



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس - مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° D'ORDRE : D/2018

Thèse

Présentée pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité

Génie Electrique

Présenté par :

M. LANTRI Tayeb

Etude ab-initio des propriétés structurales, opto-électroniques et magnétiques des composés Heusler type $A_{3-x}B_xC$

Soutenue le 02/07/2018 devant le jury:

| | | | |
|----------------|----------------------------|------------|-----------------|
| Président | : M. Hadj BENTOUNES | Professeur | U. Mostaganem |
| Examineurs | : M. Rabah KHENATA | Professeur | U. Mascara |
| | : M. Boucif ABBAR | Professeur | U. Sidi Belabes |
| | : M. Bachir BOUHAFS | Professeur | U. Sidi Belabes |
| Rapporteur | : M. Samir BENTATA | Professeur | U. Mostaganem |
| Co- Rapporteur | : M. Bouabdellah BOUADJEMI | MCA | U. Mostaganem |

Résumé

Nous avons étudié et réalisé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différents approximations (LSDA, LSDA+U, et la fonctionnelle hybride (EECE). Cette étude nous a permis de comprendre l'effet de la correction d'Hubbard et l'amélioration de la fonctionnel hybrid sur les propriétés électroniques et optiques, ainsi que les propriétés magnétiques. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs expérimentales pour le moment magnétique pour l'ensemble des composés étudiés par LSDA+U et EECE. Les paramètres de mailles sont sous-estimés mais restent proches aux valeurs expérimentales disponibles.

Mots-clés : Propriétés spintroniques, demi-métal, Heusler, DFT, GGA, LSDA, LSDA+U, EECE, FP-LAPW.

Abstract

We studied Full Heusler materials using the method of plane waves full potential linearized augmented (FP- LAPW) based on density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code, to determine the structural properties electronic, magnetic and optical properties of compounds Co_2MSi ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) . The potential for exchange and correlation is treated by various approximations (LSDA, LSDA + U, and hybrid functional EECE). This study allows us to understand the effect the Hubbard interaction and hybrid exchange on electronic and optical properties, and magnetic properties. The results are in close to available experimental values and are represented and interpreted.

Keywords: Spintronics properties, Half-metal, Heusler, DFT, GGA, LSDA, LSDA+U, EECE, FP-LAPW.

ملخص

قمنا في هذا العمل بإنجاز دراسة نظرية لمركبات هوسلر بالاعتماد على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW في إطار نظرية تابعية الكثافة DFT المنجزة في برنامج wien2k لتعيين الخواص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية والضوئية للمركبات Co_2MSi ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$). وتم معالجة كمون التبادل والترابط باستعمال مختلف التقريبات التالية: LSDA, LSDA+U, EECE. وبينت النتائج المحصل عليها ان هذه المواد مستقرة في الحالة المغناطيسية "الفيرومغناطيسية" والبنية $L2_1$ حيث ان ثابت الشبكة اقل من المتحصل عليه تجريبيا لكن مقبول جدا في حين ان العزم المغناطيسي يتوافق تماما مع المتحصل عليه تجريبيا وبالأعمال النظرية السابقة.

الكلمات المفتاحية : الخصائص السبينترونية , هوسلر نصف معدن , GGA, LSDA, DFT, LSDA+U, EECE FP-LAPW

Dédicace

Je dédie ce travail :

A *toute ma famille*

Remerciements

*Cette thèse de doctorat en science a été réalisée au Laboratoire de Technologie et des Propriétés du Solide de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem sous l'encadrement du Professeur **Samir Bentata** à qui je tiens à exprimer mes remerciements et à lui énoncer toute ma gratitude, pour son aide utile, ses indications réalistes, ses critiques précieuses et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser cette étude.*

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Bouadjemi Bouabdellah MCA à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui en agissant à titre de Co-encadreur pour ses conseils et ses commentaires auront été fort utiles.

*Je tiens également à remercier **Mr. Hadj BENTOUNES** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie beaucoup **Mr Bachir BOUHAFS** professeur à l'université de Djillali Liabes SBA, **Mr Boucif ABBAR** professeur à l'université de Djillali Liabes-SBA et **Mr Rabah KHENATA** professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara pour avoir m'honoré et faire partie de mon jury.*

*Je tiens aussi à remercier très sincèrement mes collègues et mes Amis m'ont soutenue ces derniers temps, sans oublier le reste de la grande famille, **LANTRI**.*

Merci.....

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Magnétisme et matériaux Heuslers | |
| I.1 Magnétisme et matériaux magnétiques..... | 4 |
| I.1.2 L'électronique de spin..... | 7 |
| I.1.3 Phénomènes de spintronique | 8 |
| I.1.4 Matériaux demi-métalliques | 9 |
| I.2 Généralités sur les Heuslers | 11 |
| I.2.1 Structure cristalline | 11 |
| I.2.2 Caractéristiques et applications des Heuslers | 13 |
| I.2.3 La règle Slater-Pauling | 14 |
| Chapitre II : Méthodes de calculs | |
| II.1 Introduction..... | 19 |
| II.2 .1 Approximation de Born-Oppenheimer..... | 20 |
| II.2 .2 Approximations de Hartree | 21 |
| II.2 .3 Approximations de Hartree-Fock..... | 23 |
| II.3 Les débuts de la DFT | 24 |
| II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité..... | 24 |
| II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn | 25 |
| II.4.2 Les équations de Kohn et Sham..... | 26 |
| II.4.3 Le cycle autocohérent | 27 |
| II.4.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation | 29 |
| II.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA) | 29 |
| II.4.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 31 |
| II.4.4.3 Méthode DFT+U..... | 31 |
| II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) | 32 |
| II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) | 33 |
| II.5.2 Principe de la méthode FP-LAPW | 35 |
| II.5.3 La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991) | 36 |
| II.5.4 La méthode L/APW+lo (Sjösted en 2000) | 36 |
| II.6 Le Code Wien2k | 37 |
| II.6.1 L'initialisation..... | 37 |
| II.6.2 Cycle auto-cohérent | 38 |
| II.6.3 Détermination des propriétés..... | 39 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | |
| III.1 Introduction.... | 43 |
| III.2 Détails et techniques de calcul..... | 43 |
| III.2.1 Calcul de U_{eff} 4..... | 45 |
| III.3 Propriétés structurales | 46 |
| III.3.1 Co_2CrSi | 48 |
| III.3.2 Co_2MnSi | 51 |
| III.3.3 Co_2FeSi | 54 |
| III.4 Les constantes élastiques | 56 |
| III.5 Les propriétés électroniques :..... | 59 |
| III.5.1 Structures de bandes d'énergie | 59 |
| III.5.2 Densité d'état..... | 67 |

| | |
|---|-----------|
| III.5.3 La densité de charge électronique | 71 |
| III.6 Propriétés magnétiques..... | 76 |
| III.7 Les propriétés optiques :..... | 78 |
| III.7.1 La fonction diélectrique :..... | 79 |
| III.7.1.1 Co ₂ CrS..... | 81 |
| III.7.1.2 Co ₂ MnSi..... | 83 |
| III.7.1.3 Co ₂ FeSi..... | 85 |
| III.7.2 Le coefficient d'absorption..... | 87 |
| III.7.3 La réfraction..... | 91 |
| Conclusion générale..... | 98 |

Introduction générale

La spintronique est un nouveau domaine défini comme une électronique qui se base sur l'exploitation simultanée de la charge et du *spin* des électrons, et cela a déclenché une recherche active, qui révéla d'autres phénomènes exploitant également l'influence du *spin* en électronique. La spintronique se développe maintenant sur de nombreux nouveaux axes et sera très certainement à la base d'applications technologiques dans de multiples domaines. Elle est issue des travaux sur la magnétorésistance dite géante (GMR) menés à partir de la fin de la décennie 1980 et ayant conduit aux découvertes qui ont permis aux français Albert Fert et à l'allemand Peter Grünberg d'obtenir le Prix Nobel 2007. Ces découvertes ont permis divers développements applicatifs dans les domaines des mémoires non volatiles (MRAM), des capteurs de champs magnétiques hypersensibles des composants pour la logique, et des composants radiofréquences pour les télécommunications. Les composants spintroniques ont souvent une structure de la forme de couche non magnétique entre deux couches ferromagnétiques, dans laquelle on peut changer l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques. Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs, donc il fallait trouver d'autres matériaux répondants à cet défi. La science des matériaux joue un rôle très important dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. C'est, le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant. Parmi eux, les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques font désormais l'objet de nombreuses études.

Les matériaux possédant une structure Heusler motivent depuis plusieurs décennies un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques distinguées ainsi qu'à cause de leur comportement magnétique particulier. Récemment, les alliages Heusler demi-métalliques ferromagnétiques (HMF) ont fait l'objet d'une attention particulière puisqu'ils présentent une polarisation de spin de 100% au niveau d'énergie de Fermi [1]. Ces alliages devraient jouer un rôle clé dans des applications réalistes en raison de leurs températures de Curie [2] très élevées et donc une bonne stabilité thermique du composé ainsi que leur similarité structurale

avec les semi-conducteurs binaires largement utilisés cristallisant dans la structure zinc-blende.

Les alliages Heusler de structure X_2YZ où X est un métal de transition, Y est métal de transition ou terre rare et Z est élément sp forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse. Par conséquent plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications spintroniques. Récemment, les Heusler à base de Co ont été plus intéressants en raison de leur moment magnétique et leur température de Curie élevés, ainsi que leur comportement métallique aux spins majoritaires et semi-conducteur aux spins minoritaires [3-7]. Les couches minces de Full-Heusler à base de Co sont pratiquement les candidats les plus prometteurs pour les dispositifs spintroniques, mais un problème fondamental est que le comportement demi-métallique est détruit ou diminué à la surface du film ou aux interfaces [8].

Dans le premier chapitre, nous donnerons des généralités sur les structures cristallographiques des matériaux Heusler.

Dans le deuxième chapitre, on présentera les méthodes de calculs utilisées, en l'occurrence la théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Dans le troisième chapitre, sous nous sommes intéressés dans une première étape aux stabilités structurales et magnétiques des composés Heuslers : Co_2MSi ($M=Cr, Mn, Fe$). Nous avons prédit leur U_{eff} d'Hubbard pour l'utiliser en LSDA+U, ensuite nous avons déterminé la structure la plus stable. Cette structure est de type cubique $L2_1$ ferromagnétique pour tous ces composés. Leurs propriétés élastiques, le module de compressibilité et de sa dérivée. Ceci nous a permis d'entreprendre une étude des propriétés électroniques notamment la structure de bande, la densité d'états (DOS), les moments magnétiques ainsi que leurs propriétés optiques.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

Bibliographie:

- [1] R.A. de Groot, F.M. Müller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* **54**, 39 (2001).
- [3] Candan, A.; Ugur, G.; Charifi, Z.; Baaziz, H.; Ellialtioglu, M. R. Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX ($X = \text{Si, Ge, Al, Ga}$). *J. Alloys Compd.* 2013, 560, 215–222.
- [4] Rai, D. P.; Shankar, A.; Sandeep; Ghimire, M. P.; Thapa, R. K. A comparative study of a Heusler alloy Co_2FeGe using LSDA and LSDA+U. *Phys. B* 2012, 407, 3689–3693.
- [5] Gabor, M. S.; Petrisor, T.; Tiusan, C.; Hehn, M.; Petrisor, T. Magnetic and structural anisotropies of Co_2FeAl Heusler alloy epitaxial thin films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2011, 84, 134413.
- [6] Karthik, S. V.; Rajanikanth, A.; Takahashi, Y. K.; Ohkubo, T.; Hono, K. Microstructure and spin polarization of quaternary $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ and $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ Heusler alloys. *Acta Mater.* 2007, 55, 3867–3874.
- [7] Balke, B.; Fecher, G. H.; Kandpal, H. C.; Felser, C. Properties of the quaternary half-metal-type Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006, 74, 104405.
- [8] Gao, G. Y.; Yao, K. L. Bulk and surface half-metallicity: Metastable zinc-blende TiSb . *J. Appl. Phys.* 2012, 112, 023712.

Chapitre I

Magnétisme et matériaux Heusler

I.1 Magnétisme et matériaux magnétiques :

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Les effets magnétiques jouent un rôle essentiel dans les propriétés étudiées. Comme les atomes constituent les solides, il est nécessaire de rappeler que ce sont les interactions entre les atomes formant le réseau cristallin qui déterminent les propriétés principales du matériau : les interactions entre les électrons donnent naissance à la structure de bandes d'énergie et les interactions entre les ions conduisent aux propriétés vibrationnelles du réseau cristallin.

Dans la vie quotidienne, les corps que l'on appelle « aimants » peuvent être classés en deux catégories : les aimants « durs » et les aimants « doux ». Les aimants durs restent aimantés en permanence et peuvent attirer à eux les aimants doux qui perdent ensuite rapidement leur aimantation. Les aimants durs créent autour d'eux un champ magnétique que l'on peut visualiser à l'aide de matériaux doux figure.I.1.

Du fait de leur nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont connu, à l'échelle mondiale une importance économique comparable à celle des semi-conducteurs. Les recherches débutées ces dernières années et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances toujours plus élevées.

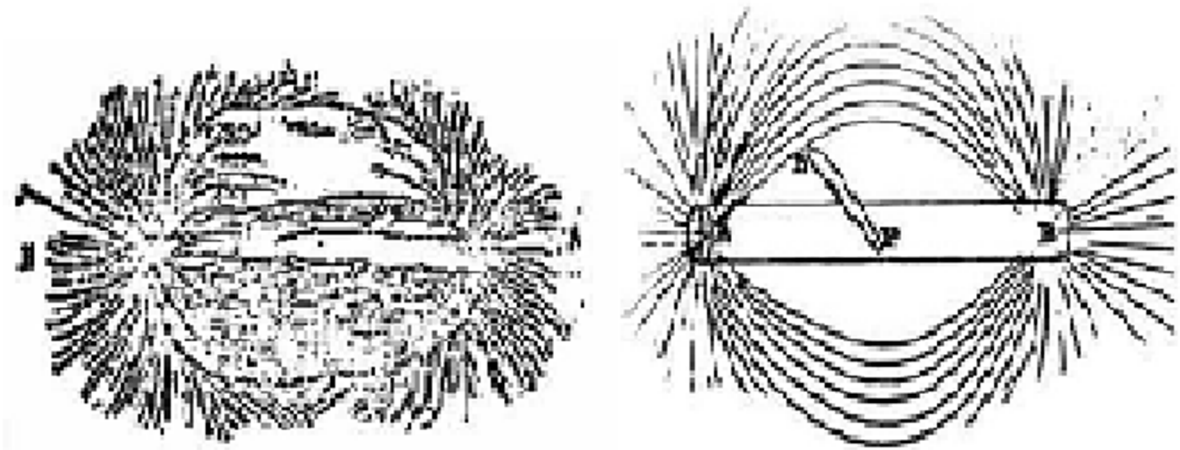


Figure I.1 : Lignes de champ magnétique autour d'un aimant permanent, matérialisées par de la limaille de fer

I.1.1 Origine du magnétisme :

Le remplissage des électrons s'effectue selon les règles de Hund c'est à dire lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes,

l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés).

Le magnétisme est dû aux électrons non appariés des couches localisés d ou f (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies. Le moment magnétique atomique provient alors :

- de la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau μ_L .
- de la contribution du moment magnétique de spin μ_S .

Le couplage entre les spins par des interactions d'échange E_e , d'origine électrostatique dans une très courte portée et la structure du cristal va déterminer le type d'état magnétique.

Une autre caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad \text{I.1}$$

D'une manière générale, χ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ .

•**Les matériaux diamagnétiques** : présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5}). La magnétisation induite par un champ magnétique s'opère dans la direction opposée à ce dernier : ils ont donc tendance à s'éloigner le long de ses lignes de champ vers les zones de faible champ. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle. Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie. En fait, tous les corps présentent peu ou prou ce phénomène de diamagnétisme, imputable à la déformation des orbitales électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur, phénomène réversible avec la disparition du champ extérieur. Comme Michael Faraday l'a montré en son temps, toute substance est donc plus ou moins "magnétisable" pour autant qu'elle soit placée dans un champ magnétique suffisamment intense.

•**Les matériaux paramagnétiques** : Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué, (leur susceptibilité

magnétique est positive mais très faible, de l'ordre de 10^{-3}). Chaque atome d'un tel matériau a un moment magnétique non-nul. Sous l'action d'un champ extérieur, les moments magnétiques s'orientent et augmentent ce champ, qui décroît cependant avec la température, l'agitation thermique désorientant les dipôles élémentaires. Les matériaux paramagnétiques perdent leur aimantation dès qu'ils ne sont plus soumis au champ magnétique. La plupart des métaux, y compris des alliages d'éléments ferromagnétiques, font partie de cette famille, ainsi que des minéraux comme la pegmatite.

•**Les matériaux ferromagnétiques** : ($E_e > 0$); sont constitués de petits domaines à l'intérieur desquels les atomes, présentant une aimantation parallèle, tendent à s'aligner comme autant de dipôles élémentaires dans la direction d'un champ magnétique extérieur. Les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en l'absence de champ extérieur. En présence d'un tel champ, les parois se déplacent et tendent à renforcer le champ appliqué. Si celui-ci dépasse une certaine valeur, le principal domaine orienté dans la direction du champ tendra à occuper tout le volume du matériau. Si le champ diminue, les parois se déplacent, mais pas de façon symétrique, une partie du mouvement "aller" des parois étant irréversible: il subsiste donc une magnétisation rémanente, importante dans les aimants proprement dits ou la magnétite naturelle. L'ensemble du processus constitue un cycle d'hystérésis, la relation du champ induit au champ extérieur dessinant une *boucle* ou *courbe d'hystérésis* dont la surface représente l'énergie perdue dans la partie irréversible de ce processus. Pour annuler le champ induit, il faut appliquer un champ coercitif: les matériaux avec lesquels les aimants permanents artificiels sont réalisés présentent une valeur élevée de champ coercitif. En général, le moment magnétique total des matériaux ferromagnétiques est nul, les différents domaines ayant des orientations différentes. Le ferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée point de Curie.

•**Les matériaux antiferromagnétiques** : ($E_e < 0$) l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée *température de Néel*, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

• **Les matériaux ferrimagnétiques** : ($E_e < 0$), les domaines magnétiques constituent des ensembles pouvant être alignés dans des sens opposés (anti-parallèles), mais leur moment magnétique résultant diffère de zéro alors que le champ extérieur est nul (exemples de la magnétite, de l'ilménite ou des oxydes de fer). Le ferrimagnétisme s'observe dans des matériaux comportant deux types d'atomes se comportent comme des aimants de force différente et orientés en sens contraire.

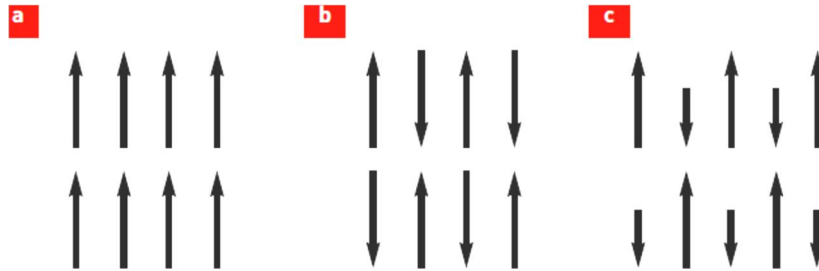


Figure I.2 : Différents ordres magnétiques de la matière : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme.

Les améliorations et les innovations apportées ces dernières années aux matériaux magnétiques sont essentiellement basées sur une meilleure connaissance des mécanismes physiques du magnétisme aux échelles atomiques ainsi que sur des procédés d'élaboration améliorés. Les progrès obtenus ont également été stimulés par une demande accrue en vue d'applications toujours plus performantes donnant naissance à la spintronique ou l'électronique de spin.

I.1.2 L'électronique de spin :

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le *spin* des électrons. Ces racines remontent à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR en anglais) en 1988 par Albert Fert et Peter Grünberg [1,2] (cela leur vaut le prix Nobel de physique 2007) dans les multicouches alternant un métal ferromagnétique et un métal non magnétique (par exemple Fe/Cr ou Co/Cu). Le concept général de la spintronique consiste à placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et à utiliser l'influence du *spin* sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4, 5]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le *spin* des électrons se sont ensuite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions: magnétorésistance tunnel,

phénomènes de transfert de *spin*, spintronique avec semi-conducteurs, spintronique moléculaire, spintronique avec multiferroïques, etc.

I.1.3 Phénomènes de spintronique :

•**Magnétorésistance géante** : (GMR) Baisse importante de la résistance électrique, observée dans des multicouches composées d'une alternance de couches minces ferromagnétiques et non magnétiques, lorsqu'on leur applique un champ magnétique extérieur.

•**Magnétorésistance tunnel** : (TMR) Phénomène de magnétorésistance géante observé quand la couche séparatrice non magnétique est isolante. Les électrons peuvent traverser cette couche par effet tunnel. Le courant d'électrons dépend de l'angle entre les aimantations des deux électrodes. Des jonctions tunnel présentant des amplitudes de magnétorésistance supérieures à 600% ont été mises au point.

•**Transfert de spin** : Phénomène qui survient lorsqu'un courant polarisé en *spin* traverse une nanostructure magnétique dont l'aimantation fait un angle avec la direction de polarisation en *spin* des électrons. Il apparaît alors un couple s'exerçant sur l'aimantation de la nanostructure. De cette manière, il est possible d'agir sur l'aimantation sans utiliser de champ magnétique.

•**Vanne de spin** : Empilement de deux couches magnétiques quasiment découplées, séparées par une couche non magnétique Figure I.3. L'orientation d'une des deux couches ferromagnétiques, dite piégée, est bloquée dans une direction fixe sur une large gamme de champ appliqué. Par contre, l'autre couche magnétique, dite libre, est constituée d'un matériau magnétiquement doux : un faible champ magnétique suffit à provoquer une variation d'orientation relative d'aimantation et donc l'effet de GMR.

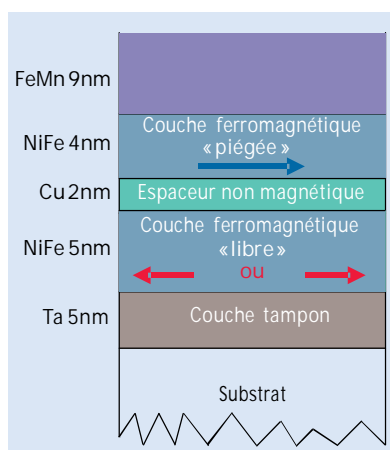


Figure I.3 : Structure de base d'une vanne de *spin*. Les flèches indiquent les directions de l'aimantation de la couche piégée (aimantation fixe) et de la couche libre (aimantation pouvant tourner suivant le champ appliqué).

•**Accumulation de spin** : effet qui apparait lorsqu'un courant est injecté d'une couche magnétique vers une couche non magnétique (ou vice-versa), en géométrie perpendiculaire aux couches. Il se forme au voisinage de l'interface une zone de transition, dans laquelle la polarisation en *spin* du courant décroît progressivement sur une distance de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de *spin*.

I.1.4 Matériaux demi-métalliques : La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 80.

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques (N) différente au niveau de Fermi (E_F) pour les électrons de spin "up" et de spin "down" Figure I.4. Pour mesurer cette asymétrie en spin, on définit la polarisation en spin (P) du matériau par la relation:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad \text{I.2}$$

Le matériau est dit "demi-métallique", c'est-à-dire métallique pour une direction de spin et isolant pour l'autre, lorsqu'il présente un seul type d'électrons ("up" ou "down") au niveau de Fermi (partie droite de la figure). Dans ce cas, la polarisation est totale et vaut 100%.

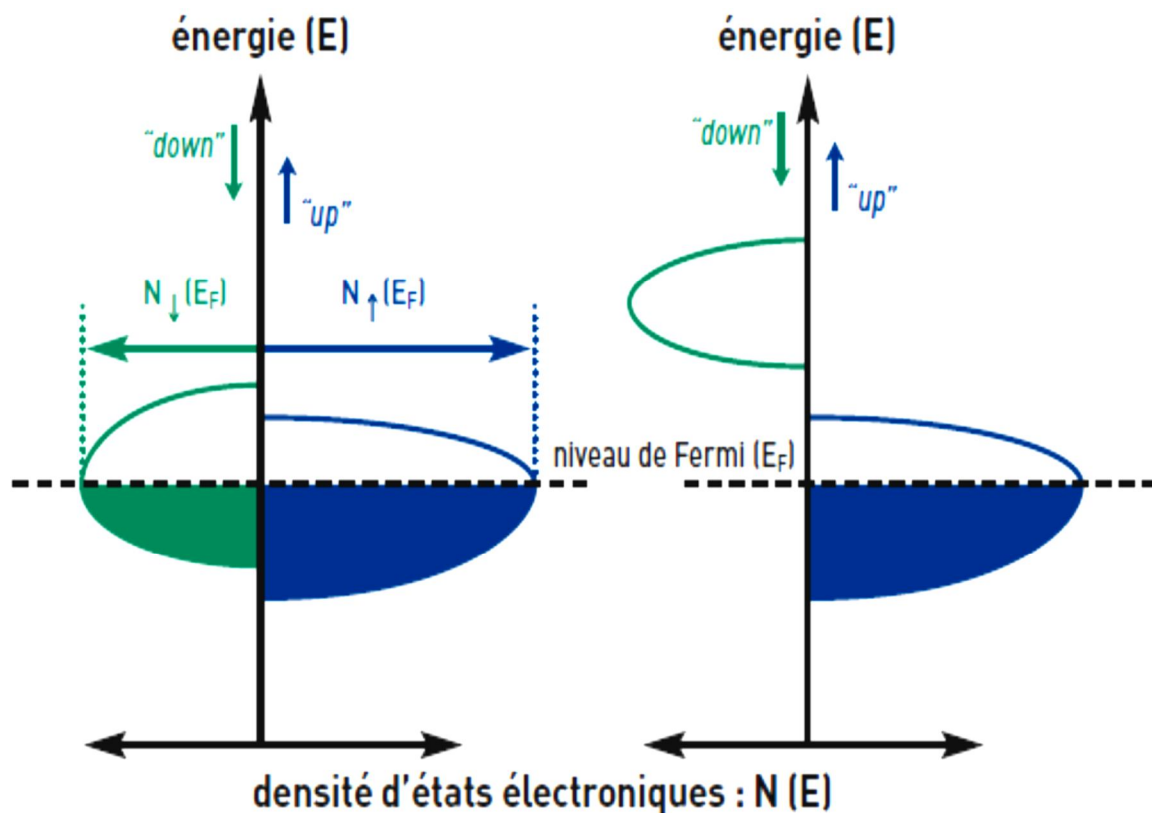


Figure I.4 : Densité d'états : fonction de l'énergie

I.1.5 Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [6]. Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une condition correspondant à une conduction par les électrons « up » et une autre correspondant à une conduction par les électrons « down ».

•**Type I_A** : dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Les demi-métaux de type I n'ont que des électrons « up » au niveau de Fermi, la conduction est faite par les électrons « up ». figure I.5(a) où $N(E)$ représente la densité d'état électronique et E_F le niveau de Fermi.

•**Type I_B** : Ce type est le même que le type I mais ici la conduction se fait par les électrons «down ».

•**Type II** : les électrons «down » au niveau de Fermi sont localisés et les «up» délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « up » et « down ».

•**Type III** : il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». Les électrons de spin « up » sont ici itinérants et ceux de spin « down » sont localisés.

•**Type IV** : il concerne les semi-conducteurs magnétiques, pour lequel les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « down ». Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

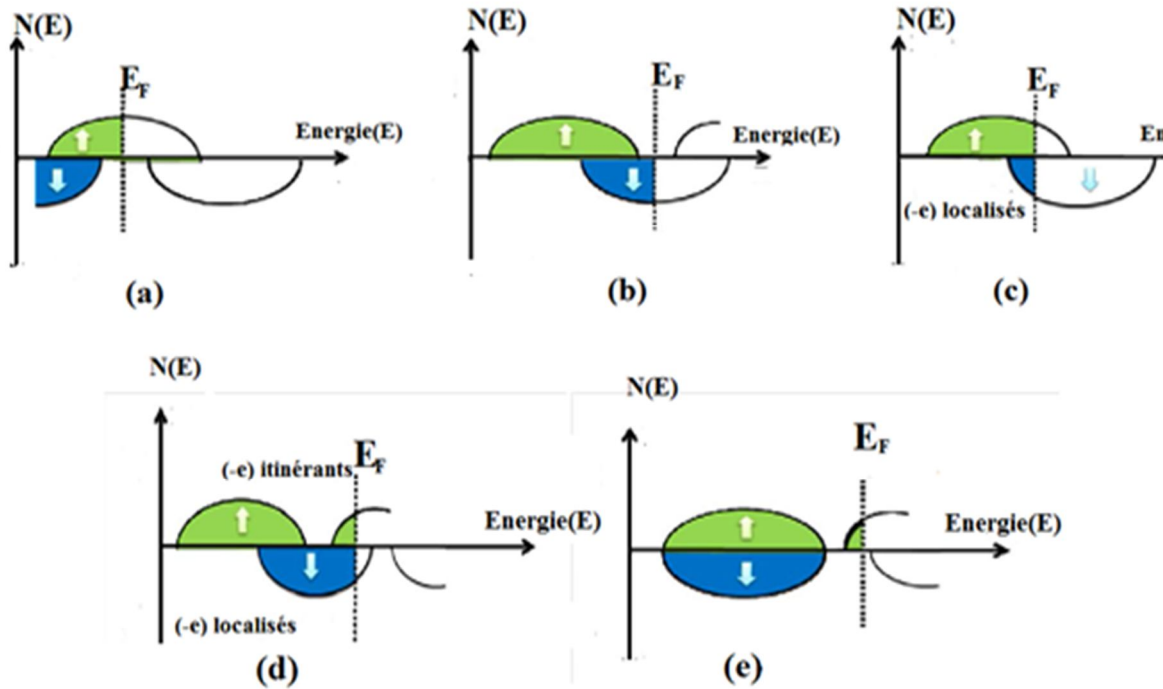


Figure I.5 : Les différents types de demi-métaux

I.2 Généralités sur les Heusler :

Les matériaux Heusler forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive de Fritz Heusler en 1903, il a découvert que le matériau Cu_2MnAl est ferromagnétique alors que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [7,8]. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement liées à la structure cristalline, en effet, c'est l'arrangement des atomes entre eux qui crée le ferromagnétisme. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement la contribution dominante de l'atome Mn au moment magnétique de spin dans les alliages Cu_2MnSb [9]. Cependant, le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique.

I.2.1 Structure cristalline

Les alliages Heusler sont regroupés en deux familles selon leur composition chimique. La première famille est la famille des Full-Heuslers avec la stœchiométrie 2:1:1. Les composés appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est généralement un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un élément sp figure I.6. La deuxième famille est la famille des Half-Heuslers avec la composition 1:1:1. Les composés de cette famille ont la formule chimique générale XYZ.

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I.6 : Tableau périodique formant les composés Heusler [10]

Les composés Full-Heusler se cristallisent dans la structure $L2_1$ qui a pour groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (groupe spatial n° 225) avec Cu_2MnAl comme prototype [11,12]. Les atomes X occupent la position de Wyckoff 8c ($1/4, 1/4, 1/4$) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4a ($0, 0, 0$) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. En plus de la structure décrite ci-dessus, il existe une autre structure dite structure Heusler inverse, elle est observée si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut être aussi observées dans les alliages des métaux de transition de différentes périodes [13]. On peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule $(XY)X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux avec $Z(Y) > Z(X)$ comme illustré dans la Figure 1.7. Un exemple qui a été montré est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [14,15].

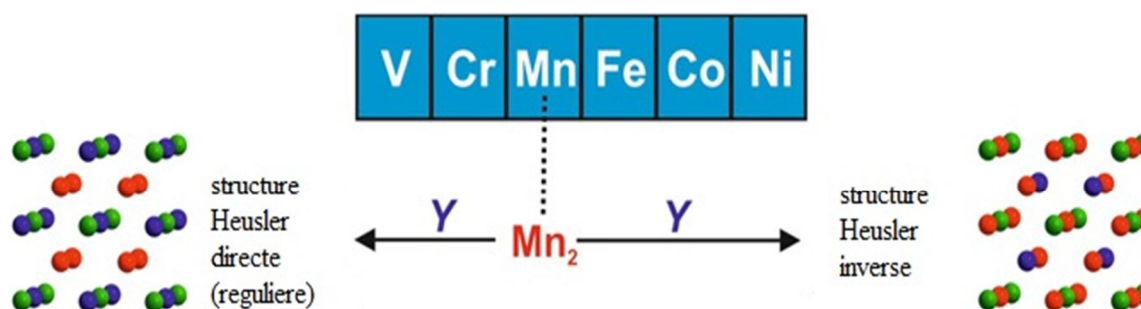


Figure I.7 : structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler

La maille cristalline des composés Half-Heusler est formée par trois mailles cfc interpénétrées. Cette classe est déduite de la structure Full-Heusler $L2_1$ en laissant un des sites X vacant. Elle se cristallise dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial $F\bar{4}3m$, $(C1_b)$ numéro 216). Les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes suivants X, Y et Z respectivement. Cette structure admet trois arrangements atomiques non équivalents résumés dans le Tableau I.1

Tableau I.1 : Les phases structurales des demi Heusler

| | 4a | 4b | 4c |
|-----------------|----|----|----|
| I(α) | X | Y | Z |
| II(β) | Y | Z | X |
| III(γ) | Z | X | Y |

Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont montrées sur la figure 1.8.

