

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Par

KAID Rania

Sur le thème

*Prédiction théorique du comportement demi-métallique du
demi-Heusler CoCrSi*

Soutenu le : 20/06/2022 devant le jury composé de :

Benkhaled Nouria	MCB.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Khelfaoui Friha	MCA.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Labani Fatima	Dr.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Hocine Hayat	MAA.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 - 2022

REMERCIEMENTS

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Lors de la rédaction de cette partie, il nous est vraiment difficile de choisir les mots adéquats pour exprimer notre gratitude, soit en cherchant des termes généraux pour remercier chaque personne en les classant dans un groupe, soit en les citant un par un en s'assurant qu'aucune personne n'ait été oubliée.

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à **Dr Khelfaoui Friha**, maitre de conférences B à l'université de Saida, qui m'a encadré et de me guider pendant l'élaboration de ce travail, je la remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mme. **LABANI Fatima** pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes ont participé du près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donnée la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'en courages, à me donner l'aide et à me protéger à **ma mère**.*

A mon père, pour ces tendresses, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

Que dieu les gardes et les protégés

*A mes frères **imad** et **mourad** qui n'ont pas cessée de me Conseiller, m'encourager et me soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protèges et leurs Offre la chance et le bonheur.*

A mes amis que j'ai connus jusqu'à maintenant. Merci pour leurs amours et leurs encouragements. Sans oublie mes professeurs pour leurs soutiens morales, leurs Patiences et leurs compréhensions durant tout le long de ces années.

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail.

Table des matières

Introduction Générale	1
Références	4
Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	
I.1.Introduction	6
I.2.Bases de la théorie	7
I.3. Présentation d'un Hamiltonien d'un cristal.....	7
I.3.1. Expression de l'Hamiltonien	7
I.3.2. Problème à N corps	9
I.4. Approximation de Born-Oppenheimer.....	9
I.5.Approximation Hartree	10
I.6. Approximation de Hartree-Fock	11
I.7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	13
I.7.1. Origine de la DFT	13
I.7.2. Cadre de la DFT	14
I.7.3. Densité électronique.....	14
I.7.3.1. Définition de la Densité électronique.....	14
I.7.3.2. Propriétés de la densité électronique	15
I.7.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(1964)	16
I.7.4.1. Premier théorèm	16
I.7.4.2. Deuxième théorème	16
I.7.5. Equations de Khon et Sham	17
I.7.6. Différents types de fonctionnelles	19
I.7.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)	20
I.7.6.2. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	21
I.7.6.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	21
I.7.6.4. Méta GGA	22
I.7.6.5. Fonctionnelles hybrides.....	23
I.7.6.6. Approximation LDA+U	23
I.8. Résolution des équations de Kohn et Sham	24
I.8.1. Cycle auto-cohérent	24
II.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	25
II.1.a. Laméthode des ondes planes augmentées (APW)	26

II .1.b. Principe de la méthode LAPW	28
II.2.Rôle de la linéarisation.....	29
II.3. Développement en orbitales locales.....	30
II.3.1. Méthode LAPW+LO	30
II.3.2. Méthode APW+lo	31
II.4. Principe de la méthode FP-LAPW.....	32
II.5.Codewien2k	32
II.6. Découlement du programme.....	33
Références	35
Chapitre II : Alliages Heusler	41
II.1 Introduction.....	40
II.2 Matériaux Heusler demi- métalliques Ferromagnétiques	41
II.3 Structure cristalline des alliages Heusler	42
II.3.1Alliages demi–Heusler	42
II.3.2 Alliages Full –Heusler Ordinaires	43
II.3.3 Alliages Heusler inverse	43
II.3.4 Alliages Heusler quaternaire.....	44
III.4. Origine du gap des alliages Heusler à base de Cobalt.....	46
III.5 Règle de Slater-Pauling	47
Références	50
Chapitre III : Résultats et discussions	52
III.1.Introduction	53
III.2. Détails de calcul	53
III.2.1.Propriétés structurales	53
III.2.2.Propriétés élastiques	56
III.2.2.1.Température de Debye.....	58
III.2.2.2.Energie de formation	59
III.2.3.Propriétés électroniques	60
III.2.3.1.Structures de bandes	60
III.2.3.2. Densités d'états électroniques	61
III.2.4. Propriétés magnétiques.....	62
Références	64
Conclusion générale	65

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1	Mise en œuvre d'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.	10
Figure I.2	Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(r \rightarrow)$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.	15
Figure I.3	a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	18
Figure I.4	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	24
Figure I.5	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	26
Figure I.6	Organigramme des programmes du code wien2K.	34

Chapitre II

Figure II.1	Tableau périodique des éléments montrant les combinaisons possibles des alliages Heusler.	41
Figure II.2	Schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés.	42
Figure II.3	Structure Cristalline de Half-Heusler et Full Heusler Ordinaire.	42
Figure II.4	Structure cristalline de Half-Heusler (Type I, Type II, Type III).	43
Figure II.5	Structure Cristalline d'inverse-Heusler et Full Heusler Ordinaire.	44
Figure II.6	Structure cristalline de quaternaire-Heusler et Full-Heusler	45
Figure II.7	Structure cristalline de quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).	45
Figure II.8	Illustration de l'origine du gap et l'hybridation des états d dans les matériaux Co_2YZ .	47
Figure II.9	Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux $e_g(d_x^2-y^2, d_z^2)$ et $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$.	47
Figure II.10	Moment magnétique total M_{tot} calculé en fonction du nombre total des électrons de valence Z_{tot} pour les alliages Half-Heusler (à gauche), et Full-Heusler ordinaire (à droite). Les lignes discontinues représentent le comportement (SP).	49

Chapitre III

Figure III.1	Structures cristallines du composé Half Heusler CoCrSi: (a) Type I (b) Type II, (c) Type III.	54
Figure III.2	Variation de l'énergie optimale en fonction de volume cellulaire unitaire de composé CoCrSi dans leur phases FM et NM.	55
Figure III.3	Structures de bande pour le composé Half Heusler (spin majoritaire, spin minoritaire de CoCrSi.	61
Figure III.4	Densités d'états totales et partielles du CoCrSi obtenues par l'approximation GGA.	61

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II.1	Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages Half - Heusler.	43
Tableau II.2	Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler.	44
Tableau II.3	Différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces.	45

Chapitre III

Tableau III.1	Valeurs des rayons mufin-tin et configuration électronique des atomes Co, Cr, et Si.	53
Tableau III.2	Propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre (a), module de compressibilité B et sa dérivée, l'énergie E_0 [Ry]) pour <i>CoCrSi</i> .	55
Tableau III.3	Constants élastique, C_{11}, C_{12}, C_{44} (GPa), module de compressibilité B (GPa).	57
Tableau III.4	Module de cisaillement G, Module d'Young E, Paramètre anisotrope A, rapport B / G et coefficient de Poissonv pour le CoCrSi	58
Tableau III.5	Vitesse moyenne du son, vitesses de propagation du son longitudinal et transversal (v_m, v_l et v_t) respectivement en m/s, et température de Debye θ_D (en K), la température de fusion θ (en K).	59
Tableau III.6	Energies totales calculées des atomes Co, Cr et Si, et de composé CoCrSi et son enthalpie de formation (ΔH_{form}) en (Ry).	59
Tableau III.7	Moments magnétiques totales et partiels de Composés Heusler CoCrSi à l'équilibre.	62

Introduction Générale

L'électronique a connu un développement immense pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'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. Cependant, d'autres applications sont en voie d'industrialisation. La MRAM (mémoire à accès direct magnétique) ou (Magnetic Random Access Memory).

L'application principale de cette nouvelle discipline (spintronique) est d'obtenir des demi-métaux, où la demi-métallicité représente une propriété importante dans l'électronique de spin, c'est-à-dire les électrons de conduction sont complètement (100%) polarisés en spin en raison d'un gap au niveau de Fermi dans la voie de spin minoritaire. Le développement de ces matériaux demi-métaux a permis de générer une nouvelle catégorie appelée : les demi-métaux ferromagnétiques[1].

Une classe prometteuse parmi ces matériaux sont les alliages Heusler et plus précisément celle des alliages Heusler demi-métalliques à base de Cobalt (Co) qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Ces composés étudiés ont deux types de structure : composés Full Heusler : Co_2YBi , et composés demi Heusler CoYBi ($\text{Y}=\text{Mn}$ et Cr) sont investigués par Li et al [2]. La demi-métallicité a été aussi prédite dans la structure demi Heusler du CoCrBi [3]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables dans des applications magnéto-électroniques. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et le comportement magnétiques de composé CoCrSi . Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA. Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre : nous donnons un aperçu sur les bases théoriques où nous présentons les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous décrivons les équations

de Khon-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) ; nous discutons la procédure d'auto-cohérence utilisée dans la résolution des équations Khon-Sham. Enfin nous décrivons la méthode de calcul utilisée dans notre travail, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k avec un aperçu sur ce dernier.

- le deuxième chapitre : nous présentons généralités sur les alliages Heusler.
- Le troisième chapitre : regroupe l'essentiel du travail, présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle des calculs obtenus sur l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de composé CoCrSi.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants.

Références

1. Ohno, H., *Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic*. science, 1998. **281**(5379): p. 951-956.
2. Li, J., et al., *Band structure calculations for Heusler phase Co₂YBi and half-Heusler phase CoYBi (Y= Mn, Cr)*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2009. **321**(5): p. 365-372.
3. Huang, H., S. Luo, and Y. Xiong, *Pressure-induced electronic, magnetic, half-metallic, and mechanical properties of half-Heusler compound CoCrBi*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2017. **438**: p. 5-11.

Chapitre I

*Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité (DFT) Méthode
de FP-LAPW et code Wien2k*

I.1 Introduction

La physique de solide consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques. Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien *allemand Max Planck*, et passant par l'explication de l'effet photoélectrique par *Albert Einstein*. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de *Bohr(1913)* [1, 2] constitue une révolution par l'application des idées de *Planck* et d'*Einstein* sur la quantification de l'énergie. L'atome devient un objet connaissable par la science. Il était devenu clair que la lumière présente une dualité onde-corpuscule. Cette vision, qui s'avère ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique, résulte la plus grande révolution scientifique du dernier siècle dont les implications, autant physiques que philosophiques, ont changé la façon d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, il est apparue la formalisation mathématique par *Erwin Schrödinger* du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce fait, dans la majorité des cas, l'équation est trop compliquée pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et numérique, c-à-d pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit se contenter d'une solution approchée.

L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel. L'un des problèmes de la physique de solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime de ces particules qui composent des cristaux.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui sont en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisées pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte

ou approchée) basée sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Kohn qu'ils constituent les fondements de la DFT, basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisés en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

I.2. Bases de la théorie

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique, dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multiélectroniques indépendante du temps :

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

Avec \hat{H} : l'opérateur Hamiltonien, Ψ : La fonction d'onde du système et \hat{E} : l'énergie du système.

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles. Pour ce fait plusieurs approximations ont été développées[3]. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de DFT.

