  $n_e$  électrons :

$E_{\text{totale}}$  : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_N \quad (\text{II -5})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de  $N_e$  électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie  $E_e$ . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

## II.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{appro}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II -6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ❖ La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.
- ❖ Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variation elle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II - 7})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{II - 8})$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  d'équation (II -8) est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel  $U_i(r)$  de l'équation (II -8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{II - 9})$$

Ou :

$$\rho_i(r') = \sum_{j=i} |\Psi_i(r')|^2 \quad (\text{II - 10})$$

Pour chaque densité électronique au point  $r'$ , il existe  $N$  équations de la forme (II -8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

## II.2.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Résoudre l'équation de Schrödinger avec  $N$  électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique  $\rho$  et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [5,6] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique  $\rho$  définie sur l'espace usuel  $R^3$ .

La densité électronique  $\rho(r)$  étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en  $r$ . Cette quantité est définie de la façon suivante [7] :

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int_{\text{tout espace}} \int_{\text{tout espace}} \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II -11})$$

Et :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II -12})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

### II.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de *Hohenberg-Kohn* (1964) [8]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

**Théorème 1:** Ce théorème montre que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et donc entre  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_{fond}$ .

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-N}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II -13})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II -14})$$

Où :  $F_{HK}\rho_{fond}$  La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

- $T_\rho$  : L'énergie cinétique
- $V_\rho$  : L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

**Théorème2 :** Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho[\mathbf{r}]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ .

$$E(\rho_{fond}) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II -15})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai  $\rho_{test}$  définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai  $\Psi_{test}$ . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{II -16})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du

système  $E(\mathbf{r})$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  pour un système à  $N$  électrons interagissant.

### II.2.4.2. Equations de Kohn-Sham :

En 1965 *Walter Kohn et Lu Sham* [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ .

L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S)*  $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$  :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II -17})$$

Avec  $V_{Hartree}(\mathbf{r})$  le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\mathbf{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II -18})$$

Et ( $V_{xc}$ ) le potentiel d'échange et corrélation:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II -19})$$

Dans cette expression (II-19)  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définit par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{found}[\rho] \quad (\text{II -20})$$

$T_0[\rho]$  est l'énergie cinétique des électrons de **Kohn-Sham** et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique  $\rho_{fond}$  et l'énergie  $E$  du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 \end{cases} \quad (\text{II - 21})$$

Par le problème plus simple :

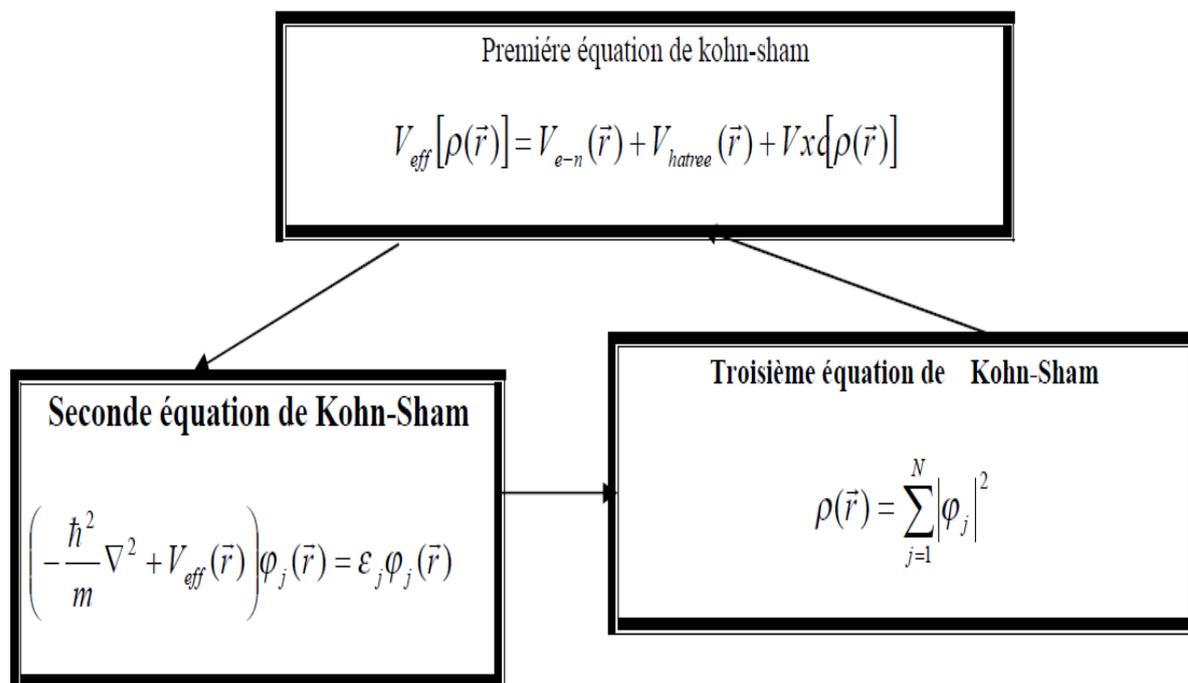
$$E' \begin{cases} H_{ks}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II - 22})$$

Le problème E' est plus simple que le problème  $E$  car :

On a résoudre une équation de *Schrödinger* à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel  $V_{eff}$  qui permet d'obtenir la seconde équation de **Kohn-Sham** à  $N_e$  états  $\varphi_j$ .

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des  $N_e$  fonctions d'onde  $\varphi_j$ . C'est la troisième équation de *Schrödinger*.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II -1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de **Kohn-Sham** ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.



**Figure II-1** Interdépendance des équations de Kohn-Sham

### II.2.4.3 .Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de *Kohn-Sham* demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

#### II.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA [10] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [11 ,12]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II -23})$$

Où :  $\varepsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II -24})$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , appelé échange de Dirac [13], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II -25})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [14]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\varepsilon_c(\rho)$  comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [15] ou Perdew et al [16].

En utilisant la LDA (I.23) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$  donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [17,18], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [19].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [20] où il proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_j^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II -26})$$

Avec le potentiel local  $V_{X\alpha}$ :

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II -27})$$

Dans l'équation (I.27),  $\alpha$  désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [21]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $\alpha=2/3$ . La méthode  $X\alpha$  peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$E_X^{LDA} = -\frac{9}{8} \alpha \left[ \frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II -28})$$

### II.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de *Taylor* :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r)) \rho(r) dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{3/4}(r)} dr + \dots \quad (\text{II -29})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique.

Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisée (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II -30})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho(r)] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II -31})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie

$$\varepsilon_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(r))\rho^{3/4}(r) dr \quad (\text{II -32})$$

Où  $F$  est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{3/4}(r)} \quad (\text{II -33})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [22, 23]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)* [24] de la construction est transparente et libre de paramètres.

#### II.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (II -24) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha}\varphi_\alpha \quad (\text{II -34})$$

Où:  $\varphi_\alpha$   $r$  les sont les fonctions de base et les  $C_{j\alpha}$  sont les fonctions de l'expansion. Puisque l'énergie totale est variation elle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de **KS** revient à déterminer les  $C_{j\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de **Brillouin** permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.2). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

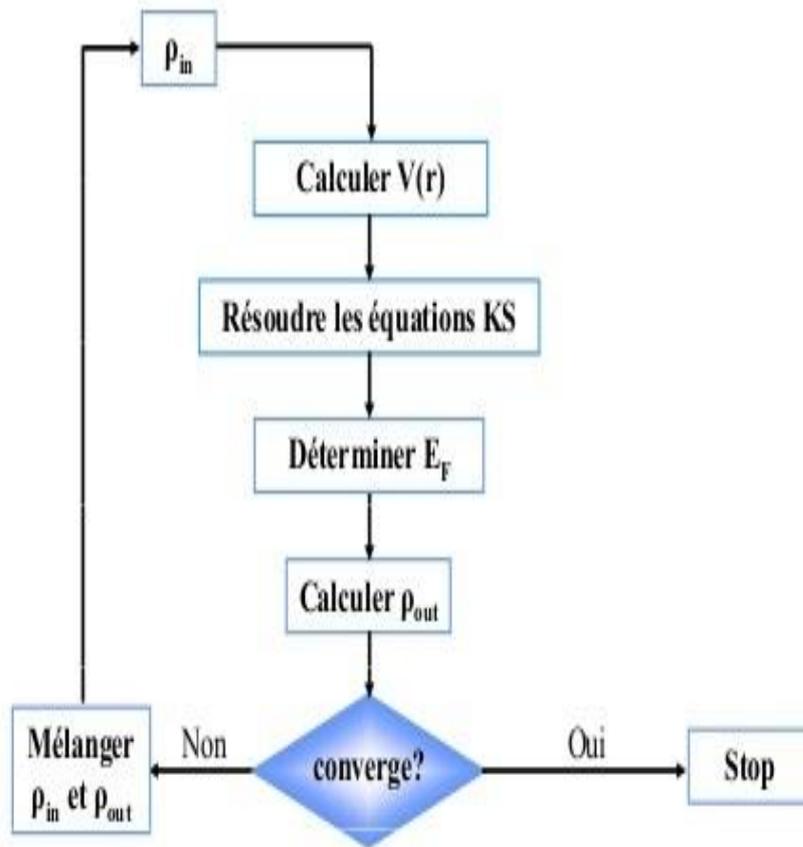
$$(\mathbf{H} - \varepsilon_j \mathbf{S})C_j = 0 \quad (\text{II -35})$$

Avec :  $\mathbf{H}$  représente la matrice hamiltonienne et  $\mathbf{S}$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette 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  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad (\text{II -36})$$

$j$  représente la *jeme* itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:



**Figure II-2** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

## Références

- [1] E. Schrödinger, *Ann.phys*, **79**, 489, (1926); E.Schrodinger, *Ann.Phys.*, **79**, 361,(1926).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **84**, 457, (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24**, 89, (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930).
- [5] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542, (1927).
- [6] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**, (1927) 602.
- [7] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science Publication), (1989).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, (1964).
- [9] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* A**1133**, 140, (1965).
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, NewYork), (1985).
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098, (1988).

[12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671, (1992).

[13] P. A. M. Dirac, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **23**, 542, (1927).

[14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566, (1980).

[15] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, *J. Phys. C* **4**, 2064, (1971).

[16] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* **45**, 13244, (1992).

[17] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **16**, 2901, (1977).

[18] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **16**, 4716, (1977).

[19] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metal*, Pergamon, New York (1978).

[20] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385, (1951).

[21] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. *A primer in Density Functional Theory*. Springer, (2003).

[22] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665–1668 (1985).

[23] J. P. Perdew, *Physica B* **1**, 172 (1991).

[24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

# 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 (FP pour *full potential*) 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 conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électrons et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électrons, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit

relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

### III. 3. 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 cellule primitive est divisée en deux types de régions:

I- Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .

II- Une région interstitielle restante, notée (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in (I) \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r \in (S) \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

où  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  sont les coefficients du développement,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire et  $E_\ell$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) + E_\ell - r U_\ell(r) \right] = 0 \quad (\text{III-2})$$

Où  $E_\ell$  est un paramètre et  $V$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (III-2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère.

L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients  $A_{\ell m}$  ont été définis en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes ; après quelques calculs algébriques, on obtient

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R)} \sum_G C_G j_\ell(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|R) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{III-3})$$

où  $R$  est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients  $A_{\ell m}$  sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_\ell$ . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées *onde planes augmentées* (APWs).

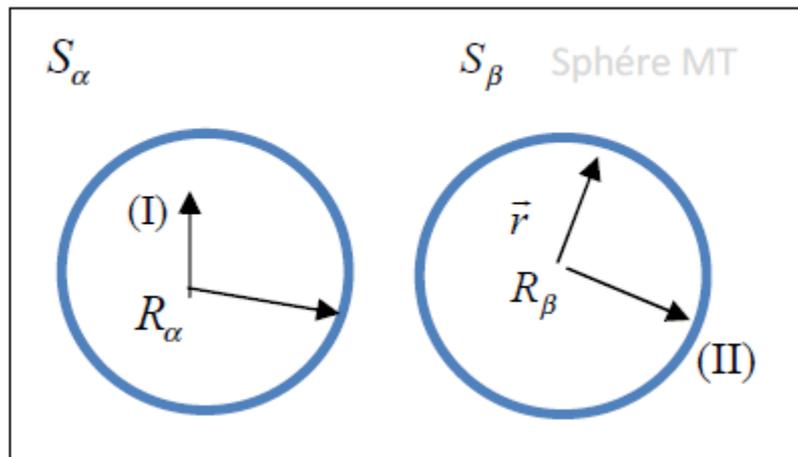
La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

1- si  $E_\ell$  est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire  $(H - \varepsilon S) = 0$ . Mais les fonctions APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial  $S$ . De plus, les fonctions APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie  $E_\ell$ . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe  $k$  à partir d'une seule diagonalisation.