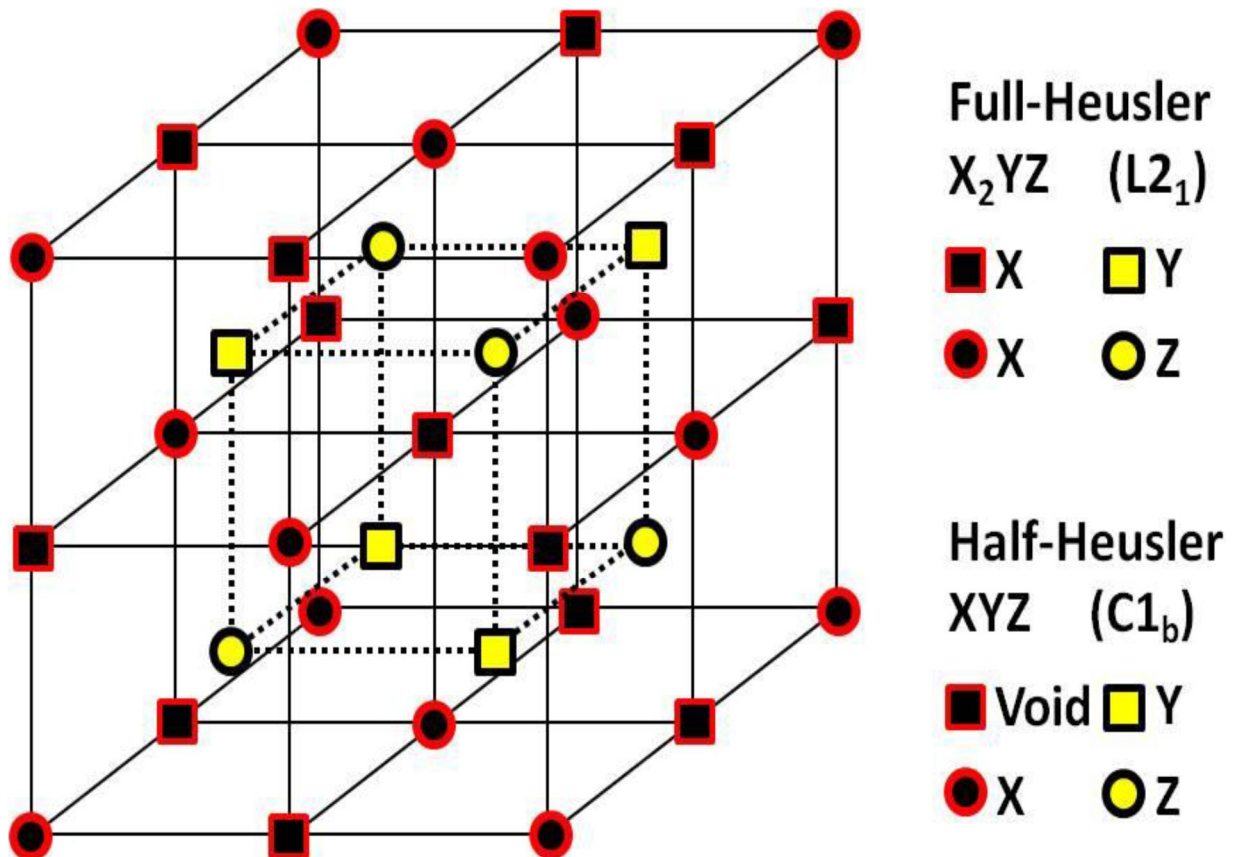


Figure I.8 : La maille élémentaire de la structure Heusler

I.2.2 Caractéristiques et applications des Heuslers :

Ces dernières décennies, l'application des alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées aux dispositifs spintroniques. L'une des propriétés qui a contribué à la croissance des activités sur ces alliages est le caractère demi-métallique. En 2002, Galanakis et al. [16,17] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des matériaux prometteurs pour l'industrie des dispositifs spintroniques. Ces dispositifs emploient les propriétés de magnétorésistance géante de certains assemblages de ces matériaux, la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Le principe de la magnétorésistance géante est illustré par la figure I.9. Dans ce cas le courant est porté par deux canaux : un canal pour des électrons de spin up et l'autre canal de spin down, ces canaux sont équivalents pour un conducteur classique mais dans un matériau ferromagnétique au contraire, il peut y avoir une grande différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas extrême, où le matériau est demi-métal, la conduction n'est assurée que par un seul canal, l'autre étant isolant.

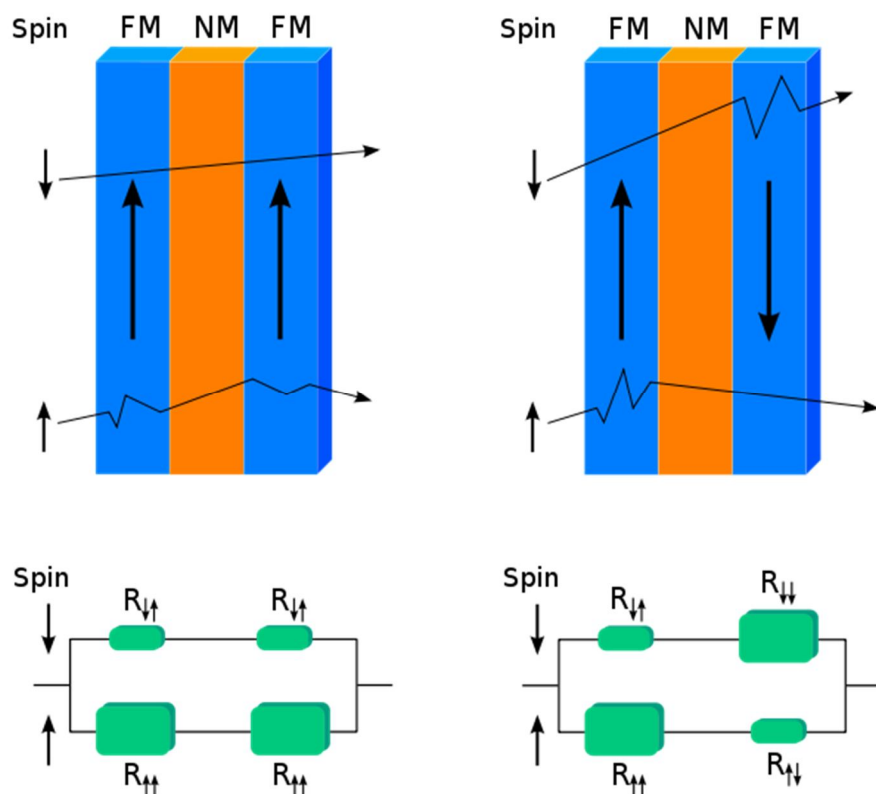


Figure I.9 : Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) [18].

Une caractéristique importante des alliages Full-Heuslers est leur température de Curie élevée, notamment dans les Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [19]. A la différence aux autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

Certains alliages Heusler ont l'aptitude de se déformer sous l'influence d'un champ magnétique appliqué, la maille cristalline reprend sa forme initiale lorsque le champ magnétique est annulé. Cette propriété, appelée *mémoire à forme magnétique*, apparue dans le composé Ni_2MnGa qui peut arriver jusqu'à 9% de déformation sous l'application d'un champ relativement faible.

I.2.3 La règle Slater-Pauling :

Slater [20] et Pauling [21] ont découvert que le moment magnétique des éléments 3d et leurs alliages binaires peuvent être décrits par le nombre moyen d'électrons de valence (N_v) par atome. Selon $m(N_v)$, les matériaux sont divisés en deux catégories: La première catégorie de la courbe de Slater-Pauling est la zone de faible concentrations d'électrons de valence ($N_v \leq 8$) et du magnétisme localisé. On trouve ici les structures bcc. La seconde catégorie est une zone de fortes concentrations d'électrons de valence ($N_v \geq 8$), et du magnétisme itinérant. Dans cette zone, on trouve des systèmes avec des structures fermées (fcc et hcp). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure I.10 (b) montre la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les composés de Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette zone de la courbe. Le moment magnétique en magnéton de Bohr μ_B est donné par

$$m = N_v - 2n_{\downarrow} \quad \text{I.3}$$

$2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la couche d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons de la couche s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon

$$m \approx N_V - 6$$

I.4

ce qui signifie que le moment magnétique par atome est juste le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les demi-métalliques ferromagnétiques présentent par définition une bande interdite dans la densité d'états minoritaire au niveau de Fermi. En raison de cette bande interdite, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m=N_V-6$ [22,23]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne d'électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par formule N_V . Pour les composés Half-Heusler, la règle de Slater-Pauling est donnée par

$$m = N_V - 18$$

I.5

Dans le cas des composés Full-Heusler X_2YZ , la règle de Slater-Pauling est donnée par

$$m = N_V - 24$$

I.6

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la Figure I.10.

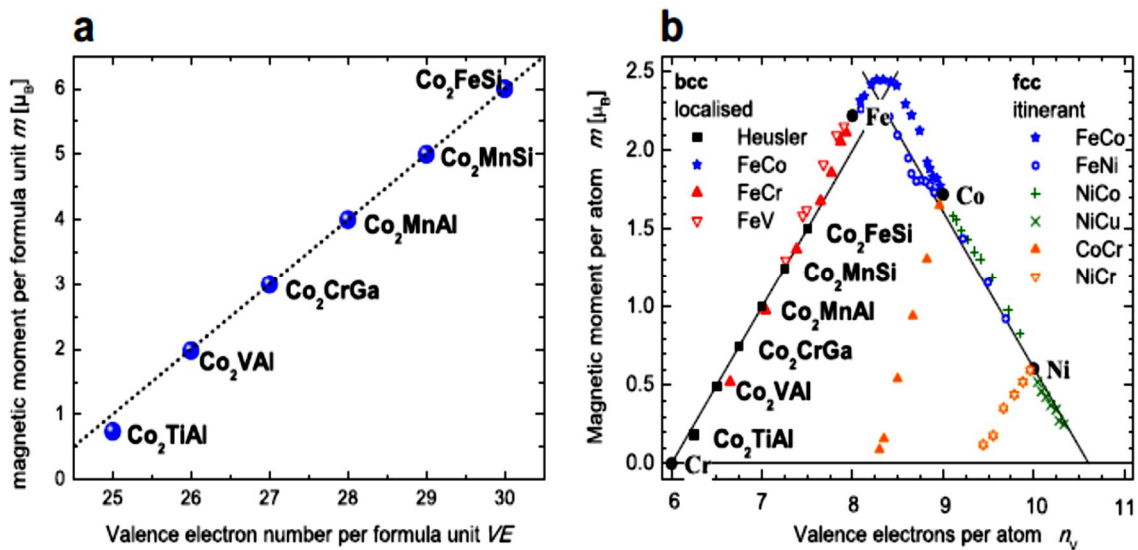


Figure I.10 : (a) Le moment magnétique des alliages Heusler à base de Co. (b). Les moments magnétiques des métaux de transitions 3d et leurs alliages [10].

Principales phases désordonnées :

La structure L21 présente une phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées dans ce cas il peut s'agir d'un désordre entre deux espèces chimiques telles que les phases B2 et DO3. Ou bien

complètement désordonnées dans le cas de la phase A2. Pour introduire ces phases, nous partirons d'un exemple concret : l'alliage Co_2MnSi . La phase L2_1 parfaitement ordonnée est la phase décrite en amont pour présenter la famille des full-Heusler. Dans cette phase, chaque espèce chimique occupe un site atomique bien défini. En phase B2, les atomes de Mn et de Si sont distribués équitablement et aléatoirement entre les sites Y et Z. En phase D03, ce sont les Co et les Mn qui sont répartis équitablement et aléatoirement entre les sites X et Y (les atomes de Co étant deux fois plus nombreux que ceux de Mn). Enfin, en phase A2, les espèces chimiques (Co, Mn, Si) sont toutes équitablement et aléatoirement réparties sur tous les sites atomiques X, Y et Z. Ces quatre phases sont représentées sur la figure I.11 [24].

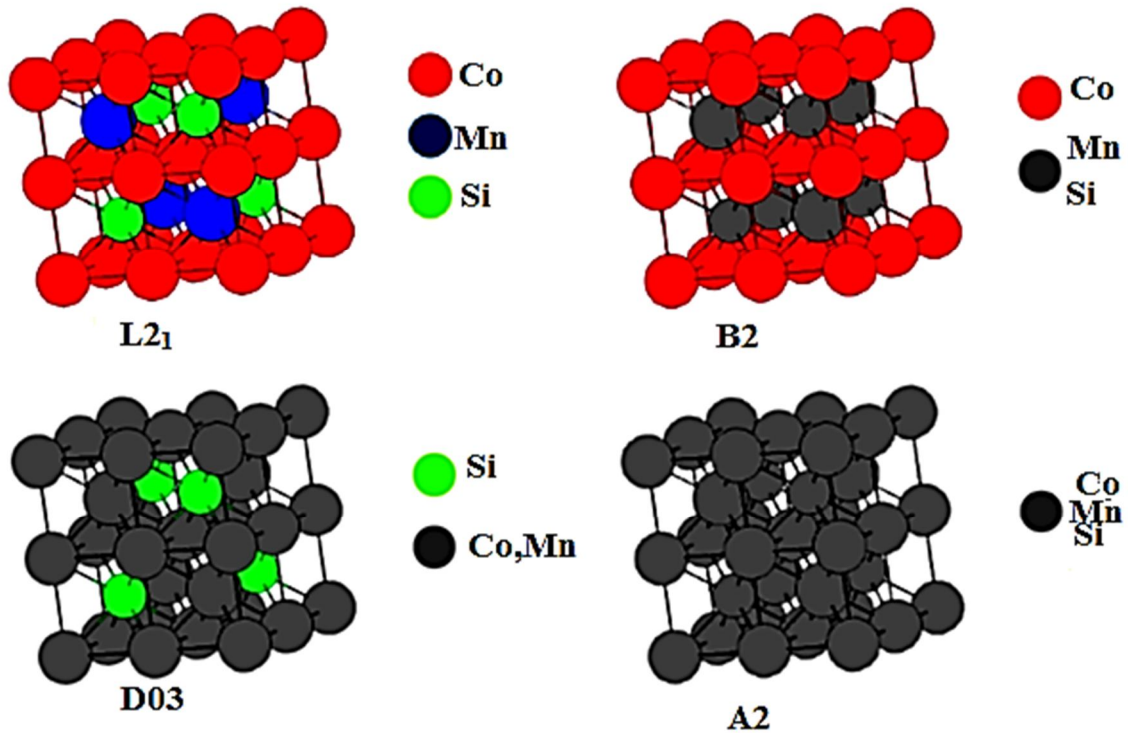


Figure I.11 : Phases cristallographiques du désordre chimique : totalement ordonnée (L2_1) ou désordonnées (B2, D03 et A2) de l'alliage de Co_2MnSi .

Bibliographie :

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472–2475, Nov1988.
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B* 39:4828–4830, Mar 1989.
- [3] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153(1936) 699.
- [4] A. Fert et I.A. Campbell, *Phys. Rev Lett.* 21 (1968) 1190.
- [5] B. Loegel et F.Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.
- [6] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *Journal Of Applied Physics* Volume 91, NUMBER 10 15 MAY 2002
- [7] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [8] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219.
- [9] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminium Heusler alloy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19:1494–1495, 1964.
- [10] [T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011) 1 – 50
- [11] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [12] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [13] M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [14] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990)469.
- [15] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [16] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.
- [17] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.
- [18] https://fr.wikipedia.org/wiki/Magnétorésistance_géante (Nov2017).
- [19] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.
- [20] Slater JC. *Phys Rev* 1936;49:537.
- [21] Pauling L. *Phys Rev* 1938;54:899.
- [22] Kübler J. *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.

[23] Wurmehl S, Fecher GH, Kandpal HC, Ksenofontov V, Felser C, Lin H-J, et al. Phys Rev B 2005;72:184434.

[24] LD Calvert. P. Villars. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. vols. 1-3. 3258 pp. Crystal Research and Technology, 22(11):1436-1436, (1987).

Chapitre II

Méthodes de calculs

II.1 Introduction :

Le progrès technologique et informatique combiné à l'avancement surprenant dans la recherche des sciences des matériaux a permis de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps grâce à certaines approximations de nature technique pour prévoir des propriétés prometteuses à l'application technologique et de découvrir des nouveaux matériaux optimisés. Pour l'étude de ces propriétés on peut distinguer trois approches fondamentales :

-Les méthodes empiriques: utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres.

-Les méthodes semi-empiriques: nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.

-Les méthodes ab-initio : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cependant, toutes les approximations utilisées dans ce contexte sont de type ab-initio.

L'objectif des études ab-initio est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux.

II.2 Equation de Schrödinger(1926):

L'un des problèmes fondamentaux de la physique et de la chimie théoriques est la description de la structure des systèmes à plusieurs corps. Ces systèmes comprennent un très grand nombre de particules (électrons et noyaux) en interaction. Dans le cas des processus stationnaires, l'état fondamental du système est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad \text{II.1}$$

Cette équation, permet de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres associés. Où \hat{H} : L'opérateur hamiltonien, il incorpore tous les termes d'énergies du système à étudier et s'obtient en remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale des grandeurs physiques par les opérateurs qui leurs sont associés en mécanique quantique.

ψ : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système.

E : Energie totale; elle s'obtient en appliquant l'hamiltonien \hat{H} sur la fonction d'onde ψ .

Pour un système isolé à n électrons et N noyaux, l'hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, il s'écrit comme suit [1]:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{II.2}$$

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent les formes explicites suivantes :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n} \text{ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e} \text{ est l'opérateur énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|} \text{ est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les}$$

noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \text{ est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction}$$

coulombienne répulsive électron-électron)

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \text{ est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction}$$

coulombienne répulsive noyau-noyau).

Où Z_k représente le nombre atomique de l'atome k , e le module de la charge de l'électron, m_e et M_n la masse des électrons et noyaux respectivement.

\vec{r}_j : définissent les positions des électrons.

$\vec{R}_k, \vec{R}_{k'}$: définissent les positions des noyaux.

On ne peut arriver à des solutions exactes de l'équation de Schrödinger que dans le cas des systèmes à deux corps (atome d'hydrogène, oscillateur harmonique, ...). Pour un atome polyélectronique ou un système à plusieurs corps l'équation de Schrödinger n'est pas soluble exactement. On a recourt donc à trois approximations pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction.

II.2 .1 Approximation de Born-Oppenheimer:

La première approximation faite dans la théorie de la structure électronique est le Born-Oppenheimer [2] ou une approximation adiabatique, qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux.

Nous considérons les noyaux comme des particules classiques et les électrons comme des particules quantiques. En se basant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. Rappelons que le noyau le plus léger, le proton, a une masse au repos égal à

1836 fois celle de l'électron. Le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Par conséquent, les électrons répondent presque instantanément aux changements des positions des noyaux. De là, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie de répulsion noyaux-noyaux devient constante. Dans ce cas $T_{n-n} = 0$ et V_{n-n} est constante.

La fonction d'onde du système est approximé par le produit :

$$\psi(r_i, R_A) = \psi_e(r_i, R_A) \psi_n(R_A) \quad \text{II.3}$$

La fonction d'onde des noyaux, $\psi_n(R_A)$ est indépendante des positions r_i des électrons qui sont moyennées en un nuage. La fonction d'onde « électronique » $\psi_e(r_i, R_A)$ est fonction propre de

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i, R_A) = E_e(R_A) \psi_e(r_i, R_A) \quad \text{II.4}$$

$E_e(R_A)$: est l'énergie électronique, c'est-à-dire l'énergie totale des électrons dans le champ des N noyaux, plus l'énergie d'interaction entre noyaux.

Ainsi l'hamiltonien du système dans l'équation II.2 s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{II.5}$$

II.2 .2 Approximations de Hartree :

En 1927, D.R. Hartree [3,4] proposa une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes polyélectroniques. C'est la méthode du champ autocoherent, qu'on nomme le plus souvent par l'expression anglaise *self-consistent* (sigle SCF : « self-consistent field »). Cette méthode consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, donc que leur mouvement est décorrélé on arrive à remplacer l'interaction de chaque électron avec le reste de l'atome par l'interaction avec un champ moyen créé par le noyau et l'ensemble des autres électrons. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'ondes mono-électronique. L'hamiltonien s'écrit alors, comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron:

$$H = \sum H_i \quad \text{II.6}$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou orbitale) $\psi_i(r)$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II.7}$$

$$\text{Avec } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad \text{II.8}$$

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_k|} \quad \text{II.9}$$

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_j|} \quad \text{II.10}$$

Ou :

$U_i(r_i)$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

\vec{R}_k : est la position fixe des noyaux k .

$V_i(r_i)$ est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier est approximée par le produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad \text{II.11}$$

$$\text{Et } E = E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad \text{II.12}$$

$$\text{Avec } \hat{H}_i \psi = E_i \psi \quad \text{II.13}$$

le principe variationnel est utilisé pour chercher les fonctions d'ondes qui minimisent l'énergie du système

La méthode de Hartree a négligé la corrélation entre les mouvements des électrons individuels et ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'écrivant un système à plusieurs corps doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques ce qui implique une surestimation de la répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique.

II.2 .3 Approximations de Hartree-Fock:

De nombreuses améliorations ont été introduites par V. Fock en 1930 [5] à l'approximation de Hartree pour tenir compte du principe de Pauli en introduisant les spins. L'électron étant un fermion (particule de spin 1/2), la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ d'un système atomique à

N électrons doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées (r_i, r_j)

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_1(r_{p_1}) \psi_2(r_{p_2}) \dots \psi_N(r_{p_N}) \quad \text{II.14}$$

Où les fonctions d'onde monoélectroniques sont des spin-orbitales

$$\psi_{nlm_l m_s}(r) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\sigma) \quad \text{II.15}$$

et $\{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ désigne une permutation de la suite $\{1, 2, \dots, N\}$. Si P est une permutation paire, $(-1)^P = 1$, sinon $(-1)^P = -1$.

Une expression de la fonction d'onde ψ est donnée sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_N(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.16}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation

$$\psi_i(r_i) = \phi_i(r_i) \alpha(\xi_i) \text{ avec } \xi_i \text{ la variable de spin } (\pm \frac{1}{2})$$

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

$$(-\nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r)) \psi_i(r) + V_x \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II.17}$$

Où V_x est le terme d'échange ajouté

$$V_x \psi_i(r) = - \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad \text{II.18}$$

D'après les équations simplifiées II.16, on s'aperçoit que l'approximation de Hartree-Fock permet de traiter le problème à N corps comme un problème à un corps dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif. La résolution de l'équation de Schrödinger revient

à résoudre N équations monoélectroniques de type Hartree-Fock de façon auto-cohérente, ce qui rend la méthode assez lourde.

La théorie de la HF est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais moins appropriée pour les solides périodiques. Une théorie plus puissante pour les solides est la théorie fonctionnelle de la densité.

II.3 Les débuts de la DFT :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [7] puis Kohn et Sham en 1965 [8]. C'est une théorie basée sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. C'est en fait une idée ancienne apparue pour la première fois avec les travaux de Llewellyn Thomas [9] et Enrico Fermi [10] en 1927 où toutes les autres propriétés du système peuvent être considérées comme une fonction unique de la densité électronique de l'état fondamental. Il est, en effet, attractif d'utiliser la densité électronique car elle dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variables. La théorie de Thomas et Fermi est moins précise que celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation, mais beaucoup plus simple est plus facile d'emploi. Elle est une véritable théorie de la fonctionnelle densité (DFT) qui permet d'estimer les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) en subdivisant le système inhomogène en volumes élémentaires $d^3\mathbf{r}$ (soit implicitement dv) de tel sorte que électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la DFT permet de reformuler le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions en utilisant la densité électronique comme une fonction de base. Cette théorie est la conséquence de deux théorèmes développés par Hohenberg et Kohn en 1964 qui ont prouvé la possibilité de déterminer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique puis Kohn et Sham en 1965 qui ont rendu la DFT un outil pratique en chimie quantique.

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème : L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système en présence d'un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$. Elle est formulée par la relation :

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{II.19}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie qui diffère à la méthode de Hartree-Fock dans laquelle l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde.

L'expression de l'énergie totale de l'état fondamental d'un système à N électrons en interaction plongés dans le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, est donnée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \quad \text{II.20}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans un fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn F_{HK} :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad \text{II.21}$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn contient le fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et le fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles sont inconnues.

Avec :

$$V^{ext}[\rho(r)] = V_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{II.22}$$

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

Ou d'autre façon :

$$E[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad \text{II.24}$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II.25}$$

Cette équation comprend les termes d'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ qu'aurait le gaz d'électron de densité $\rho(r)$ s'il était sans interaction. Le second terme est l'énergie de Hartree traduisant l'interaction électrostatique classique entre électrons et le troisième terme correspond à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$.

E_{xc} tient compte de tous les effets d'interaction qui ne sont pas déjà pris en compte dans le terme de Hartree et la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction. C'est ce dernier terme qu'il est impossible de déterminer de façon exacte.

Il est clair d'après ce premier théorème que toutes les propriétés de l'état fondamental sont contenues dans la densité électronique, mais il reste à déterminer un mécanisme pour rendre ce théorème réalisable en pratique. Ceci fait l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle unique $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, telle que pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental; on a l'inégalité suivante :

$$E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad \text{II.26}$$

Avec

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad \text{II.27}$$

L'équation II.22 traduit donc le fait qu'il est possible de déterminer l'état fondamental en minimisant $F_{HK}[\rho(r)]$ avec pour contrainte la conservation du nombre total d'électrons N .

La densité par rapport auxquelles on minimise doit vérifier la condition

$$\int \rho(r) dr = N \quad \text{II.28}$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser l'expression (II.18) sous la contrainte (II.28)

$$\left[\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right] = 0 \quad \text{II.29}$$

II.4.2 Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham publiés en 1965, constituent une étape importante vers l'applicabilité de la DFT. Kohn et Sham ont démontré qu'il est possible de remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif de N électrons indépendants, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ de tel sorte que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction et les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'applique au système non interactif de la même façon que

le système réel. Kohn et Sham ont proposé d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ sous la forme :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II.30}$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant définie par:

$$T_0[\rho] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad \text{II.31}$$

Le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{II.32}$$

La différence entre l'énergie cinétique du système interactif et celle des électrons du système fictif sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction du système réel et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. Le choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham (KS) l'équation de Schrödinger monoélectroniques, avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif, elle est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad \text{II.33}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + \hat{V}_{xc} \quad \text{II.34}$$

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

$$V_{xc}^{\wedge}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II.35}$$

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{II.36}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

II.4.3 Le cycle auto-cohérent :

1. on initialise le calcul par une densité d'essai. Précisément une superposition des densités atomiques.
2. échantillonner la zone de Brillouin pour calculer point par point la densité et le potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter cet algorithme par le schéma ci-après :

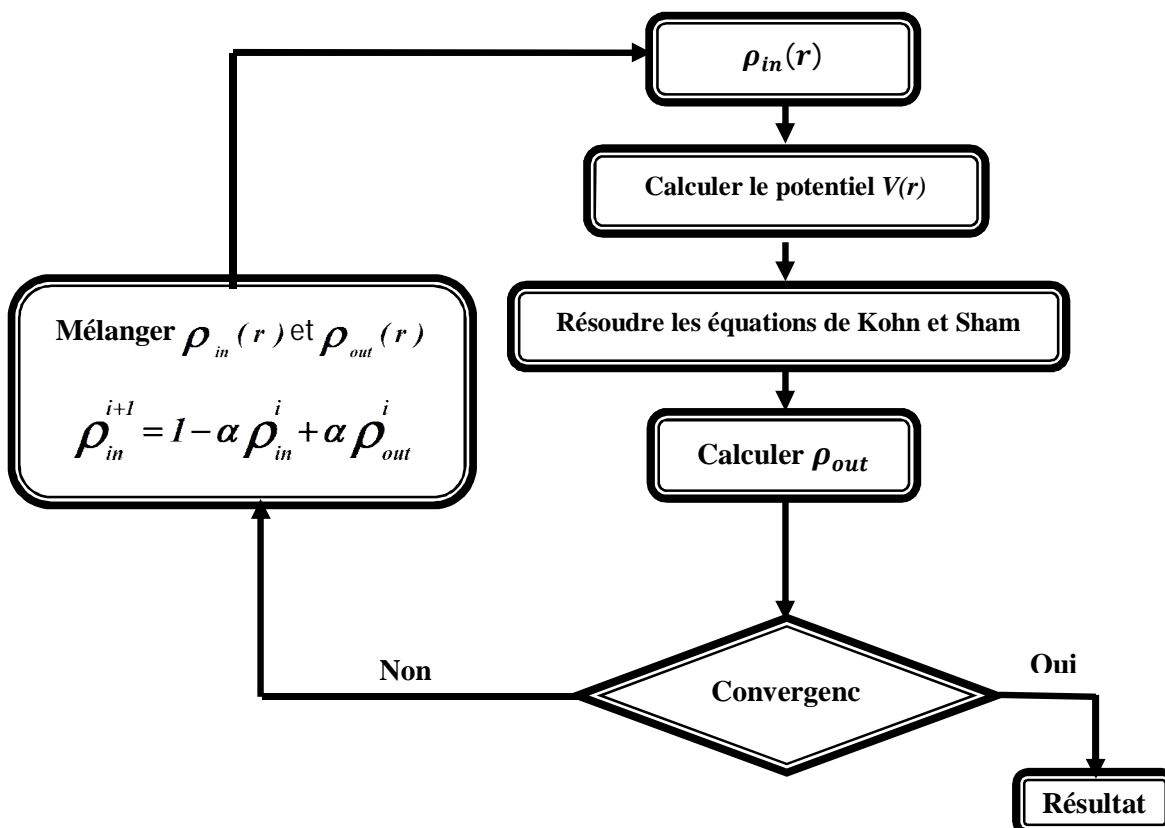


Figure II.1 - La résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent

II.4.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le formalisme développé par H-K-S est en principe exact à condition de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation, plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte.

Malheureusement celle-ci demeure encore inconnue et tous les calculs DFT sont en pratique réalisés avec des approximations pour cette fonctionnelle, Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. En effet, deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* (Local Density Approximation : LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (Generalized Gradient Approximation : GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui s'articulent sur une approche non locale.

II.4.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA) [11-13], est de considérer la densité électronique d'un système inhomogène comme celle d'un gaz homogène localement, par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r . On définit alors l'énergie d'échange-corrélation par :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad \text{II.37}$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène (uniforme), c'est une énergie qui peut être partitionnée en une partie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et une partie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad \text{II.38}$$

Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac [37]:est de la forme :

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d^3r \quad \text{II.39}$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte. Par conséquent, de nombreuses approximations basées sur les calculs de Monte Carlo quantique sont utilisées : c'est en fait une paramétrisation de ces résultats via des règles de sommes et des comportements aux limites. On cite ici quelques formes de potentiel et l'énergie de corrélation :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr} \quad \text{II.40}$$

Où $\varepsilon_c(r_s)$ représente l'énergie de corrélation et r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ

.Avec :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad \text{II.41}$$

Forme de Hedin-Lundqvist : [14,15]

$$\varepsilon_c(r_s)^{HL} = -c \frac{e^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad \text{II.42}$$

Où $c = 0.045$, $x = \frac{r_s}{21}$

L'introduction du spin dans l'approche LDA :

Une généralisation de la LDA pour les systèmes magnétiques, où 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 : *Local Spin Density Approximation*).

L'introduction du spin consiste à considérer deux populations de spin: spin up $\rho_\uparrow(r)$ et spin down $\rho_\downarrow(r)$. Le terme ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins $\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)]$.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] d^3 r \quad \text{II.43}$$

Cette approximation est raisonnable pour un système ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes ; elle ne marche plus pour les électrons fortement localisés (d et f). Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [16]. Des améliorations sont introduites par rapport à la LDA où le gaz d'électrons est considéré sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale ; on prend en compte dans l'énergie E_{xc} le terme de premier ordre. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

II.4.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une façon d'améliorer la LSDA est d'introduire une combinaison entre les termes locaux et en gradient $|\nabla\rho(r)|$ dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation d'où le nom d'approximation du gradient de la densité (GGA : Generalized Gradient Approximation). Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{II.44}$$

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

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] + \varepsilon_c^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad \text{II.45}$$

GGA donne de meilleurs résultats par rapport à la LSDA pour les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition et ainsi pour les énergies totales d'équilibres [17]. Les volumes d'équilibres et les modules d'incompressibilité des matériaux de transition sont en accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA [18]. Mais elle ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un matériau semiconducteur à savoir ses propriétés électroniques.

II.4.4.3 Méthode DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplis. En raison que les approches LSDA et GGA, ne peuvent pas décrire correctement ces systèmes. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [19]. Les électrons 3d étant dans la valence, ils se délocalisent et s'hybrident trop fortement, ce qui mène à une sous-estimation de la distance proche voisin et du moment magnétique. Une méthode pour tenter de remédier à ce problème consiste à corriger la délocalisation des électrons par un potentiel "arbitraire" U qui exprime la force d'interaction de Coulomb et détermine l'étendue de la localisation des électrons (formalisme LDA+U ou GGA+U) [20,21]. Ces méthodes, qu'on nomme la méthode DFT+U donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique.

DFT+U introduit une correction d'énergie au fonctionnel standard DFT donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad \text{II.46}$$

Le premier terme E^{DFT} représente la contribution en énergie de la DFT standard (LDA ou GGA), le deuxième terme E_{Hub} est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron, et E_{dc} est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} . Evaluer l'énergie avec II.46 requiert des expressions pour E_{Hub} et E_{dc} . De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature : Une des difficultés de la méthode LDA+U réside dans l'identification du terme E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode LDA+U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc}

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{II} - J_{II})}{2} (n_{Ilm\sigma} - n_{Ilm\sigma}^2) \quad \text{II.47}$$

$n_{Ilm\sigma}$ les nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés qui sont localisés sur I est donné par :

$$N_{I\sigma} = \sum_m n_{Ilm\sigma} \quad \text{II.48}$$

Le paramètre U_{II} décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I. Tandis que le paramètre J_{II} correspond à une énergie d'échange.

D'après Herring [22] U_{eff} pourrait être défini, en prenant l'exemple de deux atomes possédant n électrons $3d$, comme le coût en énergie pour transférer un électron $3d$ d'un de ces atomes à l'autre.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad \text{II.49}$$

II.4.4.4 Fonctionnelles hybrides :

L'échange tel qu'il est obtenu dans le cadre de la LSDA est considéré localement au site où il est calculé. Ceci peut constituer une sérieuse limitation dans la mesure où cet échange englobe en réalité tous les sites du réseau tel qu'il est décrit dans l'approximation Hartree-Fock. Pour cette raison des nouvelles approches visent à obtenir des fonctionnelles hybrides impliquant l'échange dans l'approximation HF, comme l'échange exacte. Cette méthode est un mélange de DFT et Hartree-Fock (HF) où l'énergie d'échange Hartree-Fock est appliquée aux électrons fortement corrélés à l'intérieur des sphères. Différentes variantes de cette méthode existent, dépendant des fonctionnelles utilisées : Cette méthode peut aussi bien être appliquée pour

l'approximation LDA ou GGA (PBE). Un facteur de mixage $\alpha \in [0,1]$ peut également être ajouté pour définir dans quelle proportion le terme $(E^{HF} - E^{dc})$ va intervenir dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, l'un de ces fonctionnelles a été proposé par Moreira et al [23] et donné par:

$$E_{xc}^{onsite-hybrid}[\rho] = E_{xc}^{LSDA}[\rho] + \alpha (E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{LSDA}[\rho_{sel}]) \quad \text{II.50}$$

$$E_x^{HF}[\psi_{corr}] = -\frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle n_{m_1 m_2}^\sigma n_{m_3 m_4}^\sigma \quad \text{II.51}$$

ψ_{sel} et ρ_{sel} représentent la fonction d'onde et la densité d'électrons correspondante des électrons sélectionnés respectivement. Le terme HF est déterminé approximativement [24] et utilise un coefficient de $\alpha = 1/4$ devant le terme correctif.

II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Le problème majeur qui se pose lorsque l'on veut décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est le choix d'un ensemble de base adéquat est crucial. En effet, la précision de l'approximation, ainsi que le temps de calcul nécessaire, dépendent fortement de ce choix. Non seulement la taille de la base, mais aussi la forme des fonctions de base jouent un rôle majeur dans la réduction du coût de calcul. On distingue deux principales catégories de méthodes de la DFT : les méthodes tout électrons et les méthodes dites pseudo-potentiels. Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie c'est la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), qui a été développée par Andersen[25], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater[26,27]. Cette méthode fournit une base plus précise pour la résolution des équations de Kohn et Sham et pour le calcul de structure de bande des réseaux cristallins. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [28] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, l'espace cristallin peut être divisée en deux régions (figure II.2) :

1- une région appelée région interstitielle (**I**) éloignée des noyaux où les électrons sont plus ou moins libres.

2- une région à l'intérieur de sphères atomiques « muffin tin » à la proximité du noyau, les électrons se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isolé.