I.3. Présentation d'un Hamiltonien d'un cristal

I.3.1. Expression de l'Hamiltonien

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en \vec{R}_n , de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en \vec{r}_i) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n \Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (\text{I.2})$$

Où la fonction d'onde $\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$ est associée au niveau d'énergie E_n , H est l'opérateur Hamiltonien du système, sa forme est :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I.3})$$

Avec \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. Plus précisément, si le système est composé de « N électrons » et « M noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs. L'Hamiltonien exacte du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces d'interaction électrostatique : Répulsion où l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e \quad (I.4)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (I.5)$$

\hat{H} est un opérateur différentiel non relativiste comprend tous les formes d'énergie [4]: L'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (I.6)$$

$$\text{L'énergie cinétique des noyaux } \hat{T}_N : \hat{T}_N = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (I.7)$$

L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) V_{ee} :

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad (I.8)$$

L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux) \hat{V}_{NN} :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (I.9)$$

où Z_α et Z_β sont les charges des noyaux a et b, respectivement ; L'énergie d'attraction

$$\text{noyaux - électrons } \hat{V}_{eN} : \hat{V}_{eN} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \quad (I.10)$$

On remplace les deux équations (I.4) et (I.5) dans (I.3), l'Hamiltonien d'un cristal pourra être présenté sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{V}_{NN} + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (I.11)$$

La même chose si on remplace l'Hamiltonien dans l'équation (I.1), on aura :

$$(\hat{V}_{NN} + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e)\Psi = E\Psi \quad (I.12)$$

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres y associées aux valeurs propres E . Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c-à-d. le minimum de l'énergie totale est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Malgré les connaissances mathématiques actuelles, la résolution de l'équation (I.1) reste impossible.

I.3.2. Problème à N corps

La fonction d'onde de N électrons dépende de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède $Z=8$ électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_7, \vec{r}_8) \quad (\text{I.13})$$

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement, Pour répondre à toutes ces questions, des nombreuses approches ont été développées pour affranchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born- Oppenheimer suivi par approximation de Hartee et aussi l'approximation de Hartee–Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement[5].

I.4. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born-Oppenheimer* (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur une approximation adiabatique, nommée « l'approximation adiabatique de B.O » [6] qui se base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux[7].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante[8]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux[3].

L' Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{I.14})$$

Avec \hat{T}_e : L'énergie cinétique des électrons. \hat{V}_e : L'énergie de répulsion entre des électrons. \hat{V}_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons. La résolution par l'approximation de Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

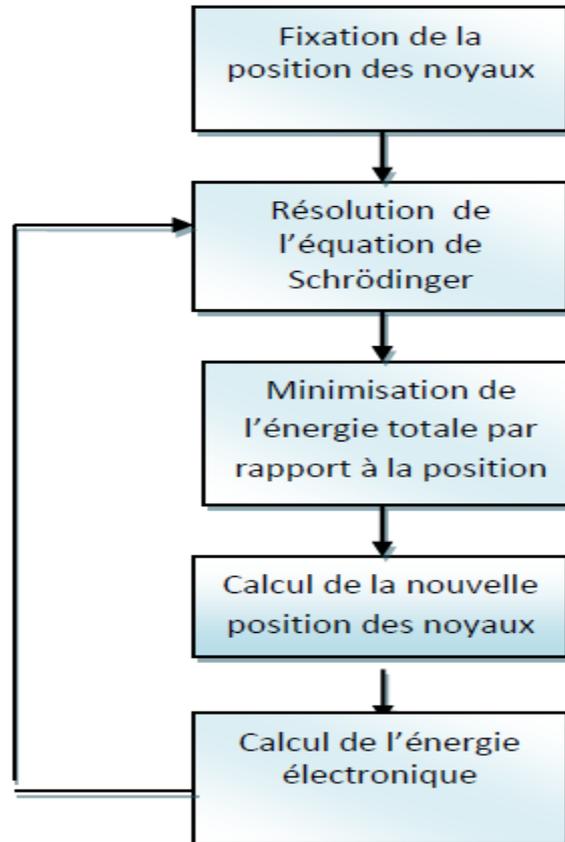


Figure I.1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

I.5. Approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. *Douglas Hartree*(1927) [9]proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les

uns des autres, leur mouvement est corrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées \vec{r}_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées \vec{r}_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{I.15})$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique. La fonction d'onde électronique propre de ce Hamiltonien est un produit de fonctions mono-électroniques[10]. Elle est appelée produit de Hartree [11](Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP}(\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots \dots ; \vec{r}_N) = \left| \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_k(\vec{r}_N) \right| \quad (\text{I.16})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [15]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron a sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons[12]. Cette dernière conséquence étant plus important, l'approximation de «Hartree- Fock »[13]prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.6. Approximation de Hartee-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = - \Psi(\vec{r}_2; \vec{r}_1) \quad (\text{I.17})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par *Fock*[14], *Slater* est connue par la méthode de

Hartree Fock[15]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater[16],c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme[17]:

$$\begin{aligned} \Psi^{\mathcal{S}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots \dots ; \vec{r}_N) &= |\varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_k(\vec{r}_N)| \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_i(\vec{r}_1) & \varphi_j(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots & \varphi_k(\vec{r}_1) \\ \varphi_i(\vec{r}_2) & \varphi_j(\vec{r}_2) & \dots \dots \dots & \varphi_k(\vec{r}_2) \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots & \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ \varphi_i(\vec{r}_N) & \varphi_j(\vec{r}_N) & \dots \dots \dots & \varphi_k(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (I.18)$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^{\mathcal{S}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots \dots ; \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=p}^{N!} (-1)^{p_q} \hat{p}_q \{ \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_k(\vec{r}_N) \} \quad (I.19)$$

Où \hat{p}_q est un opérateur de permutation, p_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation. Dans l'équation (I.19), le facteur $(N!)^{-1/2}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [18], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \Psi^{\mathcal{S}} | \Psi^{\mathcal{S}} \rangle = 1 \quad (I.20)$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c-à-d le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel, qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les états (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale[19]:

$$E_{HF} = \min_{\varphi_{SD}} E[\varphi_{SD}] \quad (I.21)$$

$$\text{qui est : } E_{HF} = \min_{\varphi_{SD}} \langle \varphi_{SD} | \hat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} | \varphi_{SD} \rangle \quad (I.22)$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, la dernière est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \varphi_{SD} | \widehat{V}_{ee} | \varphi_{SD} \rangle = E_H[\varphi_{SD}] + E_x[\varphi_{SD}] \quad (I.23)$$

- Le premier terme est la contribution de Hartree.
- Le deuxième terme est l'intégrale d'échange.

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de Slater, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur[20].

I.7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [4-6, 21] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [5, 6]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock[22, 23].

I.7.1. Origine de la DFT

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas[24] et *Enrico Fermi*[22, 25, 26]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche.

Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de **Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham** sont établies le formalisme théorique sur

lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Khon (1923) fut récompenser du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

I.7.2. Cadre de la DFT

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectroniques dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\hat{\rho}(\vec{r})$ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. L'Hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H=T+V_{ee}+V_{ext}=\sum_i^N -(\nabla_i^2)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^N\sum_j^N\frac{2}{r_{ij}}+\sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (I.24)$$

où T : l'énergie cinétique, V_{e-e} : la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur. Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

I.7.3. Densité électronique

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Alors, un électron ne peut être localisé au tant que une particule individuelle[27]. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume.

I.7.3.1. Définition de la Densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d^3\vec{r}$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [4-6, 21]:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2 \dots \dots \dots ; \vec{r}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots \dots dr_N \quad (I.25)$$

I.7.3.2. Propriétés de la densité électronique

- $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{I.2})$$

- $\hat{\rho}(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).
- Sur chaque position atomique, le gradient présente une discontinuité :

$$\lim_{r_{i,a} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.27})$$

où $\bar{\rho}(\vec{r})$ Représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$

- L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(\vec{r}) = \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|] \quad (\text{I.28})$$

avec **I** : l'énergie d'ionisation exacte.

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome $\rho(\vec{r})$ a un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux. Le gradient de $\rho(\vec{r})$ est discontinu ce qui implique l'apparition des points de rebroussement (cuspidés)[28].

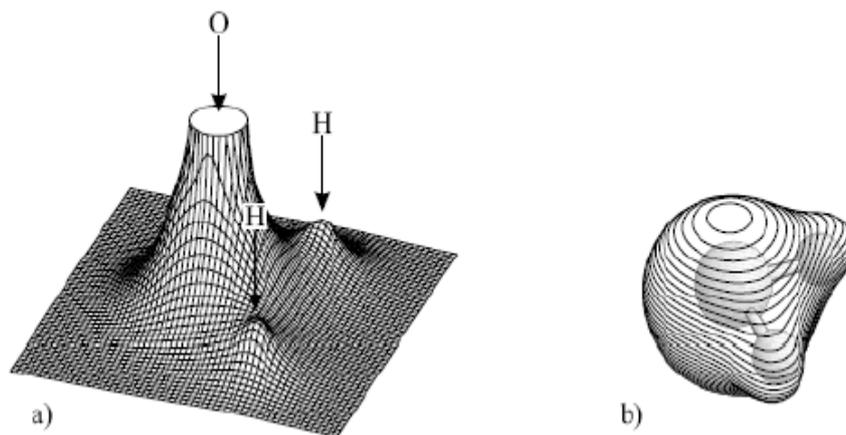


Figure I.2. Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [28]. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(\vec{r})$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

I.7.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(1964)

Une fois la densité électronique est définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [4] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes.

I.7.4.1. Premier théorème

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après *Hohenberg* et *Khon* en considérant un système de Ne électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'Hamiltonien est alors :

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \sum_{i=1}^{\text{Ne}} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.29})$$

où \hat{T} et \hat{V}_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons. Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[y]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Khon montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c-à-d l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E [\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.30})$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

I.7.4.2. Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon [23] est un principe variationnel la fonction d'onde $\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi}\right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I.31})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électrons N et un potentiel extérieur $V_{ext}(\rho(\vec{r}))$; la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min(E(\rho)) \quad (\text{I.32})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\rho(\vec{r})) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{I.33})$$

Dans laquelle $V_{ext}(\rho(\vec{r}))$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{I.34})$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour. Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Kohn et Sham [29] présentent la seule solution de ce problème qui est établie dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [30].

I.7.5. Equations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est inconnue. C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham [30] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le

système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

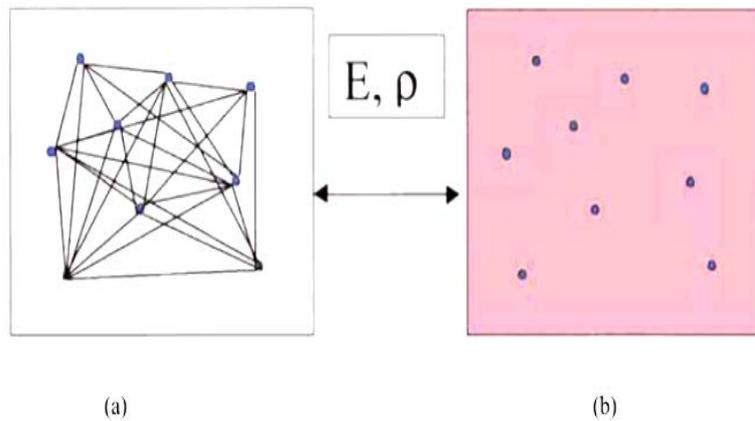


Figure I.3. (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$, pour le système interactif, peut être déterminée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.35})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree, $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation qui est une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter-électronique, et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XH}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), i=1, \dots, N \quad (I.36)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (I.37)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.38)$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.39)$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche en comparaison des méthodes post-HF.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus j sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c-à-d la densité varie lentement en fonction de position.

Ensuite, l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA et celles des fonctionnelles hybrides ont été établies.

I.7.6. Différents types de fonctionnelles

Comme nous l'avons dit, il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation

I.7.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point \vec{r} .

L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée \vec{r} . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.40)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en \vec{r} . Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; Il nous faut de présenter une forme algébrique à E_{xc} permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue, l'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ de plus, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (I.41)$$

où , $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle d'échange et , $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle de corrélation, le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [31](symbolisé par S fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^s(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (I.42)$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ ne peut pas être exprimée exactement. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN)[32] a obtenu plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperly et Alder [33]. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman

[34], ainsi que ceux de Moruzzi & al[35]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [36]), Callaway et March[37], Dreizler et Provincia[38], Parr et Yang[6]). En particulier, l'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés [39].

