



N° d'ordre :

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

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

BOUDJELLAL Samiha

THEME

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques de Co_2MnSi et Co_2TiSi**

Soutenu le : 19/06/2014

Devant le jury composé de :

Aek BOURAS

MAA Univ. de M'sila

Président

M. IBRIR

MCA Univ. de M'sila

Rapporteur

S. SAIB

MCA Univ. de M'sila

Examineur

Promotion Juin 2014

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I :Théorie de la fonctionnelle de densité	
I.1. Introduction	3
I.2. Équation de Schrödinger	3
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.4. L'approximation de Hartree-Fock.....	8
I.4.1. L'approximation de Hartree.....	8
I.4.2. L'approximation de Hartree-Fock.....	9
I.5. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
I.5.2. Les équation de Kohn-Sham.....	12
I.6. Traitement de l'échange et de la corrélation.....	13
I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	13
I.6.2. L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité (LSDA).....	14
I.6.2.a. La méthode X_{α}	15
I.6.2.b. Approximation de Ceperley et Alder	15
I.6.2.c. Approximation de Hedin et Lundqvist	16
I.6.3. L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	17
I.7 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	18
Chapitre II Méthodes de calcul de la structure électronique	20
II.1.Introduction.....	20

II-2- La méthode du pseudo-potentiel	20
II.2.1. <i>Introduction</i>	20
II.2.2. Le principe du pseudo-potentiel	20
II.2.3. Formalisme mathématique.....	21
II.2.4. Les modèles des pseudo potentiels	22
II.2.4.1. Le modèle local	23
II.2.4.2. Le modèle non local	23
II.2.5. La méthode empirique des pseudos potentiels (E.P.M).....	24
II.2.5.1. L'approximation empirique locale	24
II.2.6. Choix de la base de projection pour les fonctions d'onde...26	
II.2.6.1. Méthode des ondes planes (PW)	26
II.2.7. Code de CASTEP.....	27
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.3.1. <i>Introduction</i>	28
II.3.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II.3.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.3.3.1. Principe de la méthode LAPW	31
II.3.3.2. Les énergies de linéarisation (E_l).....	32
II.3.3.3. Détermination des fonctions de base	33
II.3.4 Wien2k.....	33
Chapitre III : Etude ab initio des alliages d'Heusler.....	33
Co_2XSi X(Mn, Ti)	
III.1. Introduction	34
III.1.1. Alliage Heusler.....	34
III.1.2. Structure Cristallin.....	34
III.2. Détails de calculs.....	35
III.3. Les Propriétés Structurales Co_2XSi (X=Mn, Ti).....	38
III.4. Les propriétés électroniques Co_2XSi (X=Mn, Ti).....	40

III.4.1. Structure de bandes d'énergie.....	40
III.5. Densité d'états (DOS) et Propriétés magnetiques par la méthode du pseudopotentiel	
III.5.1. Deuxième méthode	44
III.5.2. Densité d'états (DOS).....	45
III.5.3. Les propriétés magnétiques des alliages Co_2XSi.....	50
(X=Mn, Ti)	
III.5.a. Moment magnétique des alliages Co_2MnX (X= Ge, Si)....	51
Conclusion générale.....	52
Références.....	56

Introduction générale

Depuis l'avènement, voici une quarantaine d'années, d'ordinateurs puissants, les méthodes numériques remplacent de plus en plus les méthodes analytiques; Désormais, il nous devient possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique, le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée, car maintenant il est possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

Dans ce mémoire, nous proposons une étude théorique sur le calcul de la structure électronique et les propriétés magnétiques des alliages type Heusler type X_2YZ où X et Y sont des métaux de transition (Mn, Fe, Co) et Z un élément Leger (Al, Si, Ga); l'originalité de ses alliages ferromagnétique est due à leur demi-métallicité (ces cristaux sont conducteurs pour les électrons de spin minoritaire) ainsi qu'à leur température de Curie élevées.

Les premières méthodes «quantiques» développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité «DFT» qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1], où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. dans la

pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [2]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

La présente étude est effectuée par une des méthodes *ab initio* (premier principe) qui reposent sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique.

Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière. Parmi ces méthodes citons les deux méthodes : la méthode pseudo-potential avec des ondes planes (PP-PW) et la méthode de full-potential avec les ondes planes augmentées (FP-LAPW), que nous avons utilisé dans notre travail. Toutes les deux basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées respectivement dans les codes de calculs *ab initio* CASTEP et WIEN2k qui nous ont permis d'étudier les propriétés de nos systèmes.

Les alliages d'Heusler semi-métallique Co_2XSi ($X= Mn, Ti$) sont des semi-conducteurs avec des éléments de transition utilisés dans l'industrie moderne comme le domaine de spintronique [3-4]. Ce mémoire comprend quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA). Dans le second chapitre, nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW). Dans le troisième chapitre, nous passons en revue les alliages d'Heusler, et les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique) et les propriétés magnétiques (moment magnétique) des alliages d'Heusler Co_2MnSi et Co_2TiSi . Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.[5]

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de Comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, mais dans ce cas la mécanique classique peut être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les méthodes ab initio sont des techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction.

De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu Parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger.

I.2. Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I - 1)$$

Où : E : est l'énergie totale du système.

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre).

H : son Hamiltonien.

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système. Il est nécessaire de faire un certain nombre de simplification. L'hamiltonien total d'un cristal s'écrit :

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-e} + V_{n-n} \quad (I - 2)$$

Où:

Énergie cinétique de M électrons de masse m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (I - 3)$$

Avec e : la charge de l'électron.

m_e : la masse de l'électron.

Énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad (I - 4)$$

M_n : la masse du noya.

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I - 5)$$

r_{ij} : est la distance entre l'électron (**i**), et l'électron (**j**).

L'énergie potentielle d'attraction(noyaux-électrons) :

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (I - 6)$$

L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (I - 7)$$

$R_{\alpha\beta}$: est la distance entre les centres des noyaux α et β

$Z_{\alpha\beta}$: Les nombres atomiques des noyaux α et β

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (I - 8)$$

L'équation de Schrödinger (II.1) contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans $1m^3$ d'un solide cristallin près de $5 \cdot 10^{22}$ Atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale $2 \cdot 10^{24}$ [6]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. La mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction implique l'emploi des approximations.

1.3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire, Pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent.

Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [7].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soit immobiles. En adaptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle $T_n = 0$, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Nous pouvons donc définir un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons H_e donné par :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (I - 9)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I - 10)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I - 11)$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se mouvement dans le champ créé par des noyaux fixes.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

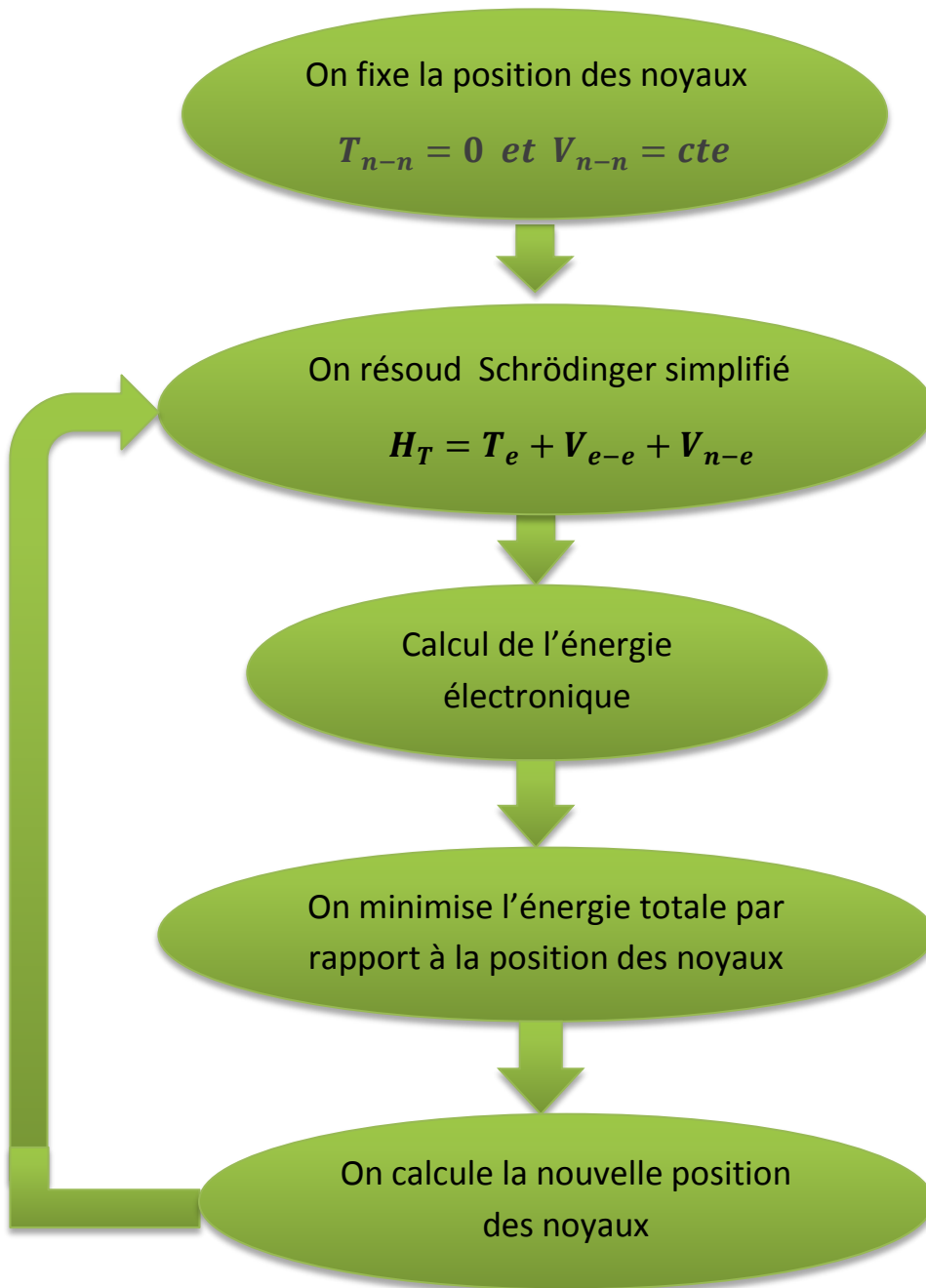


Figure I.1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction Ψ . En outre, tout le terme de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock.

I.4. L'approximation de Hartree-Fock :

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [8]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [9]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

I.4.1.L'approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (I – 11) avec N corps est impossible. L'idée de Hartree [10] est de réduire le problème à celui d'une seule particule. Cette approximation consiste à supposer qu'un électron déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons, dans ce cas on exprime la fonction d'onde globale $\Psi(\vec{r}_1 \dots \dots \vec{r}_N)$ comme un produit des fonctions d'onde à une particule $\Psi_i(\vec{r})$ (fonction mono-électronique).

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}) \cdot \Psi_2(\vec{r}) \dots \dots \Psi_N(\vec{r}) \quad (I - 12)$$

Les équations de Schrödinger à une particule s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I - 13)$$

Don [11] le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux et de l'action des autres électrons. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative $\rho(\vec{r}')$. On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel est exprimé par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (I - 14)$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{e-n}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (I - 15)$$

Avec le potentiel effectif exprimé en (I – 11), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right| \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I - 17)$$

1.4.2.L'approximation de Hartree-Fock:

En 1930, Fock [8] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_2) \\ \dots \\ \Psi_1(r_N) \Psi_2(r_N) \dots \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I - 18)$$

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{en}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \left[\int \frac{dr'^3}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (I - 19)$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [10].