Il paraît possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment à l'intérieur et à l'extérieur des sphères. La solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane dans la région interstitielle(I), tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale dans les sphères.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)\cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.52}$$

Avec φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire et u_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique moyenne $V(r)$ centré sur l'atome, à l'énergie donnée E_l :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad \text{II.53}$$

C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est le paramètre de l'énergie, V la composante sphérique du potentiel dans le sphère. Les fonctions radiales $u_l(r)$ de l'équation (II.53), sont orthogonales à chaque état propre de Hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère.

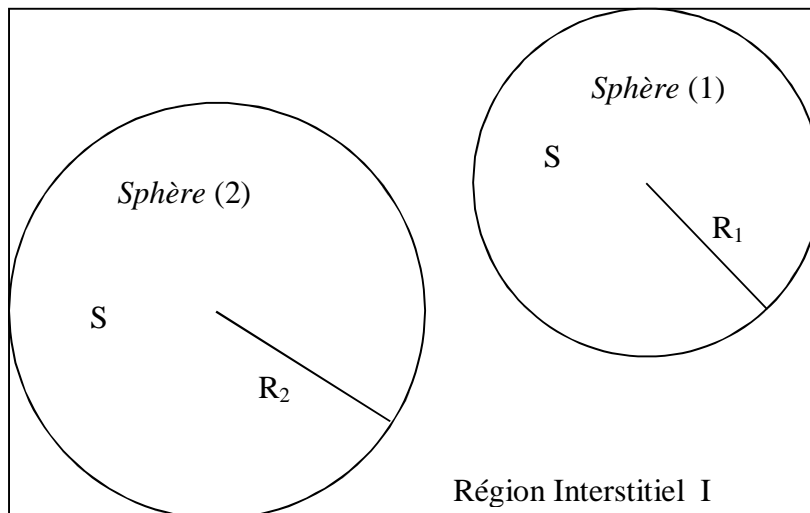


Figure II.2 : La répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.

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

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les coefficients A_{lm} en fonction du coefficient des ondes C_G planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_1)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_1) Y_{lm}^*(k+G) \quad \text{II.54}$$

où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_{mt} .

Les coefficients A_{lm} présentent quelques difficultés liées à la fonction u_l qui apparaît au dénominateur. En effet, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles la valeur de u_l peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une discontinuité des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent. Dans la pratique, le calcul est tronqué à une valeur l_{\max} de l et nous limitons également le développement en ondes planes dans la zone interstitielle aux vecteurs du réseau réciproque tels que $K \leq K_{\max}$. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote. Afin de remédier à ce problème plusieurs améliorations à la méthode APW ont été développées, notamment celles présentées par Andersen [25].

II.5.2 Principe de la méthode FP-LAPW :

La présence de la discontinuité aux limites des sphères MT et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base dans la méthode APW était le principal inconvénient, néanmoins elle fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres. L'amélioration apportée par Anderson en 1975 dans ce formalisme comparativement à la méthode APW consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad \text{II.55}$$

La fonction d'onde s'écrit alors comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.56}$$

Les B_{lm} représente les coefficients de la dérivé par rapport à l'énergie et sont de même nature que les coefficients A_{lm} donc la méthode LAPW consiste à déterminer des fonctions radiales et leurs dérivées, ainsi que la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

Le problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états semi-cœur qui sont des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.5.3 La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991) :

Singh [29] a proposé ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\phi(r) = r \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) + C_{lm}(r, E_{LO}) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.57}$$

II.5.4 La méthode L/APW+lo:

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

Sjösted, Nordström et Singh [30] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo ». Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k) \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.58}$$

(ii) des orbitales locales :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.59}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée.

II.6 Le Code Wien2k :

Le code WIEN2k est un ensemble de programmes informatiques, écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [31] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace. Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed).

Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [32] :

II.6.1 L'initiation: Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

-x nn : C'est un programme qui calcul les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.

-x sgroup : Ce programme utilise les données de « case.struct » et détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structurel avec le type de réseau approprié.

- x symmetry: Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier « case.struct_st ». En outre, il détermine le groupe ponctuel de chaque site atomique et imprime les nombres quantiques (l,m) pour les harmoniques sphériques en fichier « case.in2_st ».

-x lstart : Un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisés par "x dstart" et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul de la structure de bande comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales. En outre, cette commande génère tous les fichiers d'entrée nécessaires pour contrôler un cycle SCF (« case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm »). Pendant cette étape l'utilisateur sera invité à préciser le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA, et l'énergie qui sépare les états du cœur et les états de valence.

-x instgen_lapw: cette commande utilise le fichier « case.struct » et génère le fichier « case.inst » qui contient les configurations atomiques (1s²/2s², 2p⁶ /, ...), les configurations de l'état de cœur sont précisées par un gaz inerte.

-x kgen : génère une k-mesh dans la zone de Brillouin. Cette mesh est écrit dans le fichier « case.klist ».

-x dstart : ce programme génère la densité de charge initiale par la superposition de densités atomiques générées par « lstart ». L'information sera écrite dans le fichier « case.clmsum ». Dans le cas des systèmes à spin polarisé, « x dstart » doit être appelé avec la commande -up(-dn) pour générer les fichiers « case.clmup(dn) » .

II.6.2 Cycle auto-cohérent : un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

-LAPW0 : calcul le potentiel total à partir de la densité.

-ORB : calcul le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U

-LAPW1 : construit l'hamiltonien et calcul par diagonalisation les vecteurs propres et les valeurs propres et ainsi la bande de valence.

-LAPW2 : calcul l'énergie de fermi et les densités de valence.

-Lapwdm : calcul la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales généré par « orb ».

-lcore: calcul les états de cœur pour la partie sphérique du potentiel.

-mixer: mélanger les densités électroniques pour les états de cœur, semi-cœur et de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, dans cette étape, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

L'usage des différents programmes est présenté dans la figure II.3.

II.6.3 Détermination des propriétés: Une fois le calcul auto-cohérent(SCF) achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges, propriétés optiques etc.) sont alors déterminées.

Bibliographie:

- [1] E. Schrodinger. *Ann. Physik.* 79, 361 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [3] M.J.S. Dewar, *the molecular orbital theory of organic chemistry*, McGraw-Hill Ed, (1969)
- [4] R.G. Parr, *the quantum theory of molecular electronic structure*, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [5] V. Fock, *Z. Ann. Physik.* 62, 795 (1930).
- [6] J.c. Slater. *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [7] P. Hohenberg and W. KOHN: *Inhomogeneous electron gas. Physical review*, 136(3B):B864 (1964).
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 1133 (1965).
- [9] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [10] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [12] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics* 38, 135 (1984).
- [13] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*
- [14] 38 Richard L. Martin, *op. cit.* , p.479
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. Phys. C4*, 2064 (1980).
- [16] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids," *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, 1996.
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, 4978(1993).
- [18] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40, 1997 (1989).
- [19] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler. *Physical Review B*, vol. 30, pp. 4734-4747, (Oct 1984).
- [20] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, no. 4, pp. 767-808 (1997).
- [21] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. *Physical Review B*, vol. 57, pp. 1505-1509 (Jan 1998).
- [22] C. Herring. *Magnetism*, volume IV. Academic, New-York (1966).
- [23] I. de P. R. Moreira, F. Illas, and R. L. Martin, *Phys. Rev. B* 65, 155102 (2002).

- [24] P. Novák, J. Kuneš, L. Chaput, and W. E. Pickett, Phys. Status Solidi B 243, 563 (2006).
- [25] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [26] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [27] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [28] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [29] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991).
- [30] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Les matériaux Heusler possèdent des propriétés magnétiques très prometteuses donnant lieu à de nombreuses applications dans la vie quotidienne telle les composants spintroniques. Notre étude a porté sur la recherche des propriétés structurales, opto-électroniques, et magnétiques des composés Heusler de type $A_{3-x}B_xC$ avec ($A=Co$, $B=Fe$, Mn et Cr , $C=Si$ et $x=1$). En effet La simulation numérique joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés, Cette dernière fait réduire les couts des expériences onéreuses et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement et minimiser les risques des expériences dangereuses où même inaccessibles au laboratoire. Pour ce but on a utilisé la méthode FPLAPW implémentée dans le code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Les approximations suivantes (LSDA, LSDA+U et EECE) sont utilisées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

On s'intéresse dans cette étude que par la phase magnétique la plus stable, de ce fait l'étude de stabilité de phases structurales et magnétiques constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Une fois l'état fondamental de la phase stable est déterminé, les propriétés électroniques comme la structure de bandes, la densité d'états DOS (totale et partielles) et la densité de charge pour ces composés, seront calculées ainsi que les propriétés magnétiques et enfin on va calculer en plus les propriétés optiques.

III.2 Détails et techniques de calcul :

La précision des calculs auto-cohérents dépendent généralement de deux paramètres essentiels a considérés. Il est indispensable d'optimiser ces paramètres d'entrée avant de lancer des calculs longs et coûteux:

-La taille de la base : limite le nombre des ondes planes qui permet de déterminer d'une façon correcte l'ensemble de base ψ_k , c'est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}). Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle, pour déterminer la valeur optimisé nous représentons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de la variation de RK_{max} , la valeur optimisée de RK_{max} est la première valeur qui mette l'énergie totale stable. D'après la figure III.1 a, la valeur optimisée est de $RK_{max} = 8$

- l'échantillonnage des points spéciaux : c'est le nombre de point de maillage K dans la zone de Brillouin. Ce choix doit être effectué soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde dans un temps de calcul raisonnable. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K

dans la première zone de Brillouin. Le nombre de points k optimisé (figure III.1 b) qui sera utilisé dans le présent travail est $K=2000$, cette valeur correspond à une mesh de $(12 \times 12 \times 12)$ est suffisante pour converger l'énergie totale.

Les rayons muffin tin moyen R_{mt} sont choisis de telle façon qu'il n'y aura aucun chevauchement entre les sphères muffin-tin. Les valeurs choisis dans nos calculs sont regroupés dans le tableau III.1. Ces valeurs sont réduites de 5% dans l'étape d'optimisation des différentes structures.

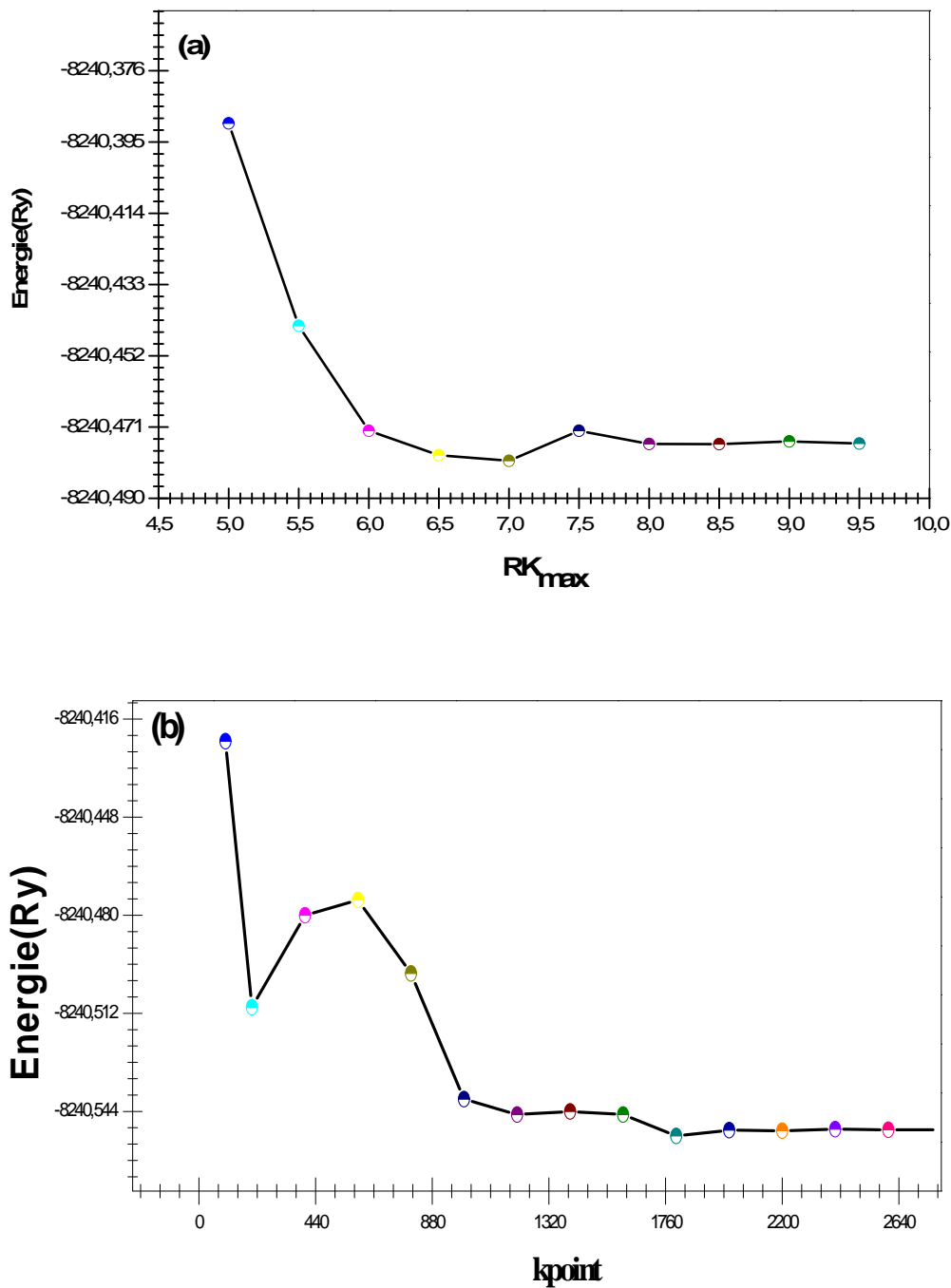


Figure III.1 variation de l'énergie totale du Co_2MnSi en fonction de : a) RK_{max} , b) kpoint

Tableau III.1 les valeurs des R_{mt} utilisés en calcul

| | LSDA | | LSDA+U | EECE |
|---------------------------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| | | R_{mt} | R_{mt} | R_{mt} |
| Co₂CrSi | Co | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| | Cr | 2.19 | 2.19 | 2.21 |
| | Si | 1.91 | 1.91 | 1.91 |
| Co₂MnSi | Co | 2.45 | 2.45 | 2.45 |
| | Mn | 1.85 | 1.85 | 1.85 |
| | Si | 1.65 | 1.65 | 1.65 |
| Co₂FeSi | Co | 2.23 | 2.26 | 2.27 |
| | Fe | 2.23 | 2.26 | 2.27 |
| | Si | 1.90 | 1.92 | 1.93 |

III.2.1 Calcul de U_{eff} :

Les atomes de Co et Mn possèdent 7 et 5 3d-électrons respectivement. Nous avons forcé les électrons 3d dans le Cœur pour empêcher toutes sortes d'hybridations avec les autres orbitales puis en exécutant deux calculs pour chaque atome. Dans une première étape, on fait le premier calcul pour l'atome Co, de telle sorte que 4 électrons soient configurés en up et l'autre 3.5 électrons en dn (calc1), dans la deuxième étape on exécute le deuxième calcul par la mise de 4 électrons en up et 2.5 électrons en dn (calc2). Pour l'atome de Mn 3 électrons sont configurés en up et 2.5 électrons en dn dans l'étape de premier calcul (calc1), en deuxième étape 3 électrons mis en up et 1.5 électrons en dn (calc2). Nous avons obtenu des énergies $\varepsilon_{3d\uparrow}$ par une somme pesée d'énergies $\varepsilon_{3d^{5/2}\uparrow}$ et $\varepsilon_{3d^{3/2}\uparrow}$. La même procédure sera utilisée avec les composés Co₂CrSi et Co₂FeSi. Les valeurs obtenues des énergies (en Ry) : $\varepsilon_{3d^{5/2}}$, $\varepsilon_{3d^{3/2}}$, $\varepsilon_{3d\uparrow}$ et ε_f sont récapitulés dans le Tableau III.2

Tableau III.2 calcul du paramètre d'Hubbard U_{eff} (Ry)

| Co ₂ CrSi | | Co ₂ MnSi | | Co ₂ FeSi | |
|----------------------|------|----------------------|------|----------------------|------|
| Co | 0.29 | Co | 0.31 | Co | 0.31 |
| Cr | 0.14 | Mn | 0.26 | Fe | 0.28 |

III.3 Propriétés structurales :

Avant de déterminer les propriétés électroniques, magnétiques et opto-électroniques il est indispensable de déterminer les paramètres structuraux des matériaux Heusler Co₂CrSi, Co₂MnSi et Co₂FeSi dans les structures Cu₂MnAl-type et Hg₂MnTi-type figure III.2 pour chaque phase magnétique : ferromagnétique (figure III.3 a) et ferrimagnétique (figure III.3 b).

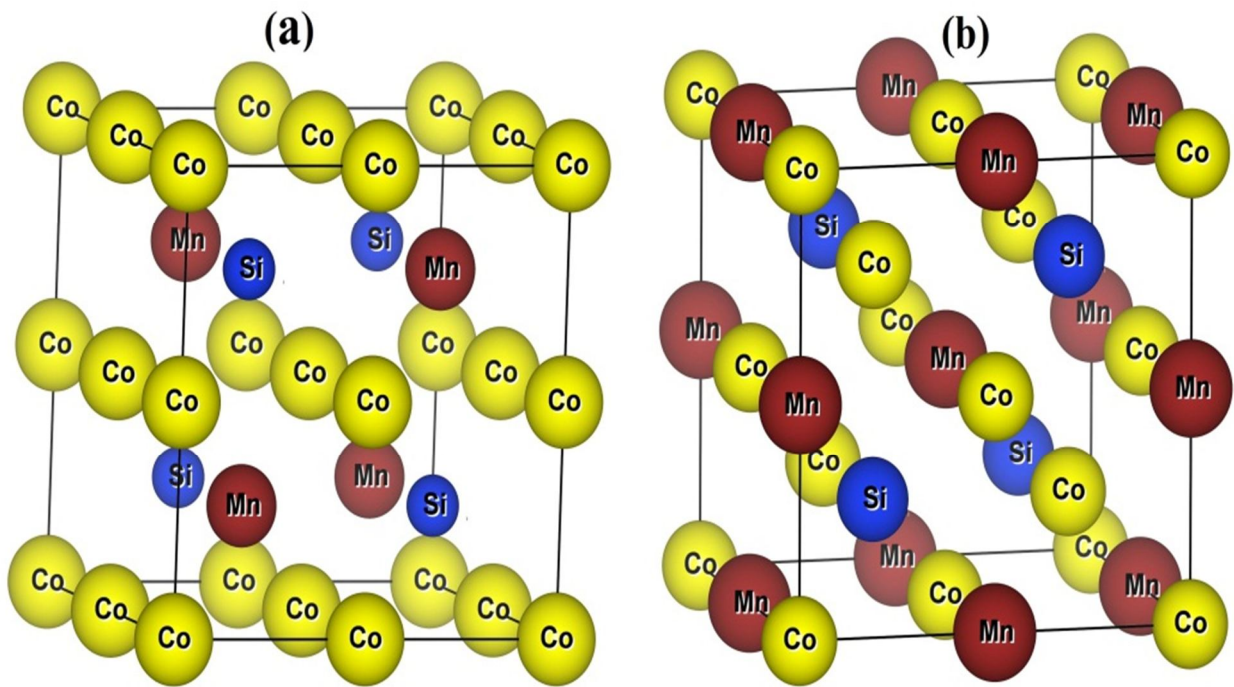


Figure III.2 structure cristalline du Co₂MnSi (a) Cu₂MnAl-type and (b) Hg₂CuTi-type.

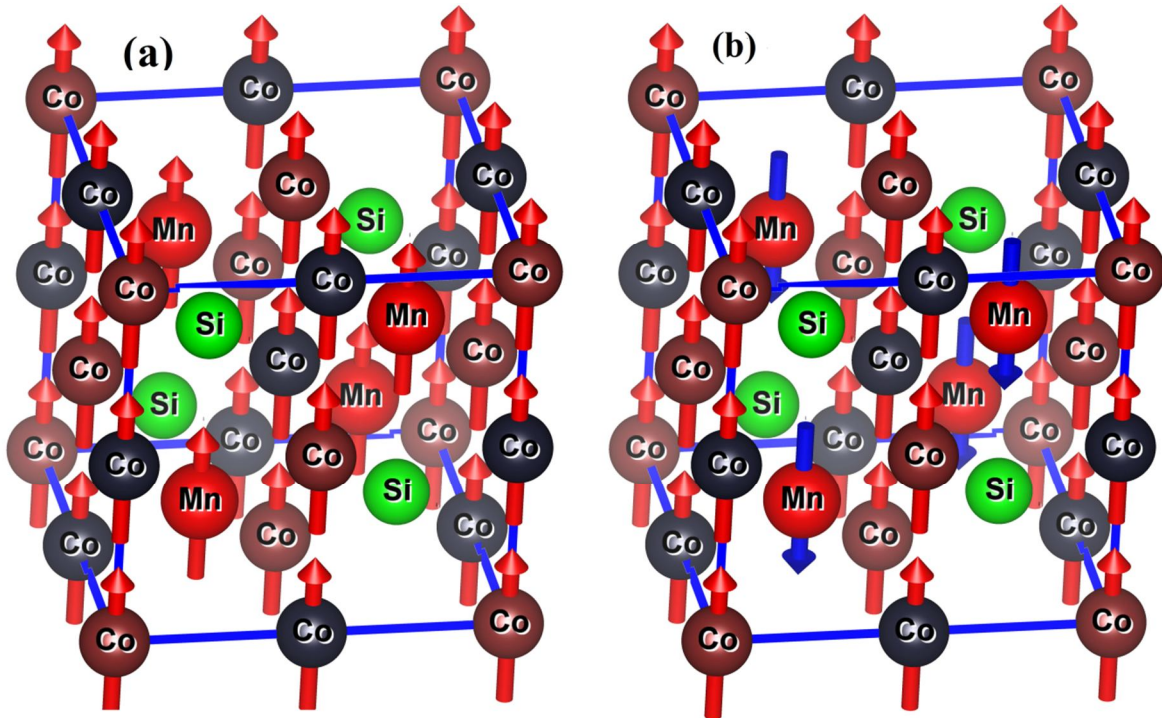


figure III.3 configuration des phases magnétiques (a) la phase ferromagnétique (b) la phase ferrimagnétique

La procédure commune utilisée pour déterminer la stabilité magnétique et les propriétés structurales de l'état fondamental consiste à évaluer l'énergie totale des matériaux pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les résultats obtenus sont ensuite interpolés à une équation d'état de Murnaghan [1] afin qu'on puisse déterminer l'énergie minimale de système, le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée B' , Le volume de la maille à l'équilibre V_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$. Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de la courbe $E_{tot}(V)$ qui a pour expression :

$$E_T(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left[B' \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^3 + \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right\} \right] \quad \text{III.1}$$

Où :

E_0 : L'énergie de l'état fondamental.

V_0 : est le volume à l'état fondamental.

$$B_0 = V \frac{\delta E(V)}{\delta^2 V} \quad \text{III.2}$$

Les figures III.4a à III.4c, III.5a à III.5c et III.6a à III.6c représentent les énergies totales obtenues par rapport au volume pour les matériaux Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr}$, Mn et Fe) en effectuant des calculs avec polarisation de spin dans les deux phases structurales et magnétiques en utilisant les méthodes d'approximation du potentiel d'échange et de corrélation (LSDA, LSDA+U et EECE). Nous avons regroupé dans les tableaux III.3(a), (b), (c) nos résultats calculés dans les deux phases structurales et dans l'ordre ferromagnétique et ferrimagnétique de l'énergie totale (E), du paramètre de maille à l'équilibre (a), du module de compressibilité (B), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B'). Nous avons également cité des valeurs théoriques et expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

III.3.1 Co_2CrSi :

Nous avons vérifié la stabilité structurale et magnétique en étudiant les phases ferromagnétiques (FM) et ferrimagnétiques (FiM) dans les structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan de l'énergie totale en fonction du volume. Figures III.4a à III.4c représentent les énergies totales obtenues par rapport au volume en effectuant des calculs avec polarisation de spin. Nous avons constaté pour les trois approches que le matériau Co_2CrSi est stable dans la phase Cu_2MnAl ferromagnétique. L'occupation des sites favorisées par les atomes X et Y est influencée par le nombre de leurs électrons de valence dans le réseau cristallin, les éléments ayant plus d'électrons de valence sont favorables pour occuper les sites (A, C) et avec moins d'autres occupent les sites B, nos résultats confirment cette règle [2]. Les résultats obtenus sont inférieurs aux valeurs obtenues par l'expérience et les calculs GGA. Ces résultats peuvent être expliqués que LSDA sous-estime habituellement ce paramètre; la méthode LSDA+U permet d'améliorer légèrement les résultats obtenus avec l'approximation de la densité locale mais restent toujours sous-estimés. Le fonctionnel hybride donne un résultat amélioré mais toujours inférieur à la valeur expérimentale et celle obtenue par la fonctionnelle.

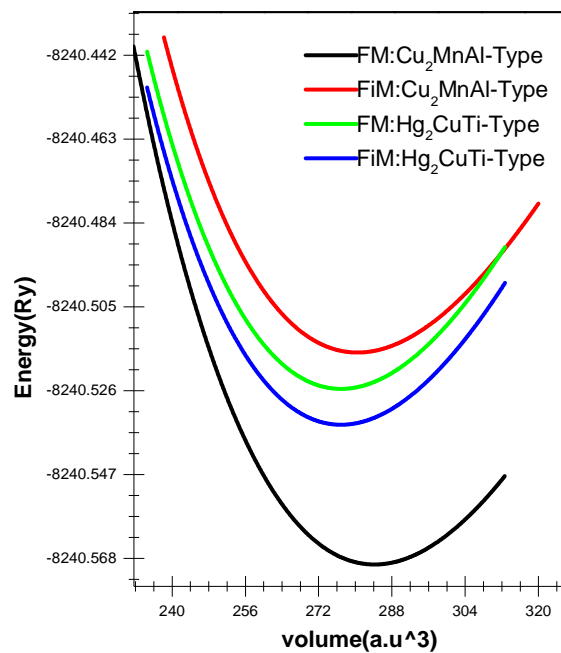


Figure III.4a La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co₂CrSi avec LSDA dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu₂MnAl-type et Hg₂CuTi-type.

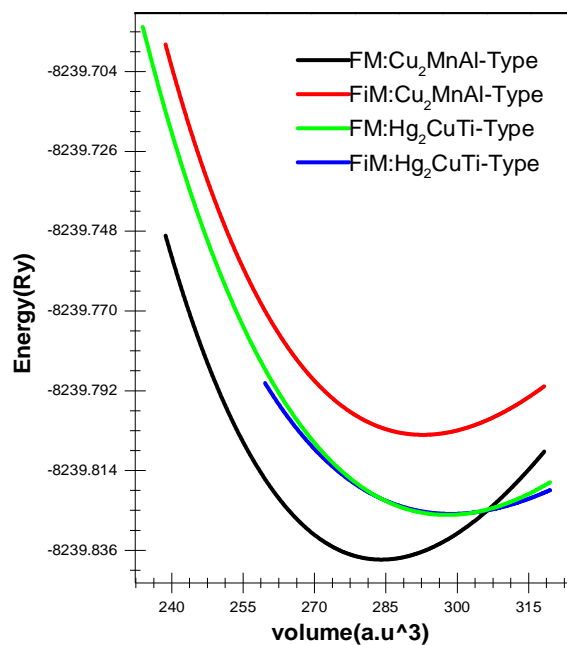


Figure III.4b La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co₂CrSi avec LSDA+U dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu₂MnAl-type et Hg₂CuTi-type.

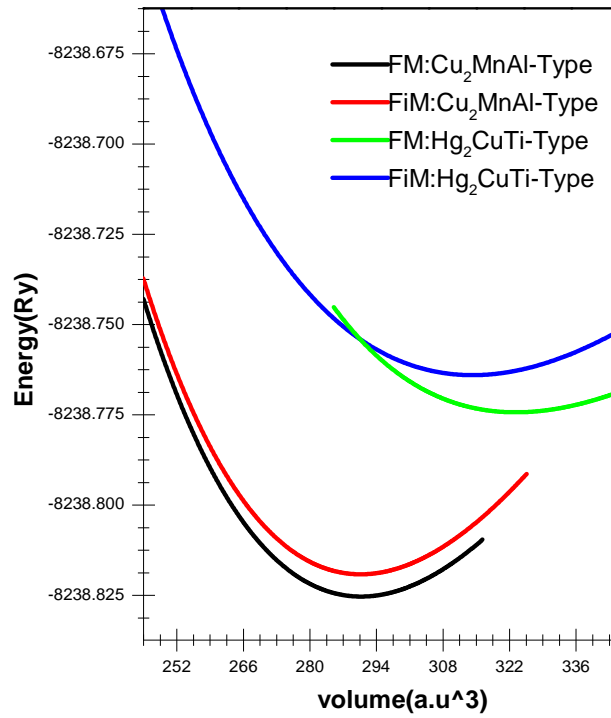


Figure III.4c La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2CrSi avec ECE dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu_2MnAl -type et Hg_2CuTi -type.

Tableau III.3a Energie totale, B, B' et paramètre de maille du Co_2CrSi

| | | Energie Totale (Ry) | | B | | B' | | a_0 | |
|----------------------------|------------|---------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-----------------------|
| | | Cu2MnAl-type | Hg2CuTi-type | Cu2MnAl-type | Hg2CuTi-type | Cu2MAl-type | Hg2CuTi-type | Cu2MnAl-type | Hg2CuTi-type |
| LSDA | FM | -8240.569521 | -8240.525495 | 270.9855 | 292.70 | 4.15 | 4.43 | 5.52 | 5.48 |
| | FiM | -8240.516451 | -8240.534532 | 263.95 | 258.5128 | 4.98 | 4.43 | 5.54 | 5.48 |
| LSDA+U | FM | -8239.838524 | -8239.826254 | 255.031 | 261.1723 | 4.44 | 3.93 | 5.52 | 5.61 |
| | FiM | -8239.804162 | -8239.825983 | 278.61 | 210.2622 | 44.72 | 4.75 | 5.58 | 5.62 |
| Hybrid | FM | -8238.825359 | -8238.774312 | 221.528 | 243.2692 | 4.39 | 5.09 | 5.57 | 5.76 |
| | FiM | -8238.819136 | -8238.763997 | 109.65 | 240.6017 | 4.54 | 4.29 | 5.57 | 5.71 |
| Theo | FM | | | 405.56 ^[20] | | | | | 5.699 ^[20] |
| Exp ^[21] | | | | 227 ^[22] | | | | | 5.647 |

III.3.2 Co₂MnSi :

A partir de ces graphes, la configuration FM de la structure L2₁ de type Cu₂MnAl présente une énergie la plus basse que celle de la structure de type Hg₂CuTi. La raison en est que les atomes de Co ont plus d'électrons de valence que l'atome de Mn; les sites favorisés des atomes X et Y pour un matériau Full Heusler est déterminé par leurs nombre d'électrons de valence, l'élément ayant plus d'électrons de valence tendent à occuper les emplacements (4a, 4b) et ceux avec moins d'électrons tendent à occuper les positions 4c [2]. La règle régissant l'occupation des atomes a été confirmée. La configuration FM de la structure L2₁ de type Cu₂MnAl est considérée comme l'état fondamental stable de Co₂MnSi.

Le paramètre de réseau d'équilibre calculé par les approximations LSDA, LSDA+U et EECE est plus petite que les données expérimentales [3]; ces résultats peuvent être expliqués que LSDA sous-estime habituellement ce paramètre; l'introduction de la correction d'Hubbard dans LSDA + U augmente légèrement la constante de réseau. Le fonctionnel hybride donne un résultat amélioré mais toujours inférieur à la valeur expérimentale et celle obtenue par la fonctionnelle GGA [4]. La GGA+U a donné des résultats en accord avec le résultat expérimental. Les résultats concernant l'énergie totale de l'état fondamental sont regroupés dans le tableau III.3b

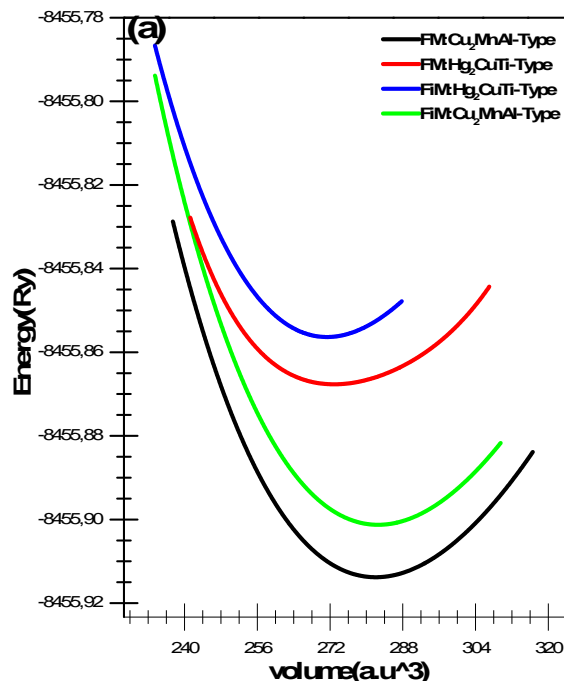


Figure III.5a La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co₂MnSi avec LSDA dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu₂MnAl type et Hg₂CuTi-type.

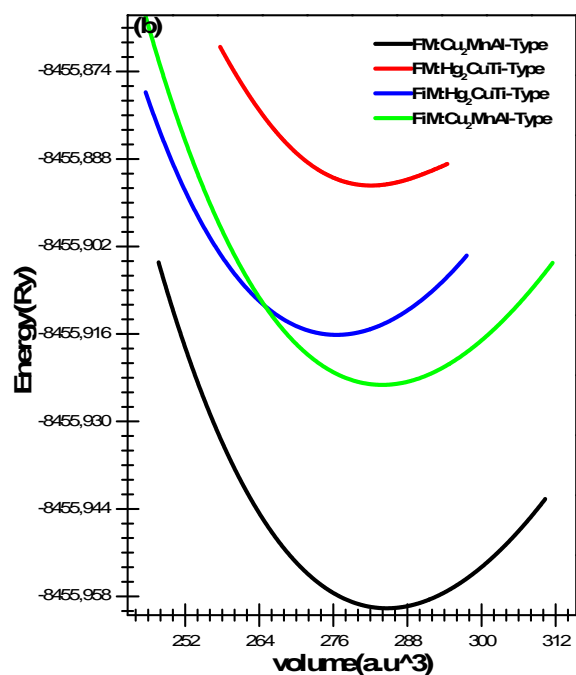


Figure III.5b La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2MnSi avec LSDA+U dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu_2MnAl -type et Hg_2CuTi -type.