I.7.6.2. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khonet Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow). L'équation (I.43) se met sous cette forme[40]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{I.43})$$

avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ et où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c-à-d qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

I.7.6.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquences et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation[40]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA)[41] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

C'est l'approche GGA, aussi dénommée approche semi-locale dans la littérature, apparaît déjà dans l'article fondateur de Kohn et Sham[42] et reprise un peu plus tard par Ma et Brueckner[43] pour construire l'approximation d'Expansion de Gradient (GEA). Cependant le trou d'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance que le trou LDA présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de fonctions oscillantes sans justifications physiques. Il ne respecte pas la règle de normalisation dans le modèle GEA [44, 45]. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel[45] se révèle être la base de l'approximation GGA.

Dans le même temps, **Becke** propose la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient [46, 47] pour l'approche empirique, qui se révèle être de la même forme que celle proposée par **Perdew**, soit avec l'aide d'un gradient réduit.

Dans cette approximation, l'expression d'énergie échange-corrélation s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [48]:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{I.44})$$

où $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme le terme $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ en LDA (et LSDA) est paramétrée, f_{xc} doit être aussi paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreux paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA[49, 50]. Ces derniers dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques, structure de bande). La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

L'approche locale est la mère de toutes les approximations, qui utilise que les densités de spin sous la forme LSDA, suivant par l'approximation GGA qui amène une meilleure précision.

I.7.6.4. Méta GGA

L'approche de méta-GGA est une extension qui ajoute les Laplaciens de la densité ainsi que les densités d'échange cinétique associées aux orbitales τ défini comme :

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occupée}} \frac{1}{2} |\nabla\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.45})$$

où les φ_i sont les orbitales auto-cohérents déterminés par Kohn et Sham[19]. Le calcul de la densité d'énergie cinétique orbitale est plus stable numériquement que le calcul de

Laplacien de la densité. Une des premières tentatives pour inclure des fonctionnelles d'échange fut celle de *Beck et Roussel* [8]. Suite aux travaux de *Proynov & Slahub* qui ont étudié la même possibilité pour la fonctionnelle de corrélation.

Ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point.

I.7.6.5. Fonctionnelles hybrides

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, meta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides ».

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnels hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non local travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange. Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{hypride} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \quad (I.46)$$

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle **B3LYP** utilise la fonctionnelle **LYP** pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW8. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition.

I.7.6.6. Approximation LDA+U

Dans l'approche de kohn et Sham, le problème le plus durable est le fait qu'il y a des méthodes non symétrique développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont tendances d'être localisé et fortement en interactions, tel que les oxydes de métaux de

transition. Ces systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal isolant [51]. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U [51], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard U [52]. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [53] ou d'impureté d'Anderson par exemple) semblent être une voie plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de Coulomb U entre les électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron.

I.8. Résolution des équations de Kohn et Sham

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

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.47})$$

Où les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} 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.

I.8.1. Cycle auto-cohérent

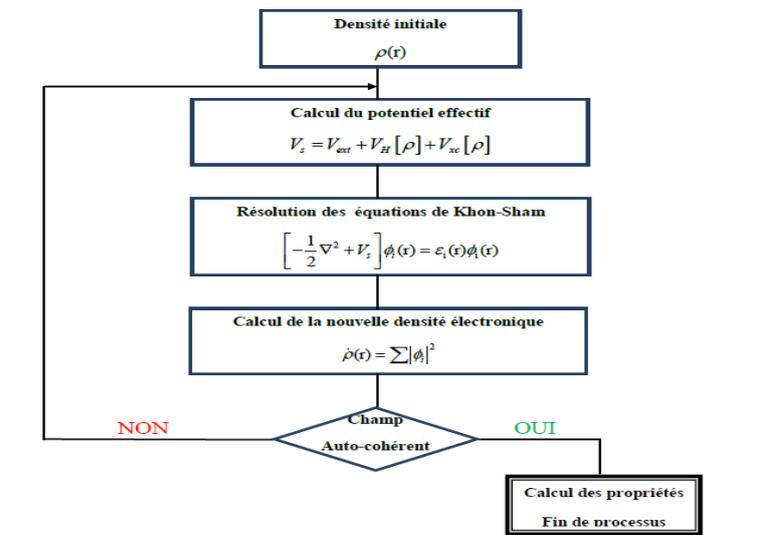


Figure I.4. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure I.4)

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Dans ce chapitre, Nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail. De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

II.1. Méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toute 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 électron et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron est les pseudo-potentiels.

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

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

II.1.a. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [39, 54, 55]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW)[56] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. L'idée de cette méthode (APW)[56] est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

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

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant un symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure I.5**).

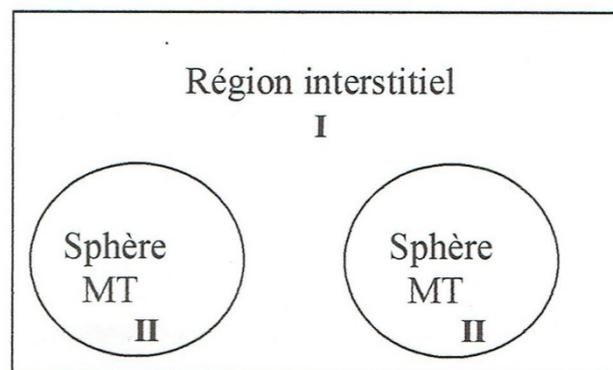


Figure I.5 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.48})$$

Où : R_{α} représente le rayon de la sphère \mathbf{MT} et Ω le volume de la cellule. $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.49})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [56] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{I.50})$$

où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère \mathbf{MT} , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_l(R_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (\text{I.51})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\mathbf{G}}$. Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice \mathbf{G} . La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{\alpha})$ présente dans l'équation (I.44). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_{\alpha})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère \mathbf{MT} , entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées

par Koelling[57] et par Andersen[58]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(\mathbf{r})$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.1.b. Principe de la méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.52})$$

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.53})$$

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

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_l) U'_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + \mathbf{O}(\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2 \quad (\text{I.54})$$

où $\mathbf{O}(\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul \mathbf{E}_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée U'_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler[79] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N - 1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [80] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cutt of des ondes planes.

II.2. Rôle de la linéarisation

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

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

l de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_l . La solution idéal pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

II.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [58]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales[58, 59] et les métaux de transition [3, 57]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.3.1. Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [60] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.55)$$

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

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la

méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.3.2. Méthode APW+Lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW-LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW-LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [60, 61] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW-LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $\mathbf{U}_l(\mathbf{r})$ pour une énergie \mathbf{E}_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies \mathbf{E}_l fixées :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.56})$$

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

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

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW[62].

II.4. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [79] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (I.58)$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_K V \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.59)$$

II.5. Code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, ..., WIEN2K2020.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [63]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules[64].

Wien2k [65] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la **figure I.6**. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence

II.6. Découlement du programme

L'écoulement et l'utilisation des différents programmes sont illustrés dans le diagramme de la **figure I.6**

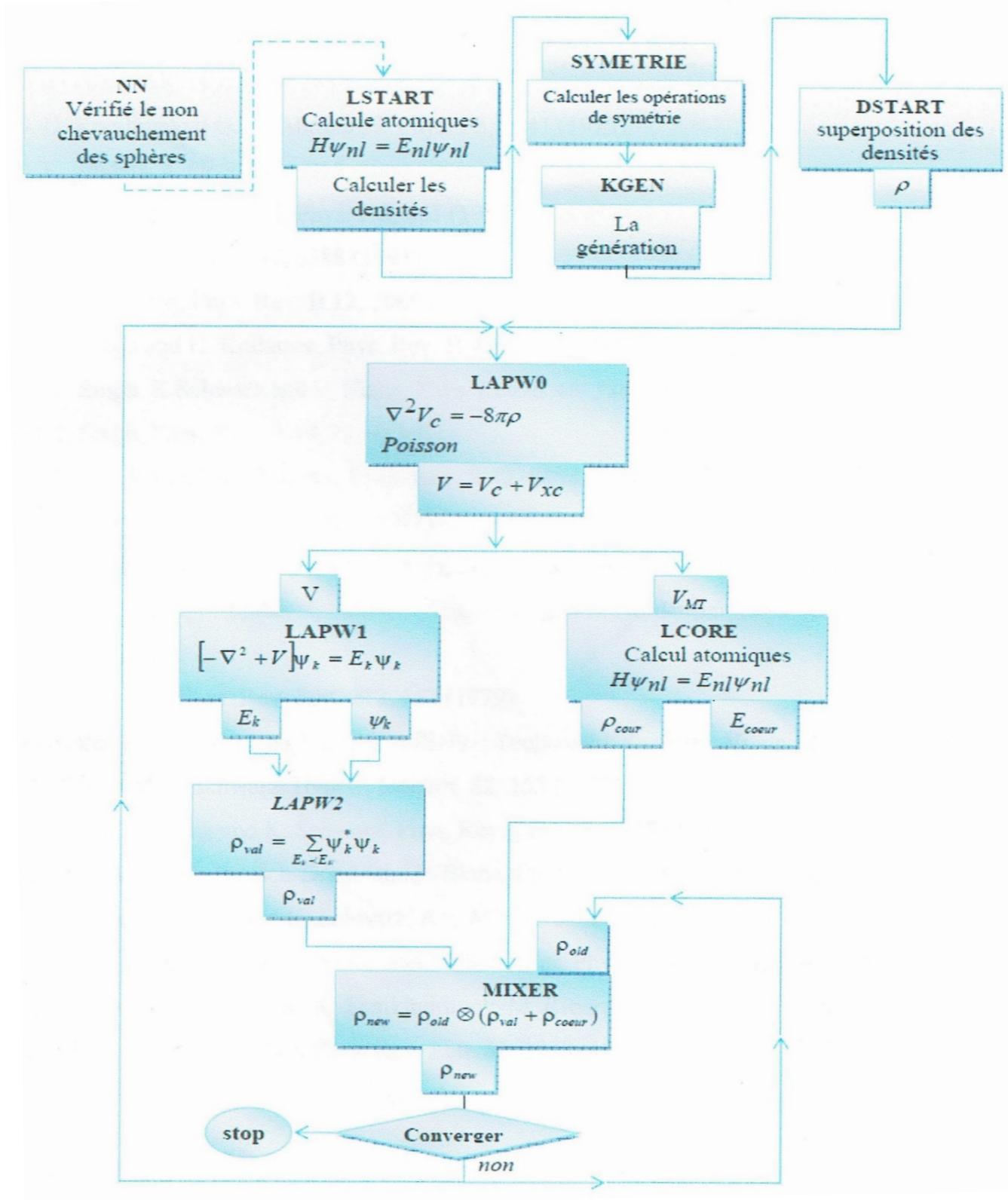


Figure I.6 : Organigramme des programmes du code wien2k

Références

1. Bohr, N., *BOHR 1913*. Phil. Mag, 1913. **26**: p. 1.
2. Bohr, N., *LXXIII. On the constitution of atoms and molecules*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1913. **26**(155): p. 857-875.
3. Thijsen, J., *Computational physics*2007: Cambridge university press.
4. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Density functional theory (DFT)*. Phys. Rev, 1964. **136**: p. B864.
5. Dreizler, R.M. and E.K. Gross, *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*2012: Springer Science & Business Media.
6. Parr, R.G., *W. Yang Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989. **1**: p. 1989.
7. Combes, J.-M., P. Duclos, and R. Seiler, *The born-oppenheimer approximation, in Rigorous atomic and molecular physics*1981, Springer. p. 185-213.
8. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*2017: John wiley & sons.
9. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge university press.
10. Rivail, J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes (2e édition)*2012: EDP Sciences.
11. Gallup, G.A., *Projected Hartree product wavefunctions*. The Journal of chemical physics, 1968. **48**(4): p. 1752-1759.
12. Langhoff, P., M. Karplus, and R. Hurst, *Approximations to Hartree—Fock Perturbation Theory*. The Journal of chemical physics, 1966. **44**(2): p. 505-514.
13. Lykos, P. and G. Pratt, *Discussion on the Hartree-Fock approximation*. Reviews of Modern Physics, 1963. **35**(3): p. 496.
14. Fock, V., „*Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium*. Zeitschrift für Physik, 1930. **62**(11): p. 795-805.
15. Baerends, E., D. Ellis, and P. Ros, *Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure*. Chemical Physics, 1973. **2**(1): p. 41-51.
16. Matsen, F.A. and A.A. Cantu, *Spin-free quantum chemistry. VII. The Slater determinant*. The Journal of Physical Chemistry, 1969. **73**(8): p. 2488-2494.
17. Levy, B. and G. Berthier, *Generalized Brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories*. International Journal of Quantum Chemistry, 1968. **2**(2): p. 307-319.
18. Martin, R.M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*2020: Cambridge university press.
19. Cramer, C.J., *Essentials of computational chemistry: theories and models*2013: John Wiley & Sons.
20. Kittel, C., et al., *Physique de l'état solide*1993: Dunod.
21. Kohn, W., *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*. Reviews of Modern Physics, 1999. **71**(5): p. 1253.