1.5. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [16]. En 1928, Dirac [17] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [18] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [15].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (I - 20)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I - 21)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3 r \quad (I - 22)$$

Où :

V_{ext} : Représente le potentiel externe agissant sur les particules

$F[\rho(\mathbf{r})]$: Représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

T : Représente l'énergie cinétique

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ext} | \Psi \rangle \quad (I - 23)$$

on fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (I - 24)$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree.

La connaissance de cette fonctionnelle 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 $F[\rho(\mathbf{r})]$. Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

1.5.2. Les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham (KS) [16] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_i décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [17] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I - 25)$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

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

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de *HARTREE* donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (I - 26)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I - 27)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (I - 28)$$

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I - 29)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (I - 30)$$

Ainsi, Kohn et Sham, ont donc introduit un système fictif de particules : ils ont fait l'hypothèse qu'on peut assimiler un système à plusieurs électrons en interaction, à un système d'électrons sans interactions, se mouvant dans le potentiel créé par tous les autres électrons, tel que les états électroniques occupés génèrent une densité de charge à l'état fondamental égale à celle générée par le système d'électrons en interaction. Mais en introduisant l'approximation du potentiel effectif, Kohn et Sham n'ont fait que contourner la difficulté d'exprimer, $\mathbf{E}[\rho(\vec{r})]$ car elle reste inconnue, donc on ne peut pas déterminer l'énergie totale du système. C'est pourquoi, dans la pratique, on fait appel à quelques approximations.

1.6. Traitement de l'échange et de la corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})]$. Et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

1.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation **LDA**), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à poser les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir

de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I - 31)$$

Avec :

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I - 32)$$

Le potentiel d'échange-corrélation contient tous les effets multicorps (plusieurs particules).

1.6.2. L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité

La LDA peut être généralisée au cas où une polarisation des spins [19] est prise en compte conduit naturellement à l'approximation de densité locale de spin (**Locale Spin Density Approximation (LSDA)** où **S** désigne le spin électronique.

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I - 33)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (I - 34)$$

où :

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation prend la forme :

$$V_{XC}^{LSDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))} \quad (I - 35)$$

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [19], Wigner [20], Ceperly et Alder [21], Perdew et Wang [22] Hedin et Lundqvist [23].

1.6.2.a. La méthode X_{α} :

Cette approximation dite la méthode X_{α} a été formulé par Slater [18] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \frac{-9}{4} \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (I - 36)$$

L'énergie d'échange $E_{xc}[\rho]$ est donné ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable, ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome pour le gaz d'électron homogène sa valeur exactement $3/2$ avec la méthode X_{α} , Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $1/3$ de la densité électronique $\rho(r)$ le potentiel soit:

$$V_x(\vec{r}) = \frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (I - 37)$$

1.6.2.b. Approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation [23] l'énergie $\varepsilon_x[\rho]$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (I - 38)$$

ce qui donne :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (I - 39)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [24] par un

calcul de Monte Carlo .

Ainsi en posant $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$, ou r_s est le paramètre de séparation interélectronique.

On a

$$V_c = 0.03111 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad r_s < 1 \quad (I - 40)$$

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad r_s \geq 1 \quad (I - 41)$$

1.6.2.c. Approximation de Hedin et Lunqvist :

Cette approximation [23] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = \frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (I - 42)$$

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

$$\frac{4\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I - 43)$$

Ainsi le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (I - 44)$$

L'énergie de corrélation est exprimée par la relation:

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^2) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I - 45)$$

Où $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Et le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{C e^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (I - 46)$$

L'approximation de **LDA** donne des résultats acceptables dans de nombreux cas (mais pas dans toutes les cas). Les difficultés rencontrées avec LDA, nécessitent la recherche d'autre méthode. Parmi les méthodes existantes est celle du **GGA** (**Generalized Gradient Approximation**) que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

L'approximation de la densité locale est exacte pour les systèmes homogènes (à densité uniforme), et presque exacte pour les systèmes présentant une variation faible de la densité. Malgré cela l'approximation de la densité locale à prouver toute sa puissance dans les succès à reproduire des résultats en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement (25). En outre dans de cas la LDA est incapable de donner un accord autre que qualitatif dans la détermination de l'état fondamental du système. Afin d'améliorer l'accord des résultats avec l'expérience on est amené de faire d'autres approximation. La nouvelle approximation est :

1.6.3.L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la *LDA* dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Son gradient $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I - 47)$$

Ou $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. (26)(27)

1.7. Résolution des équations de Kohn-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 :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} C_{i,j} \Phi_j(\vec{r}) \quad (I - 48)$$

Où :

$\Phi_j(\vec{r})$: sont les fonctions de base

$C_{i,j}$: les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients $C_{i,j}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (I - 49)$$

Où :

\mathbf{H} : représente la matrice hamiltonienne

\mathbf{S} : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I-30).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I - 50)$$

i : représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

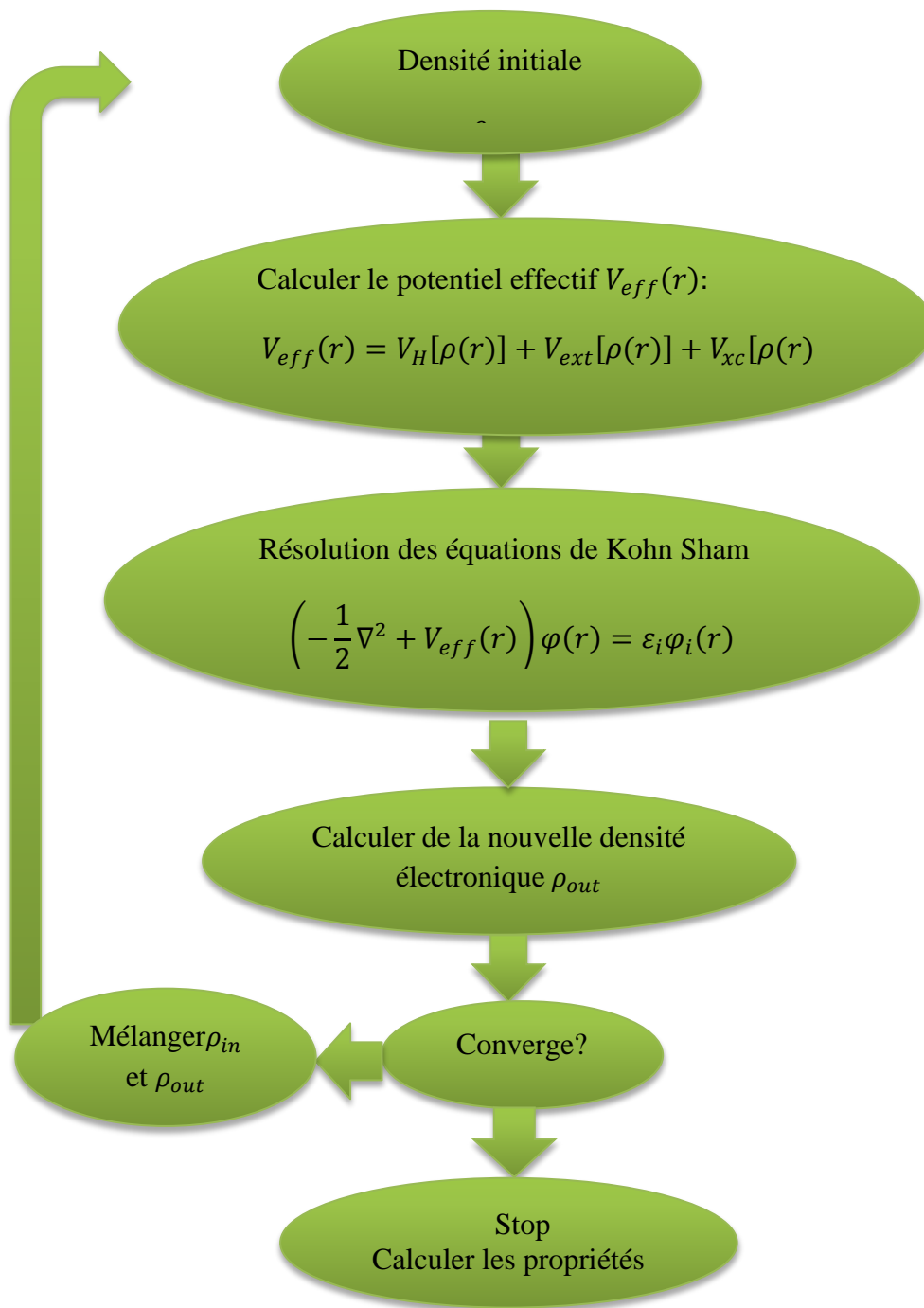


Figure I.2 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Chapitre II

Méthodes de calcul de la structure électronique

II.1.Introduction :

Pour comprendre les différentes propriétés des solides, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans ces derniers, et ceci est en lien direct avec les méthodes de calcul qu'on classe en trois groupes : *Les méthodes empiriques, semi-empiriques* et enfin celles dites *ab-initio*. Dans ce qui suit nous passons en revue certaines de ces méthodes et discutons leurs avantages et inconvénients.

II.2. La méthode du pseudopotentiel :

La théorie des pseudo potentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études d'états des couches minces, des années plus tard, Hellman proposa une approche pseudo potentiel pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs.

En effet, le concept de base d'un pseudo potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [28] l'approche (PP) est basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel [39].

Les essais qui ont été effectués sur divers types des matériaux prouvent que cette méthode est extrêmement précise, efficace et raisonnablement rapide pour la simulation [30]. Cependant, l'augmentation de la taille des atomes d'une part et la localisation des orbitales (caractère induit chez les orbitaux *d* par exemple) rend les calculs de plus en plus coûteux [31].

II.2.1.Le principe du pseudo-potentiel :

L'approche du pseudo-potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP, via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement

précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de coeur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que VASP [32], SIESTA [33], ABINIT [34],...et le code CASTEP [35] utilisée dans ce travail.

Cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de coeur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel. Autrement dit, le pseudo-potentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

II.2.2. Formalisme mathématique :

Comme dans la méthode O.P.W la fonction Ψ est donnée par la somme d'ondes planes Φ_k^V et des états atomiques occupés du coeur Φ_k^c

$$\Psi_k = \Phi_k^V + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (II - 1)$$

La fonction Ψ_k devant être orthogonale aux états du coeur Φ_k^c on a donc

$$\langle \Phi_k^c | \Psi_k \rangle = 0 \quad (II - 2)$$

$$\Psi_k = \Phi_k^V - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^V \rangle \Phi_k^c \quad (II - 3)$$

La fonction Ψ_k vérifie l'équation de schroedinger :

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (II - 4)$$

et le remplacement de l'expression (II-3) dans (II-4), donne:

$$\mathbf{H}\Phi_k^V - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^V \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (II - 5)$$

mais puisque

$$H\Phi_k^c = E_k \Phi_k^c \quad (II - 6)$$

Donc :

$$\mathbf{H}\Phi_k^V - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^V \rangle \Phi_k^c = E_k \left[\Phi_k^V + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^V \rangle \Phi_k^c \right] \quad (II - 7)$$

$$\mathbf{H}\Phi_k^V = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^V \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^V \quad (II - 8)$$

$$V_R \Phi_k^V = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^V \rangle \Phi_k^c \quad (II - 9)$$

L'écriture condensée de l'équation (II-7) donne:

$$\begin{aligned} (H + V_R)\Phi_k^V \\ = E_k \Phi_k^V \end{aligned} \quad (II - 10)$$

$$\left| \frac{p^2}{2m} + V_c + V_R \right| \Phi_k^V = E_k \Phi_k^V \quad (II - 11)$$

On pose:

$V_P = V_c + V_R$ C'est le pseudo potentiel qui est faible.