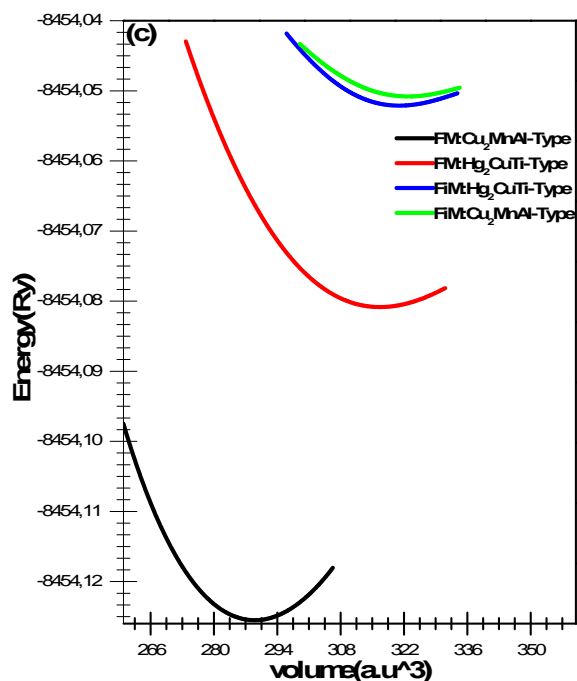


Figure III.5c La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2MnSi par EECE dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu_2MnAl -type et Hg_2CuTi -type

Tableau III.3b Energie totale, B, B' et paramètre de maille du Co₂MnSi

| | | Energie Totale (Ry) | | B | | B' | | a ₀ | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | Cu ₂ MnAl- type | Hg ₂ CuTi- type | Cu ₂ MnAl- type | Hg ₂ CuTi- type | Cu ₂ MAl- type | Hg ₂ CuTi- type | Cu ₂ MnAl- type | Hg ₂ CuTi- type |
| LSDA | FM | -8455,901345 | -8455,856281 | 261,762 | 292.70 | 4.010 | 4.48 | 5.51 | 5.44 |
| | FiM | -8455,901295 | -8455,856393 | 263.95 | 290.39 | 4.12 | 4.46 | 5.51 | 5.44 |
| LSDA+U | FM | -8455,959927 | -8455,892102 | 255,031 | 235.05 | 4.60 | 3.70 | 5.52 | 5.52 |
| | FiM | -8455,924170 | -8455,916186 | 278.61 | 263.22 | 4.04 | 4.73 | 5.47 | 5.47 |
| Hybrid | FM | -8454,125524 | -8455,080886 | 221.528 | 147.30 | 4.91 | 3.95 | 5.55 | 5.73 |
| | FiM | -8454,049235 | -8454,052115 | 109.65 | 128.62 | 4.65 | 4.18 | 5.75 | 5.75 |
| Theo ^[4] | FM | | | 240.89 | | 4.98 | | 5.64 | |
| Exp ^[3] | | | | | | | | 5.65 | |

III.3.3 Co₂FeSi :

La figure (III.7) montre la variation de l'énergie totale du matériau Co₂FeSi avec le volume dans deux structures pour les phases ferromagnétique et ferrimagnétique. Nous avons également calculé le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' en ajustant l'équation (III.1). D'après les courbes de la figure III.7, on remarque que le matériau Co₂FeSi est stable dans la phase Cu₂MnAl ferromagnétique pour les trois approximations LSDA, LSDA+U et EECE, la règle régissant l'occupation des sites X et Y est aussi vérifiée pour ce matériau. Le paramètre du réseau calculé est égal à 5.49 Å à l'aide de la LSDA, à 5.55 Å à l'aide de la LSDA+U et à 5.61 Å à l'aide de EECE. En comparant nos résultats avec la valeur expérimentale 5.66 Å, on voit que la LSDA sous-estime le paramètre du réseau de 3%, LSDA+U le sous-estime de 1.94% et EECE le sous-estime de 0.88%, l'introduction de la correction d'Hubbard a amélioré la valeur obtenue par LSDA tandis que EECE a donné des valeurs proches de l'expérimentale.

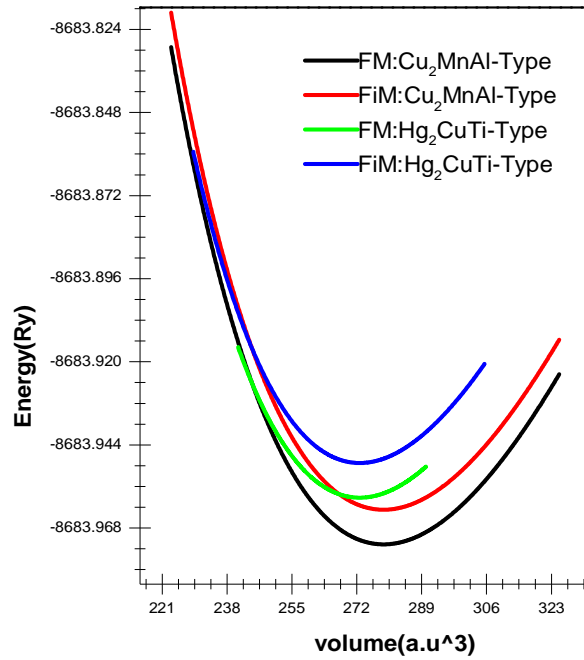


Figure III.6a La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co₂FeSi avec LSDA dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu₂MnAl type et Hg₂CuTi-type.

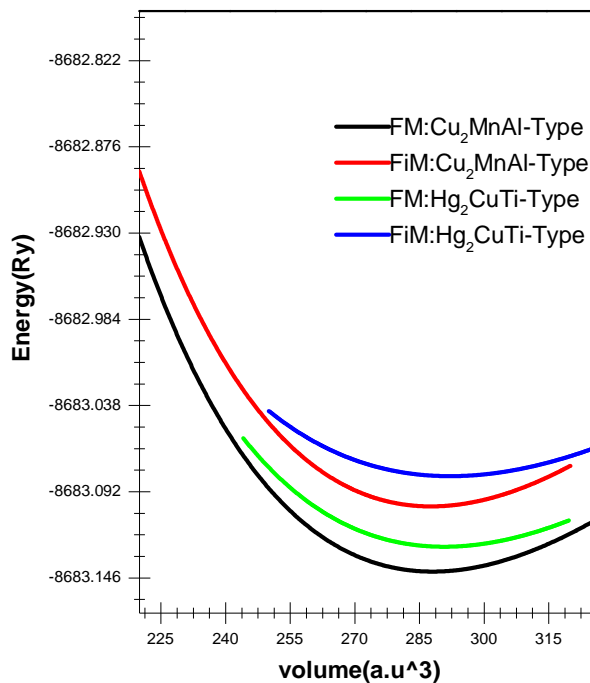


Figure III.6b La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co₂FeSi avec LSDA+U dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu₂MnAl-type et Hg₂CuTi-type.

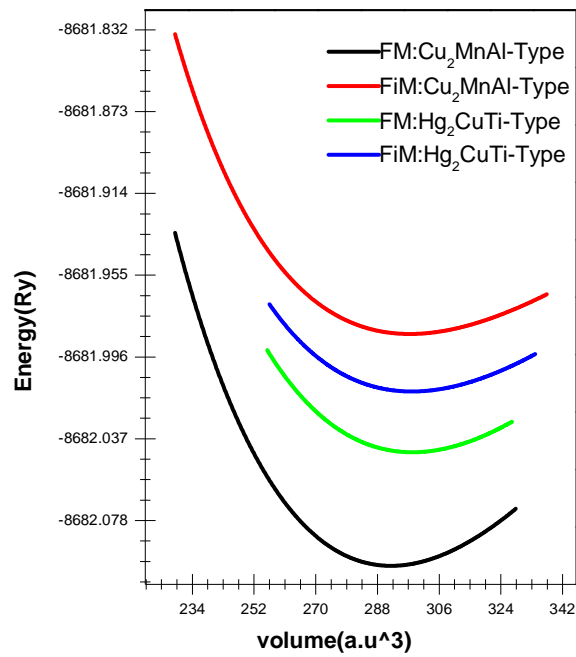


Figure III.6c La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Co_2FeSi avec : a) LSDA, b) LSDA+U, c) EECE dans la phase ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FiM) pour les structures Cu_2MnAl -type et Hg_2CuTi -type

Tableau III.3c Energie totale, B, B' et paramètre de maille du Co_2FeSi

| | | Energie totale (Ry) | | B | | B' | | a ₀ | |
|---------------|------------|---------------------|--------------|---------------------|----------|---------|----------|----------------|-------------------------|
| | | Cu2MnAl- | Hg2CuTi- | Cu2MnAl- | Hg2CuTi- | Cu2MAl- | Hg2CuTi- | Cu2MnAl- | Hg2CuTi- |
| | | type | type | type | type | type | type | type | type |
| LSDA | FM | -8683.972730 | -8683.949244 | 249.48 | 268.39 | 4.35 | 4.73 | 5.49 | 5.45 |
| | FiM | -8683.962658 | -8683.949204 | 249.48 | 266.48 | 4.35 | 4.74 | 5.49 | 5.45 |
| LSDA+U | FM | -8683.142001 | -8683.138430 | 234.93 | 197.08 | 4.07 | 4.06 | 5.55 | 5.56 |
| | FiM | -8683.101267 | -8683.082230 | 252.04 | 157.53 | 3.65 | 3.31 | 5.54 | 5.57 |
| Hybrid | FM | -8682.100717 | -8682.043759 | 229.94 | 188.20 | 4.26 | 4.34 | 5.57 | 5.61 |
| | FiM | -8681.985083 | -8682.013289 | 162.54 | 160.40 | 4.95 | 5.19 | 5.61 | 5.61 |
| Theo | FM | | | 204 ^[22] | | | | | |
| Exp | | | | | | | | | 5.64 ^[23,24] |

III.4 Les constantes élastiques :

Les constantes élastiques des solides définissent la réponse d'un matériau à un stress appliqué. En particulier elles sont parmi la plupart des propriétés qui fournissent des informations au sujet de stabilité. Pour cette étude, nous suivons la méthode présentée par Charpin [5] qui consiste à appliquer une contrainte et calculer le stress. Pour le système cubique, trois constantes élastiques indépendantes (c_{11} , c_{12} , c_{44}), la constante élastique c_{11} reflète la résistance du cristal à une contrainte appliquée sur les plans (100) suivants la direction $\langle 100 \rangle$ tandis que la constante c_{44} représente la résistance à une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction $\langle 010 \rangle$. La constante c_{12} n'a pas de signification physique mais son combinaison avec d'autres constantes permet de calculer d'autres paramètres: le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le facteur d'anisotropies A en utilisant les approximations de Voigt-Reuss-Colline [6] :

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right) \quad \text{III.3}$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad \text{III.4}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{III.5}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III.6}$$

Pour les cristaux cubiques, la condition pour la stabilité mécanique parmi les constantes élastiques C_{ij} sont :

$$(c_{11} - c_{12})/2 > 0, (c_{11} + 2c_{12})/3 > 0, c_{44} > 0 \text{ et } (c_{11} > B > c_{12}).$$

Ces conditions s'appellent les critères de "Born-Huang" [7]. Les constantes C_{ij} , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le facteur d'anisotropies A calculées pour Co_2CrSi , Co_2MnSi et Co_2FeSi sont récapitulés dans le Tableau III.4, qui répond clairement aux critères de "Born-Huang".

Le module G de cisaillement représente la résistance à la déformation en plastique produite par une contrainte appliquée, alors que le module de compressibilité représente la réponse du matériel à une compression isotrope ou dans l'autre signification ; la résistance à la rupture. Selon les critères de Pugh [8], la valeur critique du rapport B/G est 1.75, c.-à-d., si le

$B/G > 1.75$ le composé est ductile, autrement il est fragile. Il est clairement, de nos résultats obtenus par toutes les approches utilisées, que les Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$) sont ductiles. Un autre index de nature (fragile) ductile peut également être connu du ν du coefficient de Poisson, pour un matériau fragile ν doit être $< 1/3$, autrement le matériel est ductile ; confirmant respectivement que les composés Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$) sont ductiles. La valeur du coefficient de Poisson peut prévoir également le comportement de liaison des matériaux, pour les matériaux covalents ($\nu < 0.1$) ; considérant que pour les matériaux ioniques, une valeur typique est plus grande ou égale à 0.25 [9] ; les valeurs calculées du ν montrent une contribution ionique significative dans la liaison intra-atomique. Le module de Young (E) employé pour fournir une mesure de la rigidité du solide [10] ; les valeurs plus grandes de E indiquent que les trois composés Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$) sont des matériaux plus durs. Un autre paramètre important est le facteur d'anisotropie (A) ; pour un cristal isotrope, (A) est égal à 1, alors que toute valeur inférieure ou supérieure à 1 indique l'anisotropie de ce matériau. Il est à noter que les trois composés Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$) ont un facteur d'anisotropie obtenue par les trois approches supérieur à la valeur critique séparant les matériaux isotropiques et anisotropiques. De ce fait on peut déduire que nos trois composés sont anisotropes. Il est important de souligner que, à notre connaissance, il n'y a pas d'études expérimentales précédentes explorant les constantes élastiques pour ces matériaux.

Tableau III.4a constantes C_{ij} (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), coefficient de Poisson ν , et le facteur d'anisotropies A

| | C_{11} | C_{12} | C_{44} | G | E | ν | B/G | A |
|--|----------|----------|----------|--------|--------|-------|-------|------|
| Co_2CrSi | | | | | | | | |
| LSDA | 303.761 | 201.023 | 179.704 | 109.13 | 288.64 | 0.42 | 2.48 | 3.50 |
| LSDA+U | 304.037 | 185.015 | 161.121 | 108.11 | 284.97 | 0.42 | 2.41 | 2.71 |
| EECE | 272.353 | 195.228 | 169.451 | 94.48 | 250.48 | 0.43 | 2.57 | 4.39 |

Tableau III.4b constantes C_{ij} (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), coefficient de Poisson ν , et le facteur d'anisotropies A

| | C_{11} | C_{12} | C_{44} | G | E | ν | B/G | A |
|---------------------------|----------|----------|----------|--------|---------|-------|-------|-------|
| Co₂MnSi | | | | | | | | |
| LSDA | 365,168 | 210,0593 | 183,142 | 97,832 | 260,983 | 0,474 | 2.676 | 2.361 |
| LSDA+U | 365,437 | 199,8293 | 173,891 | 99,117 | 263,247 | 0,465 | 2.573 | 2.204 |
| EECE | 317.56 | 182,499 | 181,466 | 95,293 | 250,029 | 0,440 | 2.325 | 2.540 |
| Other ^[4] | 313.91 | 203.44 | 101.58 | 79.54 | 215.08 | 0.35 | 3.04 | |

Tableau III.4c constantes C_{ij} (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), coefficient de Poisson ν , et le facteur d'anisotropies A

| | C_{11} | C_{12} | C_{44} | G | E | ν | B/G | A |
|---------------------------|----------|----------|----------|--------|--------|-------|-------|------|
| Co₂FeSi | | | | | | | | |
| LSDA | 315.128 | 200.901 | 168.972 | 109.49 | 286.62 | 0.41 | 2.28 | 2.96 |
| LSDA+U | 316.325 | 186.026 | 163.523 | 113.06 | 292.31 | 0.40 | 2.08 | 2.51 |
| EECE | 287.653 | 183.864 | 163.729 | 103.46 | 269.92 | 0.41 | 2.22 | 3.16 |
| Other ^[22] | 247 | 182 | 133 | | | | | |

III.5 Les propriétés électroniques :

Dans cette section nous décrivons comment il est possible de calculer quelques propriétés électroniques importantes. Cette importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la structure de bande d'énergie, la densité d'état (DOS pour : Density Of States) et la densité de charges électroniques.

III.5.1 Structures de bandes d'énergie :

L'occupation énergétique des électrons dans un cristal ne pouvaient occuper que certains niveaux. Chaque, deux électrons appariés forment une bande d'énergie. Les niveaux de plus basse énergie (les énergies sont négatives) correspondent à des électrons fortement liés aux atomes dans le cristal, ces niveaux s'appellent aussi niveau de cœur, pour déplacer ces représentation des relations $E(k)$ ne peut être effectuée intégralement dans un espace à trois

dimensions. Une représentation incomplète mais qui permet d'apprécier pleinement les propriétés de la structure de bandes est souvent effectuée en portant $E_n(k)$ pour des k le long d'axes particuliers du réseau réciproque. Les axes choisis préférentiellement sont des axes de symétrie de la première zone de Brillouin figure III.7.

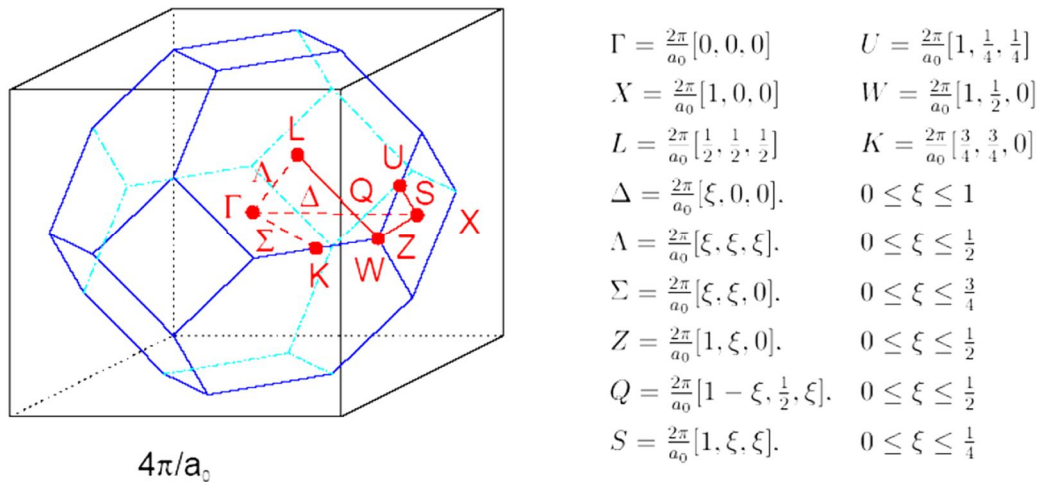


Figure III.7 La première zone de Brillouin et les directions de haute symétrie.

L'occupation des différents états d'énergie par les électrons suit la distribution de Fermi-Dirac. Il existe une énergie caractéristique, le **niveau de Fermi**, qui fixe, lorsque le matériau est à une température de zéro Kelvin, le niveau d'énergie jusqu'où on trouve les électrons, c'est-à-dire le niveau d'énergie du plus haut niveau occupé. Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique du système. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié à la façon dont les bandes sont occupées.

- Dans les **conducteurs**, le niveau de Fermi est dans une bande permise qui est dans ce cas la bande de conduction. Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique, et donc circuler d'atomes en atomes.
- Dans les **isolants** et les **semi-conducteurs**, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction.

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. On distingue deux types de gap :

Gap direct : le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence.

Gap indirect : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont en des points différents de l'espace réciproque.

Nous avons calculé les structures de bandes des matériaux Full-Heusler Co_2MSi ($\text{M}=\text{Cr}$, Mn et Fe) le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant les approches suivants LSDA, LSDA+U et EECe. Seulement les résultats de la phase ferromagnétique calculés au volume à d'équilibre sont présentés.

On visualise les allures de la structure de bandes du matériau Co_2MSi ($\text{M}=\text{Cr}$, Mn et Fe) sur les figures III.8a à III.8c, III.9a à III.9c et III.10a à III.10c.