22. Fermi, E., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. Zeitschrift für Physik, 1928. **48**(1): p. 73-79.
23. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
24. Thomas, L. *A transformation of a formula of Sommerfeld*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1930. Cambridge University Press.
25. Murnaghan, F.D., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
26. Schrödinger, E., *The energy-impulse hypothesis of material waves*. Ann. Phys, 1927. **82**: p. 265.
27. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
28. Koch, W. and M.C. Holthausen, *The quest for approximate exchange correlation functionals*. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2000. **65**.
29. Exchange, S.-C.E.I. and C. Effects, W. Kohn and L.J Sham. Phys. Rev, 1965. **140**: p. A1133.
30. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
31. Dirac, P.A. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1930. Cambridge University Press.
32. Philipsen, P. and E. Baerends, *Cohesive energy of 3d transition metals: density functional theory atomic and bulk calculations*. Physical Review B, 1996. **54**(8): p. 5326.
33. Ceperley, D. and B. Alder, *Quantum monte carlo*. science, 1986. **231**(4738): p. 555-560.
34. Zunger, A. and A. Freeman, *Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism*. Physical Review B, 1977. **15**(10): p. 5049.
35. Moruzzi, V.L., J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated electronic properties of metals* 2013: Elsevier.
36. March, N.H. and S. Lundqvist, *Theory of the inhomogeneous electron gas* 1983: Plenum Press.
37. Callaway, J. and N. March, *Density functional methods: theory and applications*. Solid State Physics, 1984. **38**: p. 135-221.
38. Dreizler, R., *J. da Providencia, Density Functional Methods in*, 1985, Physics.
39. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785.
40. Vosko, S.H., L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Canadian Journal of physics, 1980. **58**(8): p. 1200-1211.
41. Langreth, D.C. and J.P. Perdew, *Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works*. Physical Review B, 1980. **21**(12): p. 5469.

42. Perdew, J.P., et al., *Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation*. Physical Review Letters, 1999. **82**(12): p. 2544.
43. Kleinman, L. and T. Tamura, *Ma-Brueckner correlation energy*. Physical Review B, 1989. **40**(6): p. 4191.
44. Ashcroft, N. and N. Mermin, *Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia)*. Google Scholar, 1976: p. 404.
45. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
46. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
47. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953.
48. White, J. and D. Bird, *Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations*. Physical Review B, 1994. **50**(7): p. 4954.
49. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
50. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical review A, 1988. **38**(6): p. 3098.
51. Anisimov, V.I., J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Physical Review B, 1991. **44**(3): p. 943.
52. Kohanoff, J., *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods* 2006: Cambridge university press.
53. Liechtenstein, A., V.I. Anisimov, and J. Zaanen, *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*. Physical Review B, 1995. **52**(8): p. R5467.
54. Endo, K., K. Yamamoto, and K. Deguchi, *Structure analysis of metal (I) halide mixed crystals by Masnmr and X-ray diffraction methods—II. CuBr_{1-x} crystal*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1993. **54**(1): p. 15-23.
55. Liu, A.Y., R.M. Wentzcovitch, and M.L. Cohen, *Atomic arrangement and electronic structure of BC₂N*. Physical Review B, 1989. **39**(3): p. 1760.
56. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical review, 1937. **51**(10): p. 846.
57. Koelling, D. and G. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1975. **5**(11): p. 2041.
58. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
59. Mokrousov, Y., G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Full-potential linearized augmented plane-wave method for one-dimensional systems: Gold nanowire and iron monowires in a gold tube*. Physical Review B, 2005. **72**(4): p. 045402.
60. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
61. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.

62. Singh, D.J. and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method* 2006: Springer Science & Business Media.
63. Blaha, P., et al., *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*. Computer physics communications, 1990. **59**(2): p. 399-415.
64. Vulliermet, N., *Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité*, 2000, University of Geneva.
65. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. **60**.

Chapitre II

Alliages Heusler

II.1 Introduction :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes. [1, 2]

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Demi-Heusler") ou de type 02:01:01 (également connus sous le nom "Full Heusler Ordinaire"). **Figure II.1** montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

En revanche, Les alliages Heusler Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Avec des bandes interdites variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique.

Le magnétisme dans cette catégorie de matériaux est due aux éléments des métaux de transition qui occupent les sites X et /ou Y en plus le moment magnétique total par cellule unitaire prend une valeur entière, en résultant de la simple relation de Slater -Pauling pour le cas de l'alliage Full Heusler ordinaire $M_{\text{tot}} = (Z_t - 24) \mu_B$ et $M_{\text{tot}} = (Z_t - 18) \mu_B$ pour les demi-Heusler (où Z_t est le nombre d'électrons de valence dans la cellule unitaire) [4].

Les alliages Heusler ferromagnétiques demi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui rend ces matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [5]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [6].

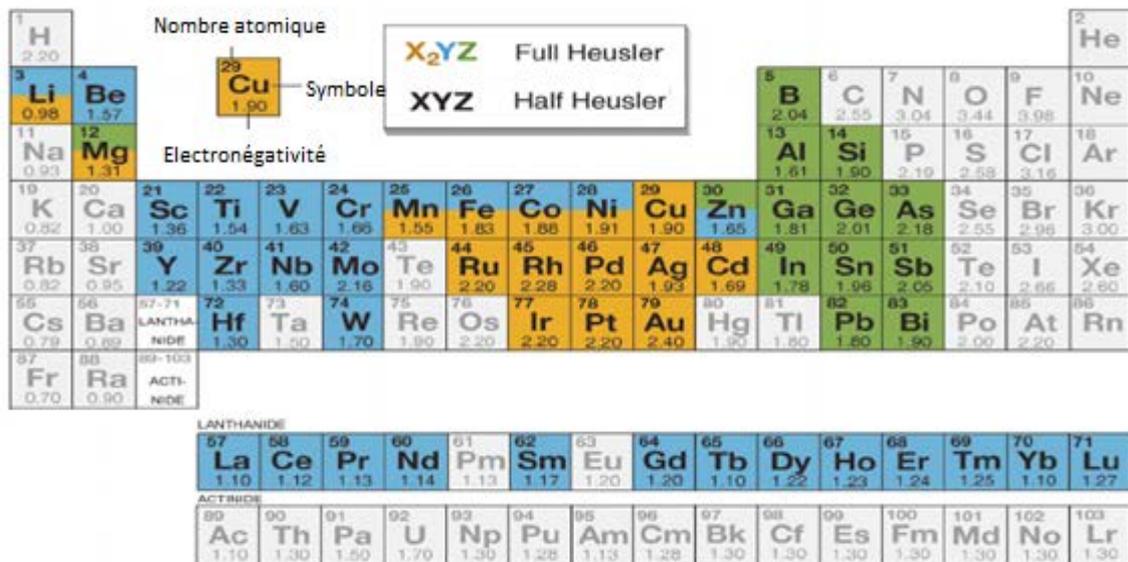


Figure II.1 : Tableau périodique des éléments montrant les combinaisons possible des alliages Heusler.

II.2 Matériaux Heusler demi- métalliques Ferromagnétiques :

Les applications de la spintronique ont élargi l’horizon de ce développement mondiale qui ne cesse de se progresser dans tous les secteurs de nos vies quotidiennes, en basant sur la demi-métallicité ferromagnétique des matériaux.

Cette nouvelle technologie a été découverte en 1983 par « Robert de Groot » sur NiMnSb et PtMnSb[7], qui a présenté une nouvelle classe de matériaux ferromagnétiques demi-métallique (HMFs), dont l’orientation de spin des électrons attribue une classification de ce type de matériaux par la structure de bandes qui montre un comportement métallique dans une direction de spin « majoritaire ou minoritaire » et un comportement semi-conducteur dans l’autre direction (voir (e) **Figure II.2**). Cette structure de bandes particulières engendre une polarisation de spin à 100% au magnéto-électroniques [3]. Jusqu’à présent beaucoup de matériaux (HMFs) ont été étudiés expérimentalement et prédit théoriquement tels que les alliages Heusler (Co₂MnGe et NiMnSb[8], [9], [10], les oxydes (CrO₂, TiO₂)[11, 12], les semi-conducteurs magnétiques dilués (Mn dopé aux AlN, CdS/ZnS)[13, 14], et les pérovskites (LaSrMnO)[15].

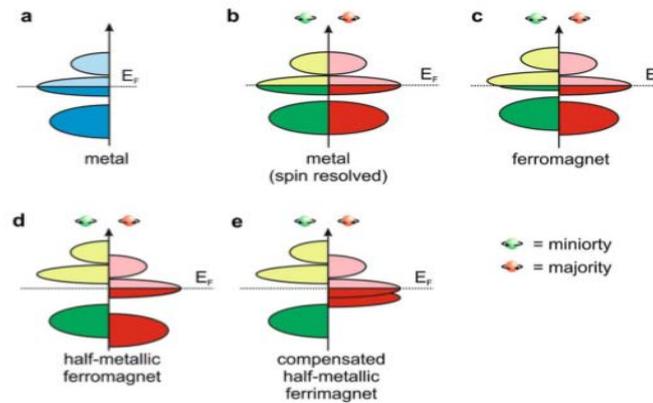


Figure II.2 : schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés.

II.3 Structure cristalline des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont des matériaux ternaires contenant deux éléments de métaux de transition et un élément(s-p) du tableau périodique, qui sont classifiés en deux groupes : des alliages Full Heusler Ordinaire avec une formule chimique X_2YZ sous formes quatre cubes à faces centrées (CFC) interpénétrant en sous-réseaux, et des alliages demi Heusler en formule chimique XYZ sous forme trois cubes à faces centrées [16](voir **Figure II.3**). Le tableau périodique qui représente les différentes possibilités pour former ces alliages Heusler est illustré dans (**Figure II.1**).

Beaucoup de matériaux de ce type ont été synthétisés expérimentalement en résultant des alliages Heusler quaternaires[17][18]. Par la suite vous allez trouver plus de détails sur la structure cristalline de ces matériaux.



Figure II.3 : Structure Cristalline de demi-Heusler et Full Heusler Ordinaire.

II.3.1. Alliages demi-Heusler :

Les alliages demi Heusler de composition 1 : 1 : 1 cristallisent dans la phase cubique type – $MgAgAs$ ($C1_b$, groupe d'espace $F43m$ (216)) [19] qui peut être dérivée de la structure tétraédrique type – ZnS en remplissant les sites octaédriques du réseau. Ces alliages sont

connues par la formule chimique XYZ où (X et Y=métaux de transitions « Cations » et l'élément de Z =non métal « anion ».) sous formes trois cubique à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal avec des position atomiques 4a(0,0,0), 4b(1/2,1/2,1/2), and 4c (1/4,1/4,1/4) occupées par Y,X,Z respectivement ,par exemple : (ScPtBi, CoVSn) [16],[20],[21] (Voir **figure II.3**),voici le tableau qui résume les trois combinaisons inéquivalents possibles de ce type de matériaux (voir **tableau II.1**) et **Figure II.4**).