V_c : Potentiel attractif du cœur négatif.

V_R : Potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (I.11) Φ_k^V est la pseudo fonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie $\varepsilon_k \varepsilon(\kappa)$ n'est pas une pseudo énergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde Ψ_k . Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudo potentiel comme une perturbation.

II.2.3. Les modèles des pseudo potentiels :

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudo potentiel de Phillips-Kleinman servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode N.F.E.M ou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application

comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal. Ce qui fait que des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour « ajuster » les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains cas, le modèle de potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite, il est utilisé pour le calcul de la structure de bandes d'un solide [36].

II.2.3.1. Le modèle local :

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable r , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées :

Le premier modèle [37] consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. Une forme de ce potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ \frac{-Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (II - 12)$$

Où

Z ; est la valence atomique

r_c : est le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Heine et Aberenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel A considéré comme constant dans la région du cœur. Dans ce cas, la forme du potentiel sera :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (II - 13)$$

Enfin Aschkroft proposa une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup utilisé, c'est le potentiel des cœurs inoccupés donné par :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (II - 14)$$

II.2.3.2. Le modèle non local :

De la même façon, le pseudo potentiel peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque valeur du nombre quantique l . La dépendance en énergie peut être ainsi incluse en remplaçant la constante A par $A_1(E)$. On peut donc écrire le pseudo potentiel non local sous la forme suivante [38] :

$$V_{NL}(\mathbf{r}) = \sum_l A_l(E) f_l(\mathbf{r}) P_l \quad (\text{II} - 15)$$

Où : $A_l(E)$ est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du pseudo potentiel en énergie des états du cœur.

P_l : est l'opérateur de projection de la 1^{ère} composante des moments angulaires.

$f_l(r)$: : est la fonction qui présente l'effet de l'état du cœur, elle peut avoir plusieurs formes. Parmi elles celle d'Aschroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss.

$$V(\mathbf{r}, E) = A(E) f(\mathbf{r}) P \quad (\text{II} - 16)$$

Où $A_1(r, E)$ est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du cœur, $f_1(r)$ est la fonction simulant les effets des états du coeur et P_1 est l'opérateur de projection de la 1^{ère} composante du moment angulaire.

II.2.4. La méthode empirique des pseudos potentiels (E.P.M) :

La méthode empirique du pseudo potentiel (E.P.M) n'est pas été utilisée extensivement pour étudier tous les métaux mais appliquée avec succès à une douzaine de semi-conducteurs de structure diamant et zinblende. La première application réussie était sur le germanium et le silicium [49]. Les facteurs de structures peuvent être déterminés à partir de l'analyse des expériences de diffraction de rayons X ou par les neutrons. L'E.P.M à deux approximations importantes qui sont :

- L'approximation empirique locale.
- L'approximation empirique non locale.

II.2.4.1. L'approximation empirique locale :

L'E.P.M résout le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux $V(G)$ du pseudo potentiel $V_p(r)$ qui représente la superposition linéaire des potentiels atomiques [40].

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}} V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad (\text{II} - 17)$$

Où

\mathbf{R} : est un vecteur du réseau direct.

$\boldsymbol{\tau}$: est le vecteur de translation du réseau direct.

Si on développe le potentiel dans le réseau réciproque il aura la forme suivante :

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{V}_a(\mathbf{G}) \mathbf{S}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (II - 18)$$

$\mathbf{S}(\mathbf{G})$ est le facteur de structure.

$\mathbf{V}(\mathbf{G})$ est le facteur de forme.

On peut se limiter à quelques facteurs de formes, par exemple, pour les structures diamant et zincblende, on n'utilise que trois facteurs de formes $\mathbf{V}(\mathbf{G}) : G^2 = 3,8,11$ en unité de $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$. La fonction d'onde $\Psi_{n,k}(\mathbf{r})$ et les valeurs de la bande d'énergie $E(\mathbf{k})$ sont les solutions de :

$$\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \mathbf{V}_p(\mathbf{r}) \right] \Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \Psi_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (II - 19)$$

Où

\mathbf{n} : représente l'indice de la bande.

$\mathbf{V}_p(\mathbf{r})$: est le pseudopotentiel.

$\Psi_{n,k}(\mathbf{r})$: sont les fonctions de Bloch et peuvent être développées en une série d'onde planes.

Le plus important dans ce calcul est la connaissance des facteurs de forme et des facteurs de structure. Pour les semi-conducteurs de type diamant ou zincblende :

$$\mathbf{V}(\mathbf{G}) = \mathbf{V}^s(\mathbf{G}) \cos(\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}) + i\mathbf{V}^a(\mathbf{G}) \sin(\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}) \quad (II - 21)$$

Où

$$\mathbf{V}^s(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} [\mathbf{V}_A(\mathbf{G}) + \mathbf{V}_B(\mathbf{G})] \quad (II - 22)$$

$$\mathbf{V}^a(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} [\mathbf{V}_A(\mathbf{G}) - \mathbf{V}_B(\mathbf{G})] \quad (II - 23)$$

Où

$$\boldsymbol{\tau} = \pm \frac{1}{8} (\mathbf{1}, \mathbf{1}, \mathbf{1}) \mathbf{a}$$

\mathbf{A} est la constante du réseau.

V^s et V^a sont respectivement les facteurs de forme atomique symétriques et antisymétriques. Le procédé de calcul de L'E.P.M comme l'explique le diagramme de la figure (I.1) est comme suit : choisir $V(G)$; résoudre l'équation de Schrödinger pour les valeurs propres $E(k)$ d'énergie et les pseudofonctions d'ondes $\Psi_{n,k}(r)$ sachant que la structure est incluse par le facteur de structure ; ces énergies sont comparées avec l'expérience ; et finalement $V(G)$ est altéré jusqu'à ce qu'un bon accord entre l'expérience et la théorie est obtenue. Généralement un petit nombre d'itérations suffit pour concorder la théorie et l'expérience. En plus de L'E.P.M, qui est la méthode empirique la plus utilisée dans le calcul des structures de bandes, d'autres variantes de la méthode des pseudo potentiels ont été développées. Il s'agit notamment de la méthode du pseudo potentiel ab initio où l'ajustement à l'expérience est remplacé par une résolution self-consistante de l'équation de Schrödinger.

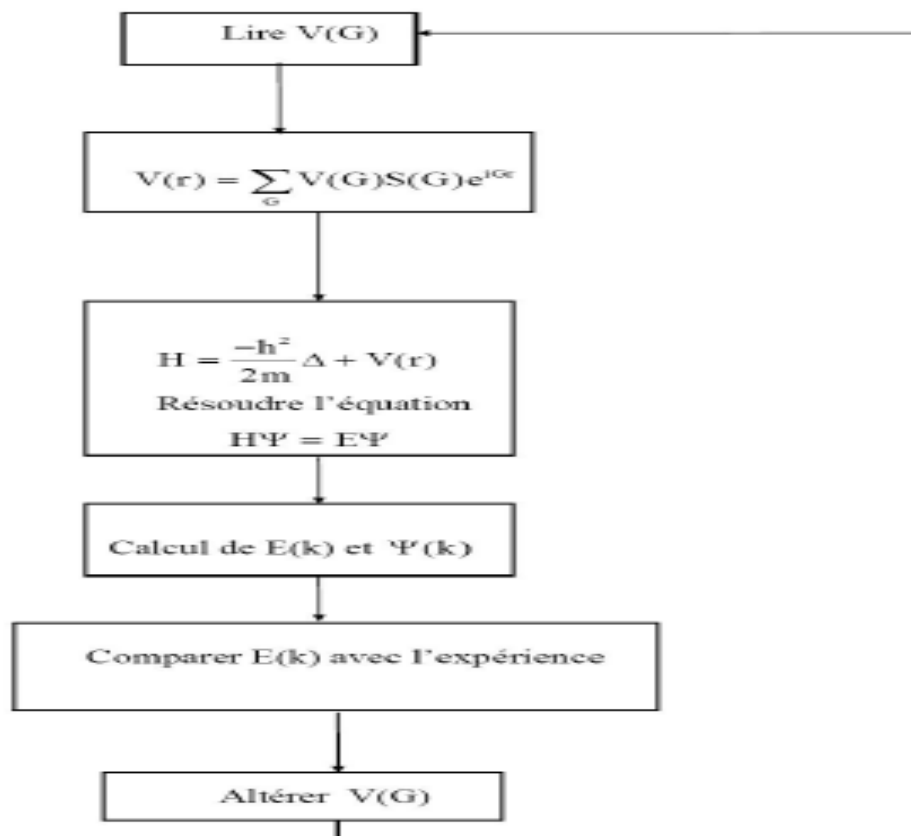


Figure I.1 Algorithme de base de la méthode des pseudo potentiels empirique EPM

II.2.5. Choix de la base de projection pour les fonctions d'onde

II.2.5.1. Méthode des ondes planes (PW) :

Payne et al [41] ont discuté la résolution des équations de Kohn et Sham en base d'ondes planes. La base des ondes planes satisfait le théorème de Bloch est associée à des conditions aux limites périodiques, très répandues, en particulier pour l'étude des solides. Nombreux codes comme : CASTEP, VASP, ABINIT, CPMD, ... etc, utilisent depuis des années une base de projection constituée par un ensemble des ondes planes. Par ailleurs, Le seul fameux inconvénient de l'utilisation de l'ensemble de base d'onde plane (PW; Planes Waves) explicité dans l'article de Payne et Planes Waves), des ondes planes augmentées (APW ; Augmented Planes Waves) et celle de des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW ; Linearized Augmented Planes Waves), dans nos calculs nous avons opté pour la méthode des ondes planes (PW). La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier comme suit: al est qu'un grand nombre de fonctions de base est exigé pour la description précise des orbitales de Kohn-Sham.

Le choix des ondes planes et les pseudo-potentiels "PP-PW Pseudo-Potentiel Planes Waves" a été utilisée par notre code, le code CASTEP, mais il existe d'autres bases, comme par exemple : les ondes planes orthogonales (OPW ; Orthogonalized Planes Waves), des ondes planes augmentées (APW ; Augmented Planes Waves) et celle des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW ; Linearized Augmented Planes Waves), dans nos calculs nous avons opté pour la méthode des ondes planes (PW). La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier comme suit:

$$\Psi_n(k, n) = \sum_G C_n(k, G) \exp(i(\vec{k}, \vec{G})\vec{r}) \quad (II - 24)$$

La convergence des calculs est contrôlée par le terme de l'énergie de coupure E_{cut} :

$$E_{cut} \geq \frac{k^2 |k + G|^2}{2m_e} \quad (II - 25)$$

Ce nombre varie avec la position de l'intervalle [16]. La densité d'états n , pour une énergie, E , $D_{k,n}(E_n)$ est donnée par :

$$D_{\vec{k},n}(E) = \int \frac{\delta(E - E_{k,n})}{4\pi^3} dk \quad (II - 26)$$

II.2.6. Code de CASTEP :

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [42] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code peut donner des informations sur les énergies totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bandes, les spectres optiques et beaucoup plus, il peut également effectuer des simulations de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel a été initialement développé par le professeur M. C. Payne [44], il a été réécrit en Fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Accélères.

CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique de situation actuelle, il a été conçu spécifiquement pour calculer l'énergie de l'état fondamental et pour la densité de charge d'un système périodique.

Les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui nous permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces en matériaux tels que les semi-conducteurs, la céramique, les métaux, les minerais et les zéolites.