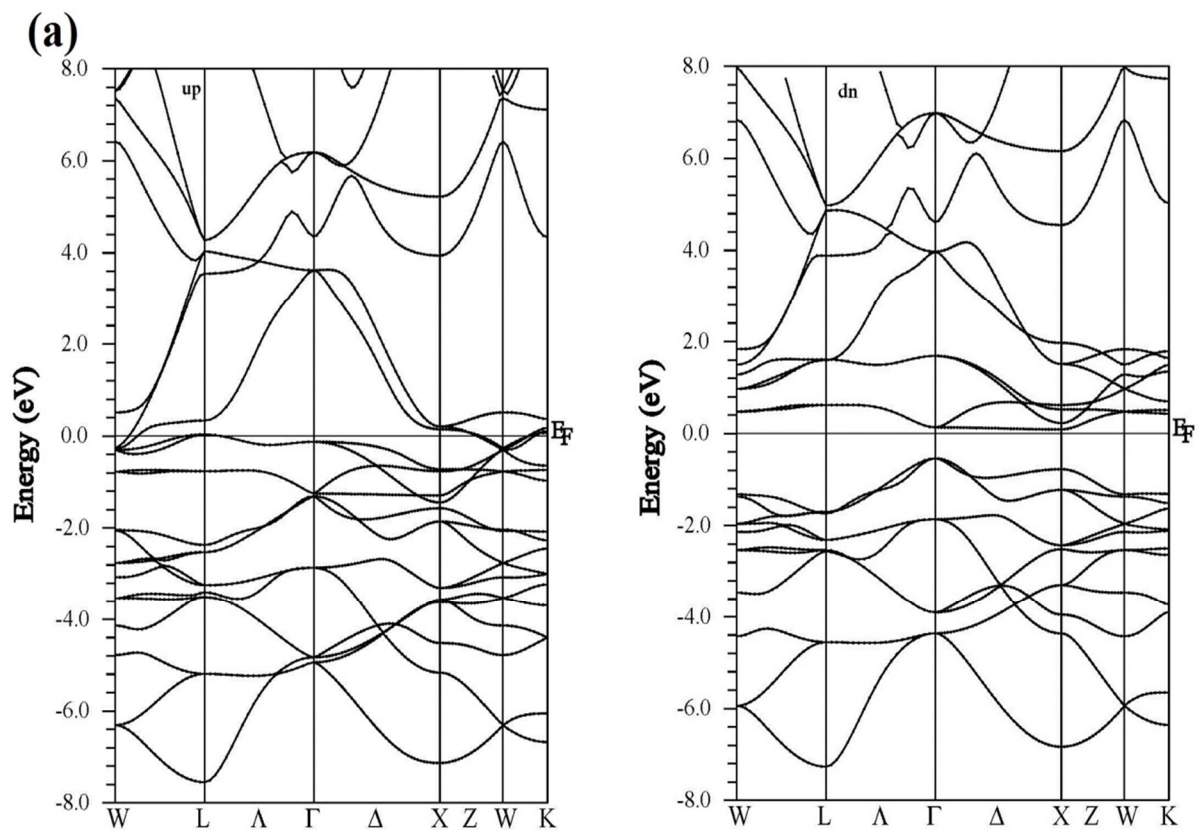


Figure III.8a la structure de bande du composé Co_2CrSi calculée par LSDA

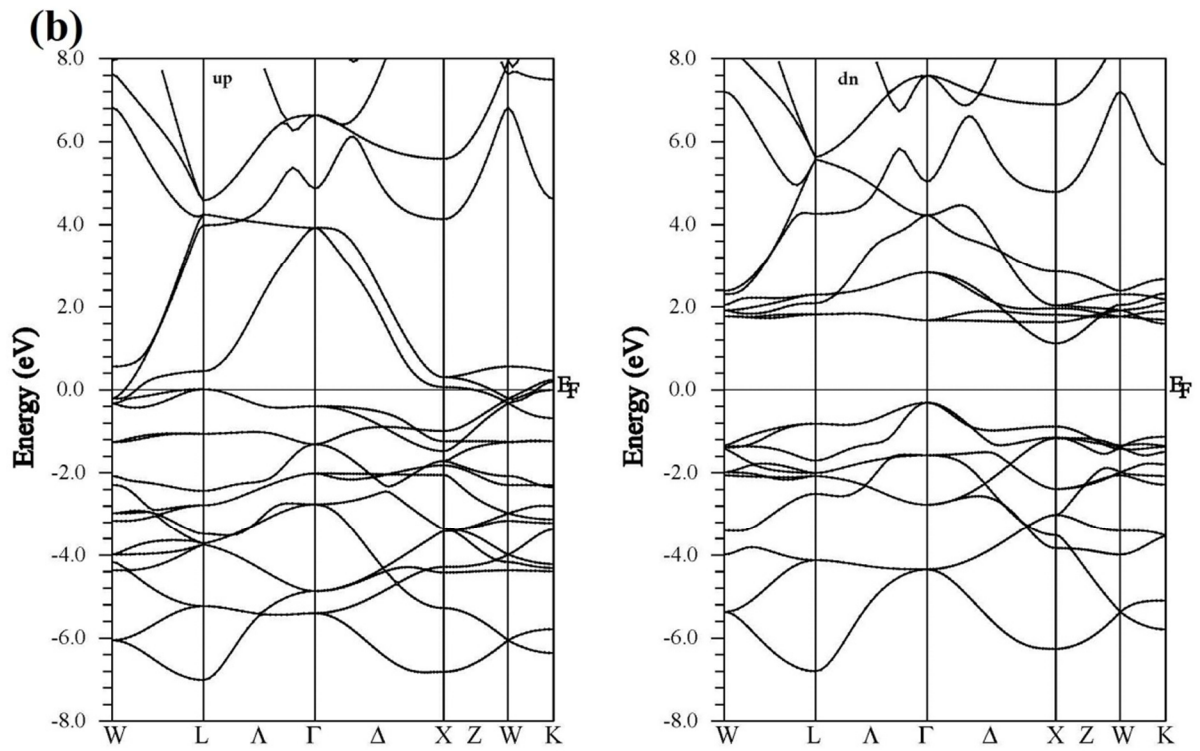


Figure III.8b la structure de bande du composé Co_2CrSi calculée par LSDA+U

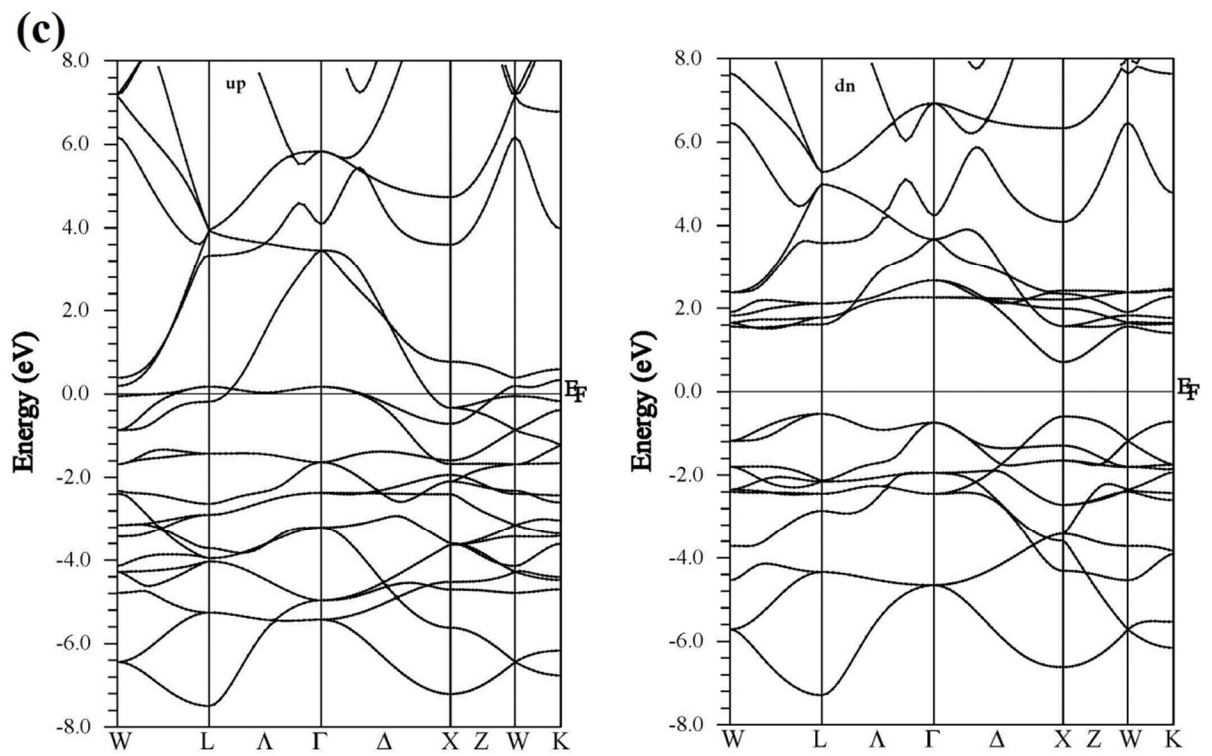


Figure III.8c la structure de bande du composé Co_2CrSi calculée par EECE

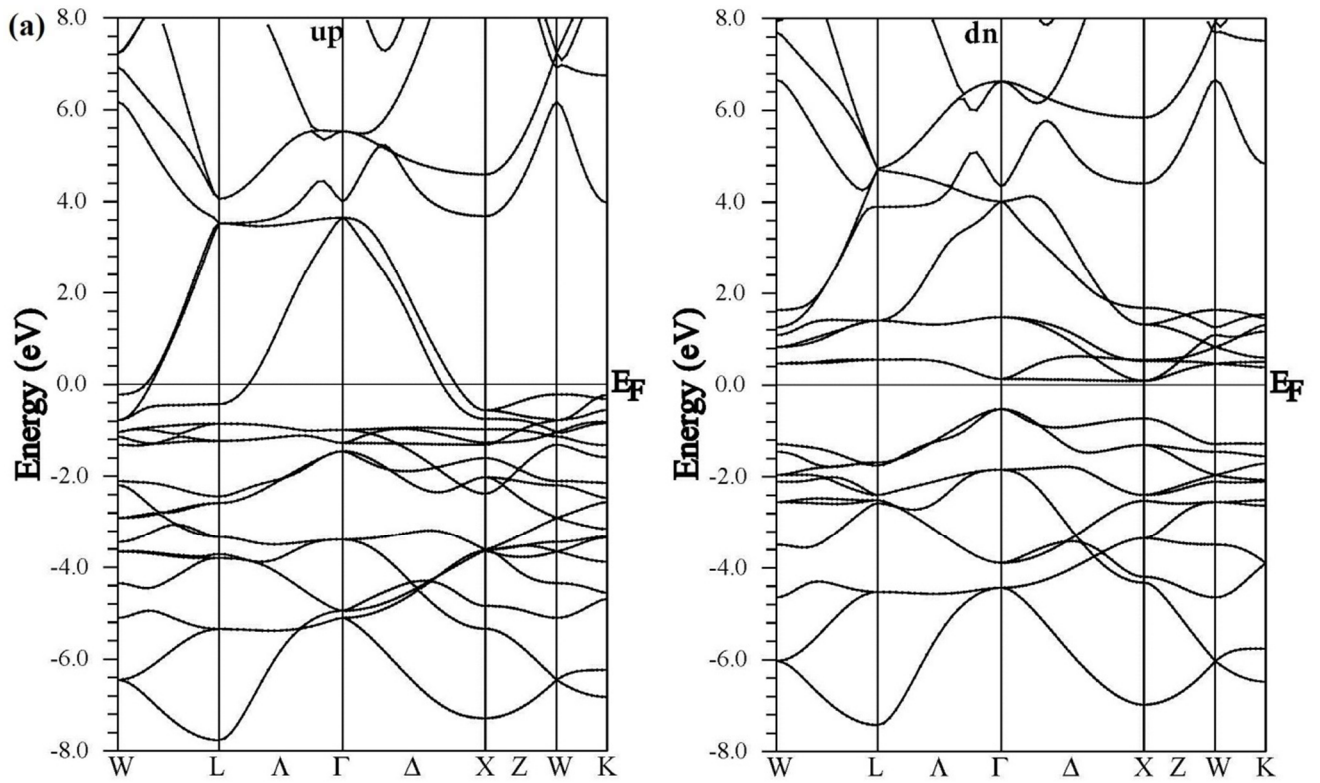


Figure III.9a la structure de bande du composé Co_2MnSi calculée par LSDA

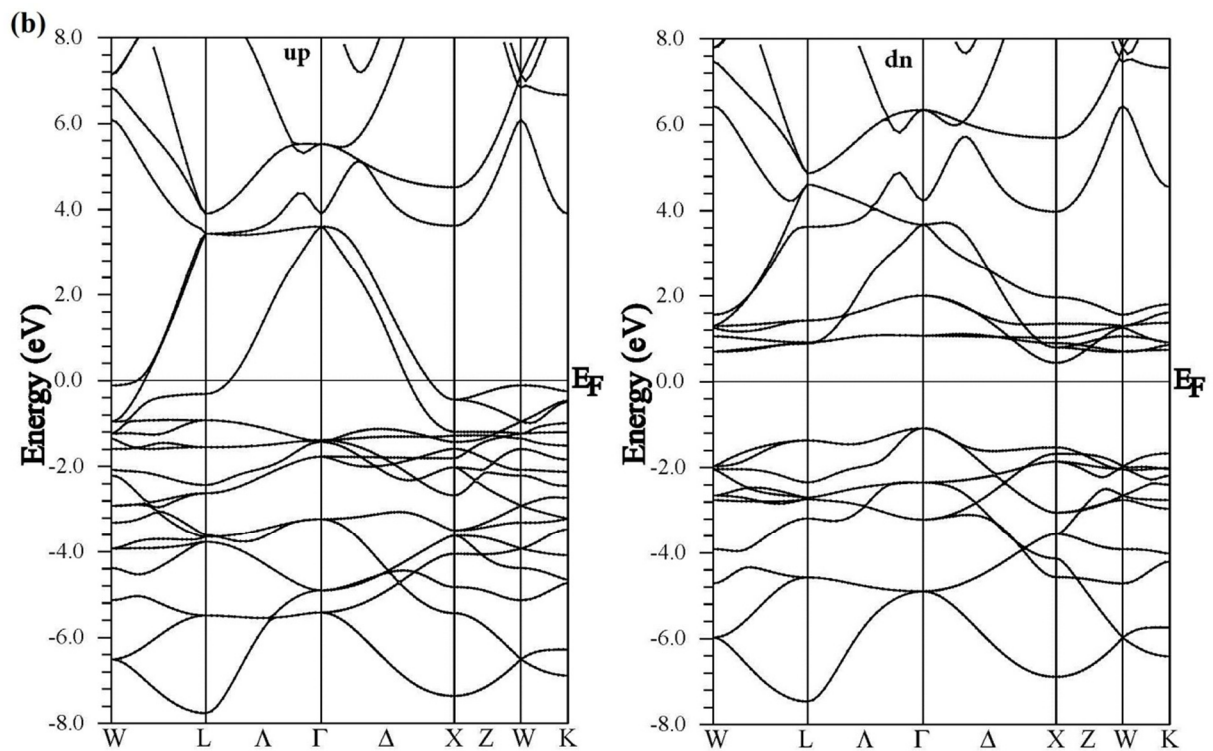


Figure III.9b la structure de bande du composé Co_2MnSi calculée par LSDA+U

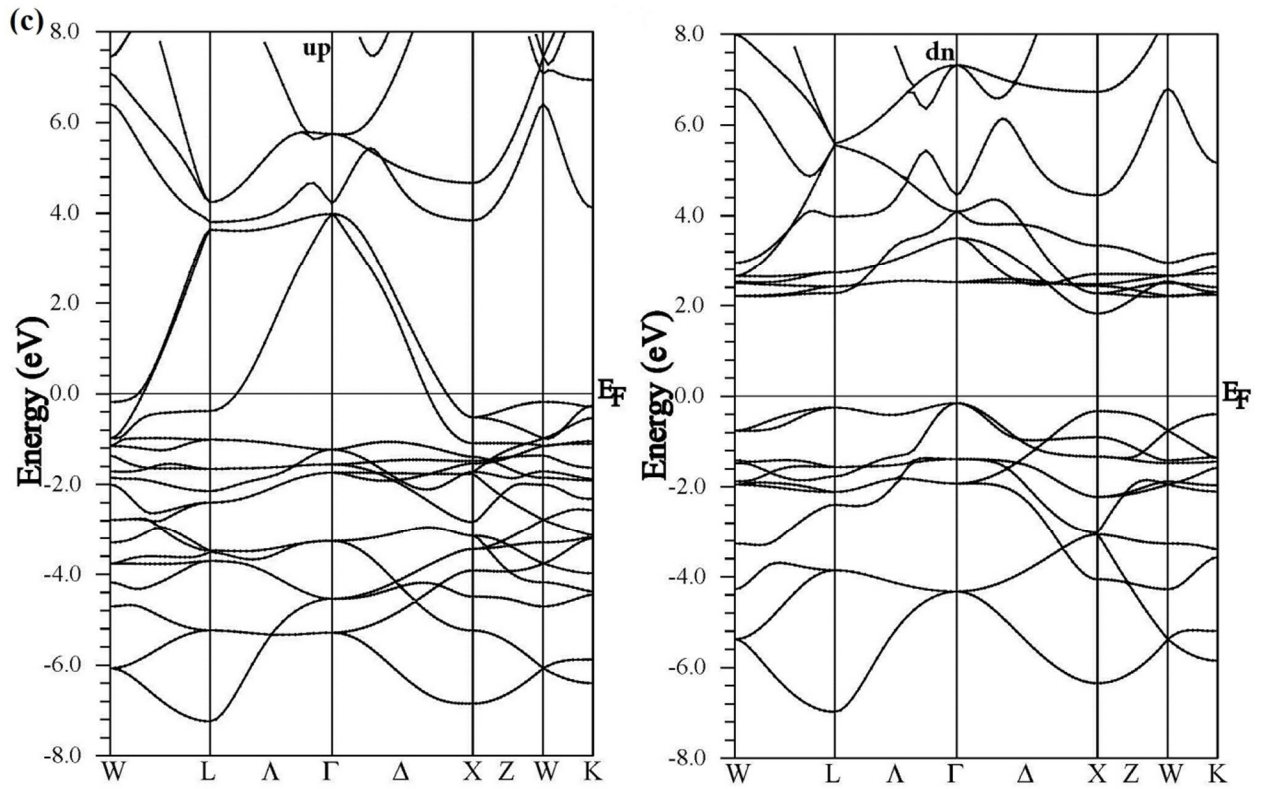


Figure III.9c la structure de bande du composé Co_2MnSi calculée par EECE

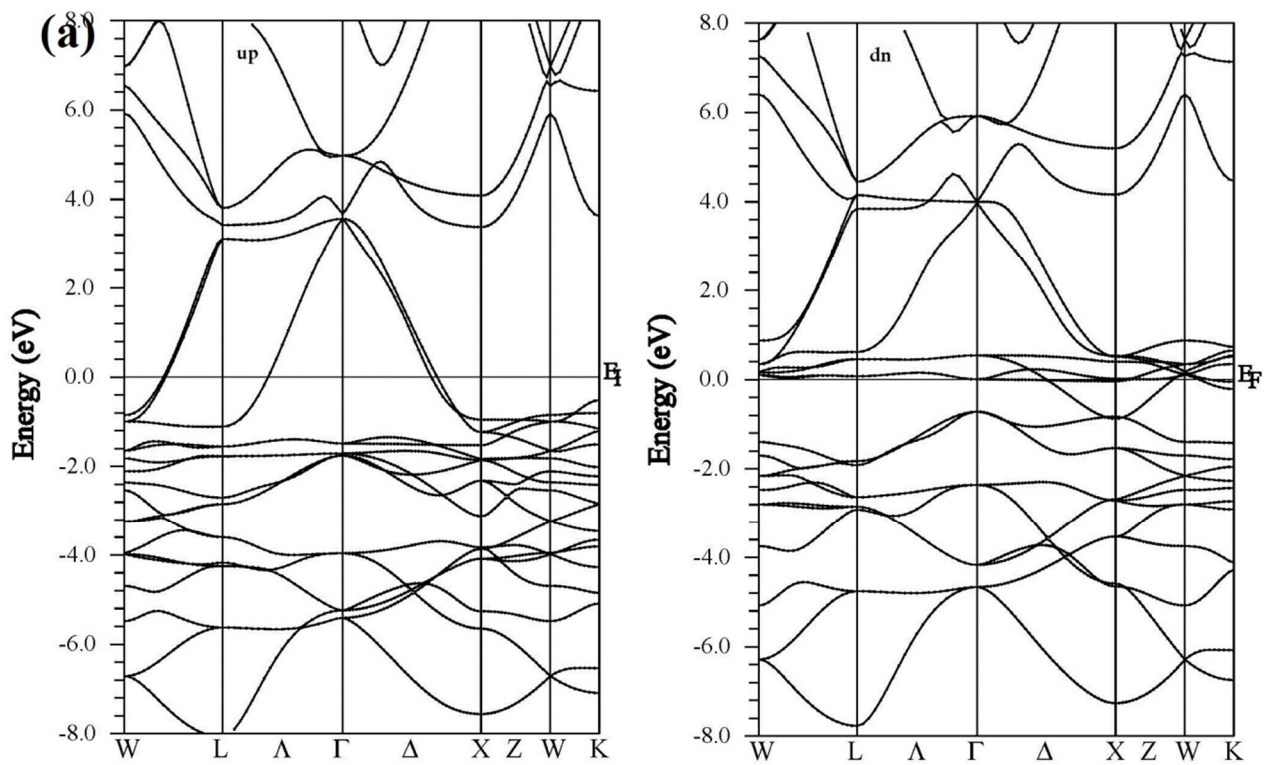


Figure III.10a la structure de bande du composé Co_2FeSi calculée par LSDA

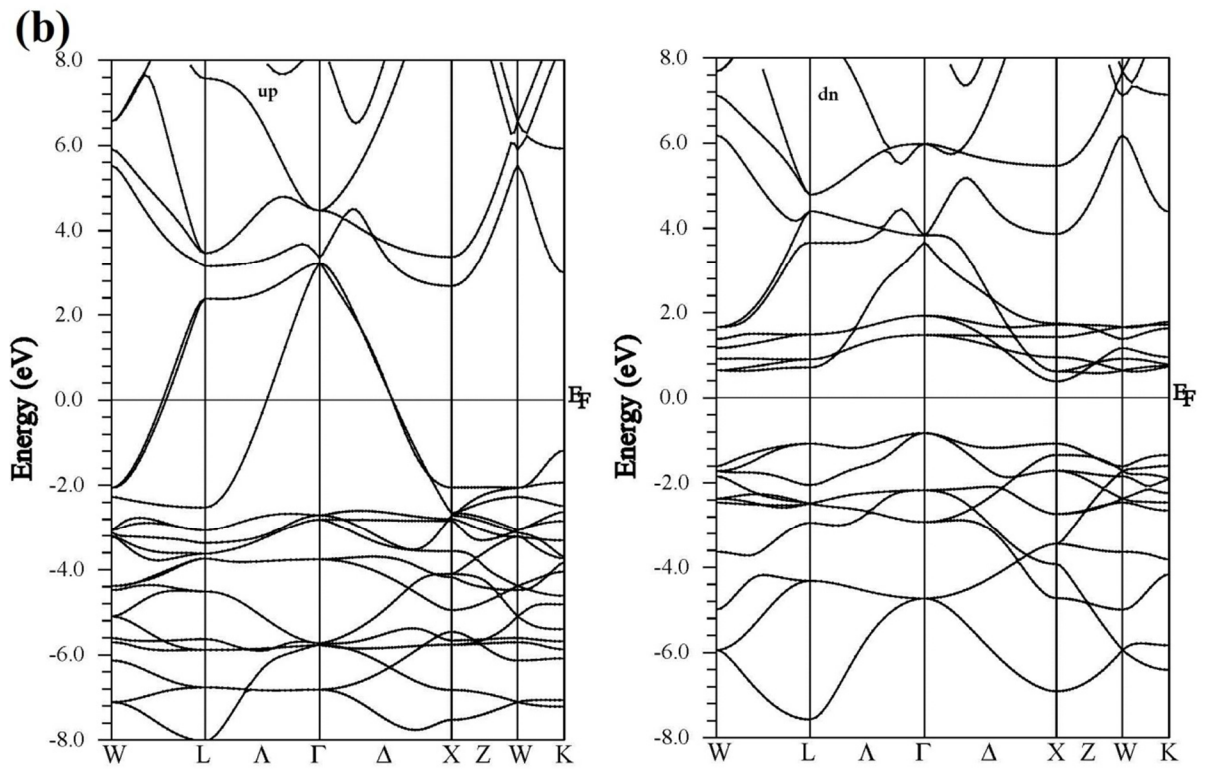


Figure III.10b la structure de bande du composé Co_2FeSi calculée par LSDA+U

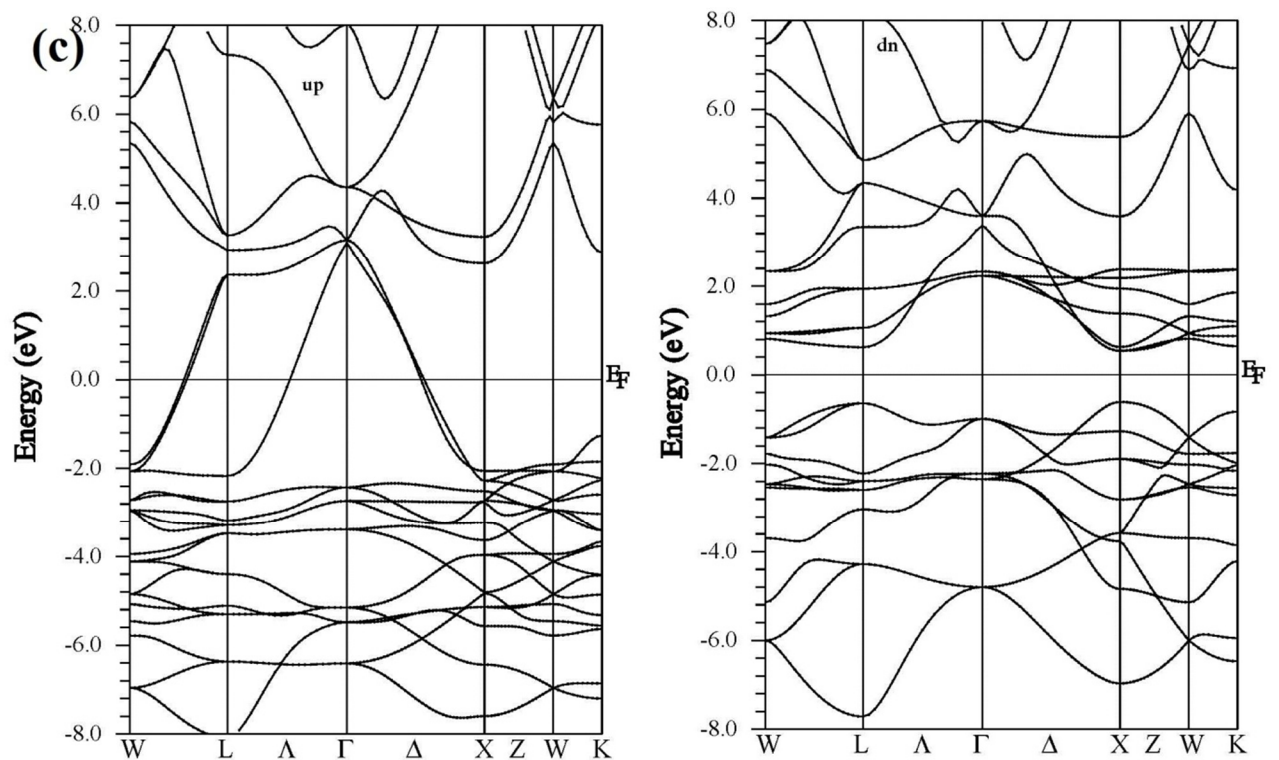


Figure III.10C la structure de bande du composé Co_2FeSi calculée par ECE

On remarque que les allures des courbes de dispersion sont très similaires pour les spins up et quelques différences en spin down, dont certaines sont simples qui peuvent être décrites par l'éclatement des bandes et le déplacement de niveau de Fermi vers la bande de valence ou conduction. La seule différence majeure en spin down est le caractère métallique du matériau Co_2FeSi par LSDA. Les structures de bandes dans la majorité de spin présentent une grande ressemblance entre les allures obtenues par toutes les approches utilisées mentionnées ci-dessus, les bandes de valence et la bande de conduction sont chevauchées ce qui démontre le comportement métallique suivant cette direction de spin. Alors que la présence d'un gap dans la minorité de spin contenant le niveau de Fermi confirme le caractère semi-conducteur en cette direction de spin sauf le matériau Co_2FeSi qui présente le caractère métallique dans les deux directions de spin par l'approche LSDA.

Co_2CrSi : est métalliques en spin up et possèdent un gap en spin down, cette propriété est obtenue par toutes les approximations utilisées, donc ce matériau est un demi métal. Le maximum de la bande de valence est situé au point Γ par LSDA et LSDA+U et situé au point L par EECE et le minimum de la bande de conduction au point X par les trois approches, donc on est devant un gap indirect. Les valeurs de la largeur de la bande interdite sont regroupées au tableau III.5a. L'introduction de la correction d'Hubbard a éclaté le gap à la minorité de spin d'environ 227% est supérieure légèrement à la valeur obtenue par EECE, cette dernière a éclaté la bande interdite à 200%.

Co_2MnSi : LSDA, LSDA+U et EECE donnent une forme assimilée de structure de bande avec une différence en valeur de la bande interdite, on est ici devant un gap indirect Γ -X. Il est clair que le niveau de Fermi dans la minorité de spin soit décalé du haut de la bande interdite (LSDA) jusqu'au bas de cette bande (fonctionnel hybride EECE) passant par le milieu du gap (LSDA+U) ; Par conséquent, le composé Co_2MnSi présente un caractère demi-métallique pour toutes les approximations utilisées. Les résultats de la largeur de la bande interdite des spins minoritaire regroupés au tableau III.5b montrent une différence significative entre les largeurs des intervalles de bande interdites obtenus par les approximations utilisées; LSDA donne une valeur de 0,57 eV, tandis que LSDA + U donne 1,55 eV, ce qui est supérieur à celui obtenu par LSDA d'environ 300%. En revanche, la valeur de la bande interdite calculée par EECE est de 1,96 eV est supérieur à la valeur de la bande interdite calculée par LSDA+U.

Co_2FeSi : La méthode LSDA a échoué à prédire que le matériau Co_2FeSi d'être un demi métal, tandis que les méthodes LSDA+U et EECE ont réussi de prévoir un gap dans la minorité de spin mais avec une différence en nature de la bande interdite ; la méthode LSDA+U a donné un maximum de la bande de valence au point Γ et un minimum de la

bande de conduction au point X, donc on est devant un gap indirect contrairement à EECE où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont correspond au même point X, donc on est devant un gap direct. L'écart entre les valeurs des gaps obtenus par LSDA+U et EECE Tableau III.5c en ce cas est négligeable.

En générale, il y a des écarts remarquables entre les différentes valeurs dues au fait que la méthode LSDA a échoué dans les calculs de la bande interdite des isolants et semi-conducteurs avec une précision acceptable, souvent LSDA sous-estime la bande interdite [11] en raison de la négligence de la corrélation dans les métaux de transition et les terres rares, alors que l'inconvénient de EECE est d'éclater le gap excessivement [12]. Cette disparité dans les résultats n'est pas limitée seulement à notre étude, mais s'étale plutôt à d'autres résultats [13] ; PBE et GW donnent un gap de 0.82 eV et de 0.95 eV respectivement. Malheureusement, nous n'avons pas des résultats expérimentaux exacts à comparer.

Tableau III.5a gap calculés pour Co₂CrSi

| | LSDA | LSDA+U | EECE | Other |
|-----------|------|--------|------|---|
| E_{gap} | 0.63 | 1.43 | 1.24 | 0.878 ^[21] 0.91 ^[20] |

Tableau III.5b gap calculés pour Co₂MnSi

| | LSDA | LSDA+U | EECE | Other |
|-----------|------|--------|------|---|
| E_{gap} | 0.57 | 1.55 | 1.96 | 0.82 ^[13] PBE 0.95 ^[13] GW |

Tableau III.5c gap calculés pour Co₂FeSi

| | LSDA | LSDA+U | EECE | Other |
|-----------|-------|--------|------|-------|
| E_{gap} | métal | 1.07 | 1.15 | |

III.5.2 Densité d'état :

On définit une densité d'états (DOS) par la fonction $N(E)$, telle que $N(E)dE$ soit le nombre d'états d'énergie compris entre les énergies E et $E + dE$. Elle permet l'analyse visuelle rapide de la structure électronique et de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) des Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) ont été calculées en utilisant le paramètre de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide de la LSDA, LSDA+U et EECE.

Elles sont représentées dans les figures III.11, III.12, III.13 le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies est montré par des lignes verticales discontinues. Les allures de la densité d'états des composés Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) sont similaires, de légères différences qualitatives peuvent être tirées. La continuité du DOS au niveau de Fermi pour la majorité de spin et la présence d'un gap en minorité de spin sauf pour Co_2FeSi avec LSDA, est un facteur indiquant le caractère demi métallique des composés Co_2CrSi et Co_2MnSi par toutes les approches utilisées, ce caractère est obtenu pour Co_2FeSi par LSDA+U et EECE et un caractère métallique par LSDA.

Le DOS autour du niveau de Fermi dans la minorité de spin est dû à l'hybridation entre les orbitales les plus proches voisins des Co-Co-3d au-dessous du niveau de Fermi et également entre les orbitales les plus proches voisins Co-M-3d ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) au-dessus du niveau de Fermi. La partie basse de la bande de valence située entre -7eV et -3.5eV est formées essentiellement par la contribution des états p de Si, la partie supérieure de la bande de conduction au-dessus de 4eV est une mixture des orbitale sp de Si. Les orbitales sp de l'élément Si n'ont aucune contribution à la formation de gap à la minorité de spin.

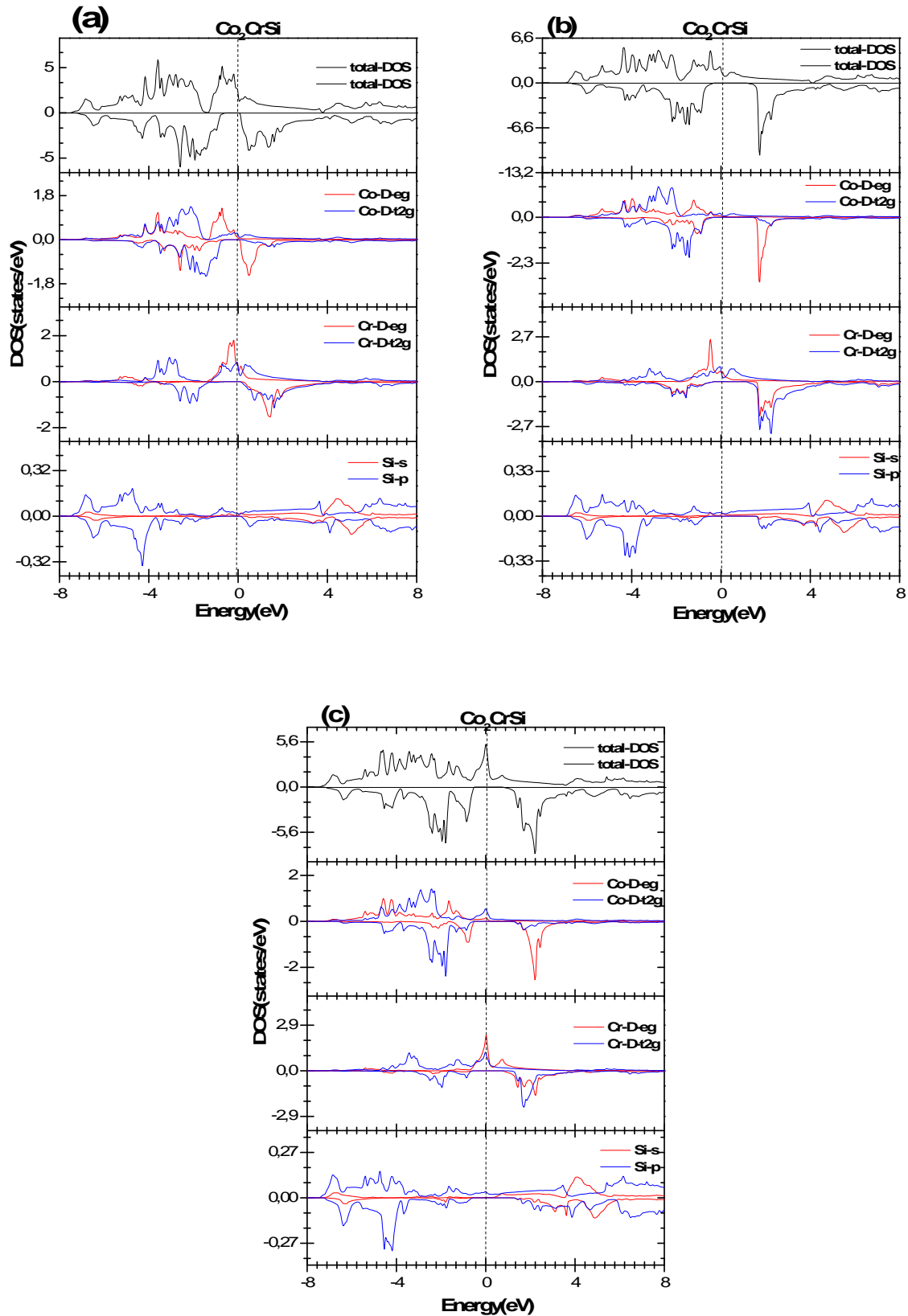


Figure III.11 densités d'états électroniques totale et partielle pour Co_2CrSi par :a) LSDA, b) LSDA+U, c) EECE

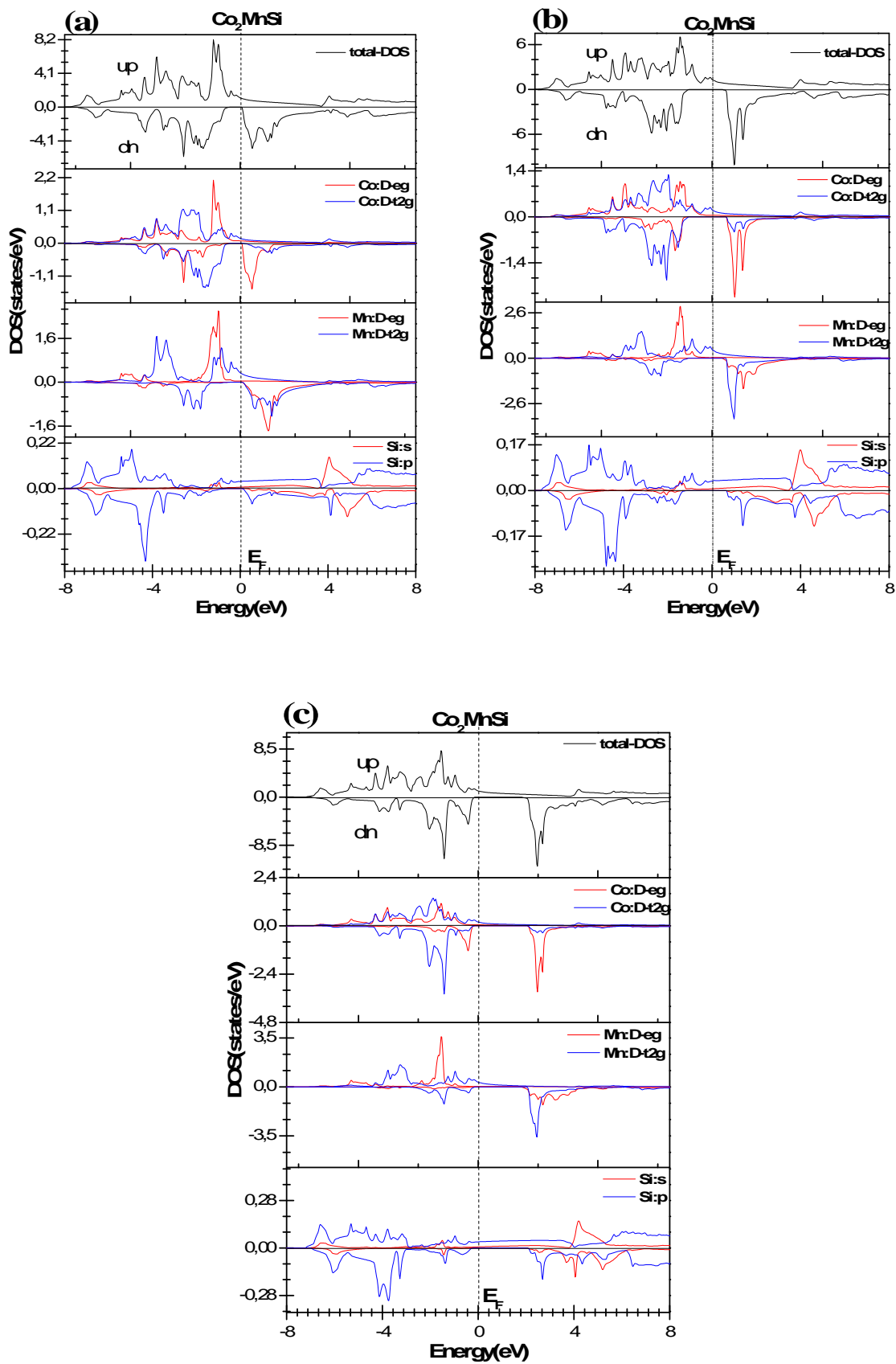


Figure III.12 densités d'états électroniques totale et partielle pour Co_2MnSi par :a) LSDA, b) LSDA+U, c) EEC

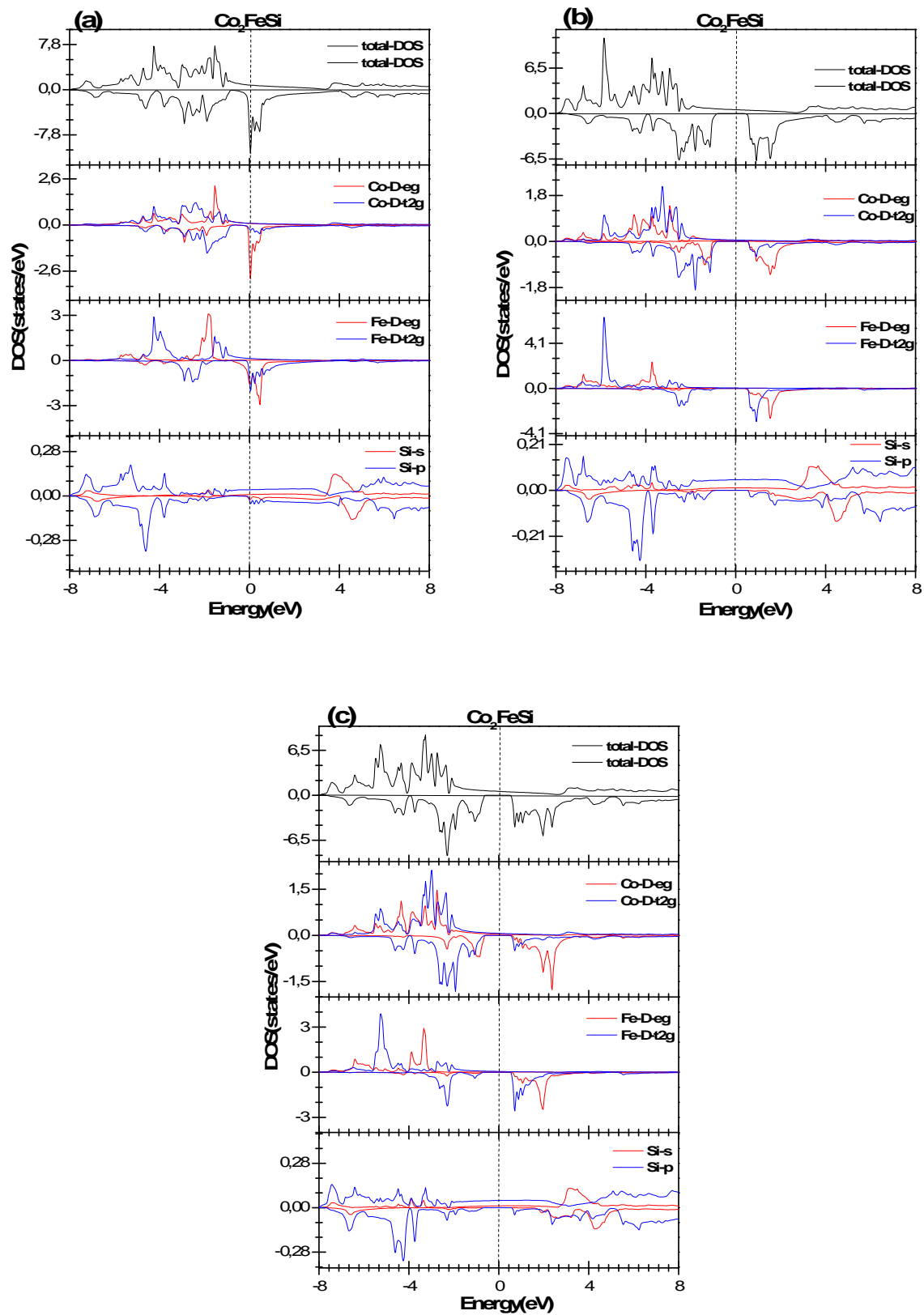


Figure III.13 densités d'états électroniques totale et partielle pour Co_2FeSi par : a) LSDA, b) LSDA+U, c) EECF

III.5.3 La densité de charge électronique :

La densité de charge électronique permet d'avoir une meilleure connaissance de la répartition des électrons dans le solide. En particulier, la distribution de la densité de charge selon un plan cristallographique associée à la bande de valence est un aspect important de la structure électronique puisqu'elle permet de connaître la nature des liaisons qui s'établissent entre les constituants d'un matériau. La délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente : les deux atomes concernés mettent en commun des électrons de valence, qui sont les électrons des dernières sous-couches en commun et forment une ou plusieurs paires d'électrons liantes. Au contraire, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique, ce type de liaisons se forment entre ions de signes contraires et mettent en jeu la force électrostatique classique. Il existe tous les intermédiaires, pour lesquels on parle de *liaison iono-covalente*, c'est-à-dire partiellement ionique et partiellement covalente. Elle se produit lors de l'union d'un élément électronégatif avec un élément d'électronégativité inférieure.

La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité d'existence d'un électron de charge « e » dans une région de l'espace. Elle s'écrit :

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \quad \text{III.7}$$

Dans le présent travail, nous avons calculé la distribution de la densité de charge de valence pour les composés Co_2MSi ($M=\text{Cr}$, Mn et Fe) dans la structure $L2_1$ ferromagnétique suivant le plan (110) pour les deux directions de spin en utilisant les approches : LSDA, LSDA+U et EECE. La distribution de charge est illustrée par les figures III.14a à III.14c, III.15a à III.15c et III.16a à III.16c où sont représentés les contours des densités de charge des électrons de valence. Une comparaison initiale entre les contours de la densité de charges montre une topologie identique pour l'ensemble des Heusler étudiés; les contours de la distribution de charges indiquent ainsi une similitude de la nature des liaisons chimiques de ces matériaux. A partir de ces figures, on peut voir qu'il existe une forte localisation de la charge autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles, ce transfert de charge révèle le fort caractère de la liaison ionique de ces composés avec un faible caractère covalent entre Co et (Cr, Mn et Fe).