Tableau II.1 : Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages demi-Heusler.

Elément	X	Y	Z
Type I	4a (0, 0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
Type II	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a(0, 0,0)
Type III	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)

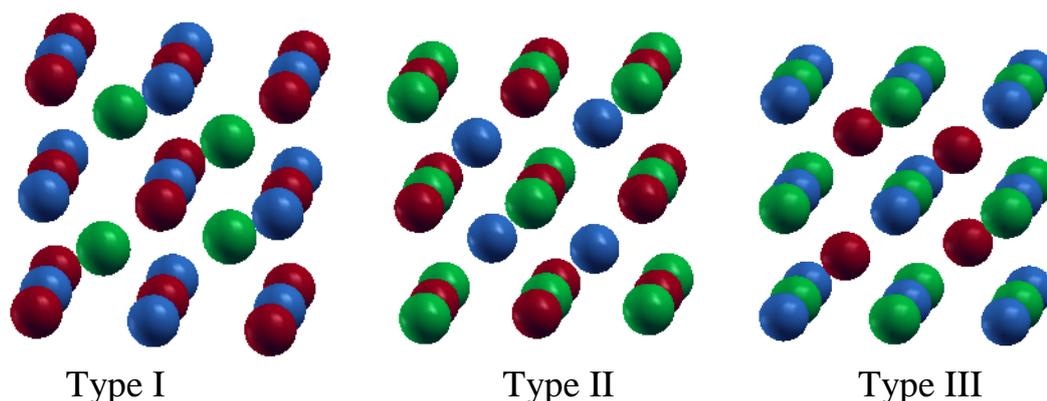


Figure II.4 : Structure cristalline de demi-Heusler (Type I, Type II, Type III).

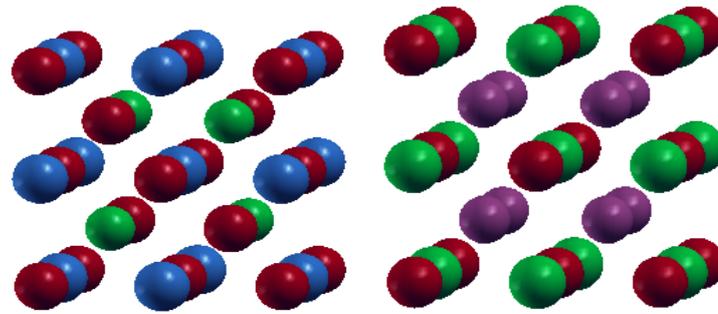
II.3.2. Alliages Full –Heusler Ordinaires :

Les alliages Full-Heusler Ordinaire de composition 2 :1 :1 cristallisent dans la phase cubique type Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°225)[22] sous forme quatre cubes à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal, où X ,Y,Z occupent les position atomique 8c (1/4,1/4,1/4), 4b(1/2,1/2,1/2), 4a(0,0,0) respectivement (voir **tableau II.3**).Nous avons à titre d'exemple ($\text{Co}_2\text{Cr In}$, Co_2MnSi , Co_2CrGa)[23, 24] (voir **FigureII.3**).

II.3.3 Alliages inverse –Heusler :

Les alliages remplis –Heusler sont basés sur une critère de stabilité des positions atomiques occupées par les éléments X et Y dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est plus élève que le numéro atomique de X c'est –à-dire $Z(X) < Z(Y)$ sur la même période

, nous obtiendrons des Alliages inverse –Heusler de composition 2 :1 :1 qui cristallisent dans la phase cubique type Hg_2CuTi (X groupe d'espace $N^{\circ}216$) cette structure est observé pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Mn) < Z(Y)$ par exemple (Mn_2CoSn) ou le X occupe $4b(1/2,1/2,1/2)$, $4d(3/4,3/4,3/4)$ et les atomes Y et Z sont situés à $4c(1/4,1/4,1/4)$ et $4a(0,0,0)$ respectivement [25] (voir **Figures II.5**) et (voir **tableau II.3**).



Inverse-Heusler Full Heusler Ordinaire

Figure II.5 : Structure Cristalline d'inverse-Heusler et Full Heusler Ordinaire.

N.B. pour certains alliages Heusler, Y peut être remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux. Sachant que l'élément le plus électro-négatif est le Z.1

II.3.4. Alliages Heusler quaternaires :

Lorsque les alliages Heusler ternaires de composition 2 :1 :1 ou leurs éléments X seront partiellement substitués par X' génèrent d'autres alliages quaternaire –Heusler de formule chimique $XX'YZ$, qui cristallisent dans la phase cubique type $LiMgPdSn$ avec une composition 1 :1 :1 :1 (Y, groupe d'espace $F43m$, $N^{\circ} 216$) [26]. Les éléments X, X' , Y, Z occupent les positions atomiques $4c(1/4,1/4,1/4)$, $4d(3/4,3/4,3/4)$, $4b(1/2,1/2,1/2)$, $4a(0,0,0)$ Respectivement [18](voir **Figure II.6- II.7**). Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler (Voir **tableau II. 2**).

Tableau II.2. Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler.

Éléments	X	X'	Y	Z
Type I	$4c(1/4,1/4,1/4)$	$4(3/4,3/4,3/4)$	$4b(1/2,1/2,1/2)$	$4a(0,0,0)$
Type II	$4b(1/2,1/2,1/2)$	$4d(3/4,3/4,3/4)$	$4c(1/4,1/4,1/4)$	$4a(0,0,0)$
Type III	$4a(0,0,0)$	$4d(3/4,3/4,3/4)$	$4b(1/2,1/2,1/2)$	$4c(1/4,1/4,1/4)$

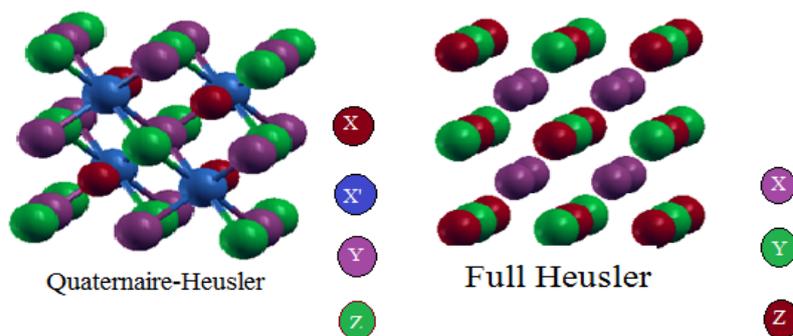


Figure II.6 : Structure cristalline de quaternaire-Heusler et Full-Heusler

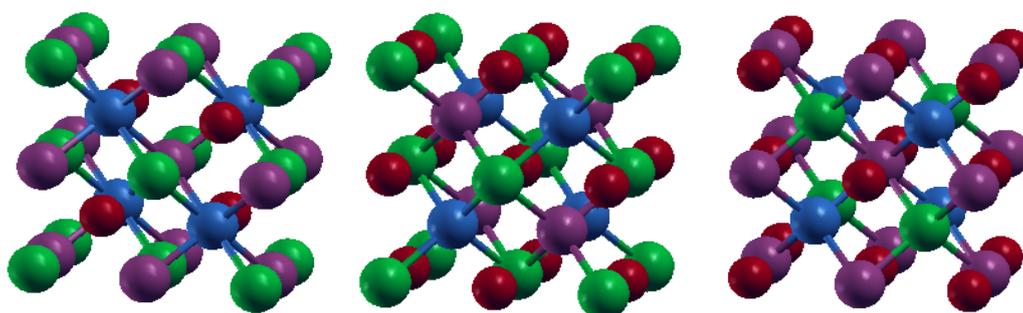


Figure II.7: Structure cristalline de quaternaire-Heusler (Type I ,Type II, Type III).

N.B. On a d'autres types de structures cristallines des alliages Heusler connues par pseudo-Heusler[27, 28] classifiés sur le **tableau II.3**.

Tableau II.3 : les différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces.

Alliages	Les sites atomiques	Formules chimiques	Types de structures	Groupes d'espaces
Demi-Heusler	X, Y,Z	XYZ	LiAlSi	C1 _b ,(F43m,N°216)
Full-Heusler ordinaire	X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁ ,(Fm3m,N°225)
Heusler Inverse	X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Hg ₂ CuTi	X ₂ ,(F43m,N°216)
Heusler quaternaire	X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y,(F43m, N°216)
Pseudo-Heusler	X=X', Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃ ,(F43m,N°216)
	X,X'=Y,Z	XX ₂ 'Z	CuHg ₂ Ti	X ₂ ,(F43m,N°216)

X=X', Y, Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2,(Pm3m,N°221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X ₂ '	NaTI	B32a,(Fd3m,N°227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2,(Im3m,N°229)
Z=Y, X	XZ ₂	CaF ₂	C1,(Fm3m,N°225)
Z=Y, X=X'	XZ	CsCl	B2,(Pm3m,N°221)
X=Z, X'=Y	YZ	NaTI	B32a,(Fd3m,N°227)
X=X'=Y=Z	X	W	A2,(Im3m,N°229)

II.4 Origine du gap des alliages Heusler à base de cobalt :

Les alliages Heusler sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMF's) c'est -à-dire ont un comportement métallique pour les spins majoritaires et un comportement semi-conducteurs pour les spins minoritaires avec une bande interdite qu'est le gap [29]. Beaucoup de chercheurs ont étudié cette propriété électronique sur ce type de matériaux en prouvant l'origine de la bande interdite parmi eux, Ishida et al ont entamé les premiers preuves théoriques sur le Co₂MnSi [30] ensuite Galanakis et al étudiaient des alliages Full Heusler ordinaires à base de cobalt comme (Co₂MnGa et Co₂MnSn)[4]. L'origine du gap est due au contribution des orbitales des éléments X,Y et Z, ce dernier possède dans sa bande de valence des niveaux énergétiques faibles s et p qui ne contribuent pas d'une façon directe à la formation du gap, mais il est responsable de la localisation et le positionnement du niveau de Fermi dans la bande interdite [31]. D'après Kubler, le remplissage des cases électroniques de ces niveaux énergétiques commence par les 8 électrons des spins minoritaires puis passantsaux spins majoritaires[32].

Les états électroniques d des atomes Co et Y réagissent entre eux en créant une hybridation de double et triple dégénérescences $e_g(d_x^2-y^2, d_z^2)$ et $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ respectivement (voir figure I.8), sachant que la forte hybridation des états d cause par l'interaction entre les atomes X-X(Co-Co), qui génèrent des électrons liants et anti-liants, et l'élément Y en donnant l'existence du gap entre les états anti-liants t_{2g} et e_g (voir figure II.9, ou les notations d1 jusqu'à d5 correspondent aux orbitales $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_x^2-y^2, d_z^2$ respectivement) [57,64].

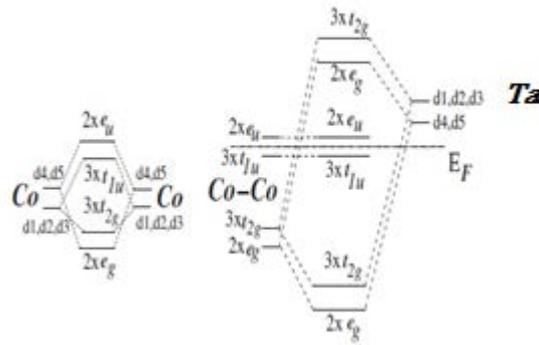


Figure II.8: Illustration de l'origine du gap et l'hybridation des états d dans les matériaux Co_2YZ .