Les pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA; Local Densité Approximation) [44] et l'approximation généralisée de gradient (GGA; Generalized Gradient Approximation) [45, 46, 47] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation. Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des k points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de cellules sont ajustées de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les

fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [48], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.3.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater [49] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon $R\alpha$ et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

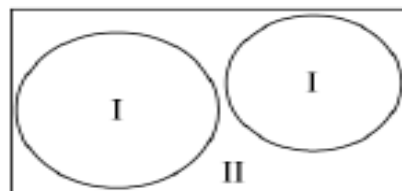


Figure II-3 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm} & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_c C_G e^{i(C+K)r} & r \in II \end{cases} \tag{II - 27}$$

Où :

A_{lm} et C_G ont les coefficients de développement.

Ω : est le volume de la maille unitaire.

$U_l(\mathbf{r})$: est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-28})$$

Où :

E_l : est l'énergie de linéarisation.

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II} - 29)$$

Où :

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II} - 30)$$

R : est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

j_l : La fonction de Bessel

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_1 conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [50] et Andersen [51].

II.3.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II.3.3.1. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l'(r)]Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_{lm} C_G e^{i(G+K)\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in II \end{cases} \quad (II - 31)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\epsilon, r) = 0 \quad (II - 32)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II - 33)$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l , ils sont de la même nature que A_{lm}

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O(\varepsilon - E_l)^2 \quad (II - 34)$$

Où : $O(\varepsilon - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $O(\varepsilon - E_l)^2$, $O(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.3.3.2. Les énergies de linéarisation (E_l)

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

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U(r)Y_{lm}(r)]$ et $[\dot{U}(r)Y_{lm}(r)]$ états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

II.3.3.3. Détermination des fonctions de base :

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $\dot{U}_{lm}(r)$.
- 2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.3.4 Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [52]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul autocohérent 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.

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé.

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

III.1. Introduction :

III.1.1. Alliage d'Heusler

Les alliages d'Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les composés d'Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. Certains composés d'Heuslers sont des demi-métaux présentant une forte polarisation en spin suscitant ainsi, ces dernières années, un grand intérêt pour leur étude, de par leur très fort potentiel pour une intégration dans des dispositifs nano-électroniques notamment pour l'injection d'un courant polarisé en spin à partir d'un matériau ferromagnétique.

III.1.2. Structure cristalline :

Les alliages d'Heusler sont habituellement séparés dans deux catégories différentes demi-Heusler et full-Heusler. Le premier est décrit par la formule XYZ (groupe spatial numéro 216, $F-43m$, $C1_b$). Les positions occupées sont $4a$ (0, 0, 0), $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) et $4c$ (1/4, 1/4, 1/4). La deuxième famille est celle des alliages d'Heusler ou full-Heusler de type X_2YZ . Généralement les composés de la formule chimique X_2YZ cristallisent dans la structure cubique $L2_1$, appartenant au groupe d'espace ($Fm3m$) (225) (figure III.1). Les atomes X sont placés dans la position $8C$ de Wyckoff (1/4,1/4,1/4), Y sont situés sur $4a$ (0, 0, 0) et Z sur $4b$ (1/2, 1/2, 1/2).

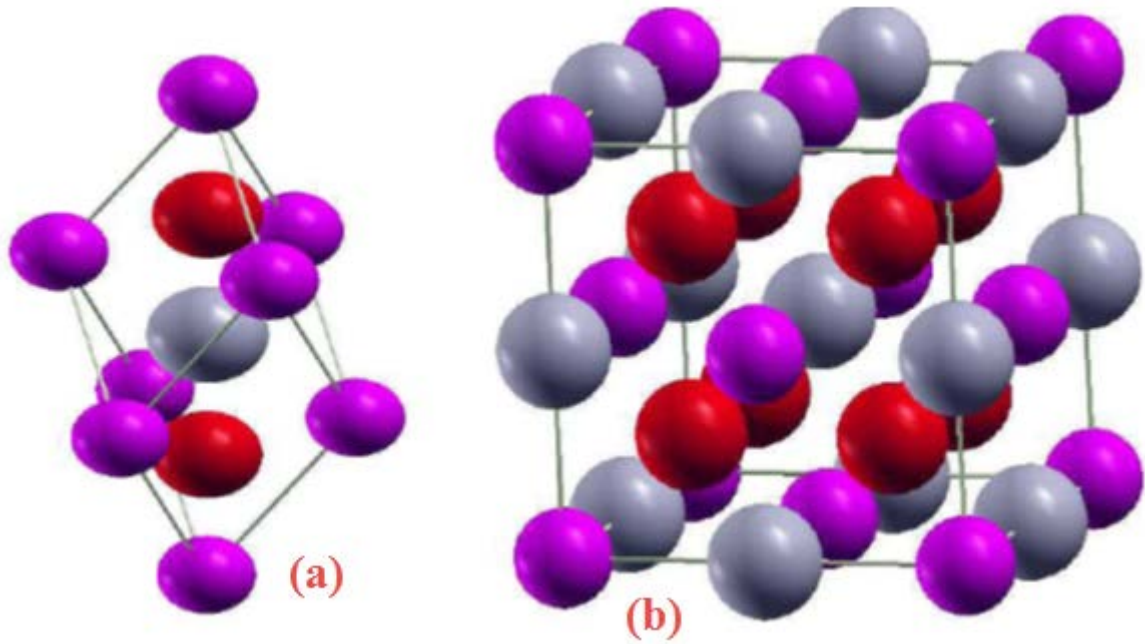
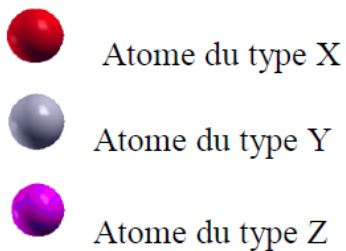


Figure III.1 : La phase d'*Heusler* L21. (a) Maille primitive, (b) Maille conventionnelle



III.2.Détails de calculs:

Dans la première partie de ce mémoire les calculs de la bande de structure électronique, sont effectués par le code WIEN2K [53]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [54]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, on utilise l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [55].

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

R_{mt} : Rayon du Sphère de muffin-tin, données en unité atomiques (u.a)

K_{max} : Le vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque (vecteur d'onde pour les ondes planes).

G_{max} : est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes de la densité de charges.

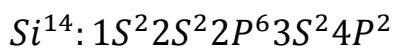
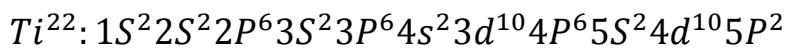
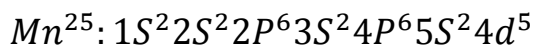
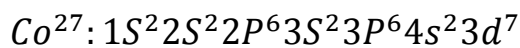
Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques multipliées par la fonction radiale autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure $L_{max} = 10$) et en série de Fourier dans la région interstitielle.

On effectue des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés Co_2XSi ($X = Mn, Ti$) en fonction des paramètres R_{mt} et K_{max} et en fonction du nombre de points K dans la zone réduite de Brillouin (irréductible). Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente, en utilisant l'approximation GGA [56]. Les paramètres de convergence utilisés sont donnés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : les valeurs des paramètres de calcul pour les alliages Co_2XSi après l'optimisation.

Co_2XSi	K_{points}	$K_{max}R_{mt}$	$R_{mt}(Co)$	$R_{mt}(X)$ ($X=Mn, Ti$)	$R_{mt}(Si)$
Co_2MnSi	2000	9	2.27	2.27	2.14
Co_2TiSi	2000	9	2.32	2.32	2.18

La structure des alliages Co_2MnSi et Co_2FeSi sont représentées sur les figures III. 1 et III. 2. Selon la configuration électronique suivante :



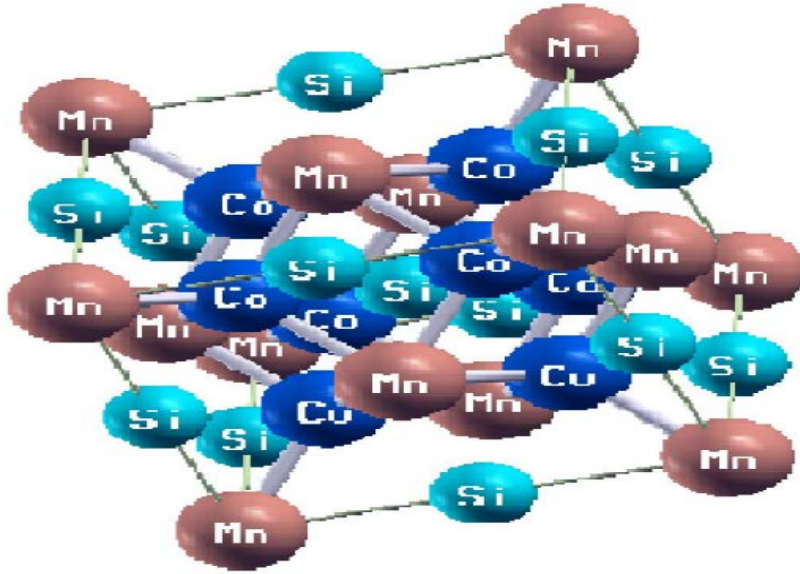


Figure III.2: la maille conventionnelle de l'alliage Co_2MnSi .

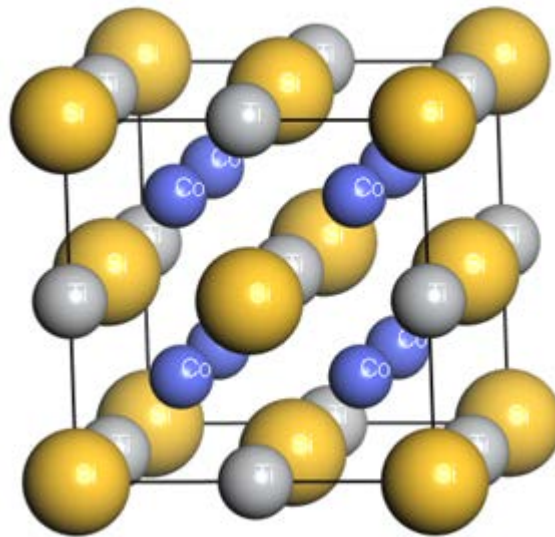


Figure III.3: la maille conventionnelle de l'alliage Co_2TiSi .

III.3. Les Propriétés Structurales Co_2XSi ($X=Mn, Ti$):

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du Réseau a_{th} , le module de compressibilité B et sa dérivée B' par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du

réseau «a» au voisinage du paramètre expérimental a_0 , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état (EOS) de Murnaghan [57] donnée par:

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, où :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (III - 2)$$

Dans le cas des composés ternaires, nous avons fait un calcul d'optimisation pour trouver les paramètres d'équilibre dans le cas magnétique et non magnétique. La structure de ces composés ternaires choisie est de type $(L2_1)$, de groupe d'espace $(Fm\bar{3}m)$. Cette structure est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées et possède quatre atomes par maille élémentaire, ces alliages s'appellent alliages d'Heusler.

Pour les deux composés ternaires, nous avons présenté les courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive, Figure (III-3,4). Nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, prouvant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent l'énergie totale la plus basse, cette optimisation est faite pour tous les alliages Co_2XSi ($X=Mn, Ti$) et l'état le plus stable est obtenu dans la structure magnétique (CFC) ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [58].