2-  $E_\ell(r)$  apparaît dans le dénominateur du coefficient  $A_{\ell m}$ . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie  $E_\ell$  pour lesquelles  $E_\ell(r)$  s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le *problème de l'asymptote*. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par D.D. Koelling et G.O. Arbman [5] et par O.K. Andersen [6]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### III.4. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater par l'introduction de bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire (figure III-1) en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques. : le potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (région (I)) et constant à l'extérieur (région (II)).



**Figure III-1** : Schéma de la partition de la maille unitaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

#### III.4.1. Les fonctions de base

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r, E_\ell)$  et de leurs dérivées multipliées par les harmoniques sphériques :

$$\phi(r) = \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r, E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r, E_\ell)] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III-4})$$

où  $U_\ell(r, E_\ell)$  est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie  $E_\ell$  choisie près du centre de la bande correspondante avec  $\ell$  comme caractère et  $\dot{U}_\ell(r, E_\ell)$  est la dérivée de  $U_\ell$  par rapport à l'énergie, prise à la même énergie  $E_\ell$  ; les coefficients  $B_{\ell m}$  sont les coefficients de la dérivée, similaires aux  $A_{\ell m}$ . Les fonctions radiales sont égalées aux

valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette

façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé :

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad (\text{III-5})$$

Où  $k$  est le vecteur d'onde,  $G$  est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin et  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire. Les solutions des équations de Kohn–Sham sont développées sur ces bases de la manière suivante :

$$\Psi_i = \sum_n C_n \phi_n(r) \varphi \quad (\text{III-6})$$

### III.4.2. Les propriétés des fonctions de base

Des simplifications sont entraînées par les combinaisons linéaires des fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ . A l'intérieur des sphères, les ondes planes linéairement augmentées ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW car si  $E_\ell$  diffère légèrement de l'énergie de bande  $\varepsilon$ , une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande :

$$U_\ell(\varepsilon, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (\varepsilon - E_\ell)U_\ell(r) + O((\varepsilon - E_\ell)^2) \quad (\text{III-7})$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $(\varepsilon - E_\ell)^2$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $(\varepsilon - E_\ell)^2$  sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

### III.4.3. Le rôle de la linéarisation

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies  $E_1$ . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et s'y réduit lorsque  $E_1$  est égale à l'énergie de bande  $\varepsilon$ . Les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_\ell)^2$  et celles sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_\ell)^2$ . Donc, il semble nécessaire de

poser  $E_\ell$  simplement pres des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de  $E_\ell$ . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de  $E_1$  et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Bien que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres et la raison de ces échecs est liée à la présence des états de cœur étendus, appelés les états de semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transitions et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées  $U_\ell(r)Y_{\ell m}$  et  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Or, ce choix n'est jamais satisfait exactement sauf dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ . Comme résultat, il y aura une partie des états de cœur étendus contenue dans les fonctions d'onde de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur étendus varient selon le choix de  $E_1$ . Un problème très fréquent rencontré dans cette méthode, est le cas où il y'a un recouvrement entre les états de la base *LAPW* et les états du cœur. Ceci introduit de faux états de cœur dans le spectre d'énergie, connus sous le nom de bandes fantômes (*the ghost band*). Ces dernières sont faciles à identifier ; elles ont une très petite dispersion, sont hautement localisées dans les sphères, se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur, apparaissent souvent dans la partie valence du spectre (car les fonctions radiales avec  $E_1$  ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde de semi-cœur) et elles ont le caractère  $l$  de l'état du cœur. Néanmoins, elles empêchent les calculs d'aboutir sans une modification de  $E_1$ . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un  $l$  donnée.

#### III.4.4. Solution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS consiste en un terme d'échange et de corrélation et un terme de Coulomb,  $V_c(r)$  qui est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.  $V_c(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-8})$$

avec  $e^2 = 1$  (système des unités atomiques).

Avec les conditions aux limites, l'intégration de l'équation III-8 peut être effectuée efficacement dans une petite région. Cependant, en général, la solution dans l'espace réel n'est pas évidente. En d'autres mots, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, donnant la solution triviale :

$$V_c(r) = \frac{4\pi\rho(r)}{G^2} \quad (\text{III-9})$$

Dans la méthode LAPW,  $\rho(r)$  contient la densité du coeur qui varie rapidement, alors le développement de Fourier  $\rho(r)$  ne converge pas. Ainsi, le comportement à courte portée de la densité dans le coeur atomique complique la formulation du réseau réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche de l'espace réel. Hamann [7] et Weinert [8] ont développé une méthode hybride. La technique est basée sur trois observations :

(1) la densité de charge interstitielle est "lisse" et la partie qui varie rapidement est confinée dans les sphères.

(2) le potentiel de Coulomb à l'extérieur d'une sphère dépend seulement de la charge à l'extérieur de la sphère et des multipôles de la charge à l'intérieur.

(3) les ondes planes représentent une description complète de la densité de charge interstitielle puisque la transformée de Fourier de n'importe quelle fonction qui est confinée dans les sphères peut être ajoutée sans que la charge interstitielle change. La procédure est connue comme la méthode de la pseudo-charge : on calcule les multipôles du développement en ondes planes de la densité de charge interstitielle dans chaque sphère :

$$q_{\ell m} = \sum_v c_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{\ell+2} \rho_v(r) \delta_{\ell,\ell_v} dr \quad (\text{III-10})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale  $|r - r_\alpha|$ ,  $r_\alpha$  est la position de la sphère en question et  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère. Les multipôles de l'onde plane  $q^{\text{PW}}$  sont calculés par un développement de la fonction de Bessel :

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell J_\ell(|G||r - r_\alpha|) Y_{\ell m}^*(G) Y_{\ell m}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-11})$$

L'intégrale nécessaire est :

$$\int_0^R r^{1+2} J_\ell(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} J_\ell(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{1,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

On construit ensuite une pseudo-charge égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais qui a les mêmes multipôles qu'à l'intérieur de chaque sphère. La construction de la pseudo-charge se fait en ajoutant des fonctions "lisse" qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont des multipôles égales à la différence entre les multipôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originaux. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale :

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{\ell m} Q_{\ell m} \frac{1}{R_\alpha^{\ell+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^\ell \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III-13})$$

$r$  étant la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a  $N-1$  dérivées continues et une transformée de Fourier analytique. Les moments multipolaires  $\tilde{q}_{\ell m}$  sont :

$$\tilde{q}_{\ell m} = Q_{\ell m} \frac{\Gamma(\ell+3/2)\Gamma(N+1)}{2\Gamma(\ell+N+\frac{5}{2})} = Q_{\ell m} \frac{2^N N! (2\ell+1)}{(2\ell+2N+3)} \quad (\text{III-14})$$

Après ajout de la transformée de Fourier de l'équation (III-13) aux coefficients interstitiels des ondes planes, le potentiel de Coulomb  $V_{pw}$  est obtenu directement en utilisant l'équation (III-15). On synthétise ensuite  $V_{pw}$  aux limites de la sphère en un développement d'harmoniques du réseau dans le but d'intégrer l'équation de Poisson dans l'espace réel et cela en utilisant l'équation (III-11). Ceci est fait avec simplicité car les  $K_v$  sont orthonormaux si :

$$V_{pw}(r) = Q_{\ell m} V_{\ell m}^{pw}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) = C_v V_v^{pw}(r) K_v(\hat{r}) = \sum_v V_v^{pw}(r) K(\hat{r}) \quad (\text{III-15})$$

$$\text{Alors} \quad V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{\ell m}^{pw}(r) \quad (\text{III-16})$$

En utilisant une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel dans la sphère est calculé et est donné par :

$$\begin{aligned}
 V_v(r) = V_{\ell m}^{pw}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^\ell & \quad \text{(III - 17)} \\
 + \frac{4\pi}{2\ell + 1} \left( \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') \right. \\
 \left. + r^\ell \int_r^R dr' r'^{1-\ell} + \rho_v(r') \right) \frac{4\pi r^\ell}{(2\ell + 1)R^{2\ell+1}} \int_0^R dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r')
 \end{aligned}$$

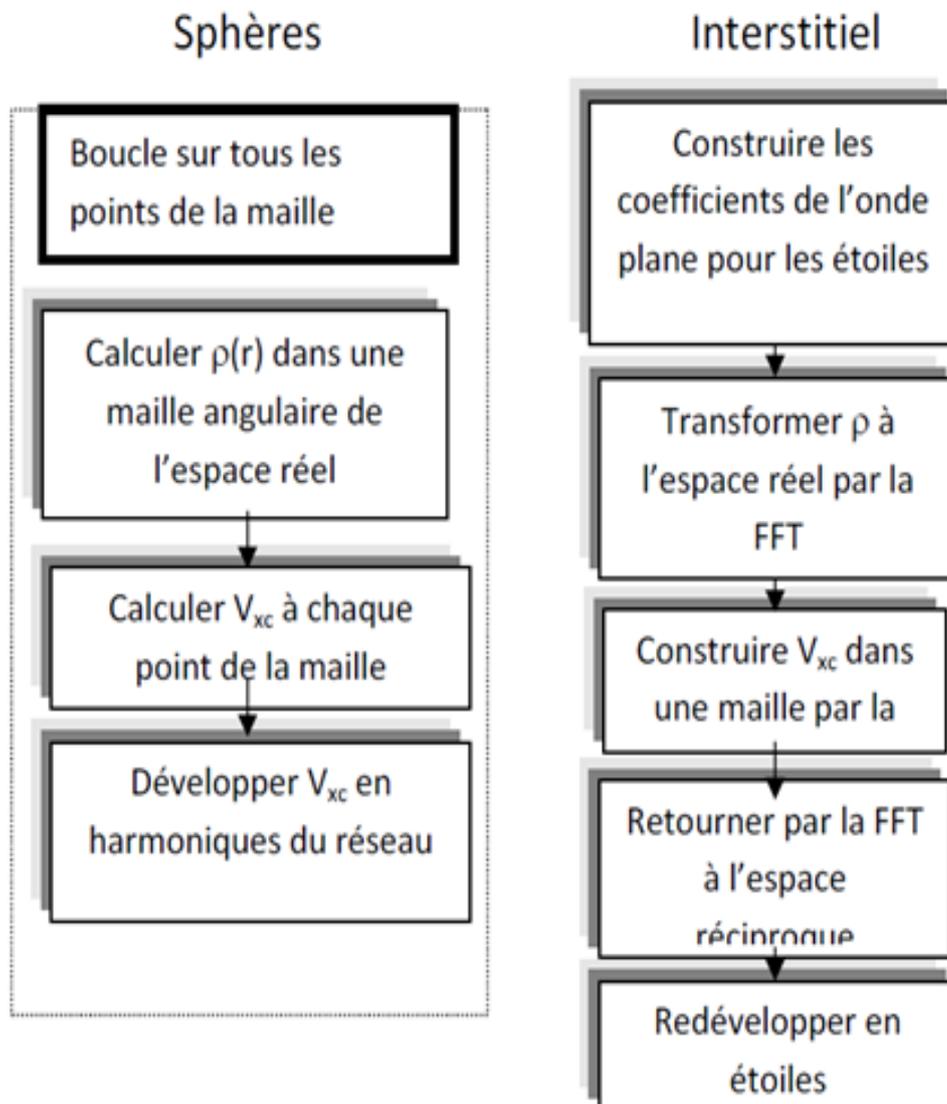
où  $R$  dénote le rayon de la sphère,  $\rho_v(r)$  est la partie radiale du développement des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour  $l=0$ , la charge du noyau est incluse dans  $\rho_0$ . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

### III.5 Le potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire, contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est, heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la **figure II-2**. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [9,10]. Mattheiss [11] a utilisé la formule de Wigner [12] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.94356 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right]$$

à l'intérieur des sphères. La même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.