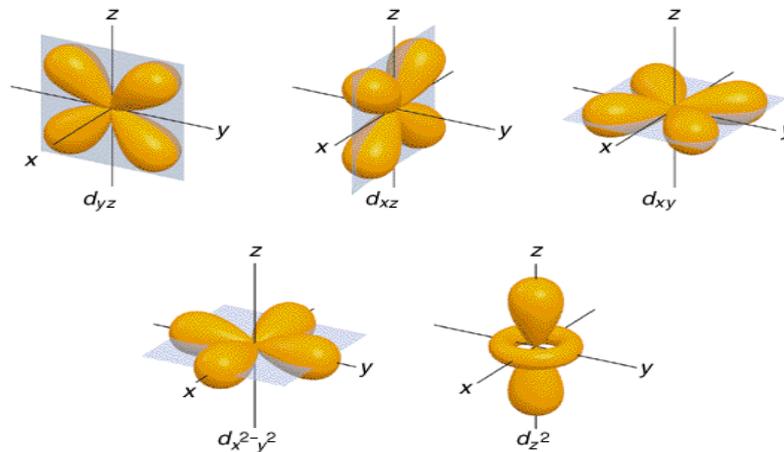


Figure II.9 : Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux $e_g(d_x^2-y^2, d_z^2)$ et $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$.

II.5 Règle de Slater-Pauling :

Généralement le moment magnétique dans les matériaux Ferromagnétiques provient des éléments 3d. Selon les travaux de Slater et Pauling, on constate une explication de ce phénomène sous forme d'une règle décrivant que le moment magnétique de ces éléments peut être estimé en fonction de leurs électrons de valence [23]. En plus l'hybridation des états d des éléments X et Y crée une dégénérescence des états électrons liants $t_{2g}(e_g)$ et anti-liants t_{2g} et e_g qui forme le gap dans la direction des spins minoritaires avec des états remplis dans la valence au-dessous de niveau de fermi qui contient 9 électrons pour les demi-Heusler et 12 électrons pour les Full Heusler ordinaire, donc le nombre total des électrons de valence de chaque atome contribuent dans les deux directions des spins majoritaires $N\uparrow$ et spins minoritaires $N\downarrow$. Le moment magnétique total M_{tot} est déduit par la différence entre Z_{tot} et les électrons de valence des spins minoritaires $N\downarrow$ multiplié par 2 suivant cette relation :

$$Z_{tot} = N \uparrow + N \downarrow$$

$$M_{tot} = N \uparrow - N \downarrow \rightarrow M_{tot} = Z_{tot} - 2N \downarrow \quad (\text{II.1})$$

Pour les alliages demi-Heusler, nous avons 9 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle suivant :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 18(\mu_B) \quad (\text{II.2})$$

Et pour les alliages Full-Heusler, nous avons 12 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle suivant :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 24(\mu_B) \quad (\text{II.3})$$

Voici quelques exemples des alliages Heusler avec des valeurs expérimentales qui suivent la règle Slater-Pauling (SP), pour les demi-Heusler : NiMnSb $3.85(\mu_B)$, PdMnSb $3.95(\mu_B)$, PtMnSb $4.14(\mu_B)$, CoTiSb non magnétique, et pour les Full Heusler ordinaire : Co₂MnAl $4.01(\mu_B)$, Co₂MnSi $5.07(\mu_B)$, Co₂MnGa $4.05(\mu_B)$, Co₂MnGe $5.11(\mu_B)$, Co₂MnSn $5.08(\mu_B)$, Co₂FeSi $5.9(\mu_B)$, Mn₂VAl $1.82(\mu_B)$, Fe₂VAl non magnétique [9, 33] (Voir **Figure II.10**).

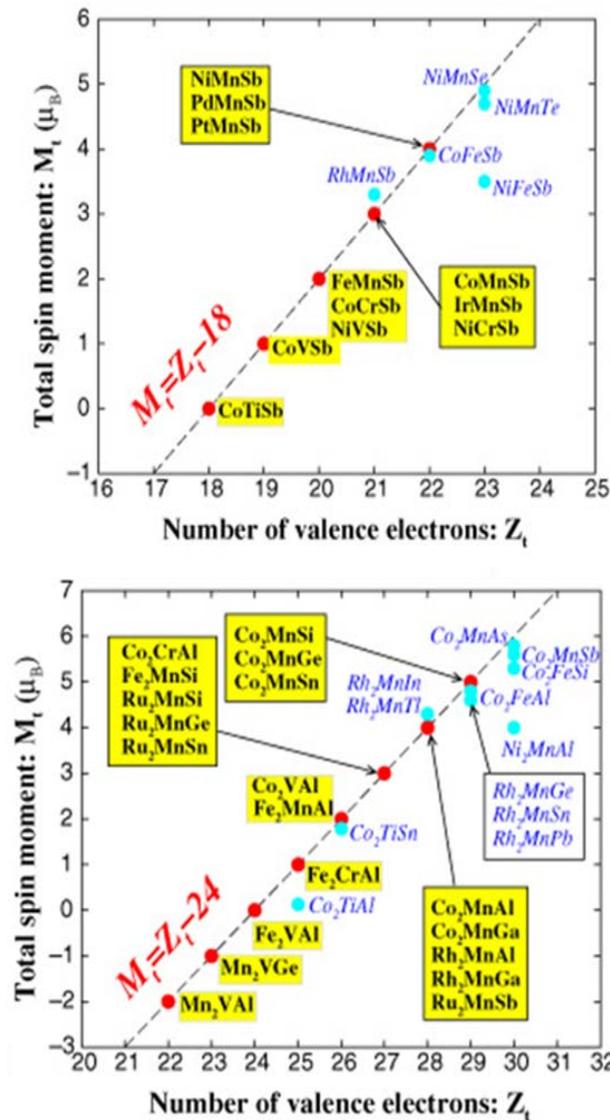


Figure II.10 :Le moment magnétique total M_{tot} calculé en fonction du nombre total des électrons de valence Z_{tot} pour les alliages demi-Heusler (à gauche), et Full –Heusler ordinaire (à droite). Les lignes discontinues représentent le comportement (SP)[9].

Références

1. Heusler, F., *Über magnetische manganlegierungen*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. **5**: p. 219.
2. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. **5**: p. 219-232.
3. Peng, S., et al., *Magnetic tunnel junctions for spintronics: principles and applications*. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering, 1999: p. 1-16.
4. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. Physical Review B, 2002. **66**(17): p. 174429.
5. Wurmehl, S., et al., *Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment*. Applied physics letters, 2006. **88**(3): p. 032503.
6. Wang, W., et al., *Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunneling junctions*. Physical Review B, 2010. **81**(14): p. 140402.
7. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. Physical Review Letters, 1983. **50**(25): p. 2024.
8. Trudel, S., et al., *Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(19): p. 193001.
9. Galanakis, I., P. Mavropoulos, and P.H. Dederichs, *Electronic structure and Slater-Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(5): p. 765.
10. Wen, Z., et al., *Fully epitaxial C1b-type NiMnSb half-Heusler alloy films for current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance devices with a Ag spacer*. Scientific reports, 2015. **5**(1): p. 1-10.
11. Keizer, R.S., et al., *A spin triplet supercurrent through the half-metallic ferromagnet CrO₂*. Nature, 2006. **439**(7078): p. 825-827.
12. Pardo, V. and W.E. Pickett, *Half-metallic semi-Dirac-point generated by quantum confinement in TiO₂/VO₂ nanostructures*. Physical Review Letters, 2009. **102**(16): p. 166803.
13. Li, H., et al., *Ferromagnetic properties of Mn-doped AlN*. Physica B: Condensed Matter, 2008. **403**(21-22): p. 4096-4099.
14. Yang, Y., et al., *Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(38): p. 12428-12429.
15. Pickett, W. and D. Singh, *Transport and fermiology of the ferromagnetic phase of La₂3A13MnO₃ (A= Ca, Sr, Ba)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997. **172**(3): p. 237-246.
16. Skafouturos, S., et al., *Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds*. Physical Review B, 2013. **87**(2): p. 024420.
17. Dai, X., et al., *New quaternary half metallic material CoFeMnSi*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(7): p. 07E901.
18. Halder, M., et al., *Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ (Z= Al, Ge, and Sn)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. **377**: p. 220-225.

19. Amudhavalli, A., et al., *First principles study of structural and optoelectronic properties of Li based half Heusler alloys*. Computational Condensed Matter, 2018. **14**: p. 55-66.
20. Sun, L., *Investigation of New d0 Half-metallic Heusler Alloy LiCsN2 Using First-Principle Calculations*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2018. **31**(10): p. 3239-3244.
21. Ding, G., et al., *Thermoelectric properties of half-Heusler topological insulators MPtBi (M= Sc, Y, La) induced by strain*. Journal of Applied Physics, 2016. **119**(2): p. 025105.
22. Heusler, F., *Magnetismus und Kristallstruktur bei Manganaluminiumkupfer*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1927. **161**(1): p. 159-160.
23. Wurmehl, S., G.H. Fecher, and C. Felser, *Co2CrIn: a further magnetic Heusler compound*. Zeitschrift für Naturforschung B, 2006. **61**(6): p. 749-752.
24. Kübler, J., G. Fecher, and C. Felser, *Understanding the trend in the Curie temperatures of Co 2-based Heusler compounds: Ab initio calculations*. Physical Review B, 2007. **76**(2): p. 024414.
25. Winterlik, J., et al., *Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn 2 CoSn*. Physical Review B, 2011. **83**(17): p. 174448.
26. Drews, J., U. Eberz, and H.-U. Schuster, *Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen*. Journal of the Less Common Metals, 1986. **116**(1): p. 271-278.
27. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in solid state chemistry, 2011. **39**(1): p. 1-50.
28. Bacon, G. and J. Plant, *Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A2BC or ABC*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1971. **1**(4): p. 524.
29. Parkin, S., et al., *Magnetically engineered spintronic sensors and memory*. Proceedings of the IEEE, 2003. **91**(5): p. 661-680.
30. Xu, H., et al., *Mesoporous WO3 nanofibers with crystalline framework for high-performance acetone sensing*. Frontiers in chemistry, 2019. **7**: p. 266.
31. Yusuf, S. and A. Kumar, *Neutron scattering of advanced magnetic materials*. Applied Physics Reviews, 2017. **4**(3): p. 031303.
32. Kübler, J., *First principle theory of metallic magnetism*. Physica B+ C, 1984. **127**(1-3): p. 257-263.
33. Webster, P. and K. Ziebeck, *Alloys and compounds of d-elements with main group elements*. Part, 1988. **2**: p. 75-184.

Chapitre III

Résultats

Et

Discussions

III.1. Introduction :

Cette dernière partie contient les résultats des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'alliage *CoCrSi* et leurs discussions. Les calculs des premiers principes, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéairement à potentiel complet (FP-LAPW) ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

III.2. Détails du calcul :

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé demi-Heusler *CoCrSi*, dont tous les calculs sont réalisés, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéairement à potentiel complet (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k [1] et au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[2]. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Nous basons sur l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop[3]. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélations, les calculs DFT (PBE-GGA)[4, 5] sont utilisés pour déterminer et obtenir les propriétés électroniques et magnétiques de ce composé.

Le paramètre $RMT \times K_{max}$ choisi égale à 8 où RMT est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Nous avons utilisé des rayons muffin-tin RMT de 2.17, 2.07, 1.8 u.a (unité atomique) pour Co, Cr, Si, respectivement. L'intégration dans la zone de Brillouin est réalisée avec 2000 k-points.

Tableau III.1 : Valeurs des rayons muffin-tin et configuration électronique des atomes Co, Cr, et Si.