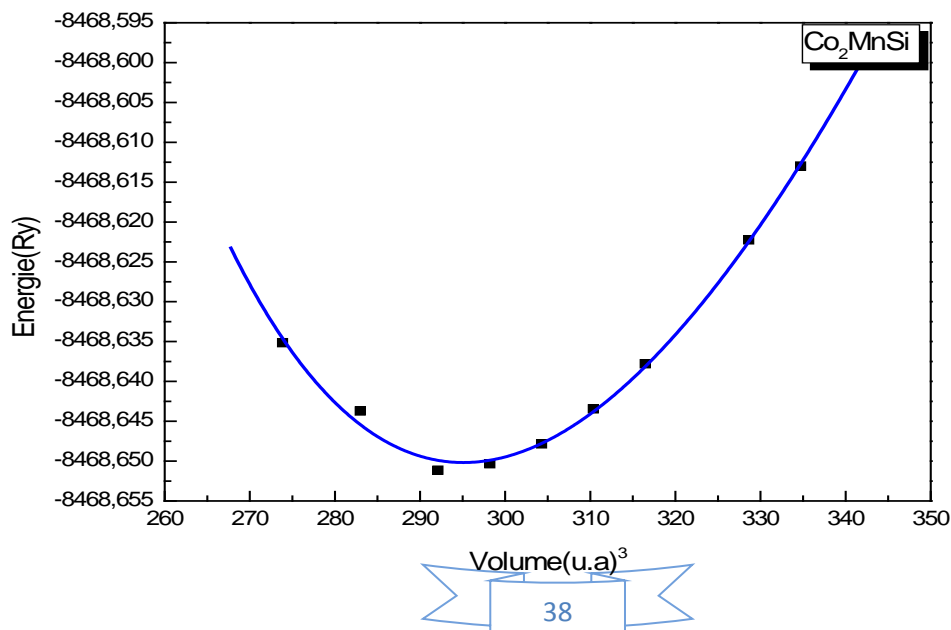
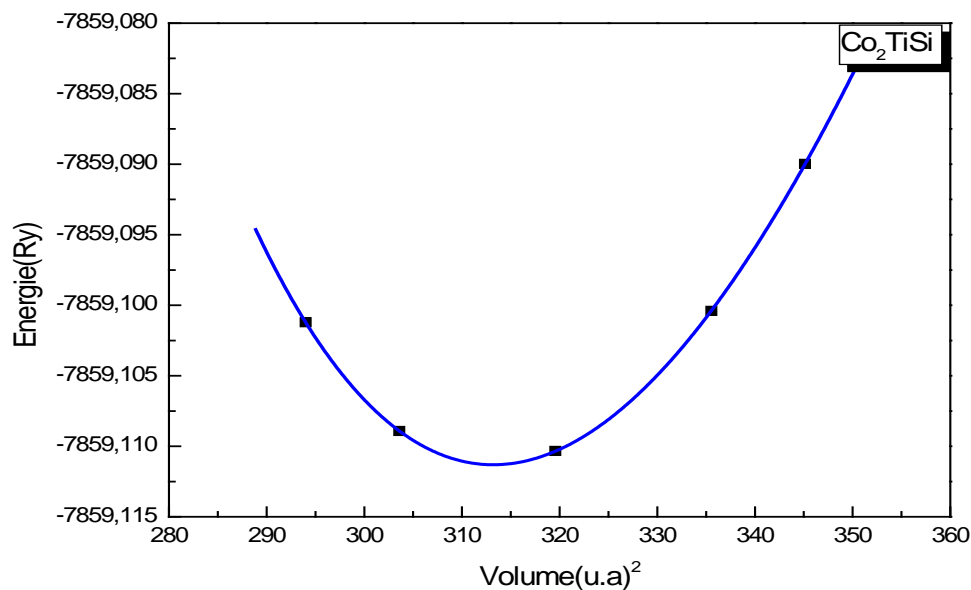


Figure III-4 : Energie totale en fonction du volume du Co_2MnSi dans l'approximation GGA**Figure III-5** : Energie totale en fonction du volume du Co_2TiSi dans l'approximation GGA

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivé, et l'énergie minimum des composés Co_2MnX (Ge, Si), sont rassemblés dans le Tableau III.2.

Composé	Paramètre	Nos résultats	Résultats Théoriques	Résultats Expérimentaux
Co_2MnSi	$a(A^\circ)$	5.59	5.639 [59]	5.645 [60]
	B(Gpa)	260.1812	214 [59]	-
	B'	4.5881	4.674 [59]	-
	$E_{min}(R)$	-8468.650176	-	-
Co_2TiSi	$a(A^\circ)$	5.70	-	5.74 [61]
	B(Gpa)	226.2578	-	-
	B'	4.0280	-	-
	$E_{min}(R)$	-7859.111311	-	-

Tableau III.2: le paramètre du réseau d'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée B' de composés Co_2XSi (X= Mn, Ti).

III.4. Les propriétés électroniques Co_2XSi (X=Mn, Ti):

III.4.1. Structure de bandes d'énergie:

Les bandes d'énergies des composés Co_2MnSi , Co_2TiSi donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde, ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap (dans le cas d'un semi-conducteur ou isolant).

La première zone de Brillouin de la phase d'Heusler est représentée sur la figure III.6, où : **W** ($1/2, 1/4, 3/4$), **L** ($1/2, 1/2, 1/2$), Γ ($0, 0, 0$), **X** ($1/2, 0, 1/2$) et **K** ($3/8, 3/8, 3/4$)

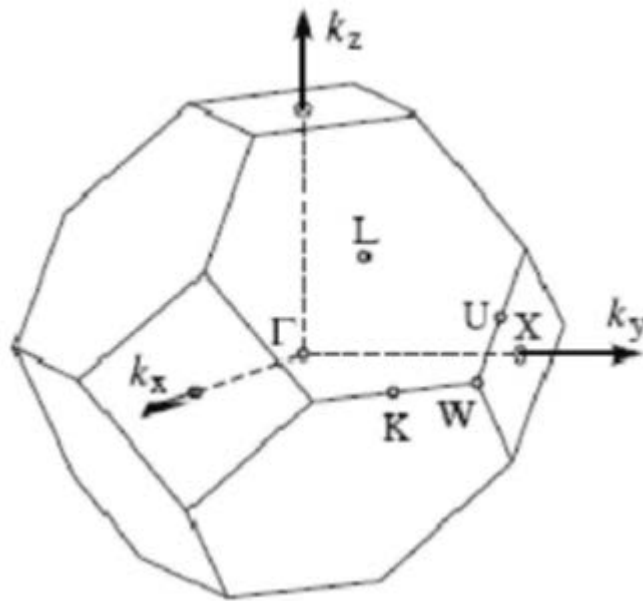


Figure III.6: Première zone de Brillouin de la maille primitive de Co_2XSi (X= Mn, Ti).

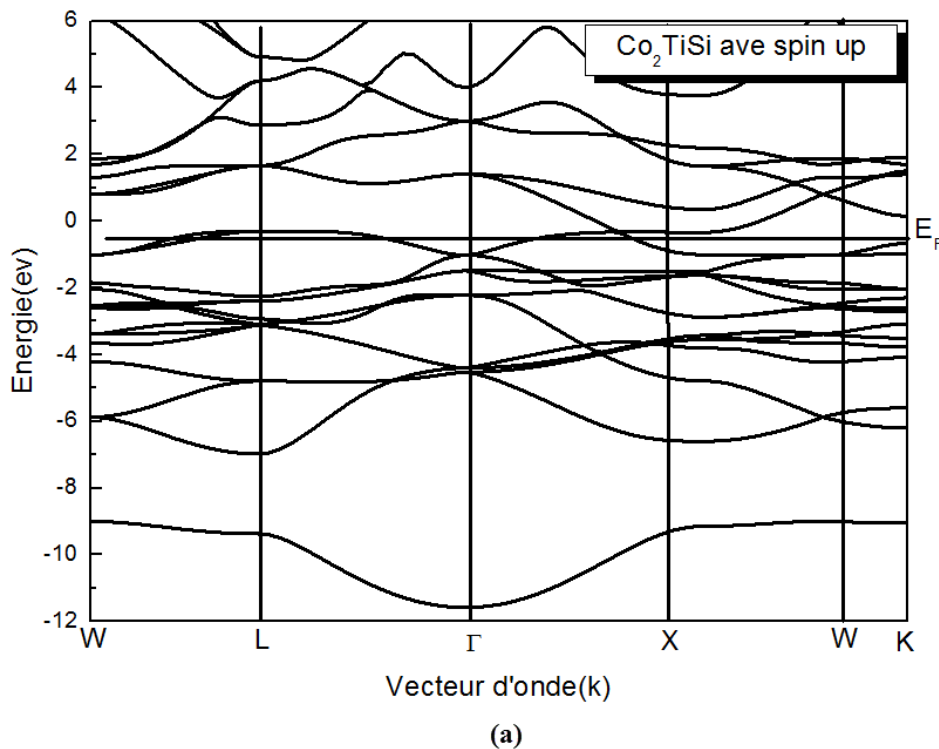
Nous avons calculé l'énergie correspondante pour différentes valeurs de K, et le long des lignes de haute symétrie dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour les alliages Co_2XSi .

Les figures (III.7, 8) présentent la structure de bande des composées Co_2XSi (X= Mn, Ti) en fonction du vecteur d'onde (k). On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les composées Co_2XSi (X= Mn, Ti).

A partir de la figure III.7.a et III.8.a on remarque que les bandes d'énergie se chevauchent autour du niveau de Fermi pour le spin « up ». Ce type de matériau qui se comporte comme des matériaux conducteurs.

A partir de la figure III.7.b et III.8.b, on constate l'existence d'un gap d'énergie indirect ($\Gamma - X$) pour le spin down. Ce type de matériau qui se comporte comme des matériaux semi-conducteurs. Les matériaux possédant les caractéristiques ci-dessus décrites sont appelés : demi-métaux. Donc, les alliages d'Heusler Co_2XSi ($X= Mn, Ti$) appartiennent à cette catégorie de matériaux.

Dans le cas du Co_2MnSi , il passe approximativement par le milieu du gap valence, par contre pour l'alliage Co_2TiSi il passe par le maximum de la bande d'énergie.