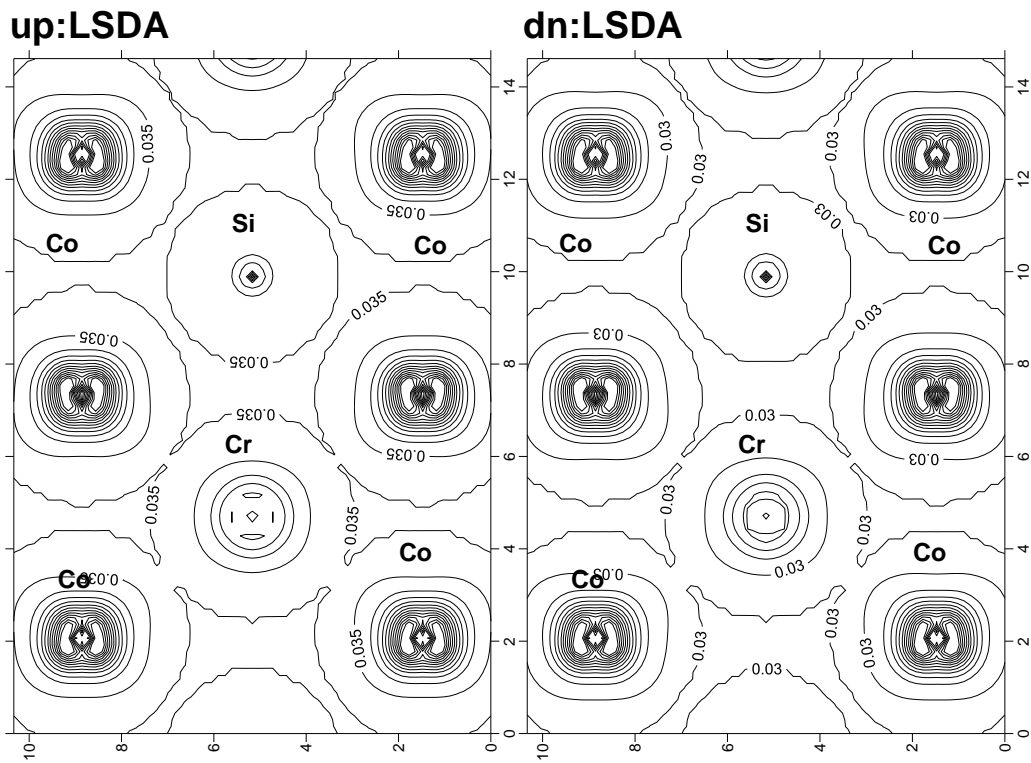


Figure III.14a densités de charge électronique de valence du matériau Co_2CrSi par LSDA

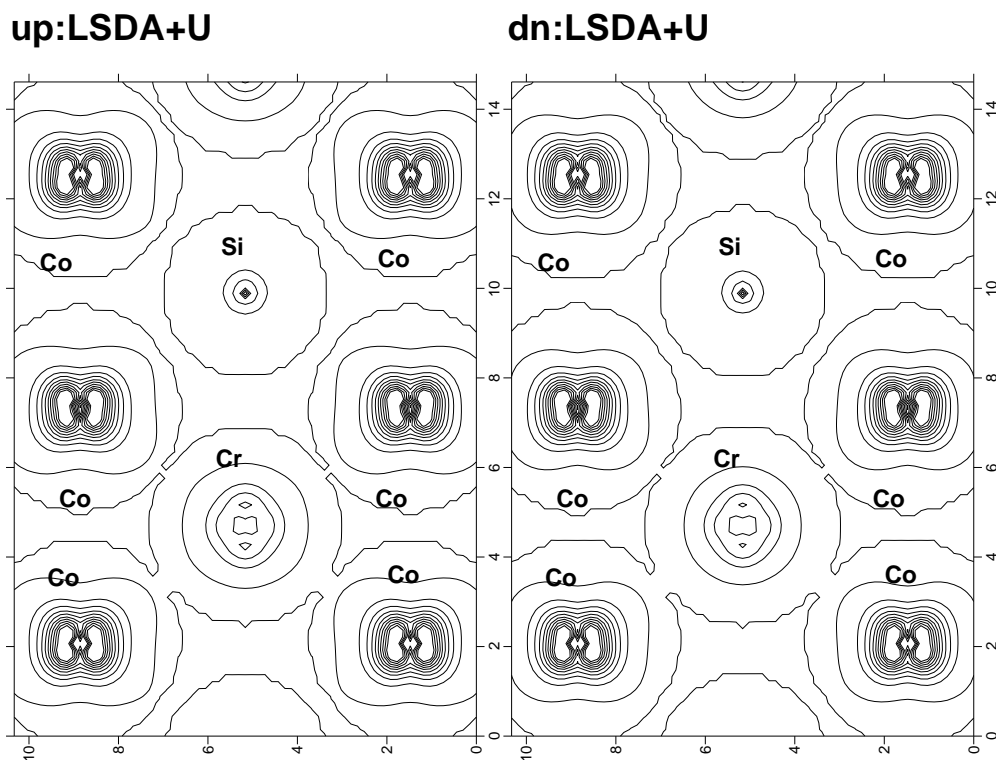


Figure III.14b densités de charge électronique de valence du matériau Co_2CrSi par LSDA+U

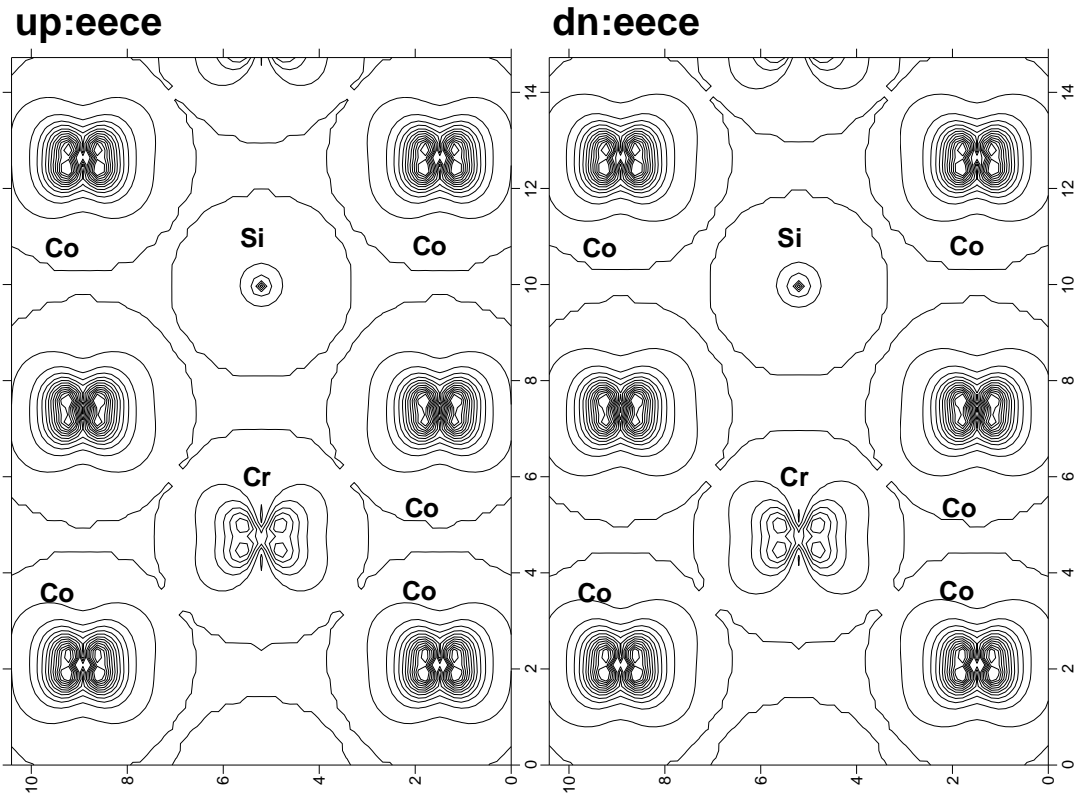


Figure III.14c densités de charge électroniques de valence du matériau Co_2CrSi par EECE

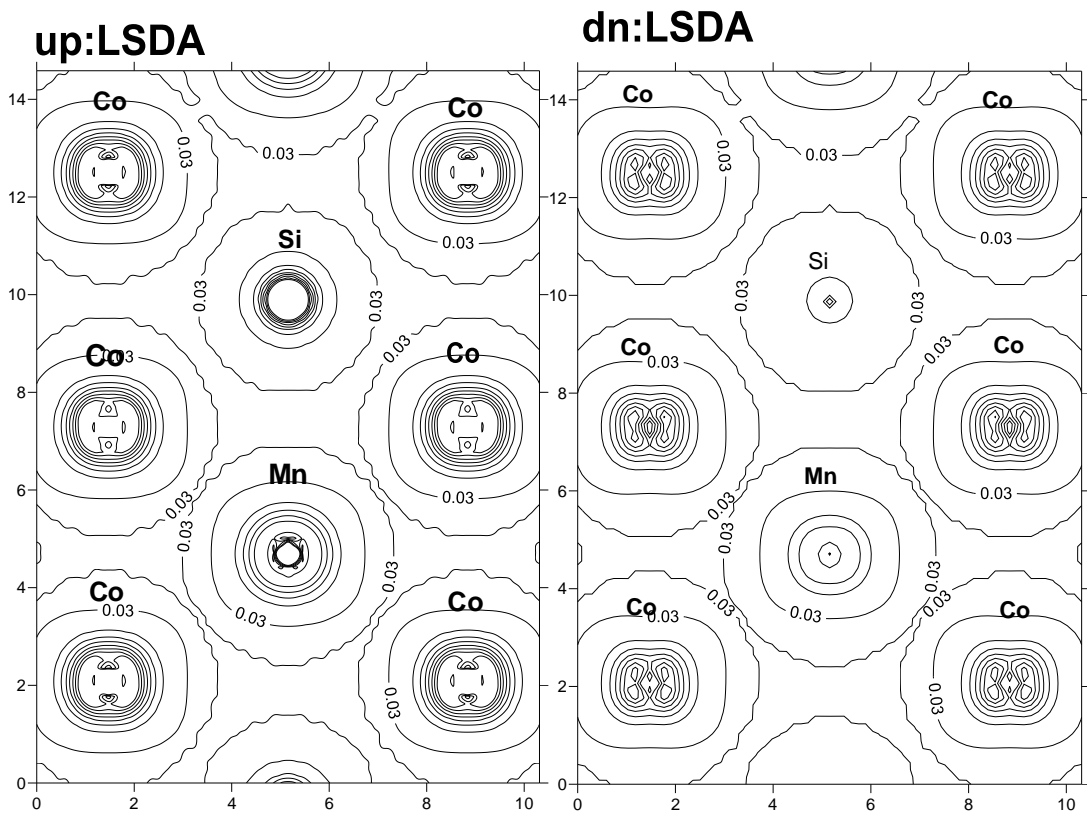


Figure III.15a densités de charge électroniques de valence du matériau Co_2MnSi par LSDA

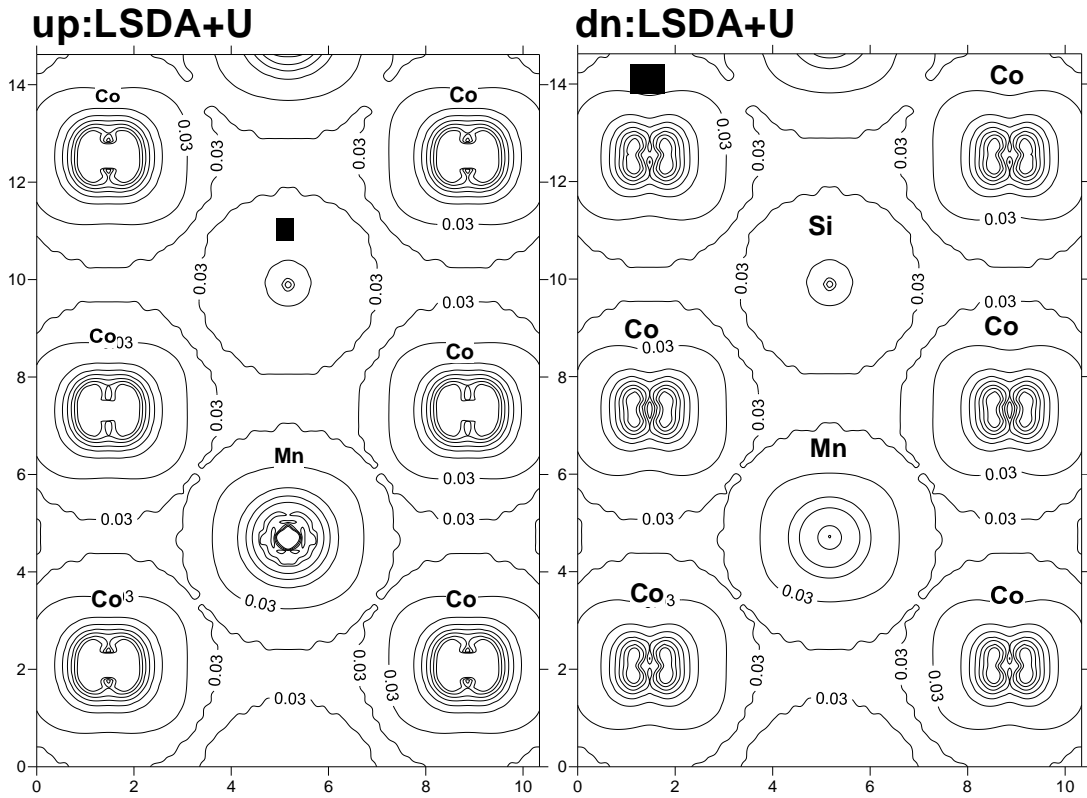


Figure III.15b densités de charge électronique de valence du matériau Co_2MnSi par LSDA+U

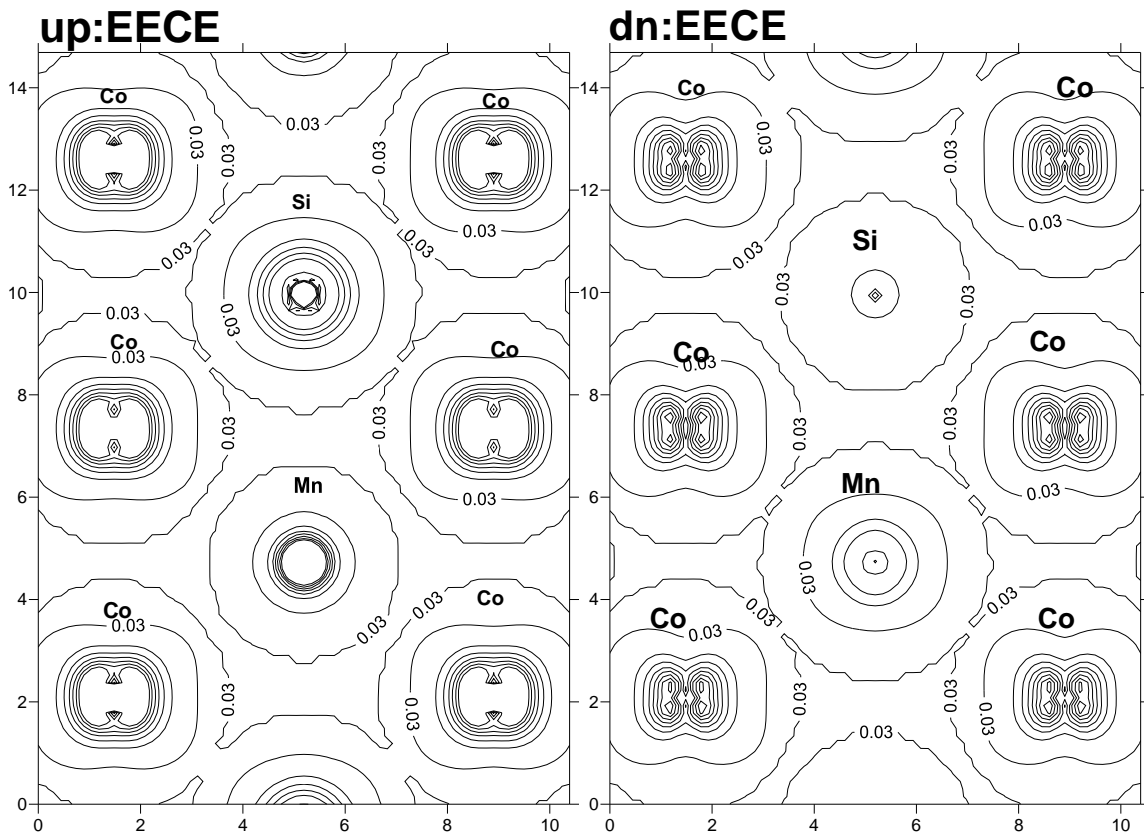


Figure III.15c densités de charge électronique de valence du matériau Co_2MnSi par EECE

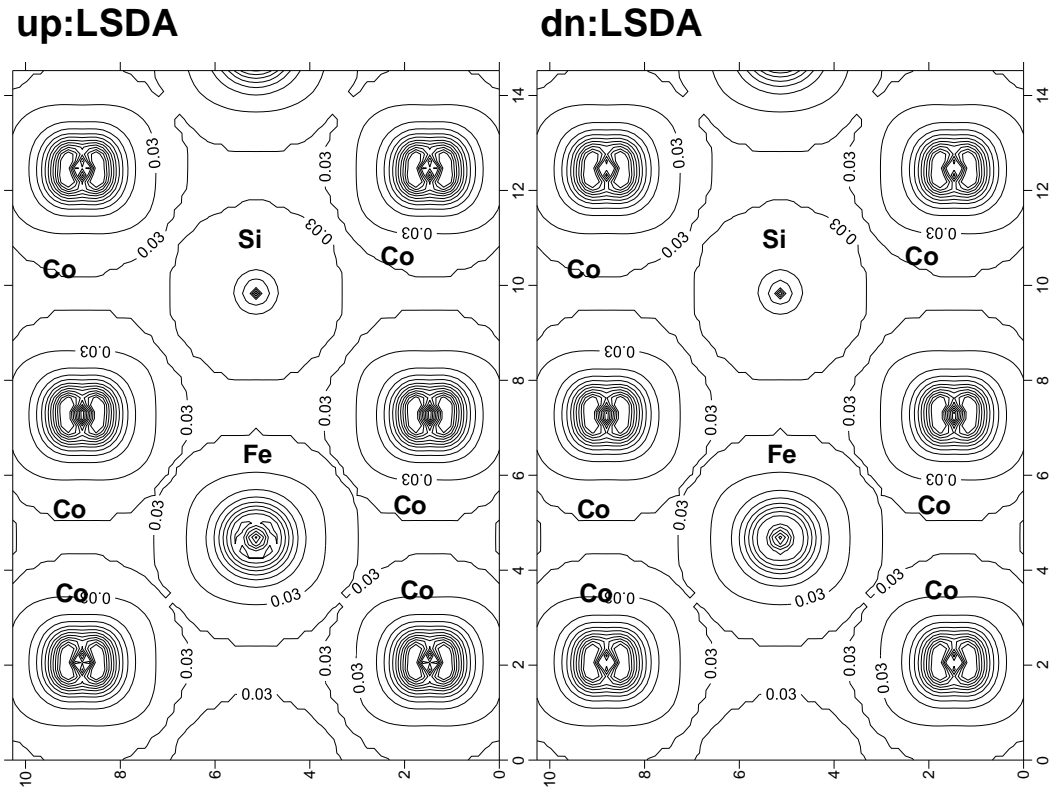


Figure III.16a densités de charge électronique de valence du matériau Co_2FeSi par LSDA+U

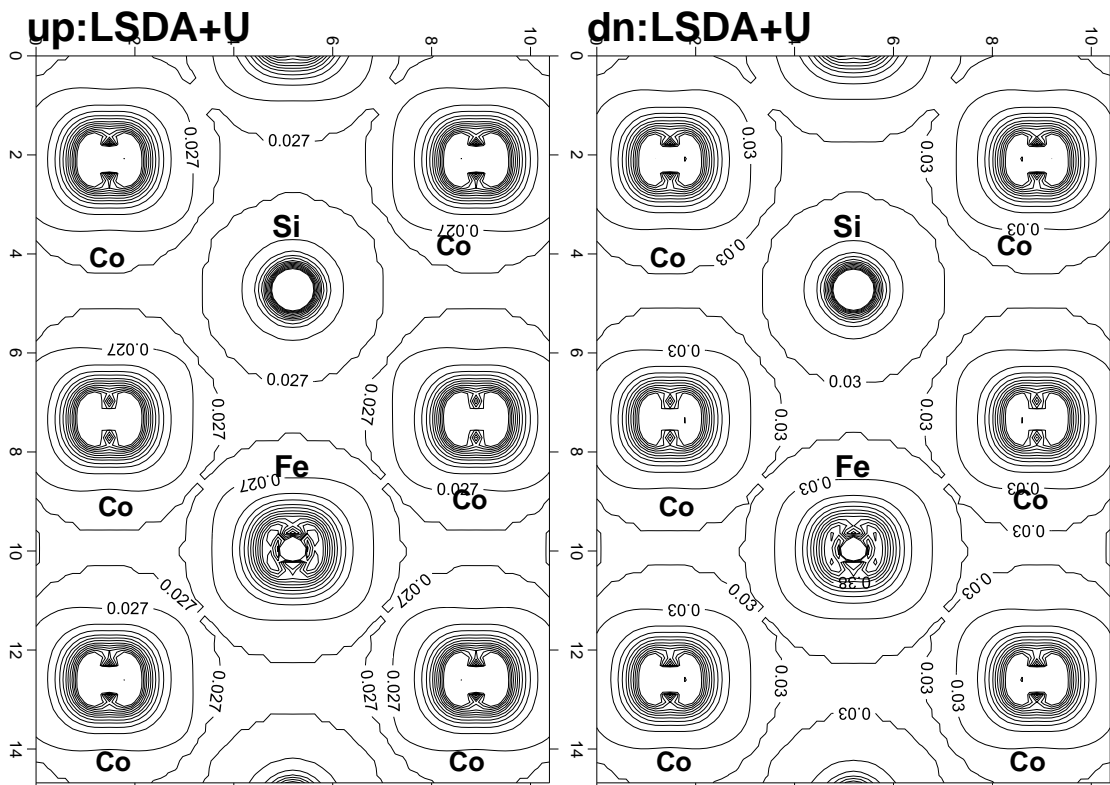


Figure III.16b densités de charge électronique de valence du matériau Co_2FeSi par LSDA+U

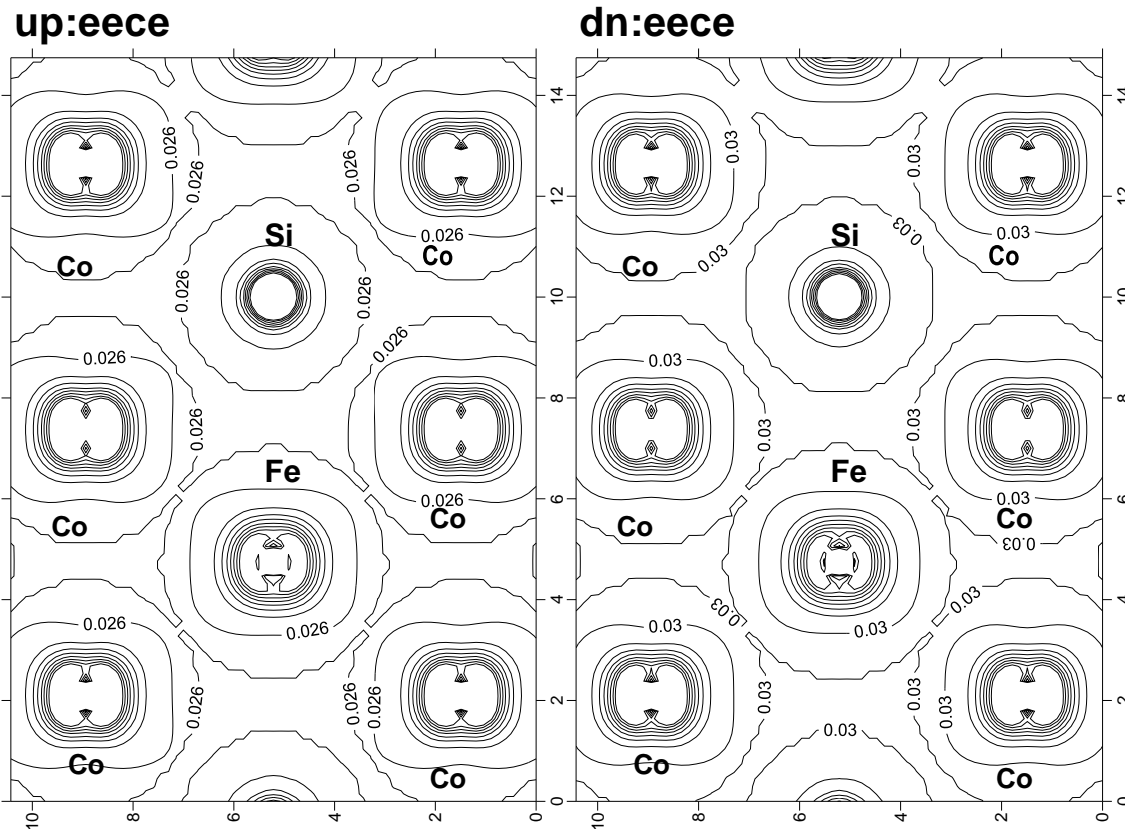


Figure III.16c densités de charge électronique de valence du matériau Co_2FeSi par EECE

III.6 Les propriétés magnétiques :

Les résultats obtenus relatif au moment magnétique total de la maille élémentaire et les moments partiels de spin dans la région interstitielle et sphérique des composés Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr}$, Mn et Fe) sont présentés dans les tableaux 6,7 8. Le moment magnétique total de spin obtenu par les approximations LSDA, LSDA+U, EECE et GGA+U est clairement une valeur entière. Une valeur de $4\mu_B$ est obtenue par les trois approches pour le composé Co_2CrSi est en accord avec d'autres calculs théoriques. Cette valeur est environ $5\mu_B$ et aussi en accord avec la valeur expérimentale et les autres valeurs théoriques. Le moment magnétique total de Co_2FeSi calculé par LSDA et d'autre par PBE est différent de celle calculés par LSDA+U et EECE ce qui n'est pas surprenant car la LSDA a échoué de prédire le caractère demi-métallique de Co_2FeSi . Sauf la valeur du moment magnétique total obtenu par LSDA du composé Co_2FeSi les autres valeurs sont des entiers qui sont également une caractéristique typique des matériaux demi-métalliques et sont en accord avec la règle de Slater-Pauling décrite par la formule suivante :

$$m_{\text{tot}} = N_v - 24 \quad \text{III.8}$$

m_{tot} : désigne le moment magnétique total de spin, et N_v : le nombre total d'électrons de valence par unité de cellule. Dans notre cas de Co_2MSi (M=Cr, Mn et Fe):

$$N_v = 2 * 9 (4s^2 3d^7) + 7 (4s^2 d^4) + 4 (2p^4) = 28 \text{ électrons et } m_{tot} = 4\mu_B \text{ pour } \text{Co}_2\text{CrSi}$$

$$N_v = 2 * 9 (4s^2 3d^7) + 7 (4s^2 d^5) + 4 (2p^4) = 29 \text{ électrons et } m_{tot} = 5\mu_B \text{ pour } \text{Co}_2\text{MnSi}$$

$$N_v = 2 * 9 (4s^2 3d^7) + 7 (4s^2 d^6) + 4 (2p^4) = 30 \text{ électrons et } m_{tot} = 6\mu_B \text{ pour } \text{Co}_2\text{FeSi}$$

D'après les résultats présentés aux tableaux III.6, III.7 et III.8 le moment magnétique total provient principalement du M (Cr, Mn, Fe). La contribution de l'atome Co est faible devant l'atome M; dans la méthode FP-LAPW la région interstitielle n'est assignée à aucun atome, on peut voir une partie négative significative du moment magnétique de spin situé dans cette région pour les résultats calculés par fonctionnelle hybride (EECE) comparée à celle obtenue par LSDA et LSDA + U. Toutes les approches utilisées dans notre étude montrent un moment magnétique local plus élevé dans la région sphérique de l'atome de M (Cr, Mn et Fe) par rapport au moment de l'atome de Co en raison du plus grand nombre d'électrons 3d non appariés de l'atome M : Cr ($3d^4$), Mn ($3d^5$), Fe ($3d^6$) que dans Co ($3d^7$). Le moment magnétique total [14], [15], [4] mesuré et calculé des matériaux Heusler Co_2MSi M (Cr, Mn, Fe) confirme nos résultats calculés et les présentent comme des matériaux prometteurs pour de futures applications spintronique.

Tableau III.6 : moment magnétique total et partiel en (μ_B) du Co_2CrSi

| | INT | Co1 | Co2 | Cr | Si | Tot |
|--------------|--------|-------|-------|-------|--------|----------------------|
| LSDA | 0.063 | 1.030 | 1.030 | 1.895 | -0.019 | 4.000 |
| SDA+U | -0.645 | 1.072 | 1.072 | 1.981 | -0.060 | 4.000 |
| EECE | -0.133 | 1.277 | 1.277 | 1.636 | -0.572 | 4.000 |
| Exp | | | | | | |
| Theo | | | | | | |
| | | 0.95 | 0.95 | 2.184 | -0.088 | 4.000 ^[a] |
| | | | | | | 4.006 ^[c] |
| | | 0.98 | 0.98 | 2.08 | | 4.000 ^[b] |

Tableau III.7 : moment magnétique total et partiel en (μ_B) du Co_2MnSi

| | INT | Co1 | Co2 | Mn | Si | Tot |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|--------|----------------------|
| LSDA | 0.016 | 1.080 | 1.080 | 2.847 | -0.020 | 5.000 |
| LSDA+U | -0.010 | 1.150 | 1.150 | 2.725 | -0.017 | 4.998 |
| EECE | -0.213 | 1.102 | 1.102 | 3.096 | -0.087 | 5.000 |
| Exp | | | | | | 4.97 ^[14] |
| | | | | | | 5.15 ^[15] |
| Theo^[4] | | 1.054 | | 2.935 | -0.041 | 5.02 |

Tableau III.8 : moment magnétique total et partiel en (μ_B) du Co_2FeSi

| | INT | Co1 | Co2 | Fe | Si | Tot |
|---------------|--------|-------|-------|-------|--------|-------------------------------------|
| LSDA | -0.033 | 1.203 | 1.203 | 2.541 | -0.004 | 4.911 |
| LSDA+U | -0.157 | 1.483 | 1.483 | 3.217 | -0.027 | 6.000 |
| EECE | -0.184 | 1.542 | 1.542 | 3.141 | -0.040 | 6.000 |
| Exp | | | | | | 5.97 ^[14] |
| Theo | | | | | | 5.52 ^[14] _{PBE} |
| | | | | | | 5.89 ^[14] _{GW} |

III.7 Les propriétés optiques :

Le domaine des propriétés optiques des solides est un domaine très important, aussi bien dans les recherches fondamentales que dans les applications industrielles. Alors que pour les premiers, l'origine et la nature des différents processus d'excitation sont d'un intérêt fondamental, ces derniers peuvent les utiliser dans de nombreux dispositifs optoélectroniques. Ces vastes intérêts impliquent à l'expérience et la théorie de progresser simultanément, et requièrent donc à leur tour des concepts théoriques fiables.

Donc il est d'un grand intérêt de connaître les propriétés optiques d'un solide, au sens large du terme, c'est à dire les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable. Une description de l'interaction entre le champ

électromagnétique et la matière est représentée par la combinaison d'un champ électrique $\overset{\rceil}{E}$ et d'un champ magnétique $\overset{\rceil}{H}$ satisfaisant aux équations de Maxwell qui s'écrivent :

– loi de Maxwell-Faraday :

$$\overset{\rceil}{\nabla} \times \overset{\rceil}{E} = -\frac{\partial \overset{\rceil}{B}}{\partial t} \quad \text{III.9}$$

– loi de Maxwell-Ampère :

$$\overset{\rceil}{\nabla} \times \overset{\rceil}{H} = \overset{\rceil}{J} + \frac{\delta \overset{\rceil}{D}}{\delta t} \quad \text{III.10}$$

– loi de Gauss (électricité) :

$$\overset{\rceil}{\nabla} \cdot \overset{\rceil}{D} = \rho \quad \text{III.11}$$

-loi de Gauss (magnétisme) :

$$\overset{\rceil}{\nabla} \cdot \overset{\rceil}{B} = 0 \quad \text{III.12}$$

Où $\overset{\rceil}{E}$ et $\overset{\rceil}{H}$ sont les champs électrique et magnétique, $\overset{\rceil}{D}$ (encore nommé déplacement électrique) et $\overset{\rceil}{B}$ sont les inductions électrique et magnétique ρ et $\overset{\rceil}{J}$ sont respectivement les densités de charge et de courant présentes dans le milieu matériel.

III.7.1 La fonction diélectrique :

L'étude des propriétés optiques signifie la réponse d'un matériau à un champ électromagnétique externe et, en particulier, à la lumière visible. Cette étude est faite en mesurant la réponse linéaire par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, elle est exprimée par l'expression :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.13}$$

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique respectivement. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ traduit l'absorption du matériau, tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du milieu. La partie imaginaire dépend de la densité d'état conjointe et des éléments de la matrice des moments entre les états occupés et non occupés de la fonction d'onde, elle est donnée par [16-18]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad \text{III.14}$$

Où ω est la pulsation du rayonnement électromagnétique incident sur le cristal, e et m sont la charge et la masse de l'électron, et M la matrice dipolaire, i et j sont les états initial et final, respectivement, f_i la fonction de distribution de Fermi et E_i l'énergie de l'électron dans l'état i . La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction de Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$) ont été obtenus à partir des relations de Kramers-Kronig [19]:

III.7.2 Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k :

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, on va tracer la courbe de la fréquence caractéristique des ondes de plasma en fonction de kpoint. Cette fréquence représente les oscillations des charges électriques présentes dans les métaux ou plasma. Puisque les composés Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$) sont métalliques suivant la majorité de spin, on s'intéresse à la convergence de la fréquence des plasmons (ω_p) des contributions intra-bande.

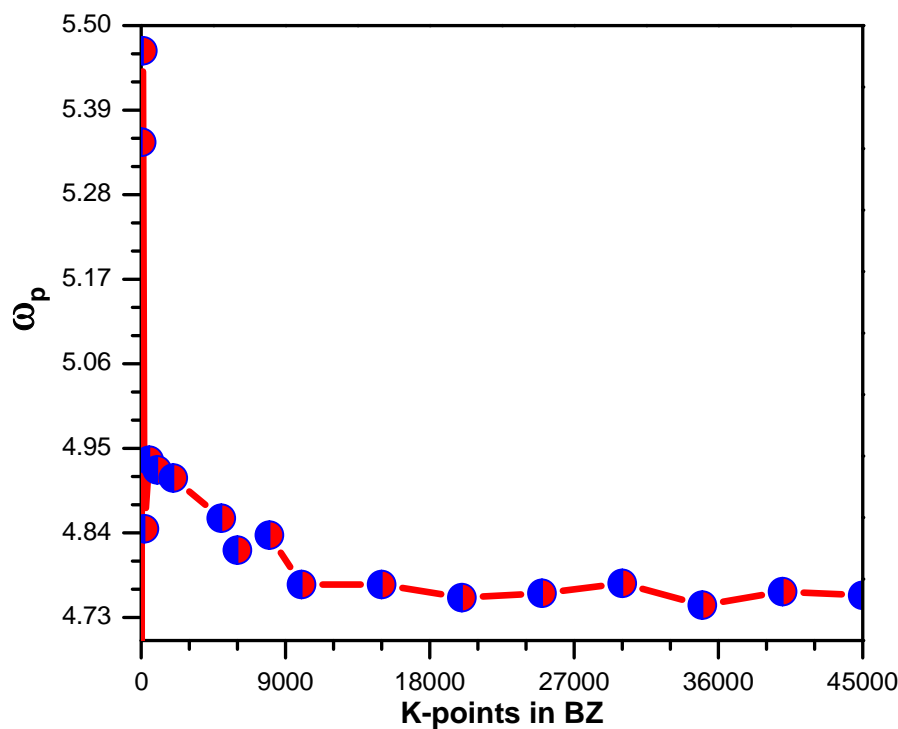


Figure III.17 La variation du ω_p pour la majorité de spin du Co_2MnSi en fonction de kpoint

D'après la figure III.17, ω_p est devenu stable à partir de la valeur 10000. Cette valeur est utilisée pour calculer toutes les propriétés optiques.

Les propriétés optiques totales (contribution intra-bande et inter-bande pour spin up) et les contributions inter-bande pour spin down calculées avec LSDA, LSDA+U et le EECE à l'équilibre de Co_2MSi (M=Cr, Mn, Fe) sont présentées dans les figures III.18, III.19 et III.20 respectivement.

III.7.2.1 Co_2CrSi

Les courbes de variation de la partie réelle et imaginaire pour les deux rotations de spin de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie obtenue par les approximations LSDA, LSDA+U, et EECE sont illustrées sur la figure III.18. On peut noter que la forme générale des courbes de la partie réelle obtenues par LSDA, LSDA+U et EECE du Co_2CrSi pour la majorité de spin sont différentes dans l'intervalle 0-3.5eV et presque identique pour les énergies supérieures à 3.5 eV. Par contre, la partie imaginaire présente une similitude avec un décalage dans l'intervalle 0-4 eV, les transitions intra-bandes causent un comportement asymptotique dans les basses énergies.

La partie réelle de la fonction diélectrique pour la minorité de spin à fréquence nulle calculée avec LSDA, LSDA+U et le fonctionnel hybride sont 15.34, 10.42 et 11.28 respectivement qui sont inversement liés à la valeur du gap [20]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour la minorité de spin est directement liée aux transitions des états occupés dans la bande de valence aux états inoccupés dans la bande de conduction. Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 0.63, 1.43, et 1.24 pour les méthodes LSDA, LSDA+U et EECE respectivement. Trois maximums de la partie imaginaire 22.1 à l'énergie 2.45 eV, 27.31 à l'énergie 3.12 eV et 18.29 à l'énergie 2.42 pour les méthodes LSDA, LSDA+U et EECE respectivement.