Matériau	Configuration électronique	Rayon muffin-tin RMT
<i>CoCrSi</i>	Co: [Ar] 4s ² 3d ⁷	2.17
	Cr : [Ar] 4s ¹ 3d ⁵	2.07
	Si : [Ne] 3s ² 3p ²	1.80

III.2.1. Propriétés structurales :

La compréhension des caractéristiques structurales est très importante pour interpréter les propriétés physiques à l'échelle microscopique et pour cela, nous sommes intéressés dans cette partie à déterminer les paramètres d'équilibre structurales du composé demi-Heusler *CoCrSi*.

Dans nos calculs, l'optimisation nécessite la détermination de l'état fondamentale correspond à l'énergie minimale, ce qui conduit à définir le paramètre structural (a), le

module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'). Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre, on calcule l'énergie totale en fonction de ce paramètre, pour les trois types de structure, ayant ces arrangements atomiques avec ces positions :

Type I : Si (0, 0, 0), Cr (1/4, 1/4, 1/4), Co (1/2, 1/2, 1/2)

Type II: Cr (0, 0, 0), Si (1/4, 1/4, 1/4), Co(1/2, 1/2, 1/2)

Type III : Cr (0, 0, 0), Co (1/4, 1/4, 1/4), Si (1/2, 1/2, 1/2)

L'optimisation structurale s'effectue de façon que le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compressibilité à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume, obtenue sur l'équation de Birch Murnaghan[6], donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

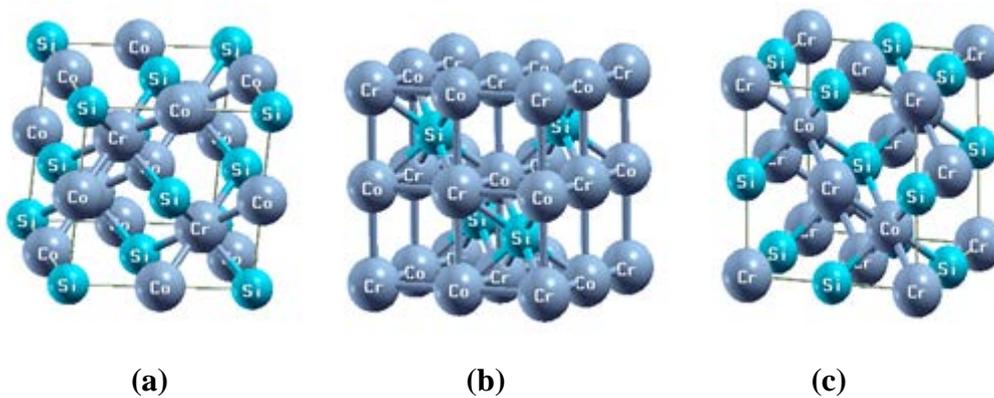


Figure III.1 : Structures cristallines du composé Demi-Heusler CoCrSi: (a) Type I (b) Type II, (c) Type III.

Où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire V , et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement. Les courbes $E(V)$ sont représentées sur la **figure III.2**.

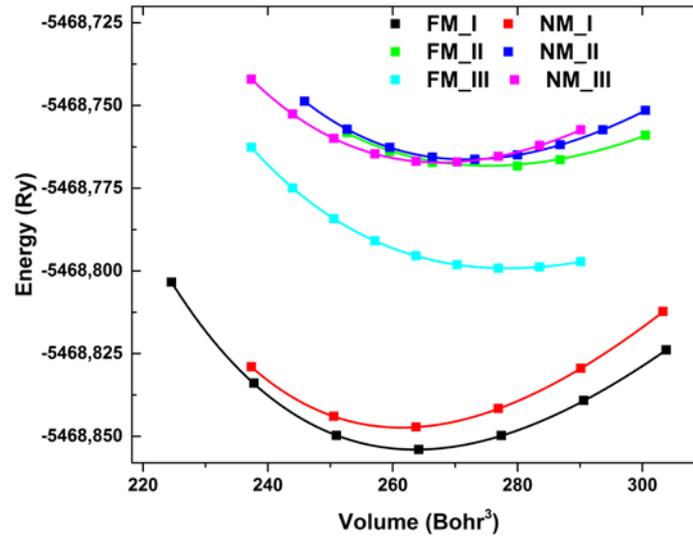


Figure III.2 : Variation de l'énergie optimale en fonction de volume cellulaire unitaire du composé CoCrSi dans leur phases FM et NM.

On peut voir à partir de ces courbes que notre composé étudié stabilise énergétiquement dans sa phase ferromagnétique (FM) de son type de structure (Type I), c.-à-d. (FM_I). En se basant sur l'ajustement de ce résultat à l'équation d'état de Birch Murnaghan pour ce composé, on obtient les paramètres de l'état fondamental ($V_0(\text{Bohr}^3)$, $B(\text{GPa})$, BP , E_0 , a (Bohr)), illustrés dans le tableau III.1

Tableau III.2 : Propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre (a), module de compressibilité B et sa dérivée, l'énergie E_0 [Ry]) pour CoCrSi.

Phase	$V_0(\text{Bohr}^3)$	$B(\text{GPa})$	BP	$E_0(\text{Ry})$	a (Bohr)
Structure de type I					
FM	263,65547	189,44909	4,68153	-5468,85398	10.1787
NM	261,40286	203,1407	4,67581	-5468,84734	10.1500
Structure de type II					
FM	275,35986	134,56027	3,89766	-5468,76821	10.3184
NM	271,89036	173,48478	4,39502	-5468,76632	10.2837
Structure de type III					
FM	278,36407	127,29211	5,29742	-5468,7992	10.3645
NM	267,57166	176,21436	4,23639	-5468,76725	10.2290

En comparant avec les résultats de Frenc et al, la valeur de paramètre du réseau à l'équilibre calculée est 5.29(Å) qui est proche de celle de Frenc et al [7]5.39(Å).

III.2.2. Propriétés élastiques :

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

La loi de Hook relie la contrainte et la déformation par les constantes élastiques. La structure cubique possède seulement trois modules élastiques indépendants, C_{11} , C_{12} et C_{44} , leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. La première équation est la formule du module de compressibilité dans le système cubique.

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.2})$$

La deuxième équation est formée par l'application d'un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé qui est donnée par l'expression suivante :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Où l'expression de l'énergie totale a la forme suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III.4})$$

V_0 est le volume de la maille élémentaire et $E(0)$ est l'énergie du système sans contraintes dans ce volume. Finalement, pour déterminer le C_{44} , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé qui a la forme suivante :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.5})$$

L'énergie totale du système est devenue :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III.6})$$

La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les critères de la stabilité de Born soient satisfaits [8].

$$C_{44} > 0 \quad (\text{III.7.a})$$

$$C_{11} - |C_{12}| > 0 \quad (\text{III.7.b})$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{et} \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.7.c})$$

Ce qui reflète la stabilité d'un matériau dans la structure cubique contre les déformations élastiques.

On a commencé le calcul numérique des constantes élastiques pour l'alliage étudié CoCrSi . Selon les critères de la stabilité de Born, le composé est mécaniquement stable. Le calcul est élaboré par la méthode de Djamel Mortaza [9] implémentée dans le code WIEN2k. Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de l'alliage CoCrSi sont listées dans le Tableau III.2

Tableau III.3 : Constants élastique, C_{11}, C_{12}, C_{44} (GPa), module de compressibilité B (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
285.5185	145.8333	132.2833	192.3950

Les critères de stabilité mécanique pour le composé étudié dans la structure type I dans sa phase ferromagnétique (FM_I) :

$$C_{44} = 132.2833 > 0 \quad , \quad C_{11} - C_{12} = 285.5185 - 145.8333 > 0$$

$$C_{11} + 2C_{12} = 285.5185 + 2 * 145.8333 > 0$$

$$C_{12} < B < C_{11}$$

Pour un système cubique, C_{11} , C_{12} et C_{44} , forment l'ensemble complet des constantes élastiques et à partir de ces quantités, autres grandeurs liées aux constantes élastiques (Grandeurs Mécaniques) peuvent être déduites, telles que le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de poisson ν et le paramètre d'anisotropie A . elles peuvent être dérivées à partir des relations suivantes :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (III.8)$$

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

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3B}\right) \quad (III.10)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (III.11)$$

Tableau III.4 : Module de cisaillement G (GPa) , Module d'Young E (GPa), Paramètre anisotrope A , rapport B / G et coefficient de Poisson ν pour le CoCrSi

Phases	G	E	A	B/G	ν
FM_I	107.307	271.453	1.8940	1.792	0.264

Du point de vue ductilité, le rapport B/G pour notre matériau est supérieur de la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile / fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) [10], ce qui classe notre composé comme un matériau ductile. Pour un cristal isotrope, A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après le tableau (III.3), on voit clairement que le coefficient A est supérieure à l'unité ce qui nous permet de dire que ce composé est un matériau anisotrope.

III.2.2.1. Température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration à point zéro. Nous avons estimé la température de Debye, en utilisant la vitesse du son moyenne v_m , par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.12})$$

où h est la constante du Planck, k la constante du Boltzmann, N_A le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de la formule, M la masse moléculaire par unité de la formule, et la densité $\rho = \left(\frac{M}{V} \right)$. La vitesse moyenne du son donne par l'équation :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.13})$$

Où v_l et v_t , est les vitesses longitudinale et transversale, respectivement, et sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III.14})$$

Notre calcul est présenté dans le tableau (III.4) pour notre composé CoCrSi, en utilisant l'approximation GGA. Les vitesses longitudinale v_l et moyenne v_m sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Debye (K) est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

Tableau III.5 : Vitesse moyenne du son, vitesses de propagation du son longitudinal et transversal (v_m , v_l et v_t) respectivement en (m/s), et température de Debye θ_D (en K), la température de fusion T_m (en K).

v_m	v_l	v_t	θ_D	T_m
4634.45	7460.87	4162.51	586.456	2240.4143 + 300

III.2.2.2.Énergie de formation :

L'énergie de formation (ou L'enthalpie de formation) d'un cristal ΔH_{form} est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce système dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable). Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former. Après le calcul de paramètre de maille et l'obtention d'énergie totale de système étudié ainsi que l'énergie des éléments constitutifs, nous avons calculé l'énergie de formation de système proposé. Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser cet alliage, formé par :



L'énergie de formation sera donnée par l'équation suivante :

$$E_f(\text{CoCrSi}) = E_{tot}(\text{CoCrSi}) - E_{tot}(\text{Co}) - E_{tot}(\text{Cr}) - E_{tot}(\text{Si}) \quad (\text{III.16})$$

Où $E_{total}(\text{CoCrSi})$ est l'énergie totale du composé dans la phase FM-Type I, et $E(\text{Co})$, $E(\text{Cr})$ et $E(\text{Si})$ sont les énergies totales calculées (par atome à $T=0$ K) des atomes dans leurs états standards. Les valeurs des énergies totales sont obtenues à partir des calculs effectués par le code WIEN2k [11].

La valeur d'enthalpie de formation pour l'alliage étudié est présentée dans le tableau III.5. Nous pouvons constater que l'enthalpie de formation prend une valeur négative, pour le composé étudié, calculée à partir de l'équation (III.16), signifie l'existence, la stabilité et qu'il est possible de synthétiser cet alliage expérimentalement.

Tableau III.6 : Energies totales calculées des atomes Co, Cr et Si, et de composé CoCrSi et son enthalpie de formation (ΔH_{form}) en (Ry).

E(Cr)	-2101.77999
E(Co)	-2786.9529
E(Si)	-580.026709
$E_{tot}(\text{CoCrSi})$	-5468.85607903
$\Delta H_{form}(\text{CoCrSi})$	-0.09648003

III.2.3. Propriétés 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 du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, et les densités d'états.

III.2.3.1. Structures de bandes :

La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumise à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans un alliage. Dans cette partie, nous avons étudié la structure de bande électronique du composé Demi Heusler où nous utiliserons le paramètre de maille d'équilibre correspondant à la phase FM.