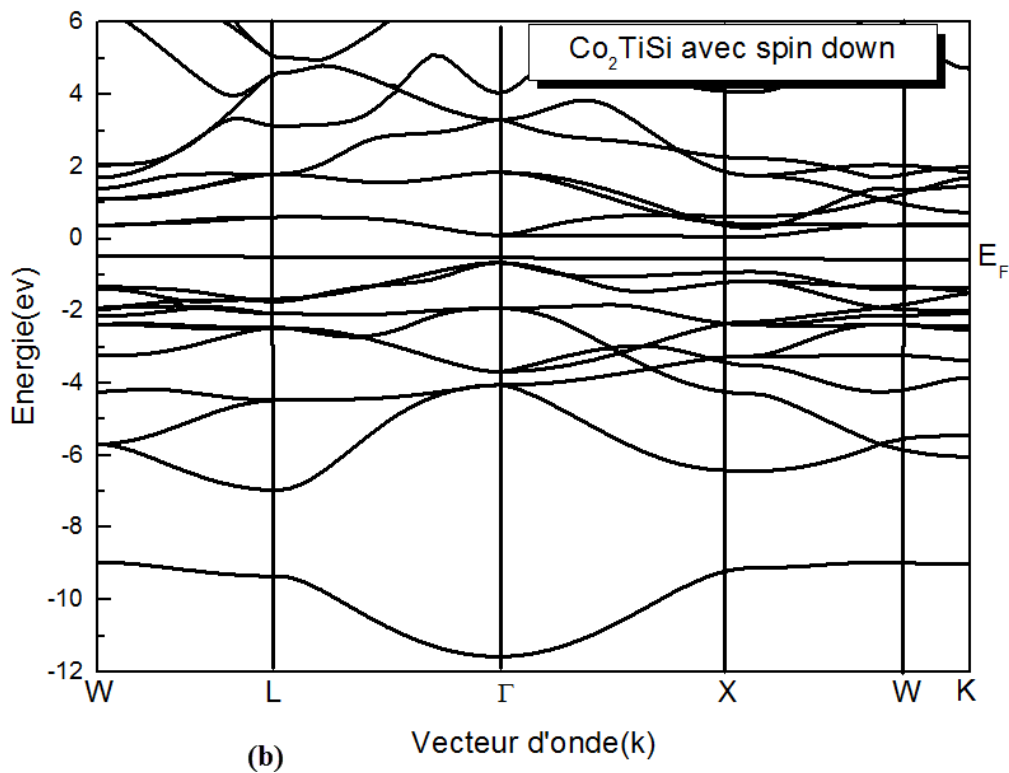
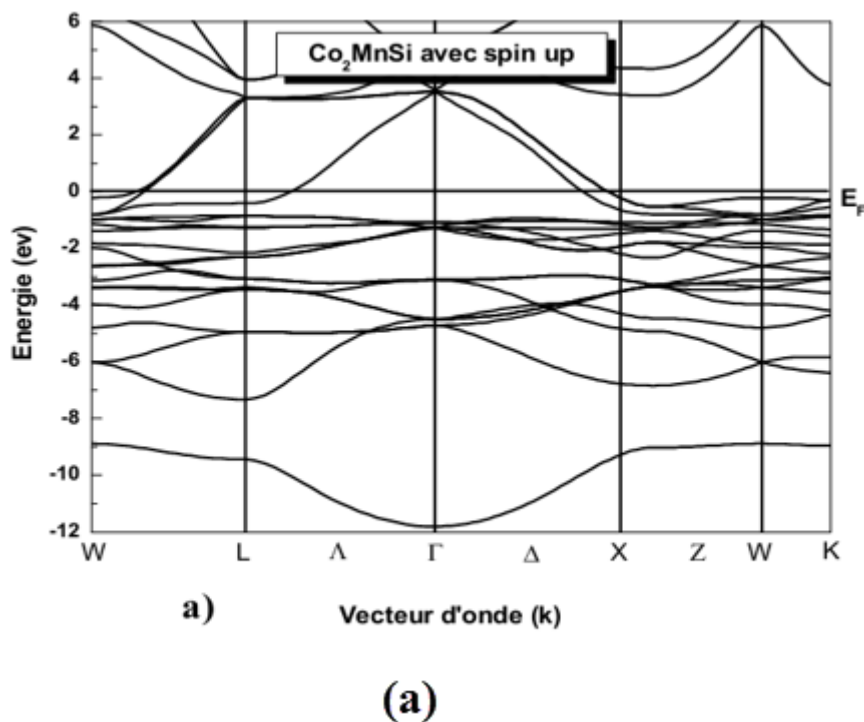
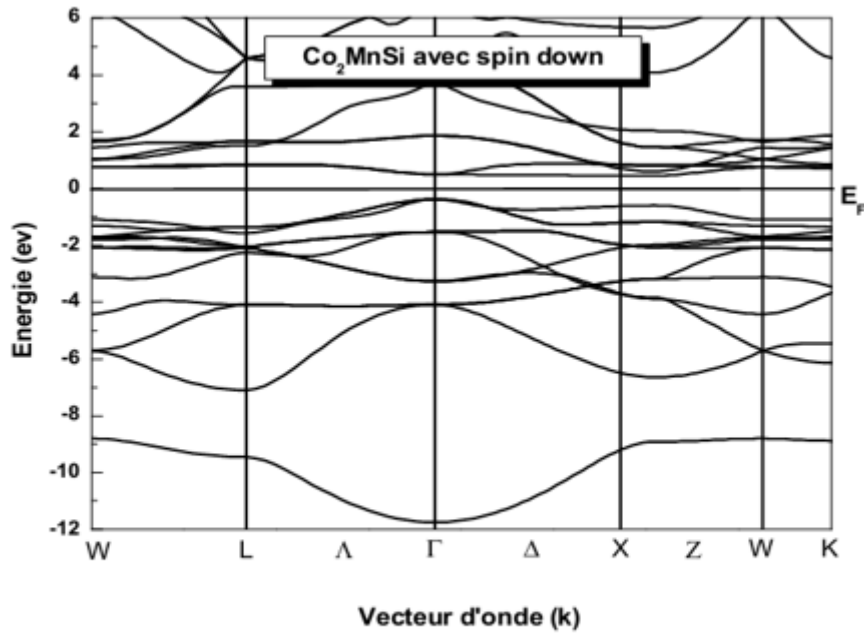


Figure III.7: Structure de bandes du Co_2TiSi avec spin polarisé (a) « up » (\uparrow) et (b) « down » (\downarrow).





(b)

Figure III.8: Structure de bandes du Co_2MnSi avec spin polarisé (a) « up » (\uparrow) et (b) « down » (\downarrow).

Après avoir calculé les gaps d'énergie des alliages Co_2MnSi et Co_2TiSi nous constatons que ces gaps sont des gaps indirects avec des valeurs 0.04532 et 0.43792 pour X (Mn, Si) respectivement.

On note que lorsqu'on remplace l'atome du Ti par Mn, le gap d'énergie augmente.

Composé	Le gap énergétique (eV)	La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$
	$E_g(\Gamma - X)dn$	$N(E_F) dn$
Co_2MnSi	0.04532	0.00
Co_2TiSi	0.43792	0.00

Tableau III.3: Les valeurs de niveau de Fermi et la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ et le gap énergétique pour les deux matériaux Co_2MnSi et Co_2TiSi .

III.5. Densité d'états (DOS) et Propriétés magnétiques par la méthode du pseudo potentiel :

III.5.1. Deuxième méthode :

Dans cette partie, les calculs *ab initio* sont effectués par la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) [62] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[63], implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Pckage) [64]. Les avantages majeurs de cette approche sont: la facilité de calculer les forces et les contraintes le bon contrôle de la convergence en respectant tous les paramètres computationnels employés la capacité d'économiser le temps de calculs en négligeant les électrons du cœur [65]. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBESOL) [66].

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points K dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure $E_{cut-off}$.

L'optimisation de l'énergie total est obtenue après l'intégration spéciales de l'ensemble des points k de l'espace réciproque dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes. L'énergie de coupure E_{cut} est fixée à 380 eV, pour les deux structures étudiées.

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de la structure cubique des deux matériaux a été selon $8 \times 8 \times 8$.

III.5.2. Densité d'états (DOS) :

Les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés Co_2XSi (Mn, Si) sont calculées par l'approximation GGA.

L'allure de la courbe de DOS ne dépend donc pas simplement du calcul auto-cohérent. Le nombre de pics de DOS, leur hauteur et leur largeur apparente dépendent également de ces paramètres.

Les figures III.9- III.10 représentent les densités d'états totale et partielle des alliages Co_2MnSi et Co_2TiSi calculés par l'approximation (GGA).

Dans la partie entre (-12eV_8eV), on note que les bandes sont dominées par les orbitale **s**, **p** de l'atome **Si** avec une faible contribution de l'orbitale **p** de l'atome **Co**. Par contre, dans la partie entre (-8eV_0eV), on note que les bandes d'énergie sont les résultantes des contributions de l'orbitale **d** de l'atome **Co** et l'orbital **p** de l'atome **Si** et **Co** avec une faible contribution de l'orbital **d** de l'atome **Ti**. Ainsi que dans la partie entre (0eV_20eV) les bandes de conduction sont dominées par l'orbitale **p** de **Co** avec une faible contribution des orbitales **s**, **p** de l'atome **Si** avec une contribution de l'orbital **d** de l'atome **Ti**. Alors que dans la bande de la partie entre (-12eV-8eV), on note que les

bandes de valence est dominée par l'orbital **s** de l'atome **Si** et avec une faible contribution de l'orbitale **s** de l'atome **Co**. Entre (-7eV_0eV) celle région est principalement dominée par la contribution de l'orbital d et p des atomes de Co et de Mn. La partie entre (0eV-20eV) la région de la bande de conduction est domine par l'orbitale s, p de l'atome Co et l'atome Mn avec une contribution de l'orbital **p** de l'atome **Si**.

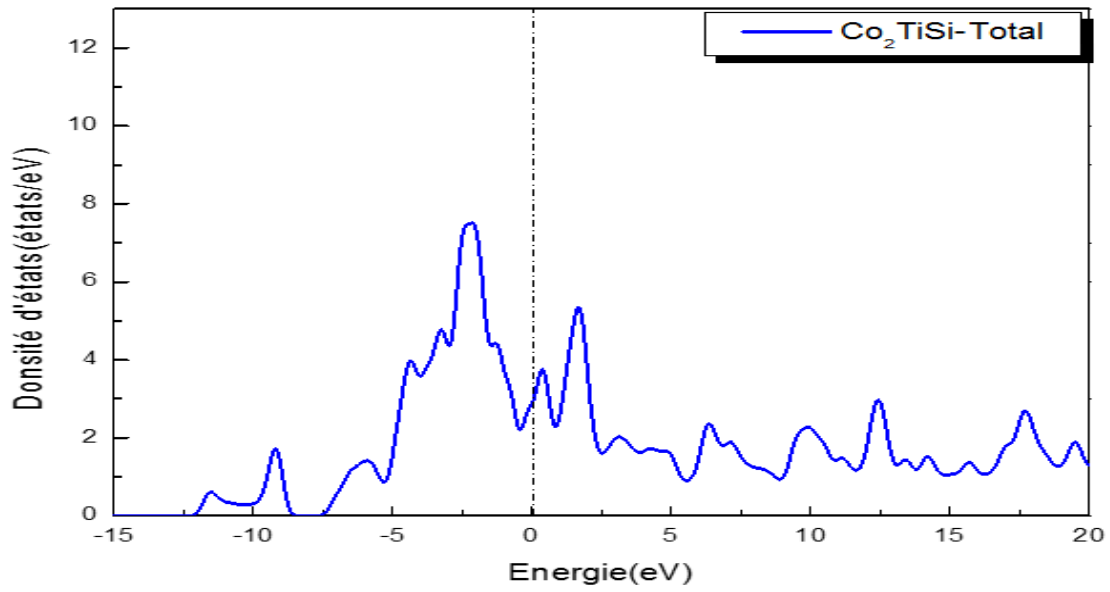
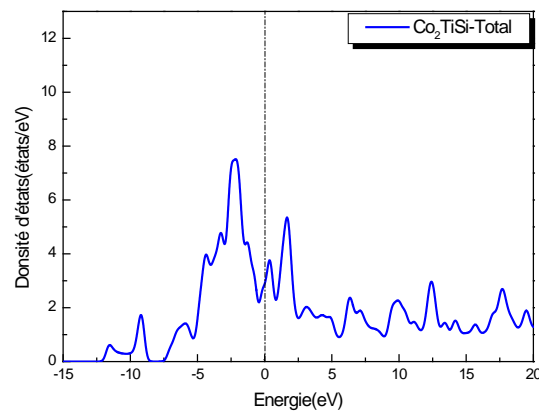


Figure III.9: la densité d'états totale du Co_2TiSi avec spin polarisé.