**Figure III-2** Le potentiel d'échange et de corrélation

### III.5.1. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

Les fonctions de base, ondes planes linéairement augmentées, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues à la limite. Donc, la synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

- 1) les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- 2) Les coefficients  $A_{\ell m}$  et  $B_{\ell m}$  qui satisfont la condition aux limites.

### III.5.2 La construction des fonctions radiales non relativistes

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales  $U_{\ell m}(r)$  sont les solutions de l'équation radiale de Schrodinger avec une moyenne sphérique du potentiel cristallin à l'énergie linéaire  $E_\ell$ . En unités atomiques on a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-18})$$

Où  $V(r)$  est la partie radiale de l'harmonique du réseau  $\ell = 0$  et la condition aux limites  $rU_\ell(r) = 0$  est forcée. En prenant la dérivée et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III-19})$$

Les équations différentielles doivent être résolues dans une maille radiale en utilisant, par exemple, la méthode prédicteur-correcteur [13]. Cependant, puisque l'équation (III-18) est linéaire, la norme de  $U_\ell(r)$  est indéterminée et donne la solution  $\dot{U}_\ell$  de l'équation (III-19)  $\dot{U}_\ell + cU_\ell$  est aussi une solution avec  $c$  arbitraire. Il est pratique de forcer la normalisation et d'orthogonaliser  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_\ell(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III-20})$$

L'orthogonalisation de  $U_\ell(r)$  et de  $\dot{U}_\ell(r)$  se fait par :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{III-21a})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 = [U'(R_\alpha)\dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha)\dot{U}'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-21b})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell(\|\dot{U}_\ell\|)$  fournit une indication sur l'intervalle dans lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable.

Les erreurs de la linéarisation sont acceptables dans la plupart des cas où  $\|\dot{U}_\ell\| |E_\ell - \varepsilon| \leq 1$ ,  $E_\ell$  étant les paramètres de l'énergie pour les  $\ell$  correspondants pour lesquels la bande en question a un caractère significatif et  $\varepsilon$  l'énergie de bande. Différentes options sont possibles si un tel choix ne peut être déterminé :

- 1) diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le  $E_\ell$  approprié aux états.
- 2) relaxer la linéarisation en utilisant un développement d'orbitales locales.
- 3) réduire la taille des sphères en réduisant  $\|\dot{U}_\ell\|$ .

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière, qui est généralement applicable, provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles utilisations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases et donc, dans cette méthode, la troisième option peut être une bonne alternative [14].

### III.6. Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre

de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée *wien*, a été éditée par P. Blaha et *al.* [15]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Une version ultérieure, WIEN2k, est disponible. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

### III.6.1. Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW, implémentée dans le code Wien2k [16]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure III-3) 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 Brouillin.

**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** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

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

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

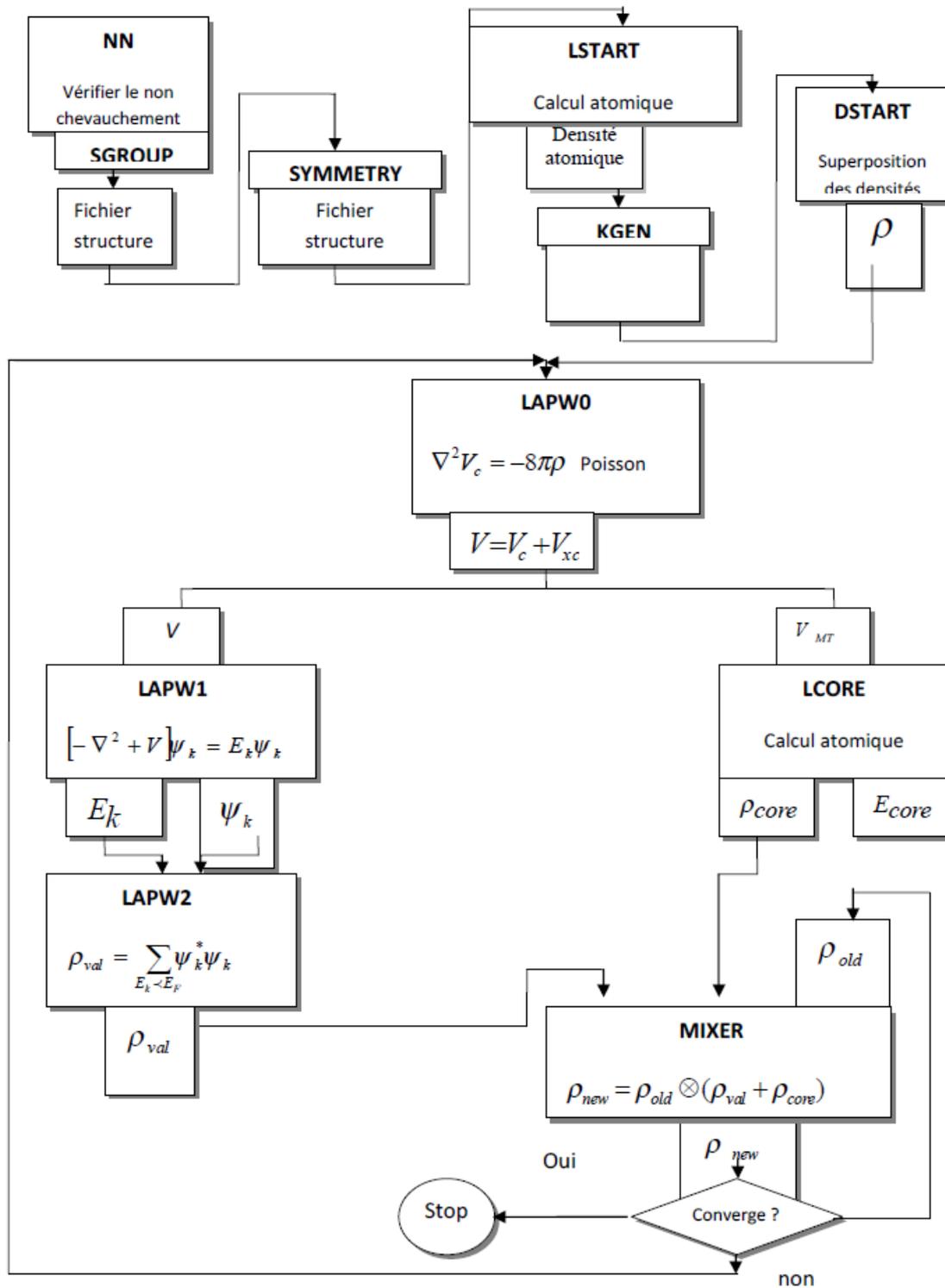


Figure III-3 L'organigramme du programme de wien2k.

## Références

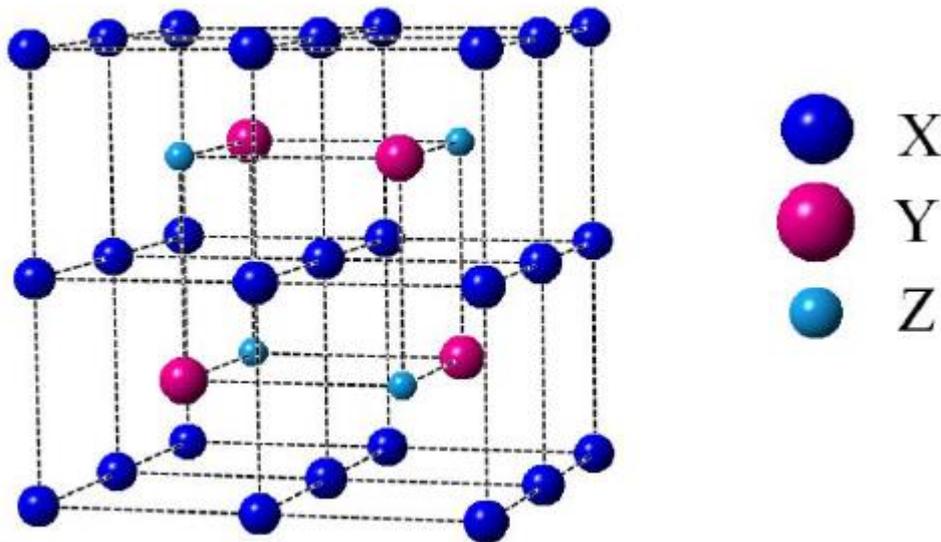
- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, **35** (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, **19**, 35 (1982).
- [5] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F**5**, 2041 (1975).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B**12**, 3060 (1975).
- [7] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [8] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [9] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio and Electroacoustics **17**, 93 (1969).
- [10] A.D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [11] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [12] J. Koringa, Physica **13**, 392 (1947).
- [13] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, *Numerical recipes inFORTRAN : the art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 2<sup>nd</sup> edition, 1992.
- [14] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [15] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989). 2001).
- [16] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).

# Chapitre IV

Résultats  
et  
discussions

### IV.1. Introduction

Les alliages dits Full Heusler cristallisent, généralement, dans la structure  $L2_1$  (Fm-3m, groupe spatial n° 225) avec  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  comme prototype. Ils ont une composition stœchiométrique de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome de Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure IV-1.



**Figure IV-1** Représentation schématique de la structure  $L2_1$  pour les alliages Full Heusler de type  $X_2YZ$

Une classe intéressante d'alliages Heusler est celle des alliages Heusler ferromagnétiques à base de  $\text{Co}$  qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe est de type  $\text{Co}_2YZ$  où Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le Tableau IV-1.

**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 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

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

## IV.2. Les détails de calcul

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la série des alliages  $Co_2YSi$  ( $Y = Ti, V$ ) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec Full potentiel (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Cette approche, qui s'appelle GGA [1], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange telles que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulkmodulus) sont en désaccord avec l'expérience.

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille élémentaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT, (ii) la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $l_{\max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{mt} * K_{\max} = 8$  (où  $R_{mt}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{\max}$  est le cutoff 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).

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un cutoff  $l_{\max}=10$ , et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à  $R_{mt} * K_{\max} = 8$ . Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille [14x14x14] avec 84 points spéciaux, correspondant à 3000 points dans la zone 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 les rayons correspondants :

*Co<sub>2</sub>TiSi :*

*Rmt(Co)=2.20Bohr, Rmt(Ti)=2.20 Bohr et Rmt(Si)=2.07 Bohr*

*Co<sub>2</sub>VSi :*

*Rmt(Co)=2.15 Bohr, Rmt(V)=2.15 Bohr et Rmt(Si)=2.00 Bohr*

### IV.3. Propriétés structurales

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM).

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$  dans le type de structure dite régulière avec  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  comme prototype des alliages Full Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  et  $\text{Co}_2\text{VSi}$  puisque le nombre de valence de l'atome Ti ou V est moins élevé que celui de l'atome Co, suivant la même période du tableau périodique. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [2] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{IV -1})$$

où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression et  $V_0$  le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

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

$$E_{coh}(\text{X}_2\text{YZ}) = E_{tot}(\text{X}_2\text{YZ}) - [2E_{tot}(\text{X}) + E_{tot}(\text{Y}) + E_{tot}(\text{Z})] \quad (\text{IV -2})$$

Où  $E_{coh}(\text{X}_2\text{YZ})$  se réfère à l'énergie totale des alliages.  $E_{tot}(\text{X})$ ,  $E_{tot}(\text{Y})$  et  $E_{tot}(\text{Z})$  sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Les valeurs des paramètres de maille  $a$ , la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les états (NM) et les états (FM), le module de compression  $B$ , sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion  $E_{Coh}$  sont regroupées dans le tableau IV-2.