Les structures de bande polarisées en spin (spin-up et spin-down) sont calculées en utilisant la méthode GGA. Les figures III, présentent les structures de bande d'alliage étudié aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas spin-up et spin-down. A partir de cette figure, on voit clairement que dans la structure de bandes spin-up, les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) se chevauchent (à savoir, se croisent) au niveau de Fermi. Ceci indique que l'alliage a un comportement métallique dans cette voie. Tandis que la structure de bandes spin-down possède une bande interdite (gap) 0,86 eV, entre le maximum de la bande de valence (E_{VBM}) et le minimum de la bande de conduction (E_{CBM}), qui représente le comportement semi-conducteur. Cette valeur du gap peut être calculée à partir de l'énergie du point de la bande (BV), la plus élevée occupée L et le point le plus bas de la bande de conduction (BC) situés en X de la structure de bandes spin-down. D'après ces résultats, cités ci-dessus, le composé CoCrSi est demi-métallique. La gap demi-métallique est définie par :

$$E_{HMGap} = |\min((E_{CBM} - E_F); (E_{VBM} - E_F))| ; E_F(\text{niveau de Fermi}) \quad (\text{III.17})$$

Pour notre composé, E_{HMGap} est très petite (0.02 eV).

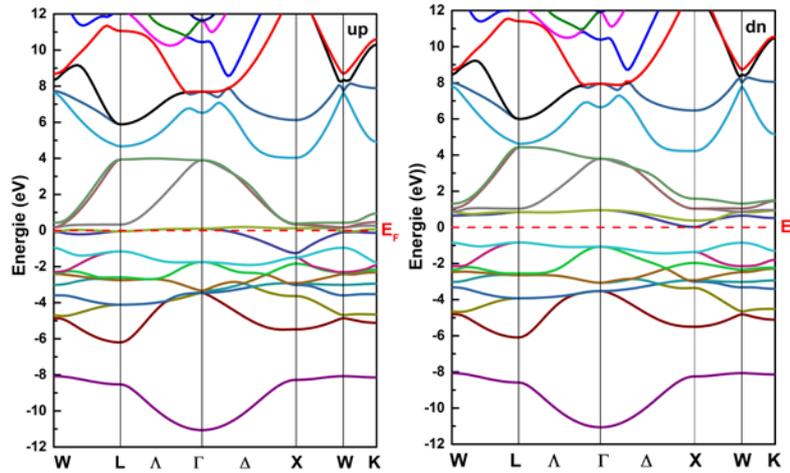


Figure III. 3 : Structures de bande pour le composé Demi Heusler (spin majoritaire, spin minoritaire de CoCrSi)

IV.2.3.2. Densités d'états électroniques :

La densité d'états est utilisée généralement pour comprendre la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), les densités d'état totales et partielles de l'alliage CoCrSi dans la phase ferromagnétique sont calculées à leur état d'équilibre par l'approximation GGA dont leur courbes sont illustrées dans la Figure III. 4.

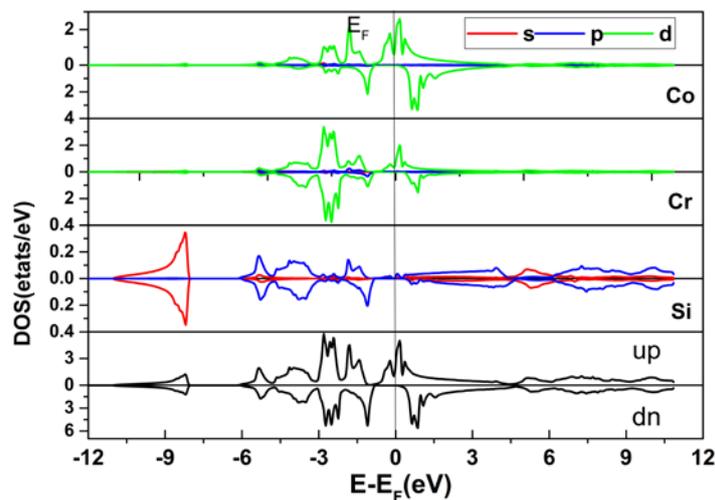


Figure III. 4 : Densités d'états totales et partielles du CoCrSi obtenues par l'approximation GGA.

Nous pouvons distinguer, à partir des densités totales et partielles trouvées par la méthode FP-LAPW, que la région de la bande de valence est divisée en trois intervalles d'énergie importants appelés : BV1, BV2, et BV3.

Dans le premier intervalle de valence $[-12\text{eV}, -6\text{eV}]$, on voit clairement une faible contribution de l'orbitales de l'atome Si, dans les deux directions de spin. Une forte

hybridation des orbitales Co-d, Cr-d, et Si-p occupe le deuxième intervalle de valence [-6eV,-0.5eV] et seulement les états Co-d, et Cr-d dominant dans BV3, pour seulement la direction de spin up.

On observe aussi une bande interdite, dans la voie de spin minoritaires (spin-dn), autour de niveau de Fermi de largeur 0.86 eV, tandis qu'il existe des contributions des états d d'atomes Co, ainsi que ceux de l'atome Cr, dans la voie de spin majoritaire (spin-up). Ce qui confirme que notre composée étudié est un matériau demi- métallique.

La bande de conduction BC est formée principalement des orbitales d de Co et Cr dans les deux voies.

III.2.4. Propriétés magnétiques :

Dans cette partie, nous avons calculé le moment magnétique (M_T) total et partiels pour l'alliage étudié. Le calcul est effectué à l'aide d'approximation GGA, où les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau III.6, évidemment le moment magnétique total obtenu pour l'alliage étudié obéit à la règle de Slater –Pauling.

Le caractère magnétique provient principalement d'électron d'atome de Cr (figure III.4). On voit que la contribution principale au caractère magnétique dans le DOS résultant, obtenue par la méthode GGA (PBE) autour du niveau de Fermi, est due aux orbitales d d'atomes Cr et celui de l'atome Co. On trouve que Cr à la position (0.25, 0.25, 0.25) a un moment magnétique plus grand que celui de Co (1/2,1/2,1/2). Ce résultat est confirmé par les résultats du DOS de ces deux atomes (figure III. 4).

Notre composé étudié CoCrSi est un matériau demi-métallique et son moment magnétique obéit à la règle (Slater –Pauling) pour les demi-métaux: $M_{tot} = (Z_T - 18)\mu_B$ [11] où M_{tot} représente le moment magnétique total (en μ_B) et Z_T représente le nombre total d'électrons de valence. Ces résultats sont en accord avec ceux de Feng et al[7]

Tableau III.7: Moments magnétiques totales et partiels du Composé Heusler CoCrSi à l'équilibre.

CoCrSi	Nos résultats
Moment magnétique interstitiel	0.04279
Moment magnétique d'atome Cr	1.16583
Moment magnétique d'atome Co	-0.17734
Moment magnétique d'atome Si	-0.03117
Moment magnétique total	1.00011
Polarisation de spin (%)	100

La polarisation de spin $P(E_f)$ du matériau CoCrSi, à une énergie E (en particulier au niveau de Fermi E_F) est en relation avec les densités d'états électroniques DOS dépendant du spin par l'expression

$$P(E_f) = \frac{\rho^\uparrow(E_f) - \rho^\downarrow(E_f)}{\rho^\uparrow(E_f) + \rho^\downarrow(E_f)} \quad (\text{III.18})$$

avec $\rho^\uparrow(E_f)$ et $\rho^\downarrow(E_f)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F , respectivement. La valeur de la polarisation de spin est représentée dans le Tableau III.6. On peut constater que, pour l'alliage étudié, la polarisation de spin au niveau de Fermi est 100%, ce qui entraîne un comportement demi-métallique à l'état stationnaire.

Références

1. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. **60**.
2. Perdew, J. and K. Burke, *unpublished*; *JP Perdew and Y. Wang*. Phys. Rev. B, 1992. **45**: p. 13244.
3. Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.
4. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
5. Anisimov, V.I., et al., *Density-functional theory and NiO photoemission spectra*. Physical Review B, 1993. **48**(23): p. 16929.
6. Birch, F., *Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1978. **83**(B3): p. 1257-1268.
7. Feng, L., et al., *First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism of half-Heusler compounds XYZ*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2014. **351**: p. 92-97.
8. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* 1985: Oxford university press.
9. Jamal, M., et al., *Elastic constants of cubic crystals*. Computational Materials Science, 2014. **95**: p. 592-599.
10. Pugh, S., *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843.
11. Zheng, N. and Y. Jin, *Band-gap and Slater–Pauling rule in half-metallic Ti₂-based Heusler alloys: A first-principles study*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012. **324**(19): p. 3099-3104.

Conclusion générale :

Dans notre mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de matériau CoCrSi à l'aide d'une méthode quantique. Dans cette étude, nous sommes intéressés à ce type des matériaux « Heusler » grâce à leur intérêt technologique et industriel. En appliquant pour cela la méthode ab initio FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité qui exprime l'énergie totale en tant que fonctionnelle des paramètres d'ordre, et implémentée dans le code de simulation WIEN2k.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

- ✓ les propriétés structurales montrent que :
 - la structure CoCrSi (type I Fm I) est la plus stable énergétiquement.
 - la valeur de la maille dans l'état d'équilibre est 10.1787 (u.a).
- ✓ les propriétés élastiques :
 - Nous avons calculé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et le facteur d'anisotropie élastique (A) Aussi module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement (G , en GPa), nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions de propriétés élastique. Elles indiquent la stabilité de ce composé.
- ✓ les propriétés électroniques et magnétiques : Nos calculs des structures de bandes électroniques et DOS montrent que :
 - le composé a un caractère demi-métallique où le voie de spins minoritaires « dn » est semi-conducteur tandis que la celui de spins majoritaires « up » est métallique.
 - Nous avons déterminé aussi le moment magnétique total qui égale $1.0\mu_B$, obéissant à la règle de Slater-Pauling $M_{tot} = Z_T - 18$ et partiels. Le caractère magnétique provient principalement de l'orbital d de l'atome Cr.
 - La polarisation de spin, au niveau de Fermi, est 100% .
 - Il a un comportement demi-métallique à l'état stationnaire.
 - Ce composé est estimé un bon candidat pour les applications spintroniques.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, du composé demi-Heusler CoCrSi en utilisant les calculs ab initio de la théorie fonctionnelle de la densité, implémentés dans le code Wien2k. On a étudié sa stabilité thermodynamique et mécanique. Le caractère demi-métallique de la structure demi-Heusler est prédit avec un très petit gap demi-métallique (0.02 eV) et d'un gap de largeur 0.87 eV. Les résultats ont été comparés avec ceux de Feng et al, existant dans la littérature.

Mots clés : Demi-métal, demi-Heusler, propriétés magnétiques, gap demi-métallique.

Abstract

The objective of this work is to study the structural, electronic, elastic, magnetic properties of the half-Heusler compound CoCrSi using ab initio calculations of the density functional theory, implemented in the Wien2k code. Its thermodynamic and mechanical stability have been studied. The half-metallic character of the half-Heusler structure is predicted with a very small half-metallic gap (0.02 eV) and a gap width of 0.87 eV. The results were compared with those of Feng et al, existing in the literature.

Keywords: Half-Metal, half Heusler, magnetic properties, Half-metallic gap

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والمرنة والمغناطيسية لمركب نصف هوسلر باستخدام حسابات abinitio لنظرية الكثافة الوظيفية المطبقة في كود Wien2k يُتوقع الطابع نصف المعدني لهيكل نصف هوسلر مع فجوة نصف معدنية صغيرة جداً (0.02 eV) وعرض فجوة تبلغ (0.87 eV) تمت مقارنة النتائج مع تلك الخاصة بـ Feng et al، الموجودة في الأدبيات.

كلمات مفتاحية

نصف معدن -نصف هوسلر - الخصائص المغناطيسية- فجوة نصف معدنية .