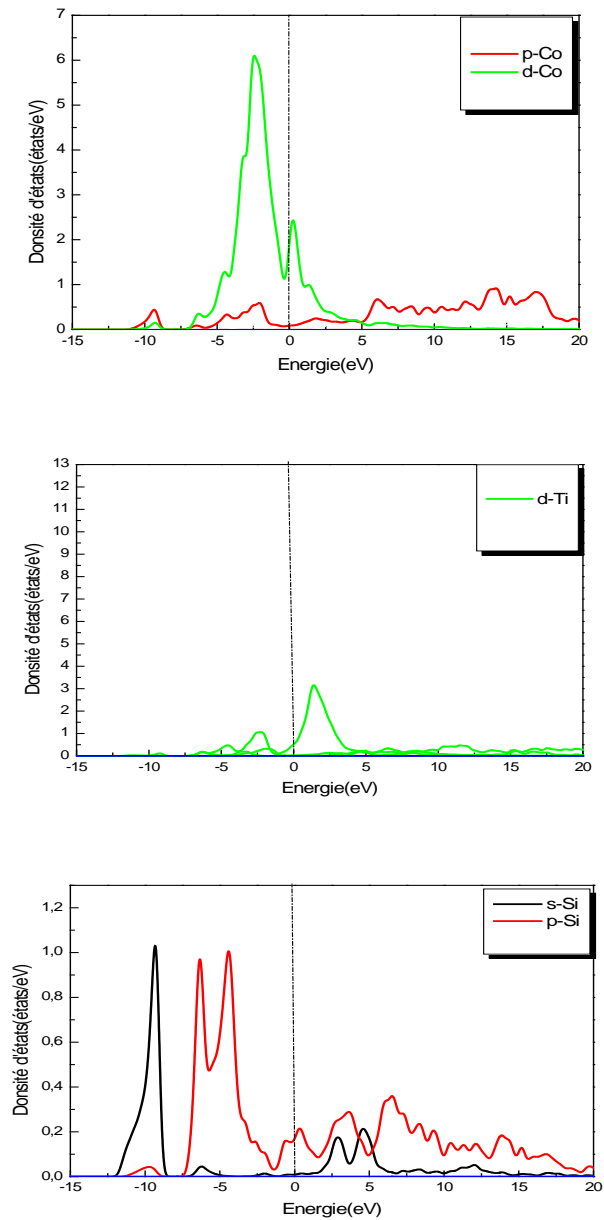


Figure III.10: la densité d'états totale et partielle du Co_2TiSi avec spin polarisé

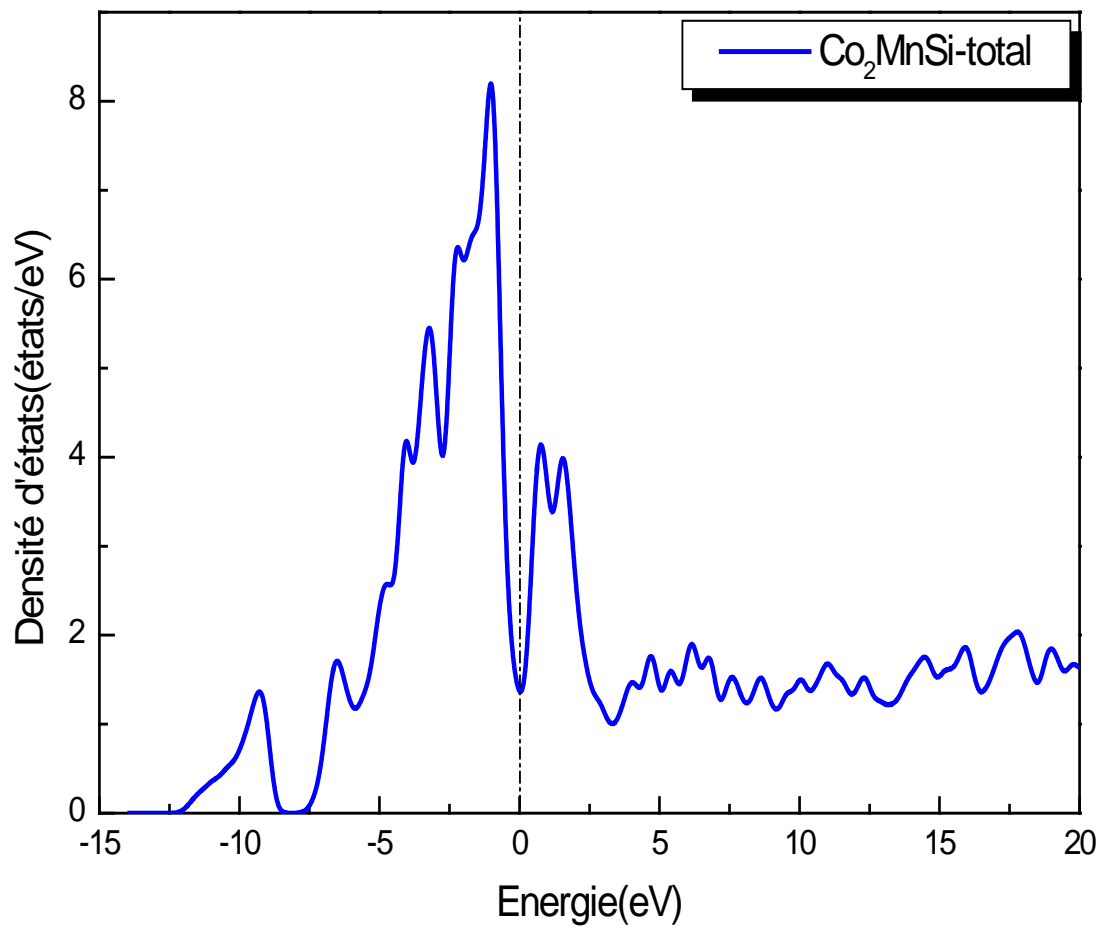


Figure III.11: la densité d'états totale du Co₂MnGe avec spin polarisé.

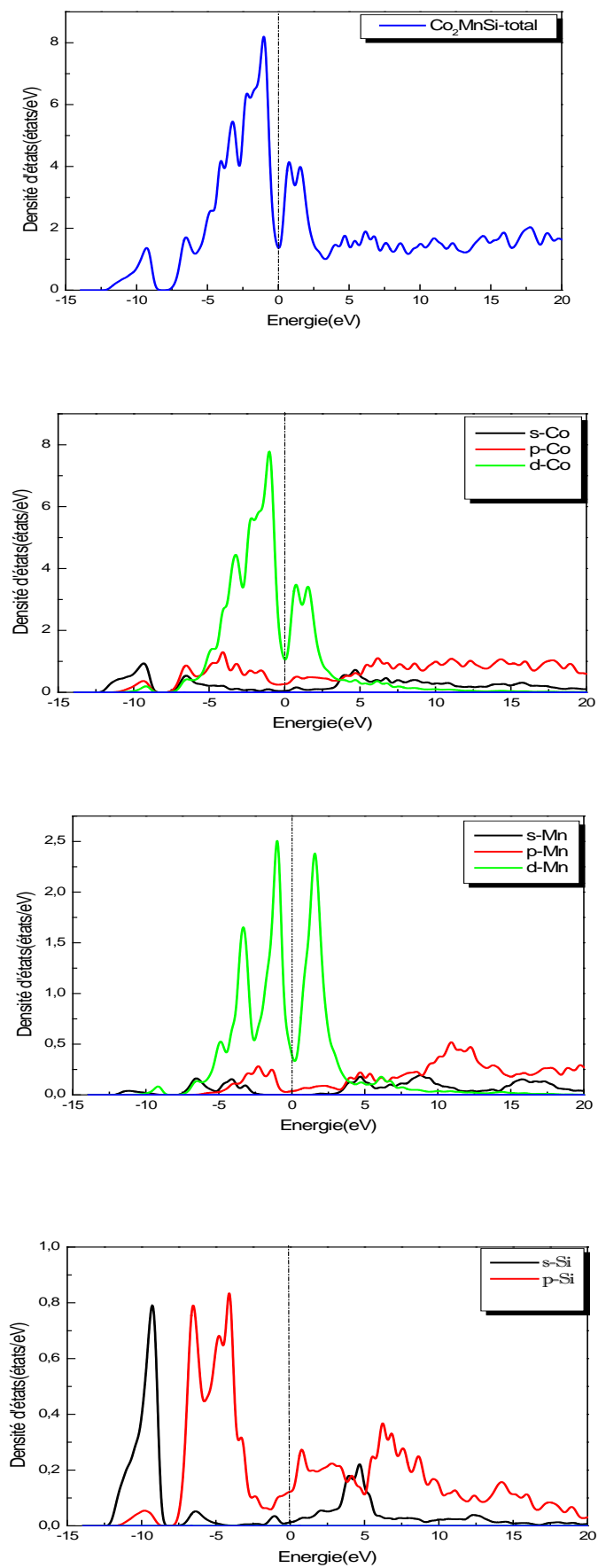


Figure III.12: la densité d'états totale et partielle du Co_2MnGe avec spin polarisé

III.5.3. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [67]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements :

- une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital \vec{l} .
- une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin \vec{s} .

Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux \vec{L} ou de spin \vec{S} non nuls.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments (\vec{L}) et (\vec{S}) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s \quad (III - 3)$$

$$\vec{m} = -\mu_B L - 2\mu_B S \quad (III - 4)$$

Où : μ_B : est le magnétique de Bohr

Nous avons calculé le moment magnétique total pour les alliages Co_2XSi ($X= Mn, Si$) ainsi que ceux des atomes **Co**, **Mn**, **Si** et **Ti** et les comparé avec les résultats disponibles théoriques [68] et expérimentaux [69]. Ces matériaux possèdent quelques propriétés magnétiques intéressantes.

Le Tableau III.4 montre les moments magnétiques (m_0) calculées pour Co_2MnSi et Co_2TiSi par l'approximation GGA.

Après avoir calculé le paramètre de réseau optimum pour le composé Co_2MnSi qui est $a = 5.65 \text{ \AA}$ on montre sur le tableau III.4 les valeurs de moments magnétique à l'intérieur de chaque sphère MT associée à chaque élément, ainsi que le nombre d'électrons ayant un spin up et ceux avec un spin down. Le moment magnétique total par cellule est $4.99 \mu_B$ et la contribution majoritaire vient des métaux de transitions **Co** et **Mn**. Une première inspection du tableau montre les deux métaux de transition **X (Co)** et **Y (Mn)** portent des moments magnétiques positifs et donc se couplent ferro-magnétiquement tandis que le silicium porte un

petit moment magnétique induit de signe opposé et par conséquence interagit anti-ferromagnétiquement au **Co** et **Mn**. Ce signe est due à l'échange. Les valeurs sur le tableau montrent aussi que le moment de **Co** et de **Mn** est essentiellement due aux électrons de la couche **d** partiellement occupée. Il est connu que l'occurrence de moment magnétique est associée aux couches locales **d** et **f** partiellement occupées. On doit noter ici qu'il existe une contribution provenant de la région interstitielle de l'ordre de $-3.96 \mu_B$.

Après avoir calculé le paramètre de réseau optimum pour le composé Co_2TiSi qui est $a = 5.743 \text{ \AA}$ (tableau III.4) les valeurs de moments magnétique à l'intérieur de chaque sphère MT associée à chaque élément, ainsi que le nombre d'électrons de spin up et de spin down. Le moment magnétique total par cellule (maille élémentaire) est $1 \mu_B$ et la contribution majoritaire vient essentiellement des atomes de **Co**. A première vue, les deux métaux de transition **Co** et **Ti** portent des moments magnétiques de signes positifs et donc se couplent anti-féromagnétiquement tandis que le silicium un petit moment magnétique induit négatif et par conséquence interagit anti ferro-magnétiquement au **Co**. Ce signe est due à l'échange. Les valeurs sur le tableau montrent aussi que le moment de **Co** et de **Ti** est essentiellement due aux électrons de la couche **d** partiellement occupée. On doit noter ici qu'il existe une contribution provenant de la région interstitielle de l'ordre de $1.00658\mu_B$.

Tableau III.5: les paramètres magnétiques calculés par FP-LAPW pour les alliages Co_2XSi (X=Mn, Ti)

Composé	$m_0 \left(\frac{\mu_B}{f} \cdot u \right)$ résultats	$m_0(\text{Co})$	$m_0(\text{X=Mn, Ti})$	$m_0(\text{Si})$	m_0 Autres Résultats
Co_2MnSi	4.9956	1.07346	2.93264	2.93264	5 [61]
Co_2TiSi	1.944	1.01085	-0.02243	0.01517	2.01 [60]

Tableau III.4: Les valeurs de moments magnétiques (m_0) Calculées pour Co_2XSi .