Composé	a (Å)			$\Delta E$ (meV)	B(GPa)	B'	$E_{Coh}$ (eV)
	(FM)	(NM)	Autre Exp				
$Co_2TiSi$	5.758	5.734	5.743 <sup>[3,4,5]</sup>	195.718	203.4483	4.5910	-11.035
	Autre calculs (GGA)				Autre calculs (GGA)		
	5.761 <sup>[6]</sup> 5.760 <sup>[7]</sup>	5.721 <sup>[6]</sup> -			215 <sup>[6]</sup>		
$Co_2VSi$	5.678	5.653	5.659 <sup>[8,9]</sup>	257.855	218.3817	4.4887	-148.328
	Autre calculs (GGA)				Autre calculs (GGA)		
	5.662 <sup>[6]</sup> 5.688 <sup>[7]</sup>	5.639 <sup>[6]</sup> -			216 <sup>[6]</sup>		

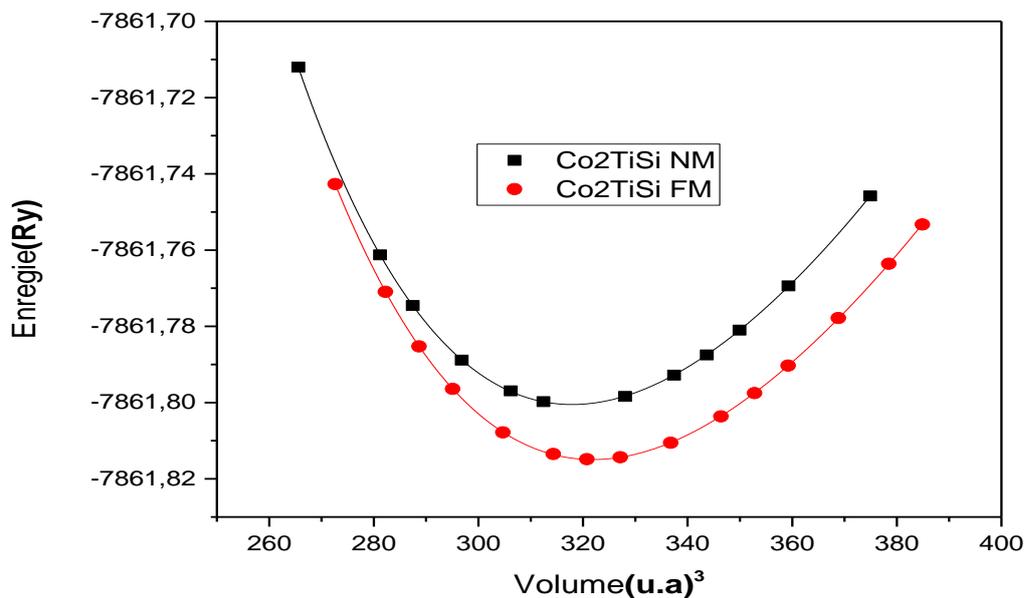
**Tableau IV-2.** Les valeurs des paramètres de maille a (Å) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), la différence d'énergie entre les deux états  $\Delta E$ (eV), le module de compression B (GPa) et sa dérivée B' dans l'état ferromagnétique et l'énergie de cohésion  $E_{Coh}$  (eV).

Les figures Fig IV-2 et Fig IV-3 montrent les énergies totales pour les deux configurations ferromagnétiques et non magnétiques en fonction du volume pour  $Co_2YSi$  (Y=Ti, V). Il est clair que pour les deux alliages étudiés, l'état FM présente une énergie plus basse que l'état NM.

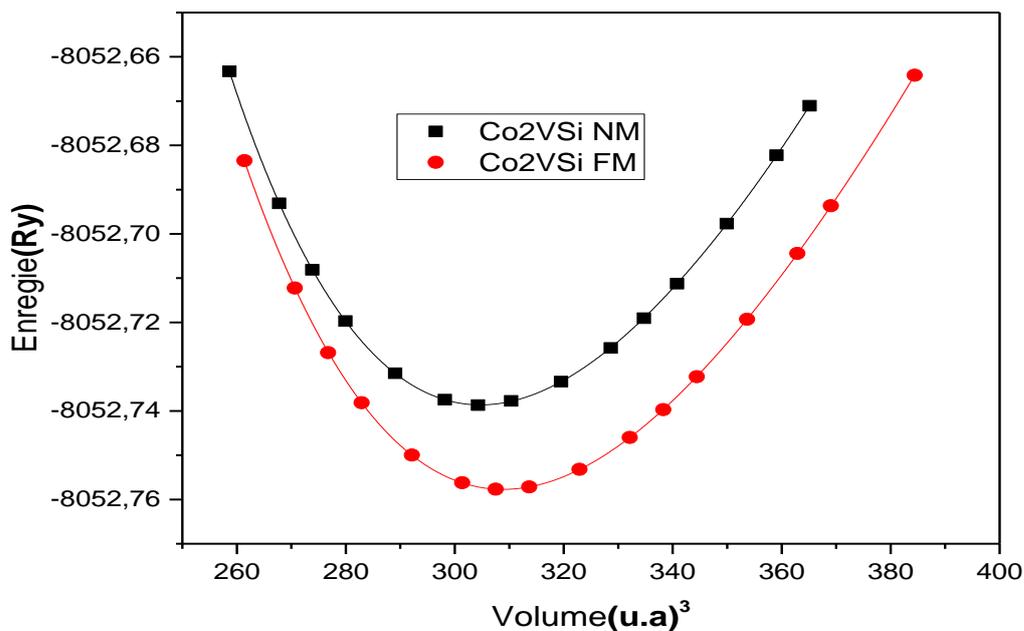
Les paramètres d'équilibre calculés sont en bon accord avec ceux trouvés d'un calcul théorique précédent [6,7]. Le module de compression B décroît en ordre inverse du paramètre de réseau puisque B est proportionnel à  $V_0^{-1}$  où  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire.

Il est convenu de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre correspond aux variations du numéro atomique des atomes Y suivant la même période de la classification périodique. Cela signifie que l'atome Y joue un

rôle important dans la stabilisation de l'état FM. On peut aussi noter que cette différence d'énergie augmente légèrement avec l'augmentation du volume de la maille. Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, pour les composés étudiés, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ces alliages.



**Figure IV-2** Energies totales calculées pour  $Co_2TiSi$  en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).



**Figure IV-3** Energies totales calculées pour  $Co_2VSi$  en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

## IV.4. Propriétés électroniques

### IV.4.1. Structures de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion  $E(k)$  qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap ( $E_g$ ), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence.....

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et métal.

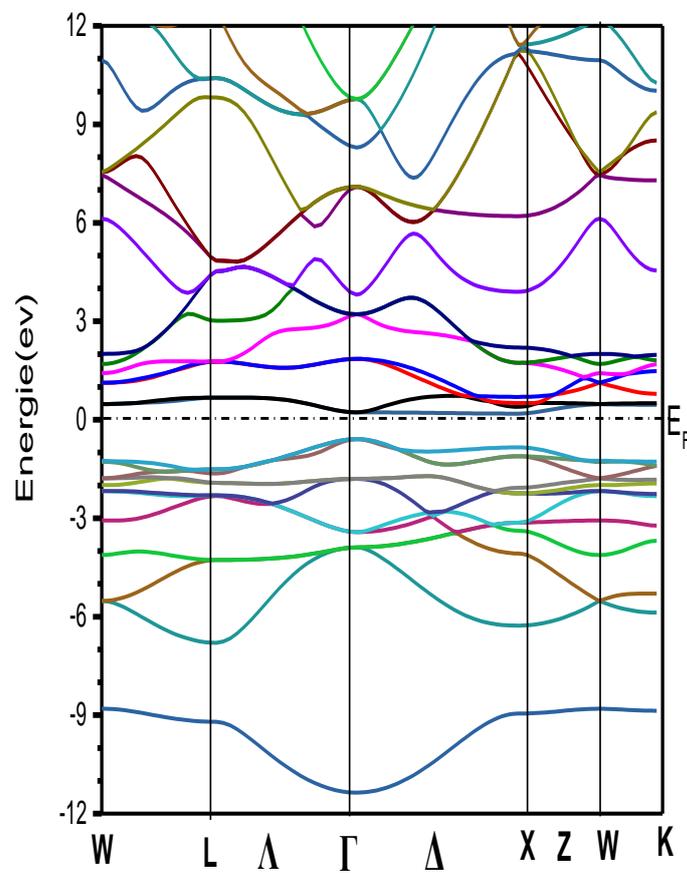
On va calculer les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires des alliages  $Co_2TiSi$  et  $Co_2VSi$ . Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler demi-métalliques [10] et [11].

#### *$Co_2TiSi$*

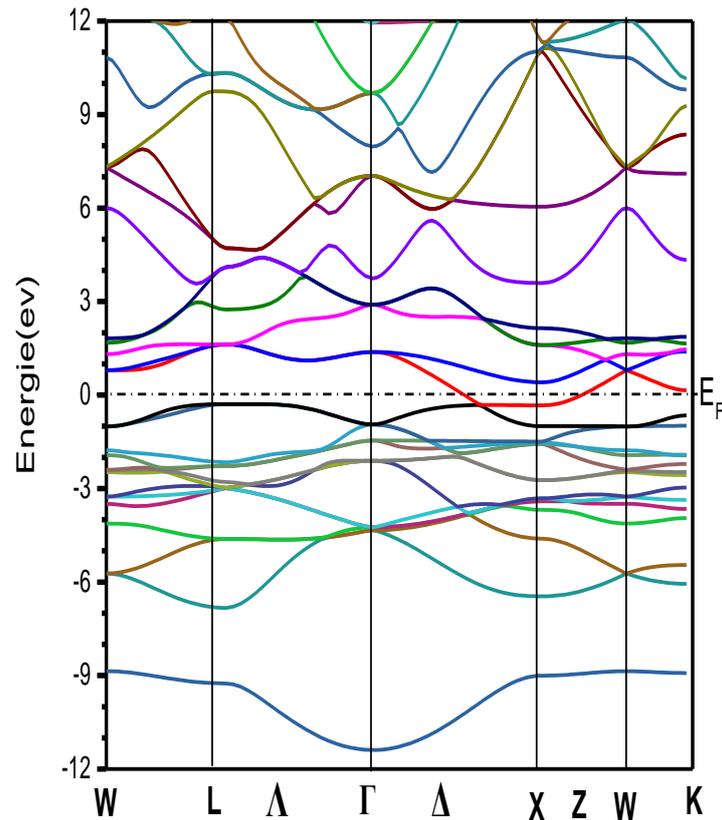
Il est clair que la région à basse énergie inférieure à -3 eV se compose principalement des états s et p des électrons d'atomes Si et la structure de bande est presque identique pour les deux directions de spin.

La région d'énergie entre -3 eV et +12 eV est constituée essentiellement des électrons d des atomes de Co et Ti, les bandes supérieures dispersées sont dues à la forte hybridation des états d de Co et Ti, y compris une contribution des états p de Si dans les états occupés de valence. Les électrons p de l'atome Si s'hybrident avec des électrons p du Co et des atomes de Ti.

Dans la figure IV-4 il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires révèle que l'alliage  $Co_2TiSi$  possède un gap indirect  $G_{Min}$  d'une valeur de 0.78 eV, à cause de la bande de valence maximale (au point  $\Gamma$ ) qui ne coïncide pas avec la bande de conduction minimale (au point X), indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi. Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté dans l'intersection des états au niveau de Fermi. La figure IV-5 montre qu'il y'a un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence au niveau de l'énergie de Fermi. Par conséquent, on peut déduire que le composé  $Co_2TiSi$  est un vrai demi-métal ferromagnétique(DMF).



**Figure IV-4** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  pour des spins minoritaires.



**Figure IV-5** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  pour des spins majoritaires.

### *$\text{Co}_2\text{VSi}$*

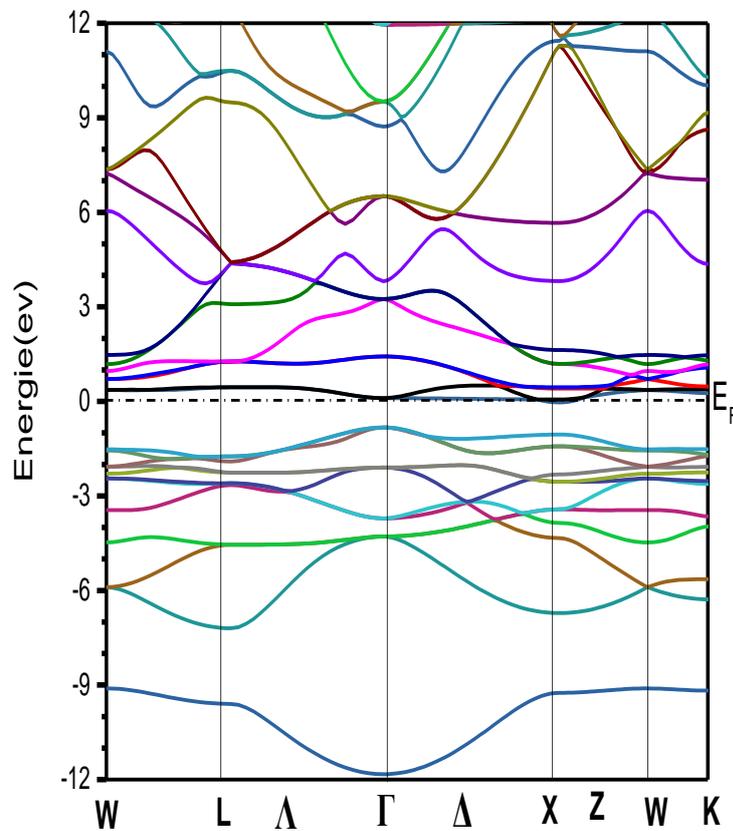
Il est clair que la région à basse énergie inférieure à -4 eV se compose principalement des états s et p des électrons d'atomes Si et la structure de bande est presque identique pour les deux directions de spin.

La région d'énergie entre -4 eV et +12 eV est constituée essentiellement des électrons d des atomes de Co et V, les bandes supérieures dispersées sont dues à la forte hybridation des états d de Co et V, y compris une contribution des états p de Si dans les états occupés de valence. Les électrons p de l'atome Si s'hybrident avec des électrons p du Co et des atomes de V.

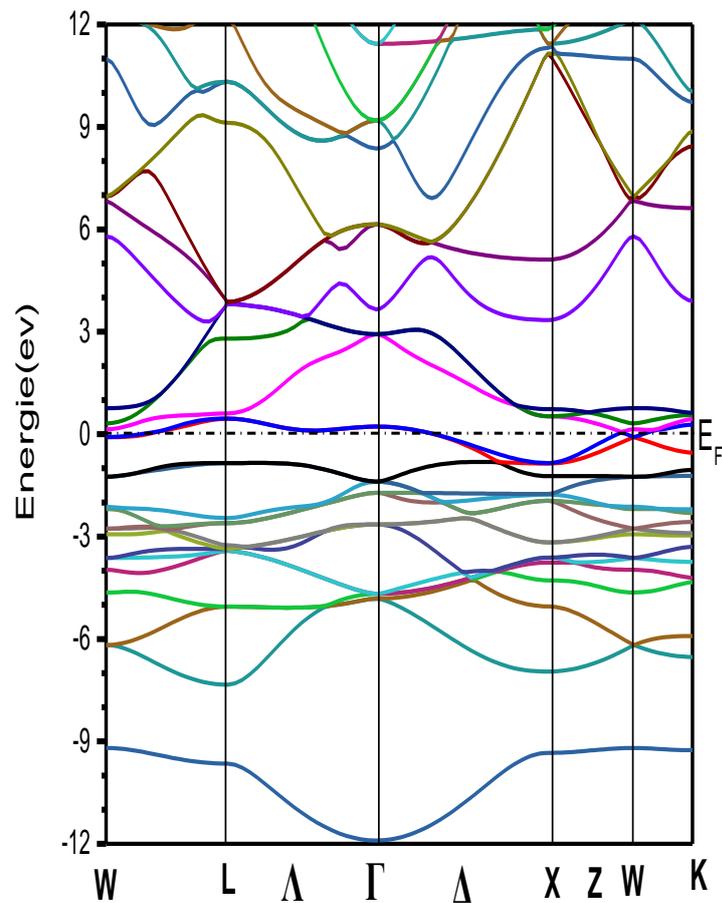
On note que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires montre que l'alliage  $\text{Co}_2\text{VSi}$  possède un pseudogap indirect au niveau de Fermi. On remarque pour ce composé que le minimum de la bande de conduction touche le niveau de Fermi. Tandis que

la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté dans l'intersection des états au niveau de Fermi.

Ce qui indique que le composé  $Co_2VSi$  n'est pas parfaitement un demi-métal. C'est un presque demi-métal ferromagnétique (near-half-metal). Mais même si ce composé n'a pas un caractère demi-métallique parfait à son paramètre de maille d'équilibre, un petit changement de ce dernier peut restaurer la demi-métallicité et peut nous donner un moment magnétique entier.



**Figure IV-6** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $Co_2VSi$  pour des spins minoritaires.



**Figure IV-7** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé  $\text{Co}_2\text{VSi}$  pour des spins majoritaires.

composés	Energie du gap $G_{\text{Maj}}$ (eV)		
	Nos calculs	Autre calculs	
		GGA	LDA+U
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	<b>0.78</b>	<b>0.79</b> <sup>[7]</sup> <b>0.62</b> <sup>[6]</sup>	<b>1.22</b> <sup>[7]</sup>
$\text{Co}_2\text{VSi}$	—	<b>0.07</b> <sup>[7]</sup> <b>0.68</b> <sup>[6]</sup>	<b>1.04</b> <sup>[7]</sup>

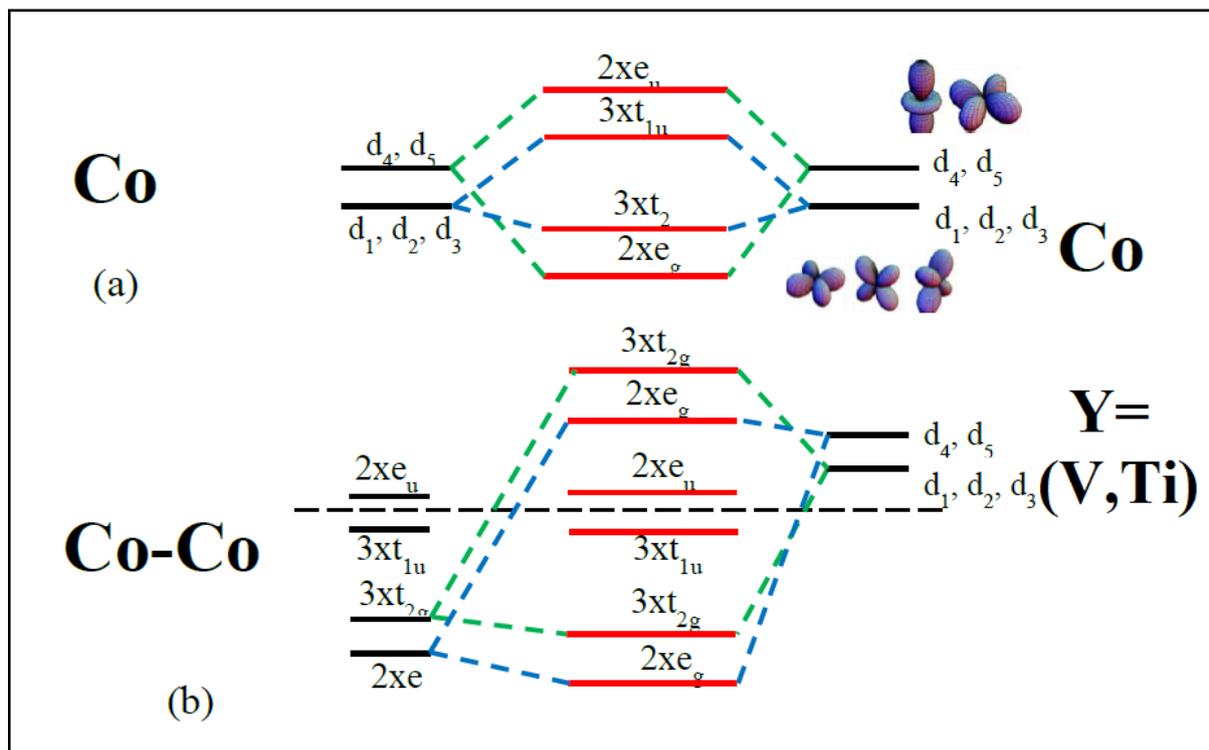
**Tableau IV-3** les valeurs calculées du gap  $G_{\text{Maj}}$  en (eV) pour les alliages  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  et  $\text{Co}_2\text{VSi}$

### IV.4.2. Origine du gap

L'étude de l'origine de la bande interdite (gap) des alliages Heusler complets à base de cobalt a été introduite par Galanakis *et al.* sur le composé  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  [12], [13]. Les auteurs ont commencé par calculer l'hybridation des orbitales  $d$  de l'état minoritaire, qui provient de l'interaction entre les atomes Co-Co.

Les signes de  $d_1$  à  $d_5$  sur la figure correspondent respectivement aux orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . En chimie, les complexes chimiques ont un atome central lié à des groupes d'atomes, dits ligands. Les orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  pointent entre les ligands. Si un électron occupe une de ces orbitales, il subit une répulsion moindre par les ligands et finalement l'énergie de ces orbitales est abaissée. Les orbitales  $d_{x^2}, d_{x^2-y^2}$  sont dirigées directement vers les ligands, cette fois-ci l'électron qui occupe l'une de ces orbitales va subir une répulsion plus forte des ligands et donc l'énergie des orbitales est augmentée. La théorie du champ des ligands considère un recouvrement entre les orbitales atomiques de valence des ligands et les orbitales atomiques de valence de l'atome central pour obtenir des orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Les orbitales  $d_4$  et  $d_5$  s'hybrident pour former une orbitale antiliante doublement dégénérée  $e_u$  et une orbitale liante doublement dégénérée  $e_g$ . Les orbitales  $d_1, d_2$  et  $d_3$  s'hybrident pour constituer une orbitale liante triplement dégénérée  $t_{2g}$  et une orbitale antiliante triplement dégénérée  $t_{1u}$ . Les signes  $e_g, e_u, t_{1u}, t_{2g}$  sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme (moment angulaire) de l'orbitale hybride.



**Figure IV-8 :** Diagrammes d'énergie moléculaire : L'hybridation possible entre les orbitales « d » pour les états minoritaires de  $Co_2YSi$   $Y=(Ti, V)$  : (a) interaction Co-Co ; (b) interaction (Ti, V)-(Co-Co).