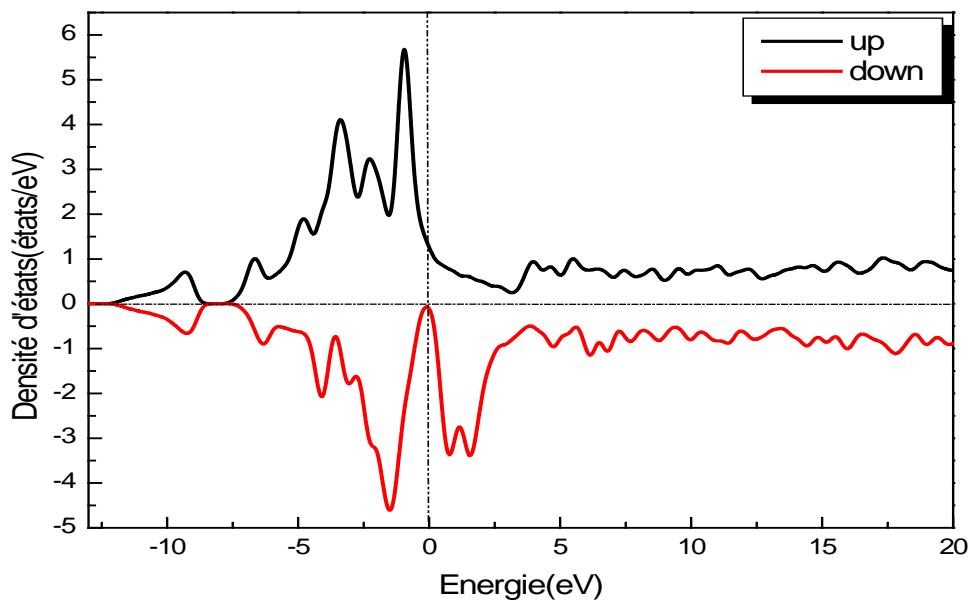


Figure III.13: la densité d'états totale du Co_2MnSi avec spin polarisé « up » et « down »

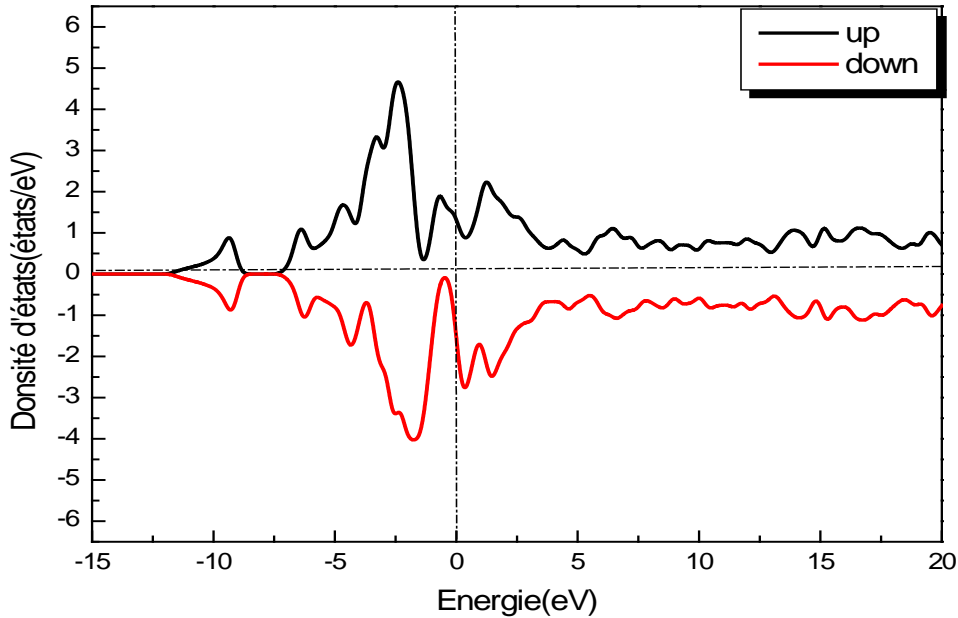


Figure III.11: la densité d'états totale du Co_2TiSi avec spin polarisé « up » et « down ».

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (la stabilité des phases, le paramètre de maille, le module de compression et l'énergie totale d'équilibre), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états totale et partielle) et les propriétés magnétiques (moment magnétique) des composés ternaires Co_2MnSi , Co_2TiSi .

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant deux méthodes différentes à savoir la méthode pseudo-potentielle avec des ondes planes et la méthode de full-potential avec les ondes planes augmentées. Quant aux effets d'échange-corrélation, on utilise l'approximation généralisée du gradient (GGA).

Le premier objectif de ce travail consistait à étudier les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, et les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états), et les propriétés magnétiques (le moment magnétique) et la stabilité de phase des composés Co_2MnSi , Co_2TiSi .

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et l'énergie minimale, qui sont obtenus par l'approximation (GGA) dont le cas magnétique est en excellent accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales par rapport au cas non magnétique en dégénérescence du spin.

Les deux composés possèdent un gap d'énergie indirect au point de haute symétrie Γ pour le spin down qui correspond à des transitions indirectes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Les valeurs de gaps d'énergie calculées par l'approximation GGA sont égales 0.04532 et 0.43792 eV pour Co_2MnSi et Co_2TiSi respectivement. Ce gap énergétique est absent pour le spin up. Ce type de matériaux qui se comportent comme des semi-conducteurs pour le spin « down » et des métaux pour le spin « up » s'appelle les demi-métaux.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales (DOS) et partielles de ces alliages Co_2MnSi et Co_2TiSi . Nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenus par La méthode du pseudo potentiel sont presque similaires pour les deux alliages et que la contribution de l'atome Mn est beaucoup plus grande que celle de Co et l'atome X au niveau de Fermi.

Référence

- [1] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [2] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [3] M.-Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).
- [4] Y. Al-Douri. H. Abid, H. Aourag, Materials Letters 2034 59 (2005).
- [5] I. Hernández. Calderón, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors", in II-VI Semiconductor Materials and their Applications, Taylor and Francis New York, 113 –170 (2002).
- [6] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [7] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [8] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89 ; ibid 24 (1928) 111
- [9] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [10] E. Ordoñez-Reagil, R. Drot, E. Simoni, J. Coll. Int. Sci. 263 (2003) 391-399.
- [11] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133 – 1138.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [15] U. Von Barth and L. Hedin, J Phys. C5, 1629 (1972)
- [16] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [17] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [18] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [19] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [20] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [21] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [22] U. Von Barth, Proceeding of the workshop «Methods of electronic structure calculations », edited by V. Kumar, O. K. Andersen and A. Mookerjee(Trieste1992),P.21.
- [23] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [24] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996).
- [25] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, Mineral. Mag., **62** (1998) 585-598.
- [26] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter. **14** (2002) 2717-2743.
- [27] M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs,

Référence

- thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2001).
- [28] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, Phys. Rev. B **54** (1996) 16317-16320.
- [29] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [30] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [31] <http://www.abinit.org>
- [32] <http://www.castep.org>
- [33] K.Kassali, These de Doctorat, Université de Sétif, Algérie, (2005)
- [34] H.Aourag, " pseudopotential method theory and practice", Winter College on Computational condensed matter physics (1995) University of Sidi Bel-Abbes (1995).
- [35] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, 'in electronic structure and optical proprieties of semiconductors", Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [36] I.V.Abarenkov and V.Heine, Phil. Mag. 12 (1965) 529.
- [37] H.Nara and T.Kobayasi, J.Phys.Soc.japan 41 (1976) 1429.
- [38] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [39] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045-1097.
- [40] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140** A1133 (1965)
- [41] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Jackson, K. A. Pederson, M. R. Singh, D. J. C.Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", Phys. Rev. B **46** 6671-6687(1992)
- [42] S. Desgreniers, Phys. Rev. B **58**, 14102 (1998)
- [43] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luana, R. Pandey, L. Gerward and J. Staun Olsen, Phys. Rev. B **58**, 14 (1998).
- [44] J. C. Jamieson, Phys. Earth Planet. Inter. **3**, 201 (1970)
- [45] M. A. Blanco, J. M. Recio, A. Costales, and Ravindra Pandey, Phys. Rev. B **62**, 10600(2000).
- [46] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)
- [47] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937)
- [48] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [49] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin (1982)
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, "an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", edited by Karlheinz Schwarz (Tech. Universitat Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [54] K. Schwarz and P. Blaha in *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).
- [55] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **32**, 7792 (1985).

Référence

- [56] J.P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.***77**, 3865 (1996)
- [57] G.Vaitheeswaran,V.Kanchana, M.Rajagopalan .J , phys. Chem. So 64 ,15-26 (2003)
- [58] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944)
- [59] T. Ouahran, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen (2011)
- [60] G. Gökoğlu, O. Gülseren, Eur. Phys. J. B 76, 321 (2010)
- [61] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, J.Chen, Z. Liu, G. Wu,and X. Zhang, Phys. Rev. B 68,104430 (2003).
- [62] A. W Carbonair et al. /Journal of Magnetism and Magnetic Materials 163(1996) 313-321. [60] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [63] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 86 (1964).
- [64] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **A 140**, 1113 (1965).
- [65] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2717 (2002).
- [64] A. Bouhemadou, Comput. Mater. Sci. **43**, 1112 (2008).
- [66] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [67] Tomonaga, S.I. university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [68] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 66 (2002) 094421.
- [69] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Part 2.,edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Boörnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin), 75 (1988).

Résumé :

Récemment, il y a un intérêt considérable pour composées Heusler et semi-Heusler dû à leur application dans le domaine spintronique. Cela a motivé plusieurs théoriciens à faire l'étude sur ces composées, leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques dans cette famille et leurs alliages et réviser beaucoup de propriétés physiques fondamentales basé sur les calculs de l'Ab Initio et y compris le couplage $p-d$ qui leurs sont associé. De ce fait, notre travail consiste à étudier et réviser au même temps les propriétés physiques des composés (Co_2XSi : $X=Mn, Ti$) en utilisant l'approximation basée sur la densité de gradient généralisé (GGA). Ainsi les résultats obtenus, à savoir, les structures de bande, les énergies de gap, les densités d'états et les propriétés magnétiques sont bien déterminées et améliorées.

Ensuite, nous avons présenté des calculs FP-LAPW des propriétés structurales et magnétiques qui sont effectués par le code WIEN2K. Ainsi que les propriétés électroniques qui sont effectués par le code CASTEP.

Au cours de cette étude nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.

Mots clés : propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés magnétiques, PP-PW, FPLAPW, alliages Heusler.

Abstract:

Recently, there is considerable interest in Heusler alloys due to their application in spintronic applications. This has motivated several theorists to do the study on the compound, their structural, electronic and magnetic properties in this family and their alloys and revise many fundamental physical properties based on the calculations of the Ab Initio and including the $p-d$ coupling that there are associated. Therefore, our work is to study and review at the same time the physical properties of compounds (Co_2XSi : $X=Mn, Ti$) using approximation based on density of generalized gradient (GGA). Thus the results obtained, namely, band structures, energies of gap, the densities of states and magnetic properties are well determined and improved.

Then, we presented calculations FP-LAPW of the structural, magnetic properties using the code WIEN2k. Along with the code CASTEP for the electronic properties

In this study we compare these predictions to the results already obtained experimentally as well as theoretical work in this regard.

Key words: Structural properties, electronic properties, magnetic properties, PP-PW, FP-LAPW, Heusler alloys.

ملخص

في الآونة الأخيرة تم الاهتمام بمواد هوسلر لاستعمالاتها خاصة في تطبيقات سبينترونيك. فقد حفز هذا العديد من الباحثين لدراسة خواصها الهيكلية والالكترونية والمغناطيسية،