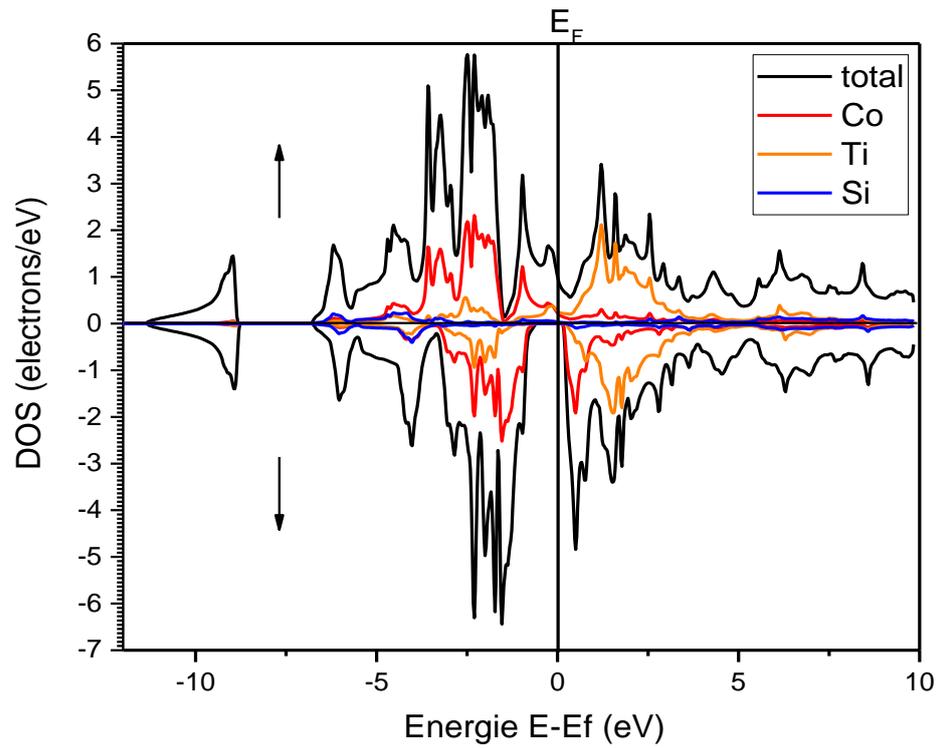
La différence entre ces orbitales est représentée sur la figure (a) pour deux atomes de cobalt voisins. Selon la symétrie, il faut noter que les orbitales  $e_g$  du site de Co peuvent seulement se coupler avec les orbitales  $e_g$  de l'autre site de Co ou du site de  $Y=(Ti, V)$ . Cette situation est aussi valable pour les autres types d'orbitales. Les orbitales  $d$  de  $Y=(Ti, V)$  s'hybrident d'une manière similaire aux atomes Co-Co. La figure (b) montre que l'orbitale doublement dégénérée  $e_g$  de Co-Co forme un couple doublement dégénéré d'orbitales liantes de plus basse énergie  $e_g$  et un couple doublement dégénéré d'orbitales antiliantes au niveau de l'énergie élevée  $e_g$ . L'orbitale triplement dégénérée, formée par l'hybridation des orbitales  $d_1, d_2, d_3$  et  $t_{2g}$ , fait aussi six autres couples, dont trois qui sont liantes, sont au-dessous du niveau Fermi et les trois autres sont antiliantes et se situent au niveau de l'énergie élevée. L'interaction avec (Ti, V) cause la libération de cinq orbitales hybridées Co-Co qui sont les trois orbitales  $t_{1u}$  en bas du niveau de Fermi et les deux orbitales  $e_u$  en haut du niveau de Fermi. La raison en est qu'il n'existe aucun état de l'atome  $Y=(Ti, V)$  qui représentent la même symétrie avec les orbitales antiliantes Co-Co. En conséquence de ces interactions, un gap au niveau de Fermi apparaît dans la bande minoritaire. La largeur de ce gap est largement déterminée par l'interaction Co-Co.

### IV.4.3. Densité d'états électroniques

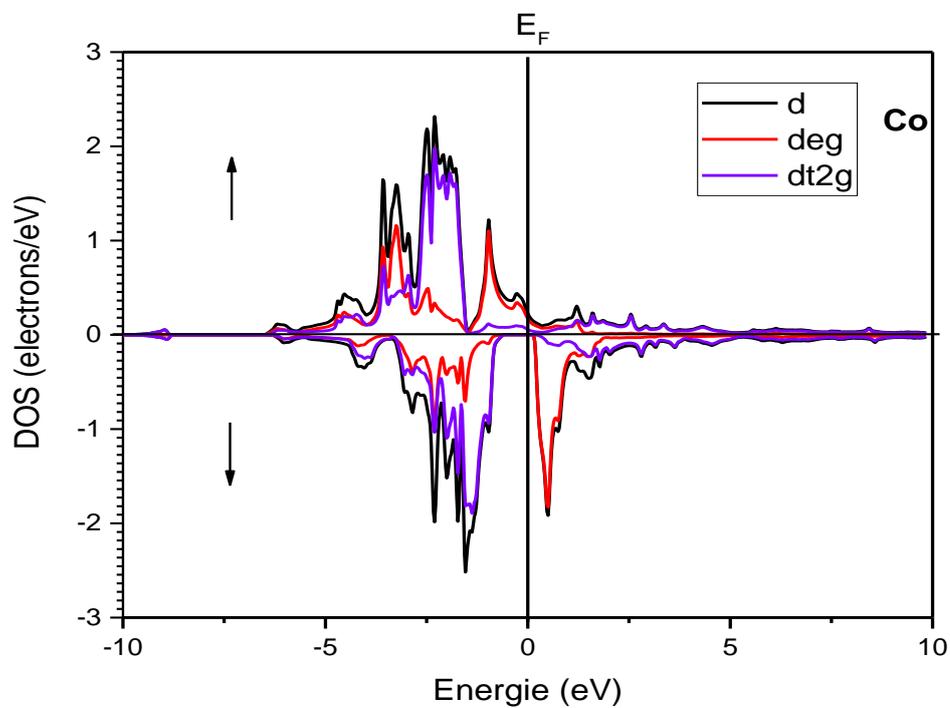
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

Les densités d'états totale et partielle (DOSs) calculées en spin polarisé sont présentées dans les figures Fig IV-9, Fig IV-10(a,b,c), Fig IV-11 et Fig IV-12(a,b,c) pour les deux alliages. Le composé  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  a une largeur de bande interdite mais le composé  $\text{Co}_2\text{VSi}$  possède un pseudo-gap autour du niveau de Fermi dans une direction de spin dont il y a une petite valeur de DOS au niveau de  $E_F$  dans la direction des spins minoritaires ce qui conduit à une demi-métallicité non parfaite. Tandis que pour la direction des spins majoritaires les deux composés ont un comportement métallique. Par conséquent, les alliages étudiés  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y=\text{Ti}, \text{V}$ ) ont un caractère demi-métallique ou presque demi-métallique.

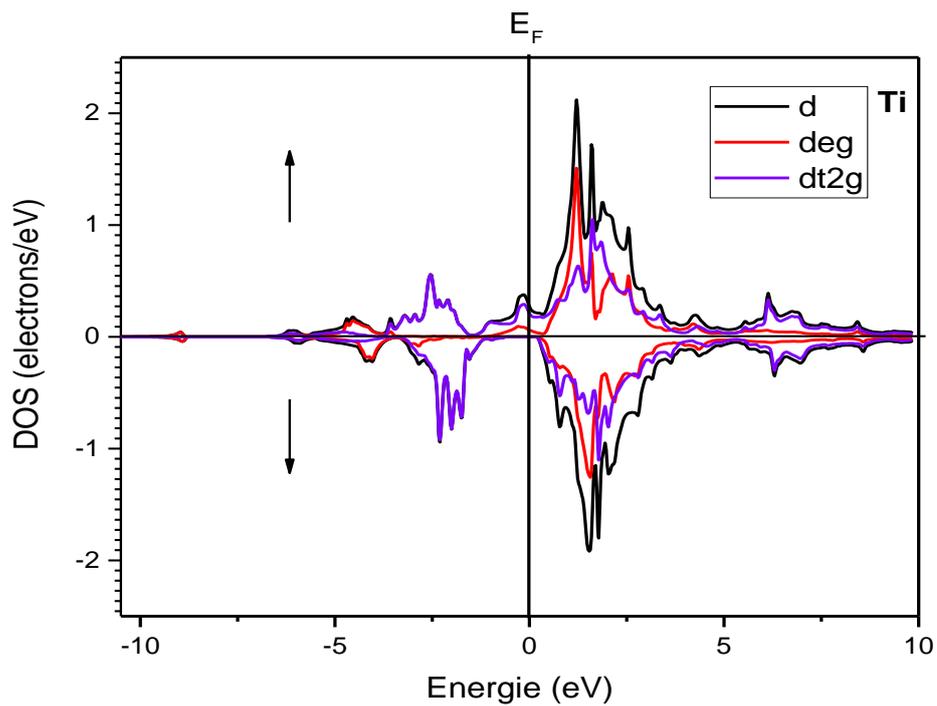
On peut remarquer que la DOS autour et en dessous de  $E_F$  est principalement associée avec les états  $3d$  de Co. Tandis que les DOSs partielles des orbitales  $3d$  de Ti (ou V) se trouvent principalement au-dessus du niveau de Fermi. Les pics en dessous et juste au-dessus de  $E_F$  sont dus aux états  $t_{1u}$  et  $e_u$ , respectivement. Le gap réel est déterminé par la différence  $t_{1u} - e_u$ . Cela explique aussi pourquoi les gaps sont relativement faibles pour ces composés.



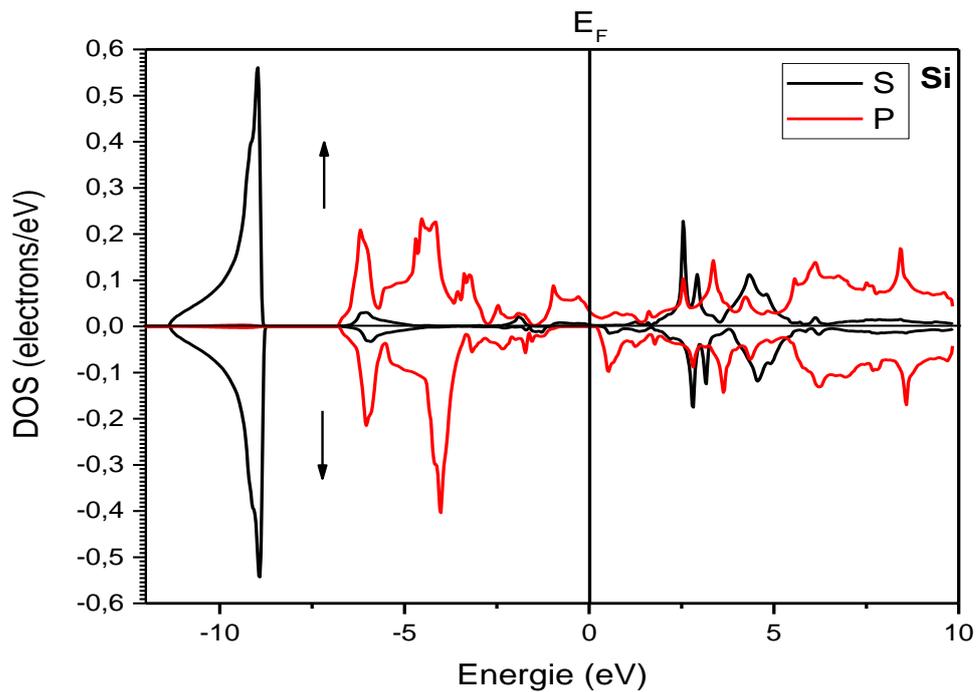
**Figure IV-9** Densités des états totales pour l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ .



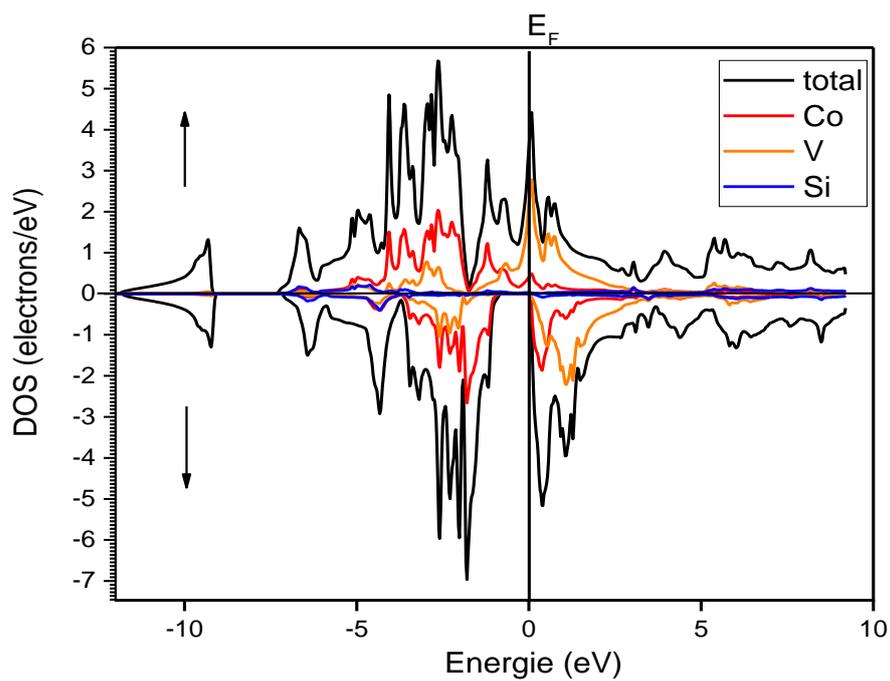
**Figure IV-10-a** Densités des états partielles de l'atome **Co** de l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ .



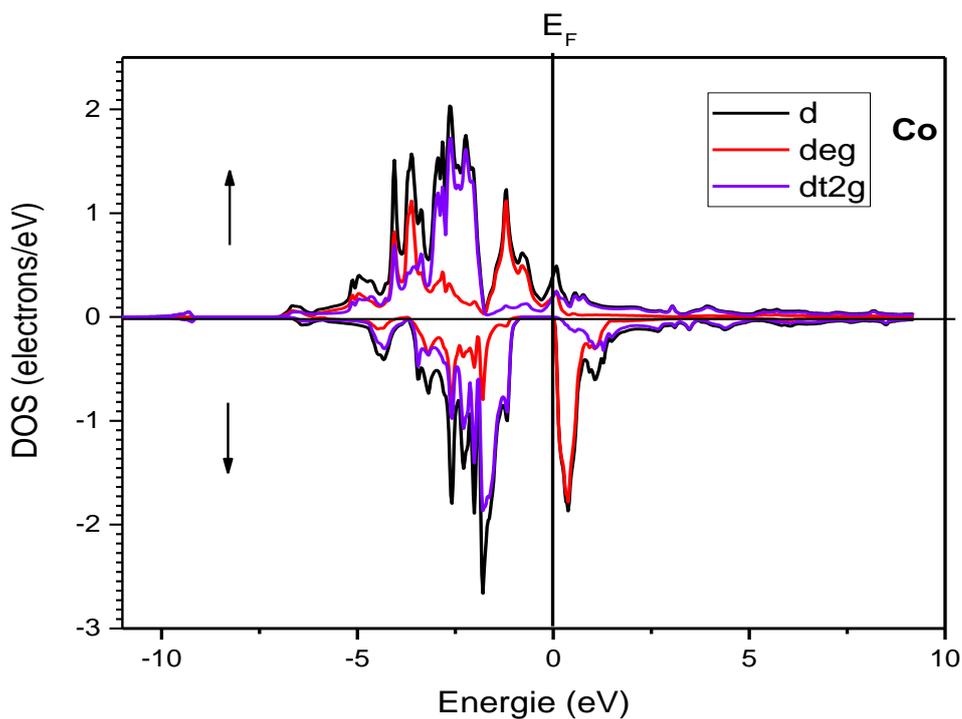
**Figure IV-10-b** Densités des états partielles de l'atome Ti.



**Figure IV-10-c** Densités des états partielles de l'atome Si.



**Figure IV-11** Densités des états totales pour l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .



**Figure IV-12-a** Densités des états partielles de l'atome **Co** de l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

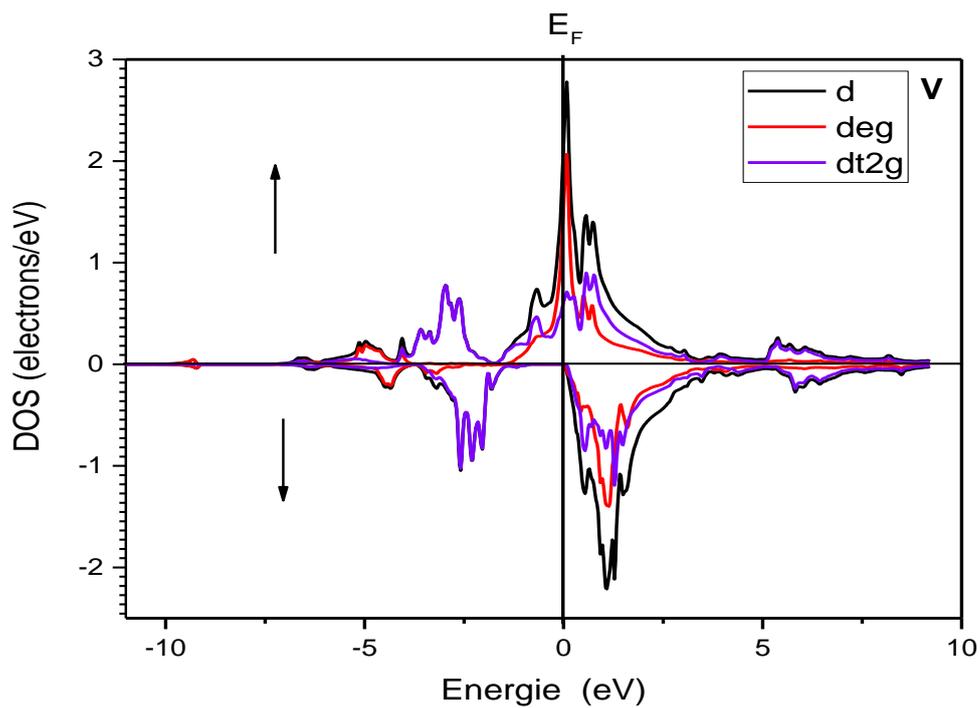


Figure IV-12-b Densités des états partielles de l'atome V

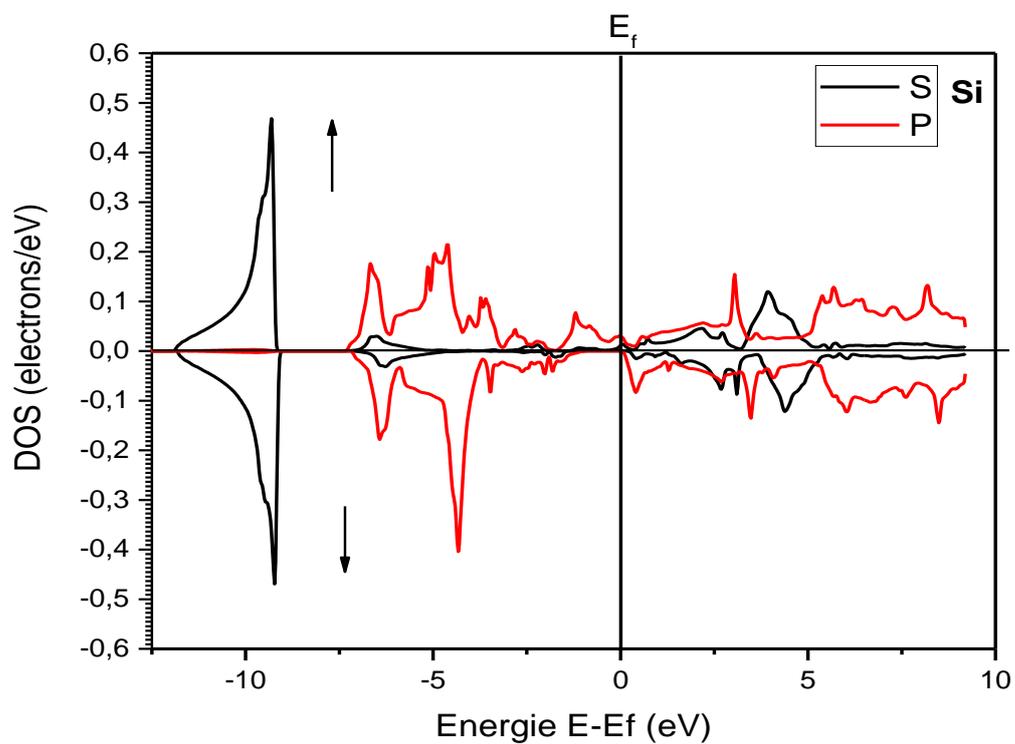


Figure IV-12-c Densités des états partielles de l'atome Si.

### IV.5. Propriétés magnétiques

Galanakis et al. [14] ont montré que dans le cas des alliages Full Heusler, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater-Pauling

$$M_t = Z_{tot} - 24,$$

Où  $Z_{tot}$  est le nombre total des électrons de valence dans la maille élémentaire.

Si nous suivons la relation précédente, le composé  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  qui a 26 électrons de valence par maille (18 électrons des deux atomes de Co, 4 de l'atome Ti et 4 de l'atome Si), son moment magnétique total par unité de formule doit être  $2 \mu_B$ , tandis que l'autre composé  $\text{Co}_2\text{VSi}$  a 27 électrons de valence par cellule alors que son moment magnétique total par unité de formule doit être  $3 \mu_B$ . Ces valeurs sont en accord avec nos résultats *ab initio*.

Le tableau IV-3 résume les moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément. Comme nous pouvons le voir à partir de ce tableau, nos calculs pour les deux alliages montrent que la grande partie du moment magnétique résulte des deux atomes Co. On remarque aussi que le moment partiel de l'atome Ti (ou V) est antiparallèle (ou parallèle) aux moments des atomes Co et Si des systèmes étudiés. On trouve aussi un moment magnétique négligeable de l'atome Si et une petite valeur du moment magnétique de la région interstitielle.

Composé	$m_{total}$	$m_{Co}$	$m_Y$	$m_{Si}$	$m_{inter}$
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	1.99998	1.03	-0.01	0.01997	-0.07126
Autre calculs (GGA)	$2^{[6,7]}$	$1.01^{[6]}$	$-0.05^{[6]}$	–	–
		$1.03^{[7]}$	$-0.02^{[7]}$	–	–
$\text{Co}_2\text{VSi}$	2.99975	1.09	0.78	0.00158	0.03493
Autre calculs (GGA)	$3^{[6,7]}$	$1.03^{[6]}$	$0.82^{[6]}$	$0.002^{[15]}$	–
	$2.967^{[15]}$	$1.082^{[15]}$	$0.80^{[7]}$		–
	$2.973^{[16]}$	$1.065^{[16]}$			

**Tableau IV-4** les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels en pour les alliages  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  et  $\text{Co}_2\text{VSi}$ .

## IV.6.Effet de distorsion

Jusqu'à présent, nos résultats ne concernent que les paramètres de maille d'équilibre. La question est de savoir si les alliages  $Co_2TiSi$  et  $Co_2VSi$  présentent une demi-métallicité uniquement pour des paramètres de maille bien spécifiques et comment elle se comporte avec le changement du paramètre de maille.

La croissance des matériaux en couche mince devient possible par les techniques modernes. Il est connu que les demi-métaux sont habituellement préparés sous forme de couches minces pour des applications dans des dispositifs spintroniques. Leurs paramètres de maille sont influencés par les paramètres de maille des substrats ce qui conduit à une déviation de leurs paramètres de maille d'équilibre. Ce petit changement dans le paramètre de maille peut changer l'emplacement du gap par rapport au niveau de Fermi  $E_F$ , ce qui affecte évidemment le caractère demi-métallique[17]. Ceci conduit aussi au changement de la polarisation de spin, et il est donc utile d'étudier la relation entre le caractère demi-métallique et la constante de réseau pour un matériau donné. Par conséquent, nous étudions la dépendance des propriétés magnétiques par rapport aux constantes de réseau.

La perte de la demi-métallicité de ces matériaux peut être attribuée à la constante du réseau. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres du réseau et diminue avec l'expansion de ce paramètre [18].

Comme l'atome Y varie de l'élément Ti à l'élément V, nous avons un accroissement dans le nombre d'électrons de valences. Quand on déplace dans les lignes du tableau périodique, les états de spin majoritaires et minoritaires sont décalés à faible énergie par rapport au niveau de Fermi, ce qui conduit à un changement à la fois dans leur état demi-métallique et aussi dans leurs propriétés magnétiques.

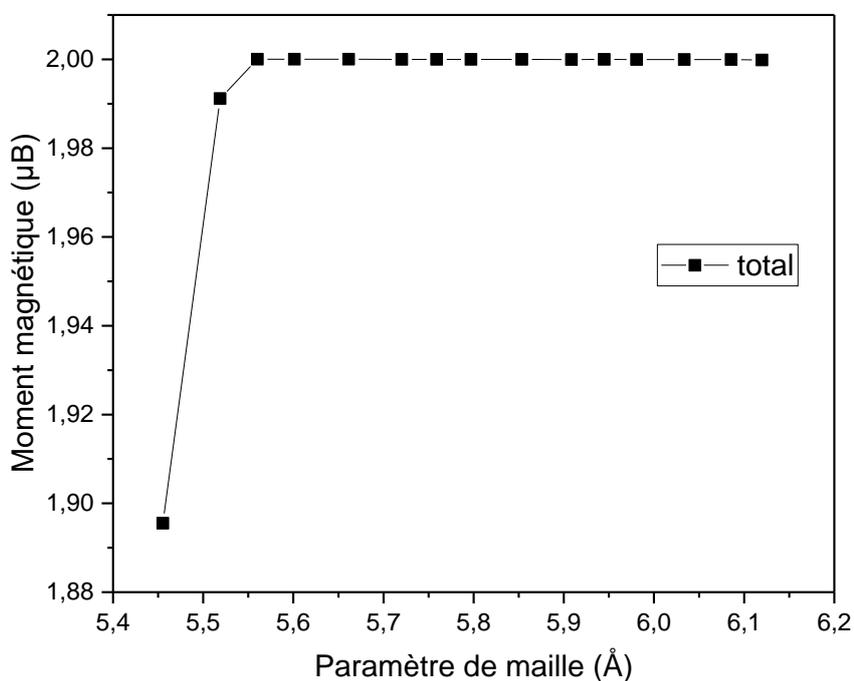
### ***Co<sub>2</sub>TiSi***

Le changement des propriétés magnétiques pour  $Co_2TiSi$  en fonction du paramètre de maille est également indiqué dans la Fig IV-13. On peut voir qu'un changement modéré dans le paramètre de maille n'affecte pas significativement le moment magnétique total dans cet alliage. Cependant, les moments de spins partiels de Co, Ti et Si sont très sensibles à la distorsion du réseau. Le comportement de Ti est inverse par rapport au comportement de Co

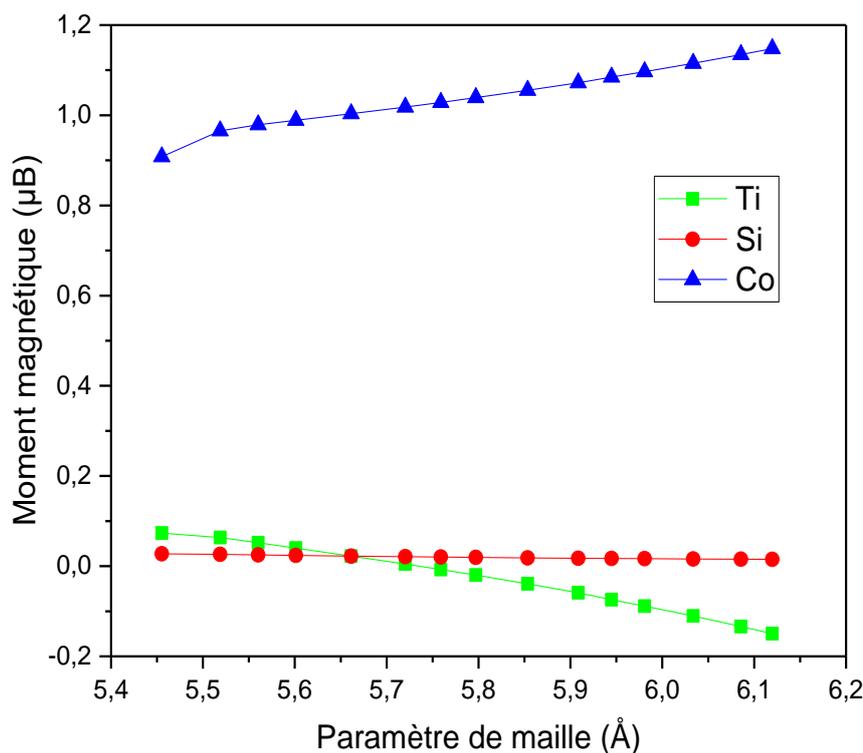
et Si malgré que la variation du moment magnétique de Si est négligeable devant les moments magnétiques des atomes Co et Ti.

Le moment magnétique de Co augmente avec l'augmentation des paramètres de maille. Simultanément, nous pouvons bien remarquer que le moment magnétique partiel de Ti diminue avec l'augmentation de la constante de réseau afin d'obtenir le moment magnétique total presque fixe. Ceci peut être expliqué que lorsque nous élargissons le réseau, nous diminuons l'hybridation entre atomes voisins et nous augmentons leur type de caractère atomique ce qui va augmenter leurs moments magnétiques. Ce comportement est bien connu dans la plupart des alliages de Heulser[19].

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 comprimé pour les valeurs critiques de la Fig IV-14. Par conséquent, la demi-métallicité du composé  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  est conservée par une compression de 3.4% et une expansion du paramètre de maille à 6.3%.



**Figure IV-13.** Moment magnétique total en fonction des paramètres de maille pour  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ .



**Figure IV-14.** Moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille pour  $Co_2TiSi$ .

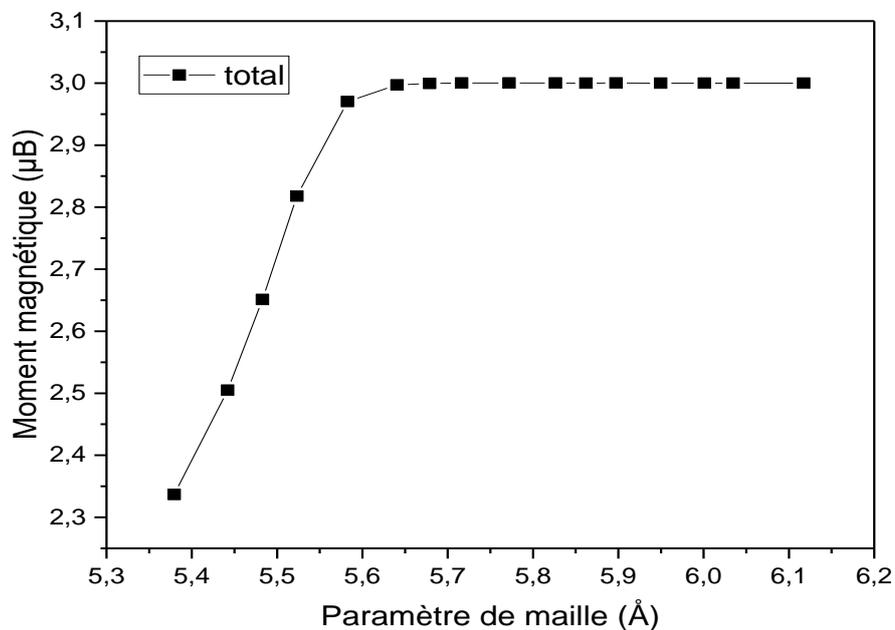
### $Co_2VSi$

Le changement des propriétés magnétiques pour  $Co_2VSi$  en fonction du paramètre de maille est également indiqué dans la Fig IV-15. On peut voir qu'un changement modéré dans le paramètre de maille n'affecte pas significativement le moment magnétique total dans cet alliage. Cependant, les moments de spins partiels de Co, V et Si sont très sensibles à la distorsion du réseau. Le comportement de V est variable par rapport au comportement de Co et Si malgré que la variation du moment magnétique de Si soit négligeable devant les moments magnétiques des atomes Co et V.

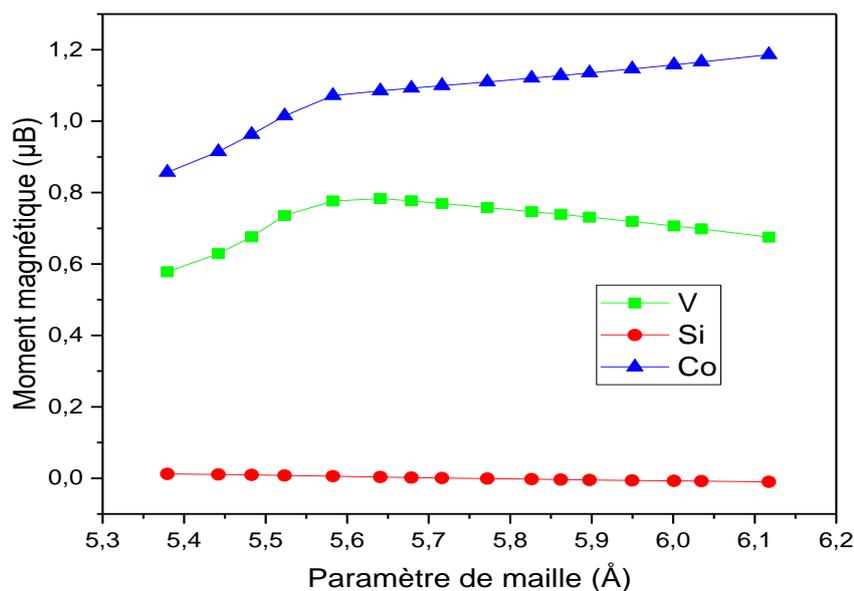
Le moment magnétique de Co augmente avec l'augmentation des paramètres de maille. Simultanément, nous pouvons bien remarquer que le moment magnétique partiel de V augmente et puis diminue avec l'augmentation de la constante de réseau afin d'obtenir le moment magnétique total presque fixe.

On note que le moment magnétique total reste constant avec une petite compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport à celui d'équilibre jusqu'à ce qu'il soit

compressé pour les valeurs critiques de la Fig IV-15. Alors, la demi-métallicité du composé  $\text{Co}_2\text{VSi}$  est conservée pour une faible compression et une expansion du paramètre de maille à 7.7 %.



**Figure IV-15** Moment magnétique total en fonction des paramètres de maille pour  $\text{Co}_2\text{VSi}$



**Figure IV-16** Moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille pour  $\text{Co}_2\text{VSi}$

## Références

- [1] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1996).
- [2] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 5390.
- [3] K. H. J. Buschow and P. G. van Engen, *J. Magn. Magn. Mater.* **25**, 90 (1981).
- [4] P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, and M. Erman, *J. Magn. Magn. Mater.* **30**, 374 (1983).
- [5] K. H. J. Bushow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.* **38**, 1 (1983).
- [6] Xing-Qiu Chena, R. Podloucky, and P. Rogl, *J. Appl. Phys.* **100**, 113901 (2006).
- [7] Hem C. Kandpal, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** No 6 (2007) 1587-1592.
- [8] K. H. J. Buschow, P. G. v. Engen, and R. Jongebreue, *J. Magn. Magn. Mater.* **38**, 1 (1983).
- [9] V. Nichlescu, T. J. Bruch. K. Rai, and J. I. Budrick, *J. Magn. Magn. Mater.* **5**,60 (1977).
- [10] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou *Phys. Rev. B* **66** (2002) 174429.
- [11] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman *Phys. Rev. B* **66** (2002) 094421.
- [12] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [13] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [14] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 174429.
- [15] Ali Bentouaf, Fouad El Haj Hassan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **381**(1):65-69 · May 2015.
- [16] DP Rai, Sandeep, AShankar and al, *Materials Research Express* **3**(7):075022 · July 2016.
- [17] T. Block, M. J. Carey, B. A. Gurney, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 205114.
- [18] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 421.
- [19] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (2006) 765.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Full Heusler  $Co_2TiSi$  et  $Co_2VSi$  dans la structure dite régulière avec  $Cu_2MnAl$  comme prototype de ces alliages, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette méthode est afférée efficace pour l'étude des solides.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du  $Co_2TiSi$  et  $Co_2VSi$ . On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau et le module de compressibilité  $B$  en utilisant l'approximation GGA. Ces résultats sont des prédictions et peuvent être utilisés ou exploités dans le domaine de la spintronique.

Les résultats ont montré que la phase ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle non magnétique (NM).

Les propriétés électroniques telles que la densité des états montrent clairement le caractère demi-métallique de l'alliage  $Co_2TiSi$  et presque demi-métallique (nearhalf-metallic) du composé  $Co_2VSi$  vu l'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin ainsi qu'un caractère fortement métallique dans l'autre direction de spin.

D'après la structure de bande et la densité des états, l'alliage Heusler  $Co_2TiSi$  a un caractère demi métallique ferromagnétique dont le moment magnétique est de  $1.99998 \mu_B$  ce qui signifie que ce composé est un vrai demi-métal ferromagnétique (truehalf-metal). Tandis que l'alliage Heusler  $Co_2VSi$  est un presque demi-métal ferromagnétique (nearhalf-metal). Mais même si ce composé n'a pas un caractère demi-métallique parfait à son paramètre de maille d'équilibre, un petit changement de ce dernier peut assurer la demi-métallicité et donner un moment magnétique entier.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FL/APW.

Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ces alliages demi-métalliques avec d'autres phases cristallines et avec d'autres propriétés.

Ceci permet de les proposer comme candidats pour les applications technologiques en spintronique et en plus particulier les utiliser dans les jonctions tunnels magnétiques.