III.7.2.2 Co_2MnSi

Nous notons que les formes de la partie réelle des courbes de fonction diélectrique pour la majorité de spin sont similaires pour toutes les approches utilisées et présentent des branches asymptotiques aux basses énergies à cause des contributions intra-bande. Les courbes de la partie imaginaire pour la majorité de spin sont également très similaires. La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour la minorité de spin est directement liée aux transitions des états occupés dans la bande de valence aux états inoccupés dans la bande de conduction. Il peut être vu que dans la minorité de spin pour les pics principales sont situés : à 0.57eV calculé par LSDA, à 1.55eV calculé par LSDA+U, et à 1.96eV calculé par EECE ; ces pics correspondent au domaine d'énergie de gaps. Les maximums de la partie imaginaire situé à :

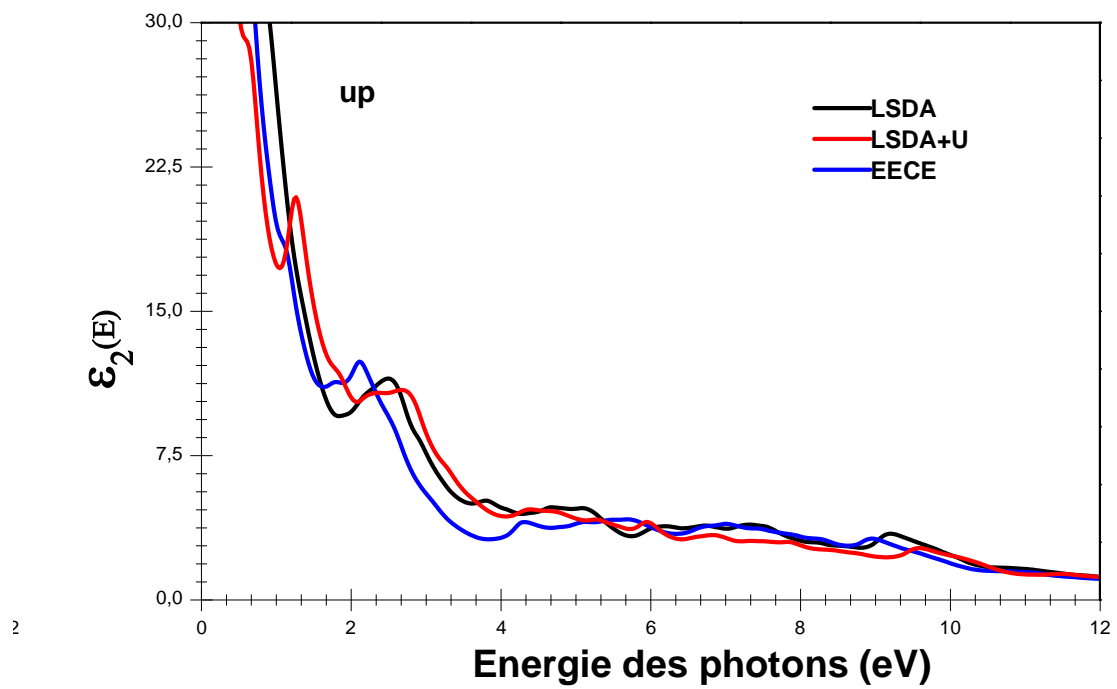
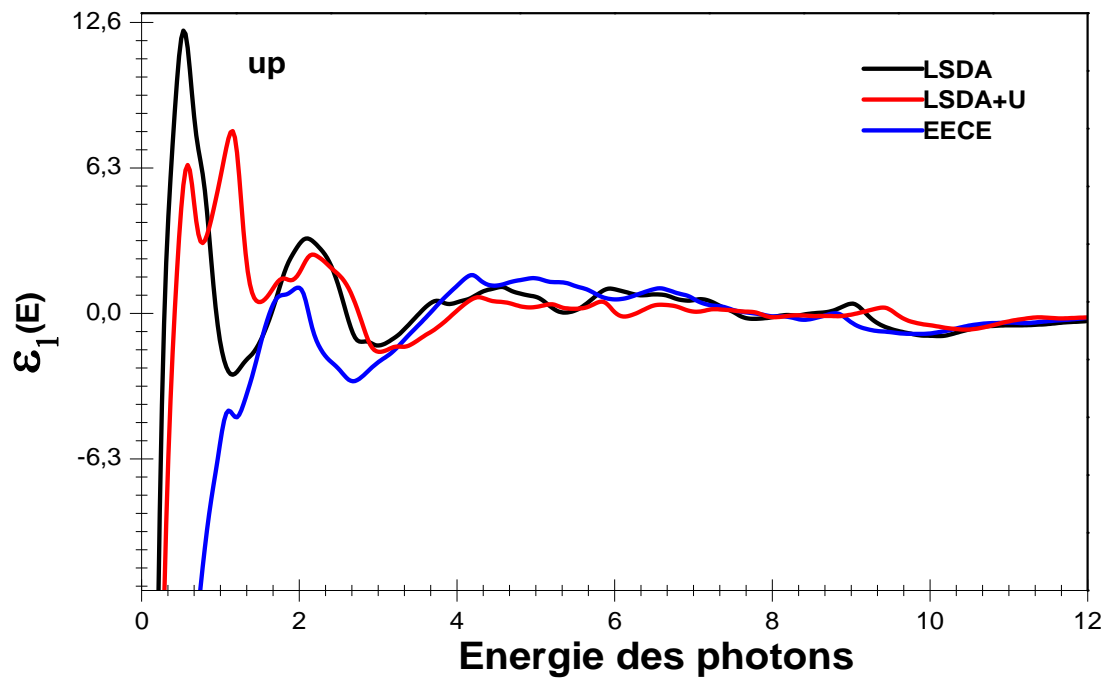


Figure III.18a La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour Co_2CrSi pour les spins majoritaires

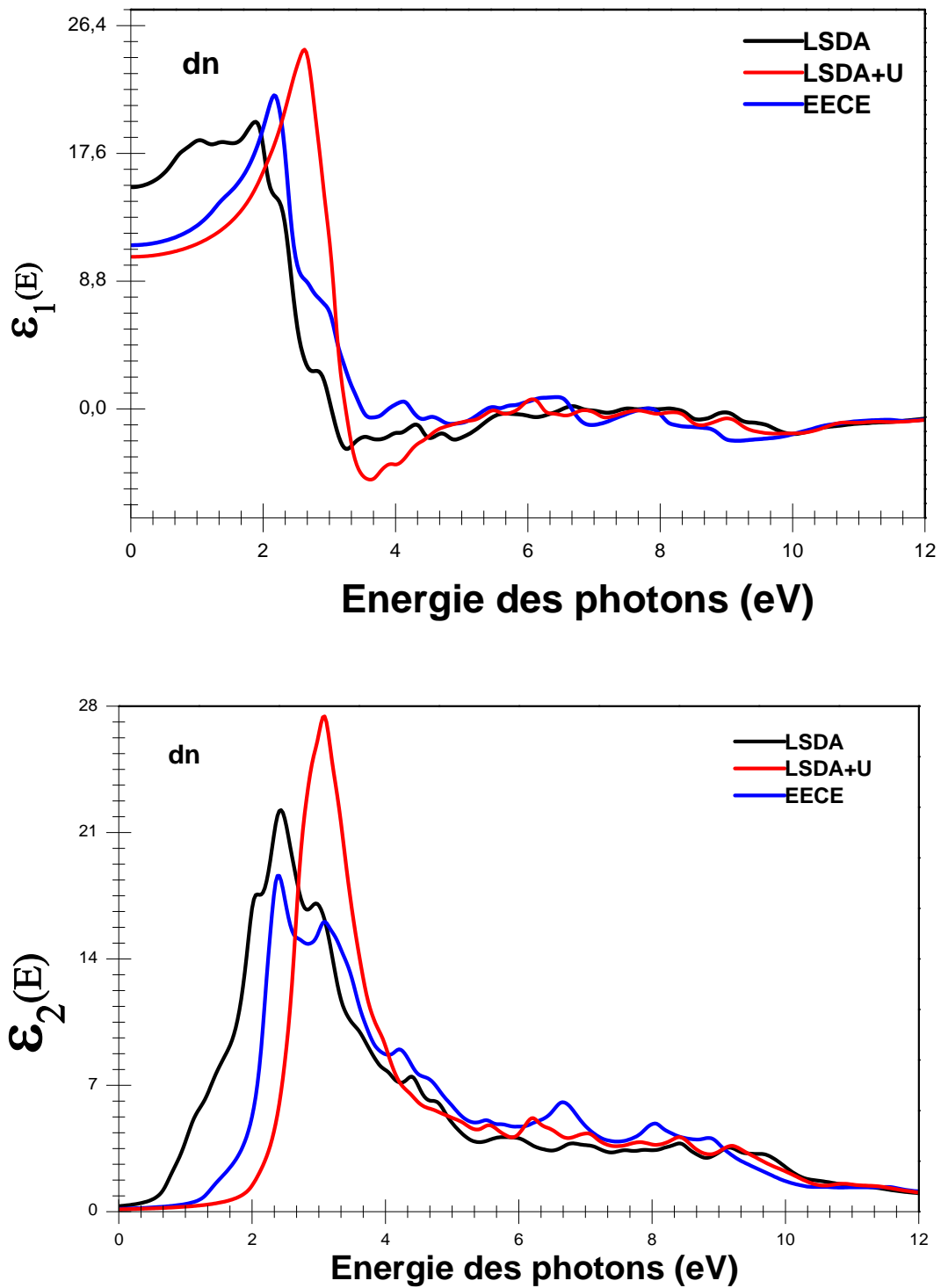


Figure III.18b La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour Co_2CrSi pour les spins minoritaires

2.30eV par LSDA, 2.52eV par LSDA+U, et 3.00eV par EECE ; ces pics correspondent principalement aux transitions de Co-3d aux états de Co-3d et la troisième pic situé à 2.84eV

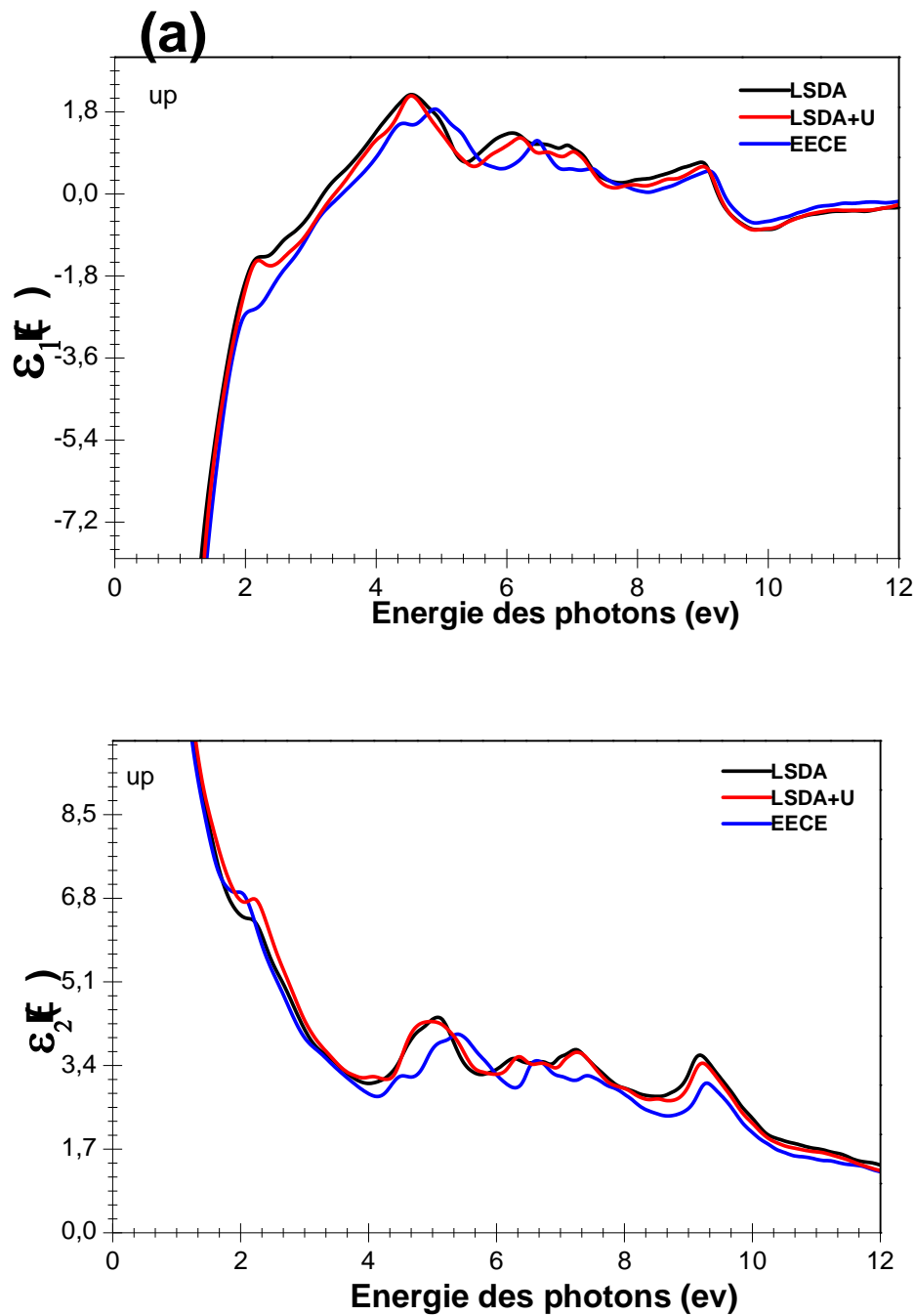


Figure III.19a La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour Co₂MnSi pour les spins majoritaires

par LSDA, 2.82eV par LSDA+U, et 3.71eV par EECE; ces pics correspondent principalement aux transitions de Co-3d aux états de Mn-3d tandis que les pics de plus haute énergie correspondent à la transition des électrons de semi-cœur dans la bande de valence aux états libres dans la bande de conduction.

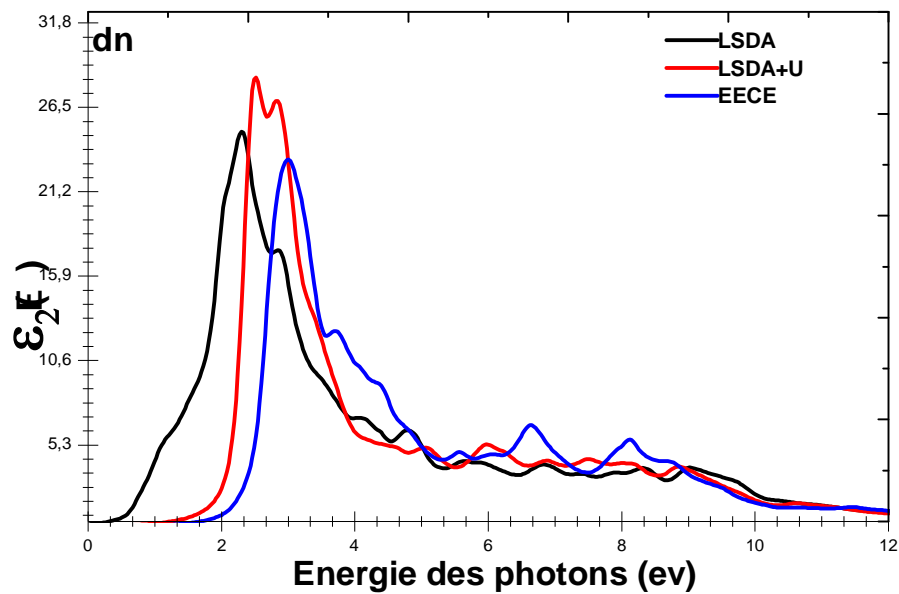
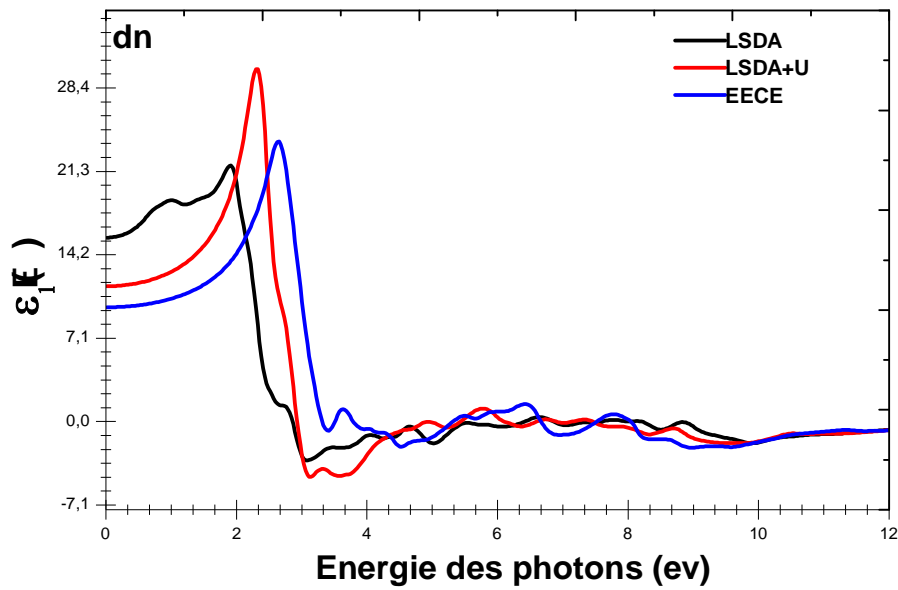


Figure III.19b La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour Co_2MnSi pour les spins minoritaires

III.7.2.3 Co_2FeSi

Les courbes de variation de la partie réelle et imaginaire pour les deux rotations de spin de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie obtenue par les approximations LSDA, LSDA+U, et EECE sont illustrées sur la figure III.20. On peut noter que la forme générale des

courbes de la partie réelle obtenues par LSDA+U et EECE du Co_2FeSi pour la majorité de spin sont identiques et ainsi que pour la partie imaginaire avec des différences dans les détails dans l'intervalle d'énergie 0-10 eV ce qui diffèrent entièrement pour LSDA a cause de différences de structure de bandes. Pour les énergies supérieures à 10 eV les courbes de la partie réelle des spins up deviennent identiques et ainsi pour la partie imaginaire.

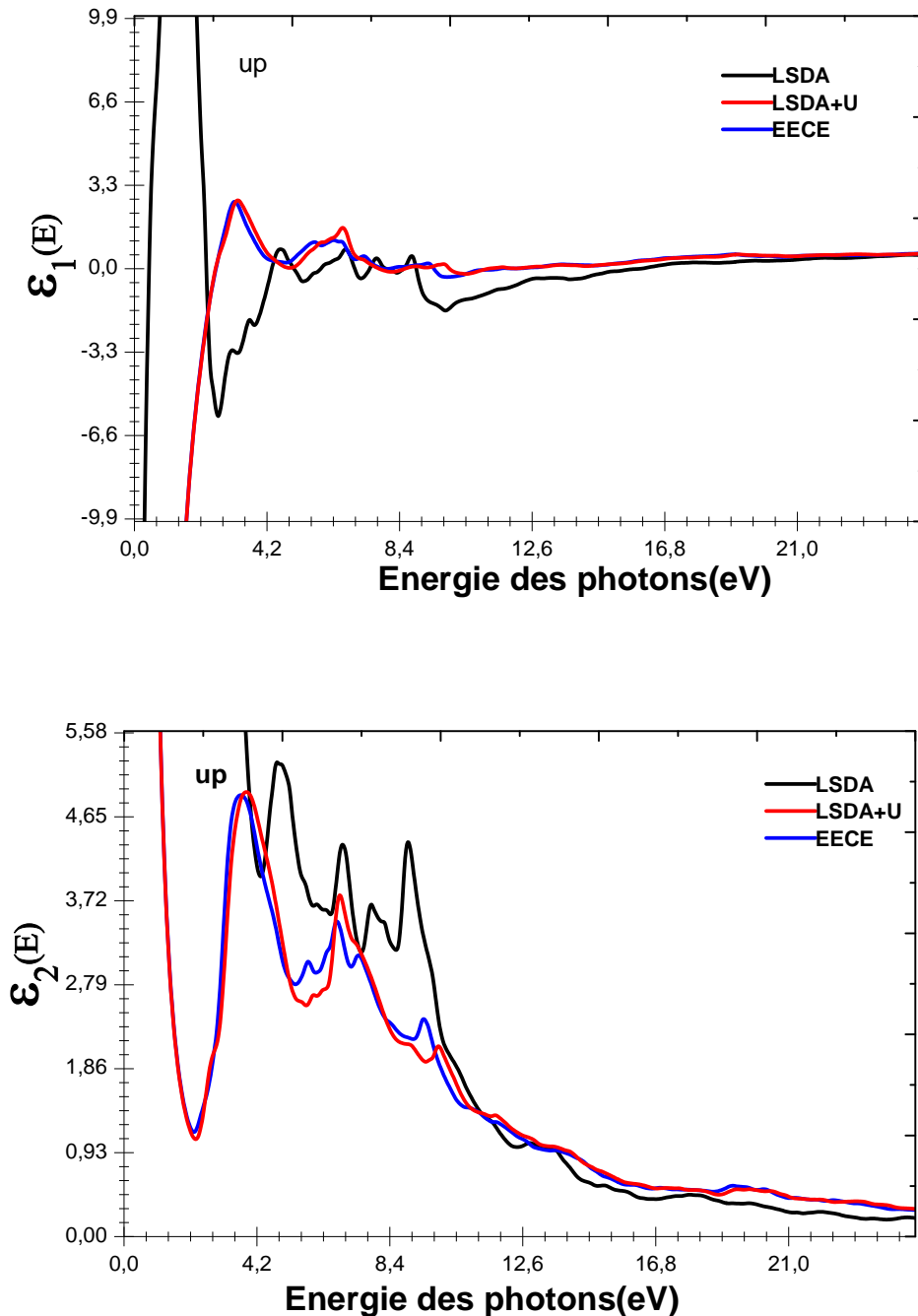


Figure III.20a La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour Co_2FeSi pour les spins majoritaires

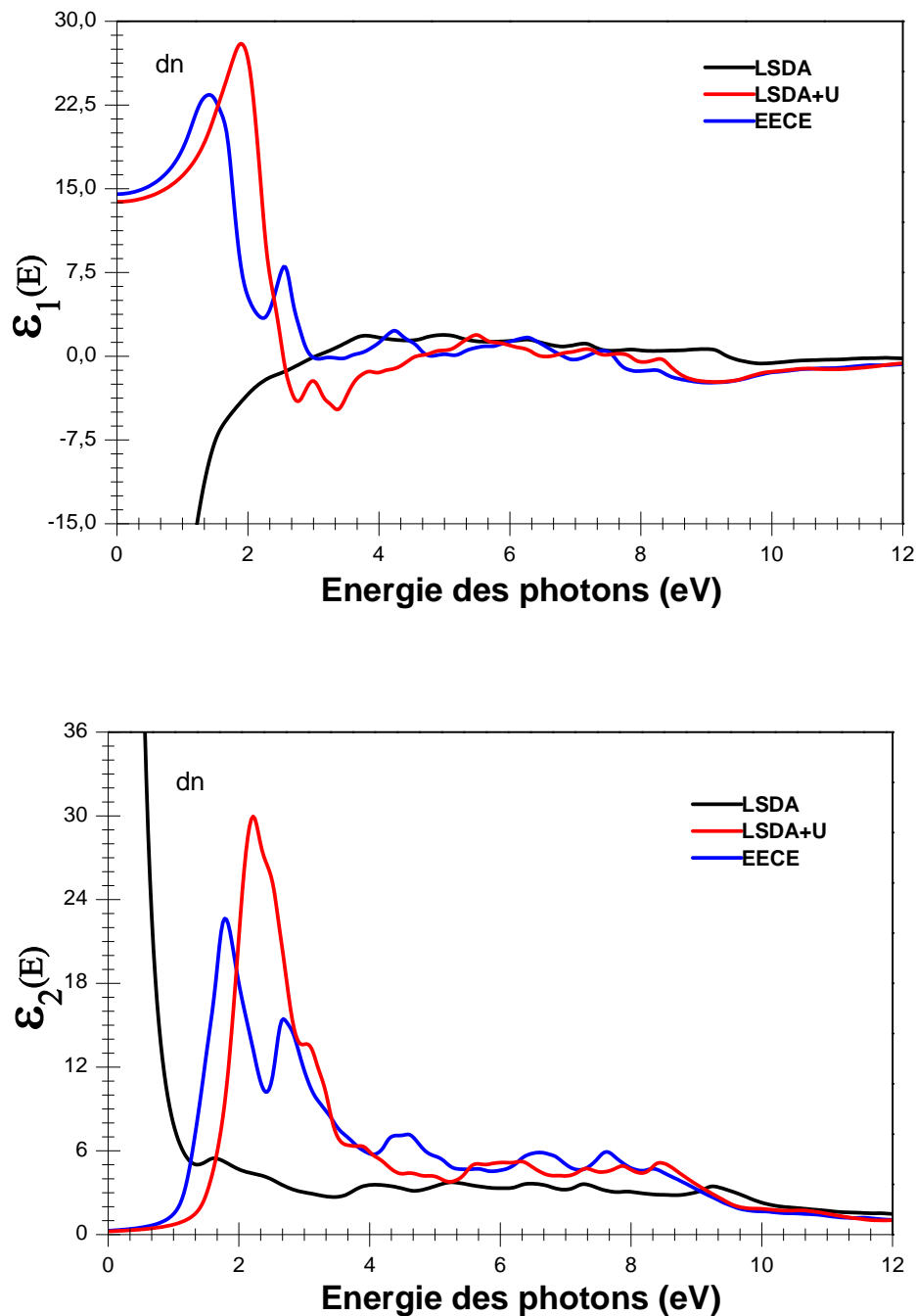


Figure III.20b La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour Co_2FeSi pour les spins minoritaires

III.7.3 Coefficient d'absorption : l'absorption d'un photon de lumière peut se produire par l'excitation d'un électron de la bande de valence presque remplie, à travers la bande interdite, et dans un état vide dans la bande de conduction. Le coefficient d'absorption est un paramètre

qui indique la fraction de lumière perdue par l'onde électromagnétique lorsqu'elle traverse une épaisseur unitaire du matériau. Le flux de photons se propage dans le solide et décroît suivant une loi exponentielle proportionnellement à la distance parcourue x , décrite par :

$$\varnothing(x) = \varnothing_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad \text{III.15}$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ dépend de la partie imaginaire, de l'indice de réfraction complexe $k(\omega)$

Les courbes de variation du coefficient d'absorption pour les approximations LSDA, LSDA+U, et EECE de Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$) sont présentées dans les figures III.21, III.22 et III.23 respectivement. Les formes générales des courbes obtenues par LSDA, LSDA + U et EECE sont similaires pour les trois matériaux la différence réside dans la largeur de l'intervalle d'absorption. Le seuil d'absorption pour les spins minoritaires commence à des énergies différentes pour chaque matériau Co_2MSi ($M=\text{Cr, Mn, Fe}$). Ces seuils représentent la transition des électrons du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction qui est vide. Cela est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamental. Ces différences de seuils reviennent aux énergies de gap obtenues par les trois approches (tableau III.9).

Tableau III.9 Le seuil d'absorption pour les spins minoritaires

| | Co_2CrSi | Co_2MnSi | Co_2FeSi |
|---------------|--|--|--|
| LSDA | 1968.25 | 2175.44 | |
| LSDA+U | 867.13 | 800.00 | 1240.11 |
| EECE | 1000.00 | 632.65 | 1078.23 |

Les maximums d'absorption sont pour les longueurs d'ondes $\lambda=131.91$ nm pour le matériau, Co_2CrSi , $\lambda=136.26$ nm pour le matériau Co_2MnSi et $\lambda=137.47$ nm pour le matériau Co_2FeSi .

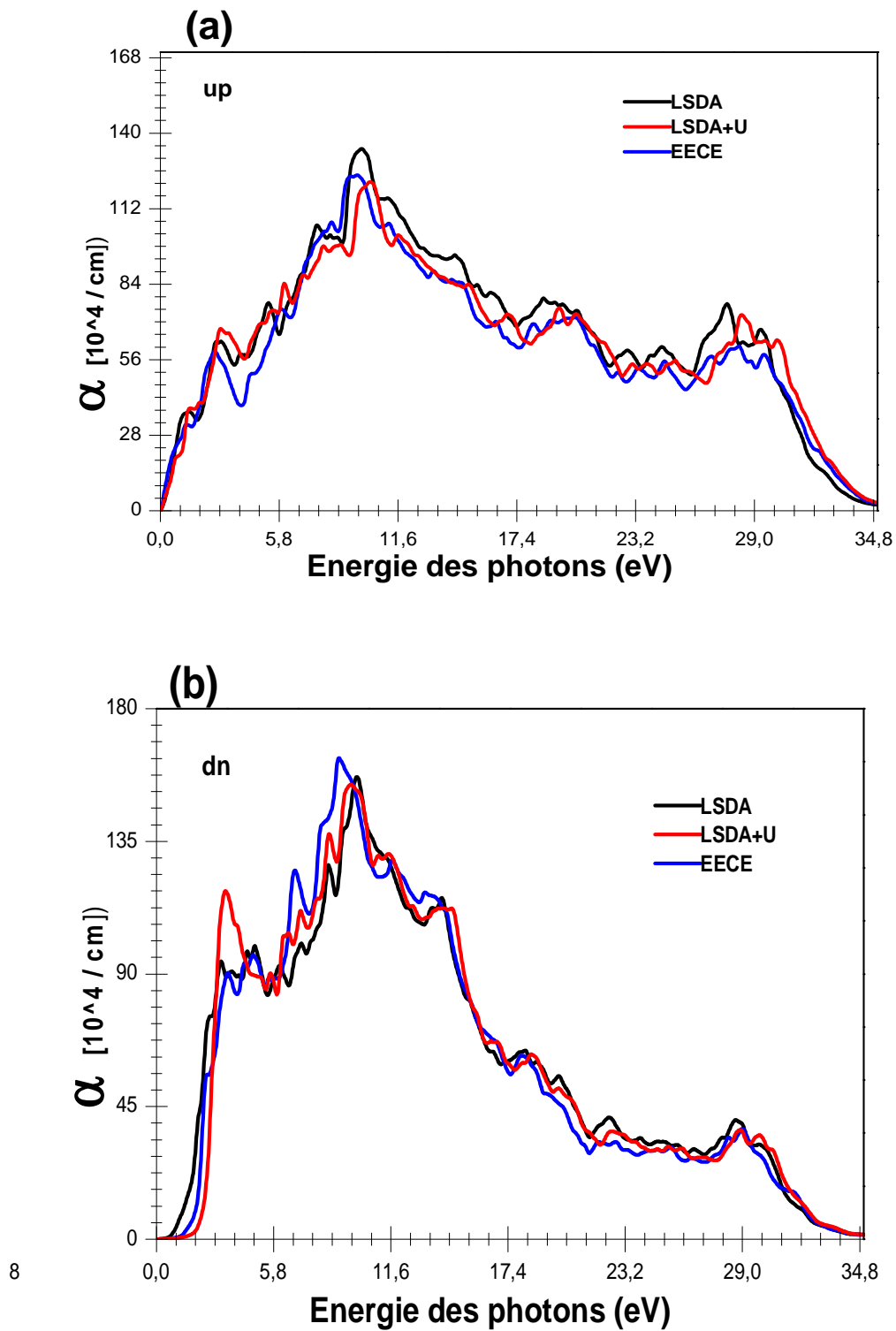


Figure III.21 Coefficient d'absorption pour Co_2CrSi : (a) spin up (b) spin down

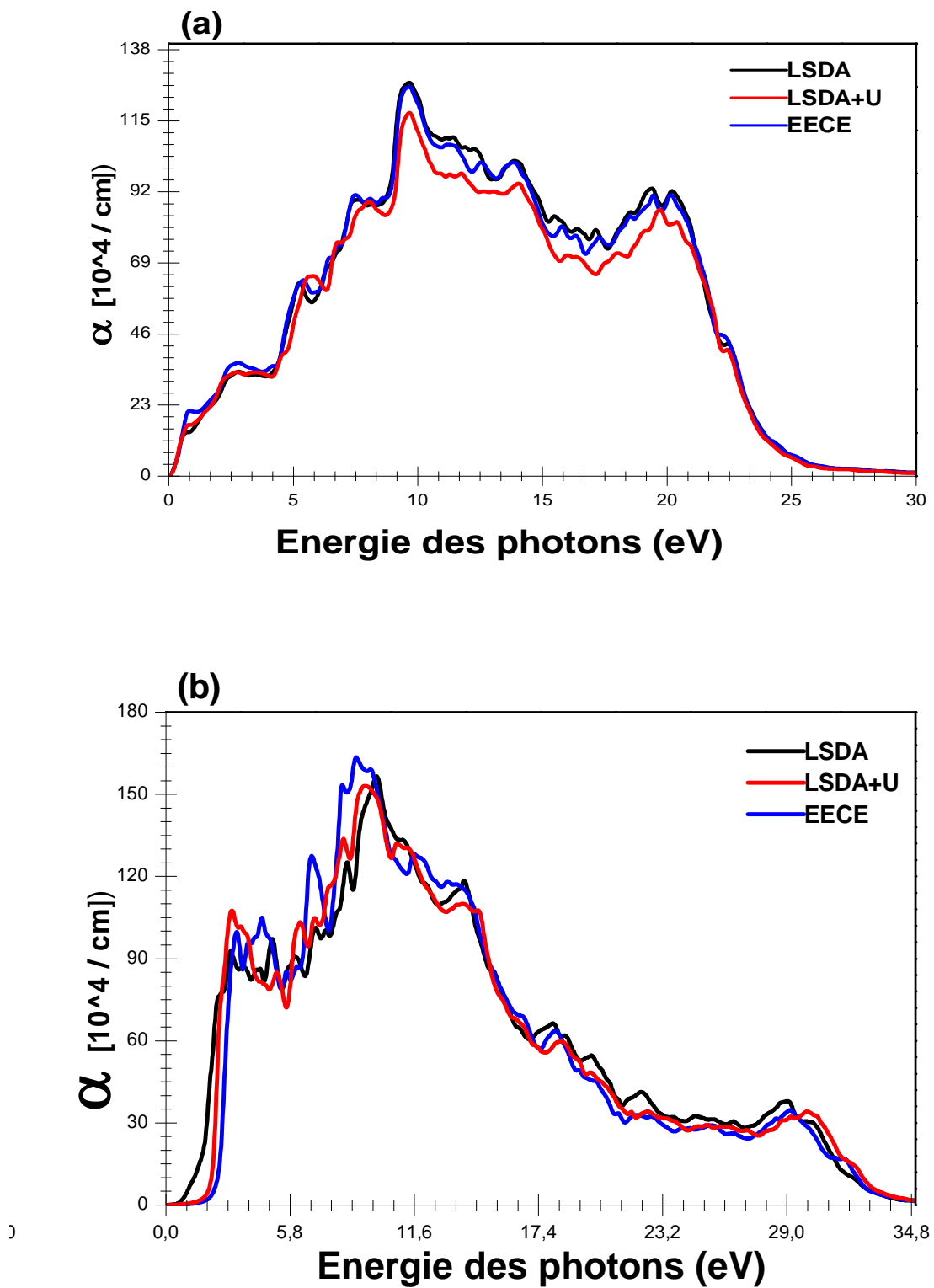


Figure III.22 Coefficient d'absorption pour Co₂MnSi : (a) spin up (b) spin down

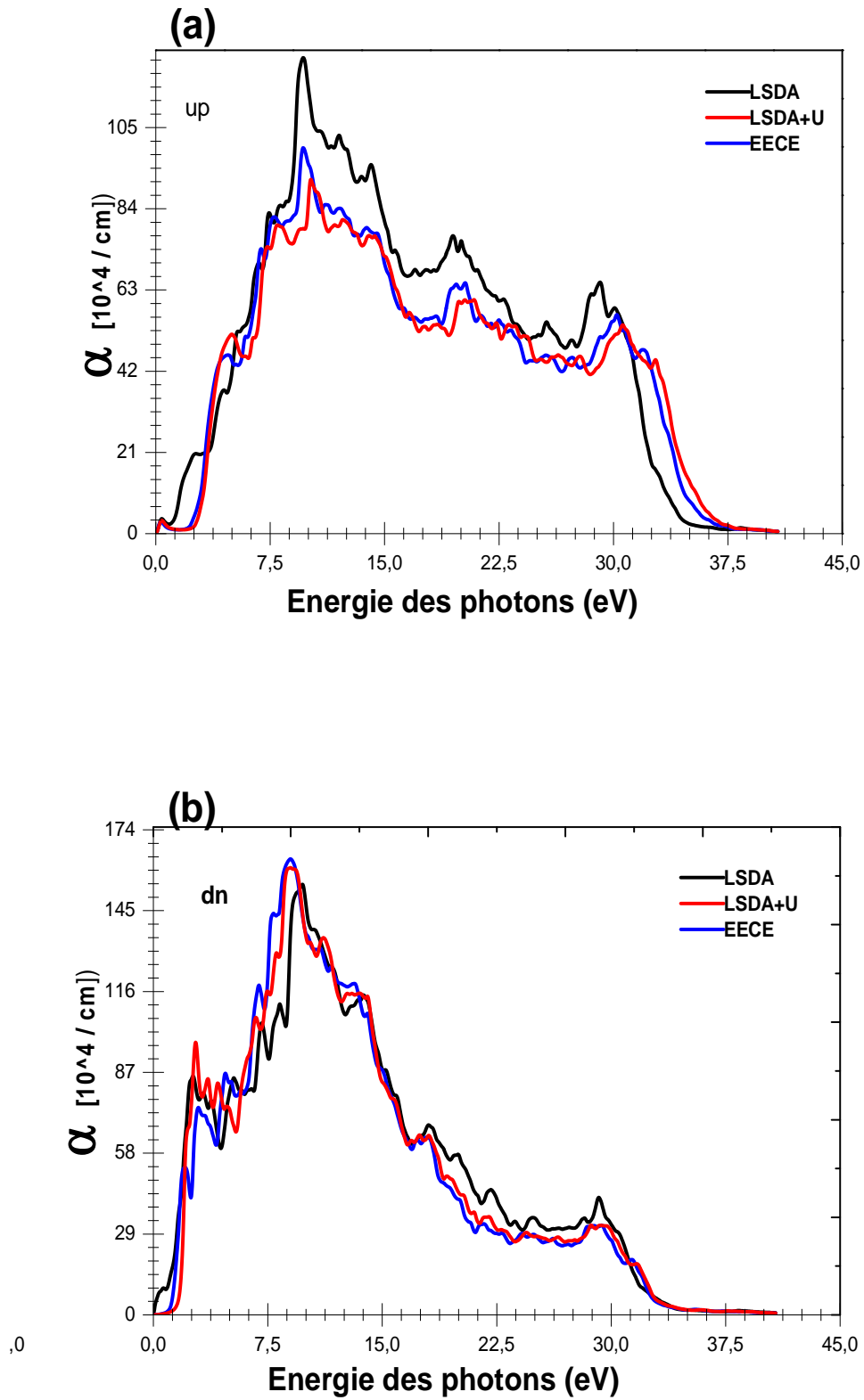


Figure III.23 Coefficient d'absorption pour Co_2FeSi : (a) spin up (b) spin down

III.7.4 Indice de réfraction:

Les figures III.24 à III.29 montrent les courbes calculées de l'indice de réfraction de Co_2MSi (M= Cr, Mn, Fe) pour un spin majoritaire et minoritaire avec LSDA, LSDA + U et EECE. A partir de ces figures, on peut conclure que le spectre de la partie réelle de l'indice de réfraction suit la partie réelle de la fonction diélectrique et le coefficient d'extinction suit la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La valeur statique de l'indice de réfraction pour la basse fréquence est décrite par la relation $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$ tableau III.10

Tableau III.10 Les indices de réfraction statique $n(0)$ Co_2MSi (M=Cr, Mn, Fe) (spin minoritaire).

| | Co_2CrSi | Co_2MnSi | Co_2FeSi |
|---------------|--|--|--|
| LSDA | 3.91 | 3.96 | |
| LSDA+U | 3.24 | 3.40 | 3.62 |
| EECE | 3.36 | 3.12 | 3.80 |

Les valeurs de l'indice de réfraction indiquées dans le tableau III.10 sont proches à des valeurs des semi-conducteurs connus (Si et Ge)

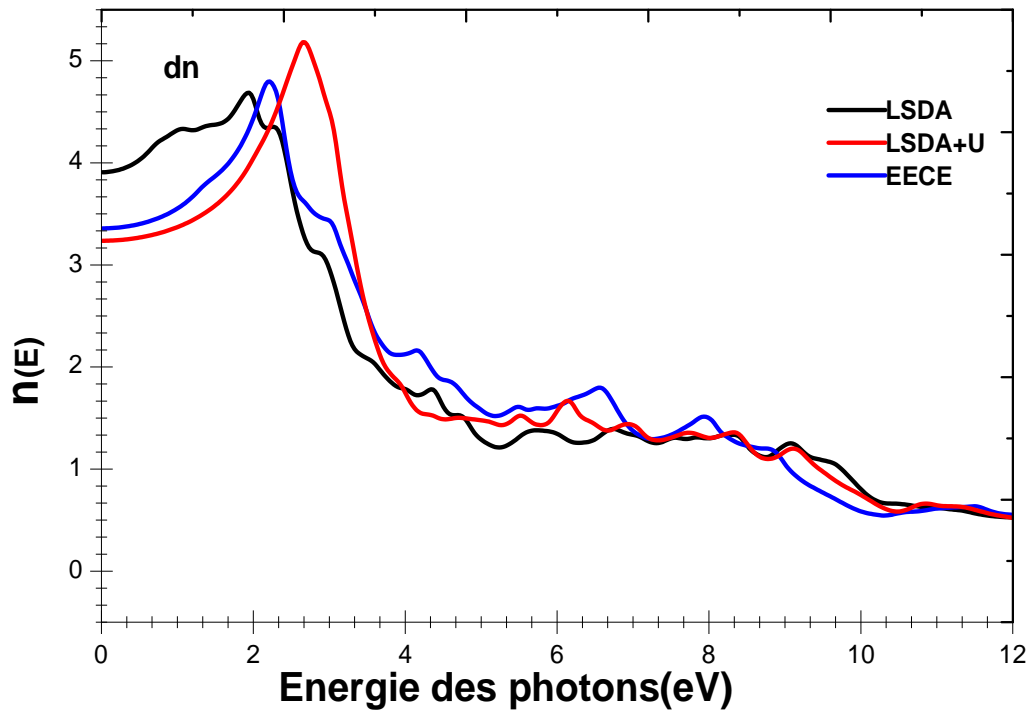
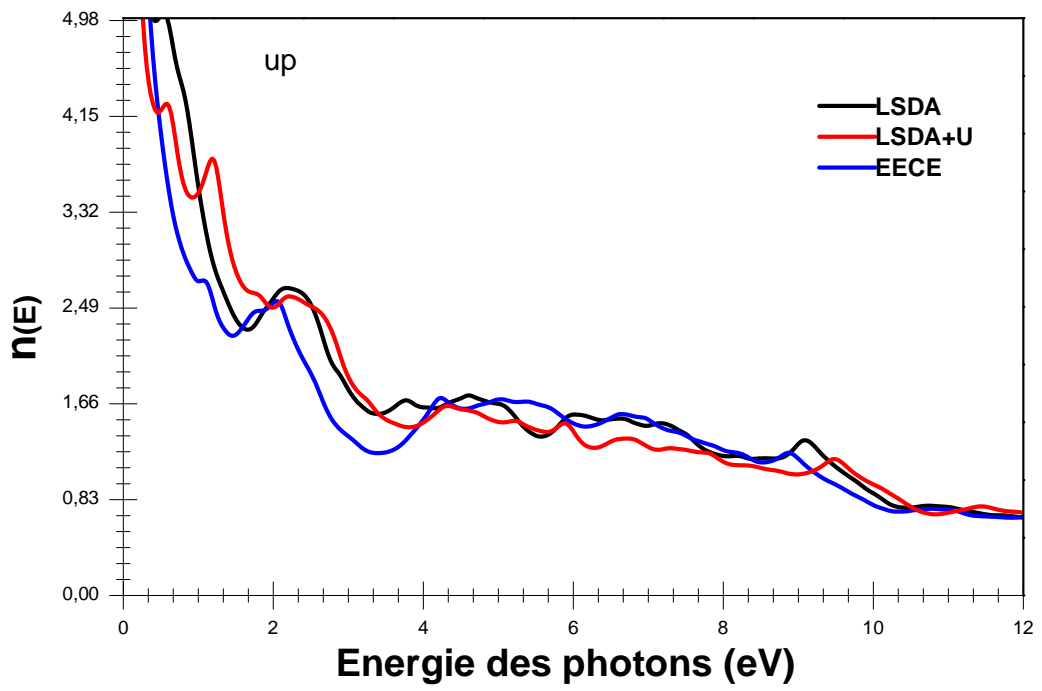


Figure III.24 L'indice de refraction n pour Co_2CrSi : (a) spin up (b) spin down

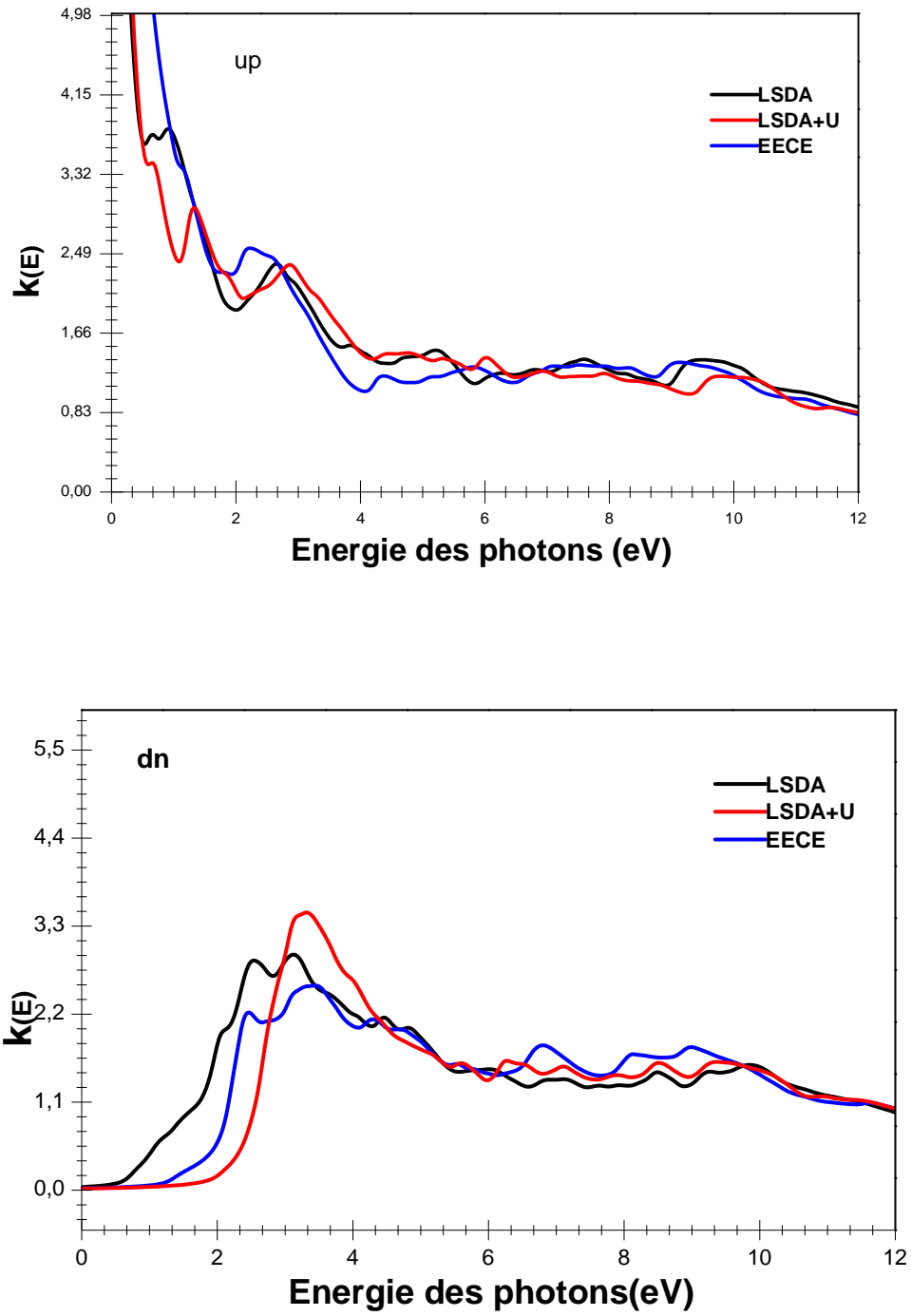


Figure III.25 Le coefficient d'extinction pour Co_2CrSi : (a) spin up (b) spin down

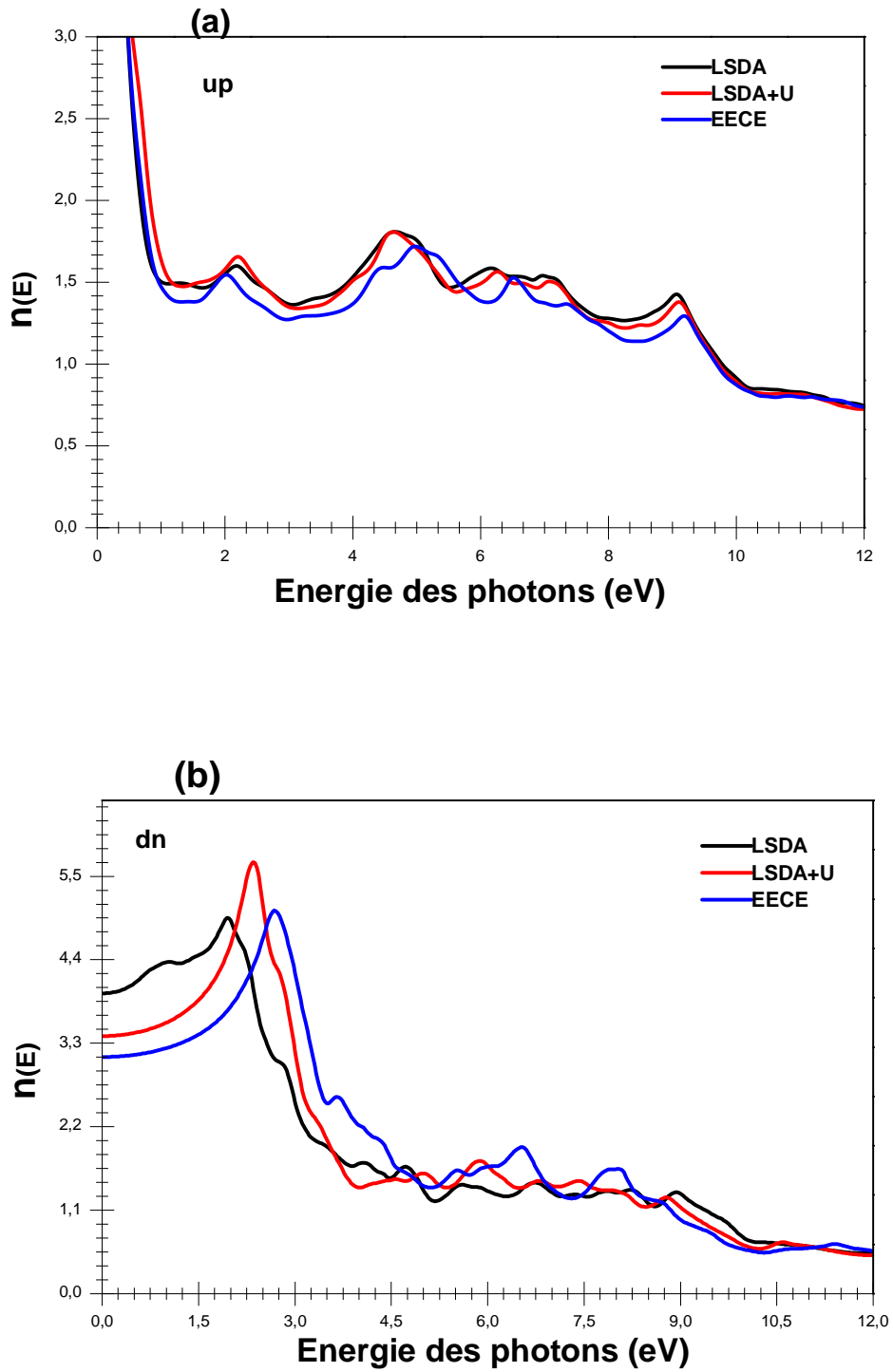


Figure III.26 L'indice de refraction n pour Co_2MnSi : (a) spin up (b) spin down

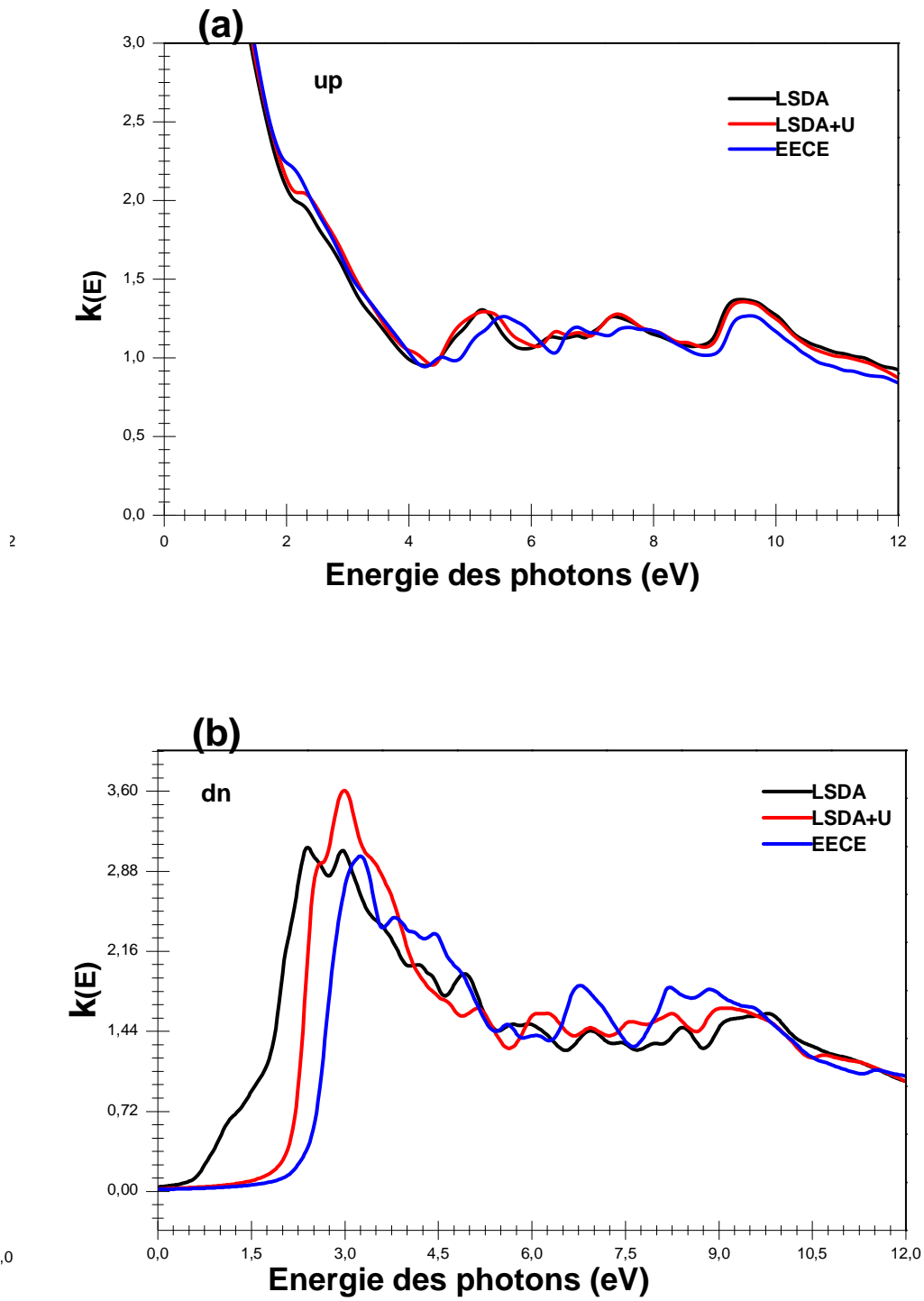


Figure III.27 Le coefficient d'extinction pour Co_2MnSi : (a) spin up (b) spin down

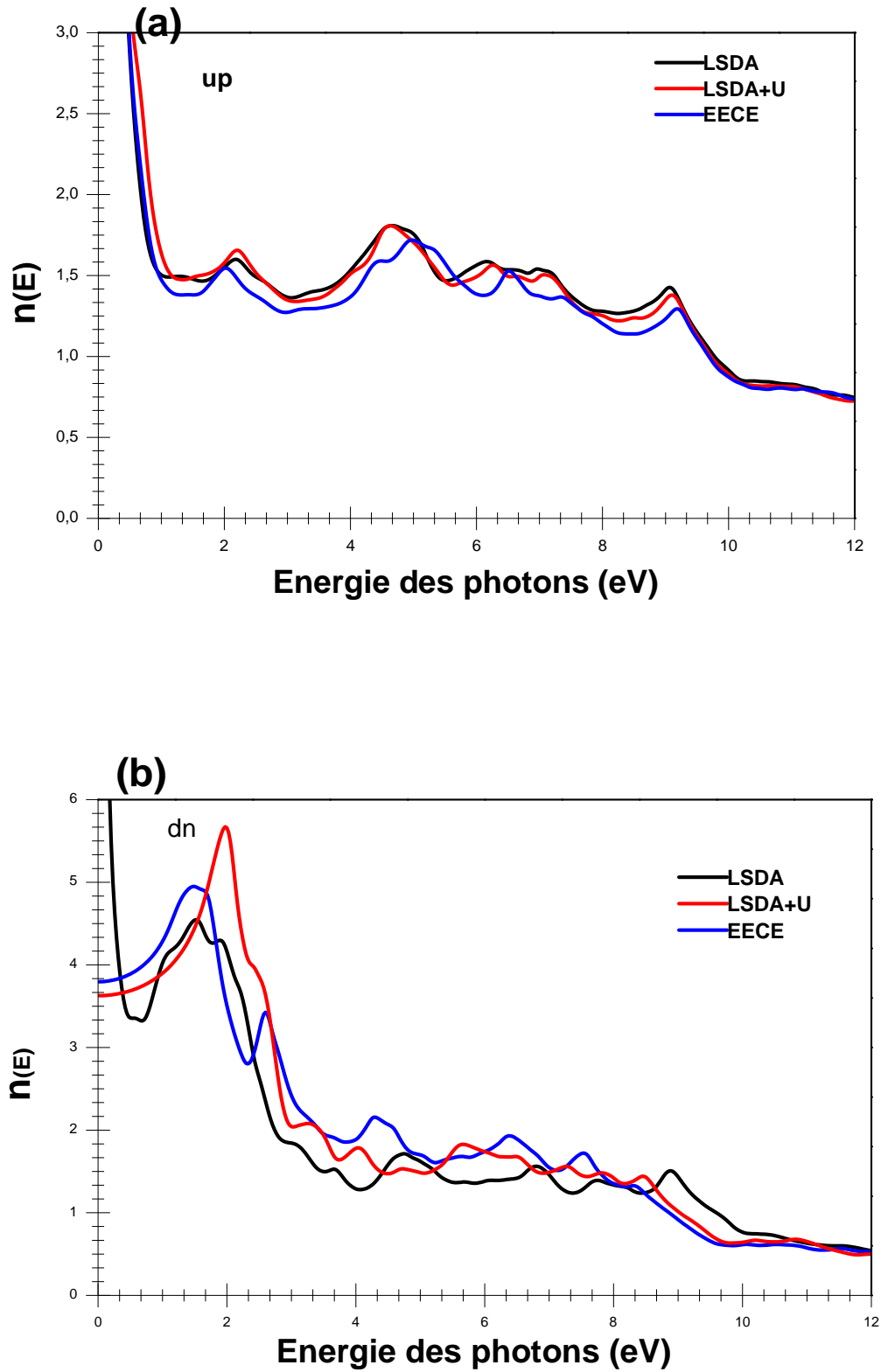


Figure III.28 L'indice de refraction n pour Co_2FeSi : (a) spin up (b) spin down

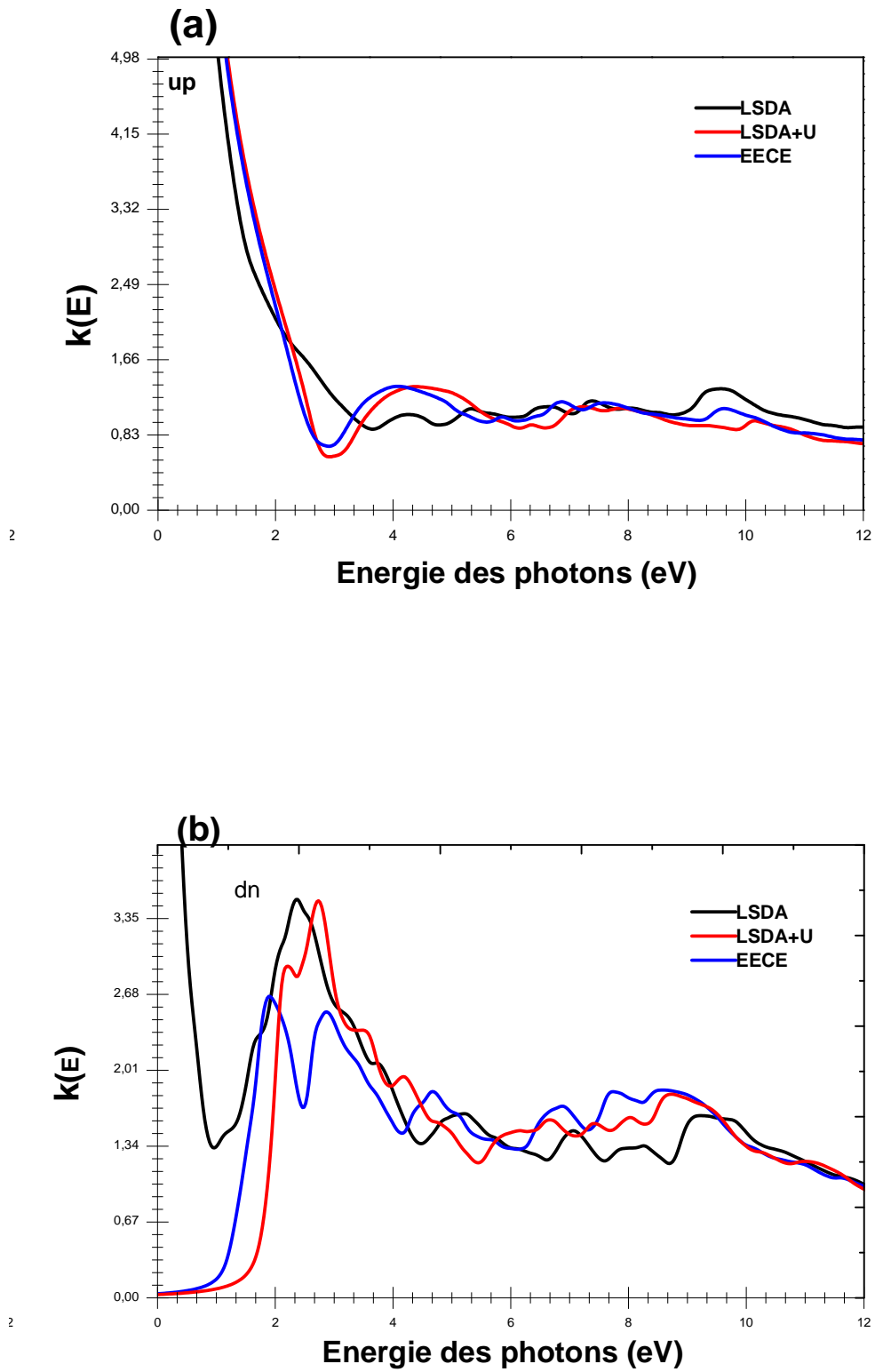


Figure III.29 Le coefficient d'extinction pour Co_2FeSi : (a) spin up (b) spin down

Bibliographie:

- [1] Francis Birch, *Phys. Rev.* 71, 809 (1947).
- [2] H.C. Kandpal, G.H.Fecher, C.Felser. *J.Phys.D: Appl.Phys.* 40, 1507 (2007).
- [3] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys.: Cond. Matt.* 12, 1827 (2000).
- [4] S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih, B. Abbar, B. Bouhafs, *Intermetallics* 44 (2014).
- [5] Thomas Charpin, Lab. Géométraux de l'IPGP, Paris, France.
- [6] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. London A* 65 349–54 (1952).
- [7] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, UK, 1954).
- [8] S. Pugh, 1982 *Philos. Mag.* 45 823. S. F. Pugh: *Philos. Mag.* 45 (1954).
- [9] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi RRL* 1 (2007) .
- [10] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford: Oxford University Press).
- [11] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. *Comp. Mater. Sci.* 29 (2), 165 (2004).
- [12] A. B. Kunz. *Phys. Rev.* B12 (1975).
- [13] Markus Meinert, Christoph Friedrich, Günter Reiss, Stefan Blügel, *Phys. Rev. B* 86, 245115 (2012).
- [14] B. Balke, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, J. J. Kim, and S. Ueda, *Phys. Rev. B* 74, 104405 (2006).
- [15] Raphael MP, Cheng SF, Das BN, Ravel B, Nadgorny B, Trotter G, et al. *MRS. Proceedings, spring meeting, 2001: Wiley and Sons. London, 1995.*
- [16] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [17] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* 66, 165105 (2002).
- [18] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, *The Calculation of Optical Properties within WIEN97*, ICTP Lecture Notes, 1998, unpublished.; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60, 8610 (1999).
- [19] Y.P.Yu, M.Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 2nd edn, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [20] DIBYA PRAKASH RAI, SANDEEP, M P GHIMIRE and R K THAPA, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 34, No. 6, pp. 1219–1222 (2011)
- [21] Raphael M P *et al*, *Phys. Rev.* **B66** 104429 (2002)

[22]Xing-Qiu Chen, R. Podloucky, and P. Rogl, J. Appl. Phys. (in press), (2006)

[23]S.Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov,C. Felser, H. J. Lin, and J. Morais, Phys Rev. B 72, 184434 (2005).

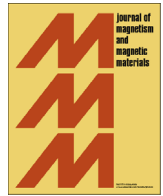
[24]H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, and G. Schonhense, Phys. Rev. B 73, 094422 (2006).

Conclusion générale

Le but de présent travail, est principalement consacré à l'étude des matériaux full Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$), nous avons utilisé un calcul théorique en utilisant la méthode FPLAPW et en employant les approches (LSDA, LSDA+U, le fonctionnel hybride EECE) pour prédire la stabilité structurale et magnétique, et ainsi l'évaluation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des full Heusler Co_2MSi ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) l'optimisation de l'énergie totale est faites dans les configurations ferromagnétique (FM), et ferrimagnétique (FiM) pour les deux types de structures. On a déduit que ces composés sont stables dans la phase $L2_1$ ferromagnétique (FM). L'analyse des constantes élastiques indique que ces matériaux sont durs. La structure de bande indique que le gap est indirect selon les deux approches (LSDA et LSDA+U), et direct X-X pour le Co_2FeSi selon la méthode EECE et indirect selon LSDA+U et métallique selon LSDA. Le moment magnétique est entier et confirme le caractère demi-métallique de ces matériaux sauf Co_2FeSi présente un caractère métallique par LSDA. La densité de charge électronique de valence a montré un type de liaisons ionique dominant avec un faible caractère covalent.

Les grandeurs optiques telles que la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'absorption et la réfraction pour les trois matériaux étudiés par LSDA, LSDA+U et EECE indiquent une forte influence de la contribution intrabande pour les spins majoritaires et un large intervalle d'absorption pour les spins minoritaires. Ce qui serve positivement à l'utilisation de ces matériaux en tant que couches absorbantes dans les applications spin-light (spin-LED, spin-transistor, spin-laser...)

L'objectif ultime de cette étude est de mieux comprendre les propriétés physiques des Heusler à base de Co, et par la suite nous pouvons continuer à faire des désordres et introduire des impuretés qui forment donnent naissance à de nouveaux propriétés et ouvre la voie à un domaine d'application très large.



Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co_2MnSi Heusler: A comparative study



T. Lantri^a, S. Bentata^{a,*}, B. Bouadjemi^a, W. Benstaali^a, B. Bouhafs^b, A. Abbad^{a,b}, A. Zitouni^a

^a Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227, Mostaganem 27000, Algeria

^b Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 April 2016

Received in revised form

1 June 2016

Accepted 8 June 2016

Available online 9 June 2016

Keywords:

DFT

Full-Heusler

Optoelectronic properties

Elastic properties

Magnetic properties

ABSTRACT

Using the first-principle calculations, we have investigated the structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co_2MnSi Heusler alloy. Based on the density functional theory (DFT) and hiring the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, we have used five approaches: the Hybrid on-site exact exchange, the Local Spin Density Approximation (LSDA), the LSDA+U, the Generalized Gradient Approximation GGA and GGA+U; where the Hubbard on-site Coulomb interaction correction U is calculated by constraint local density approximation for Co and Mn atoms. Our results show that the highly-ordered Co_2MnSi alloy is a ductile, stiff and anisotropic material. It has a half-metallic ferromagnetic character with an integer magnetic moment of 5 μB which is in good agreement with the Slater-Pauling rule.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The half-metallic ferromagnetic (HMF) materials have attracted considerable attention both theoretically and experimentally because of their applications in spintronics [1–3]. In these materials, the majority spin band usually shows typical metallic behavior, whereas the other spin band (usually minority spin) is semi-conducting or insulating. This gives a complete spin-polarization of the conduction electrons at the Fermi level E_F [4–6].

Many materials display a HMF behavior; we can cite for example the perovskites [7–10], the dilute magnetic semiconductors [11], the chalcopyrites [12] and the Heusler alloys [13,14]. Recently, study of Heusler alloys has brought intense research because of their low coercivities and of their structural similarity with conventional semiconductors which have zinc-blend structure [15–17]. The Heusler alloys were firstly described and named in 1903 by Fritz Heusler [18,19], they are represented by the generic formula X_2YZ , where X and Y are transition metals elements and Z is a sp valent element, Y may also be replaced by a rare earth element. The half metallicity was primarily predicted in the half Heusler alloy MnNiSb by de Groot et al. [20] and in the full-Heusler alloy Co_2MnSn by Kübler et al. [21] in 1983.

More recently, there is great interest in the study of Co-based

full Heusler due to their high Curie temperature and possibility of exhibiting half metallicity [22–25].

In this work, the structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co_2MnSi compound have been studied using five approximations: LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U and the Hybrid on-site exact exchange method. This paper is organized as follows: in Section 2, the computational details and the crystal structure of full-Heusler compounds are described; in Section 3, the main results are discussed. Finally, Section 4 concludes the paper.

2. Computational details

In this paper, the first principle calculations are used to study the structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co_2MnSi Heusler compound. All calculations were performed with wien2k code [26] based on density functional theory (DFT) [27,28]. It is based on full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [29–32]. In this method the space is divided into non-overlapping muffin-tin (MT) spheres separated by an interstitial region. The bases functions are expanded into spherical harmonic functions inside the muffin-tin sphere and into Fourier series in the interstitial region.

In the present work, five functional approaches are applied to determine the exchange-correlation potential. The first one is the LSDA approximation [33–35] which is adequate for materials without strong correlation effect but on the other hand it doesn't

* Corresponding author.

E-mail address: sam_bentata@yahoo.com (S. Bentata).

Table 1
The used R_{mt} values in (a.u).

| | LSDA | LSDA+U | HYBRID |
|------------------|------|--------|--------|
| Co and Mn | 2.22 | 2.25 | 2.26 |
| Si | 1.89 | 1.91 | 1.92 |

describe exactly the electronic properties of localized orbitals [36]. The second approach is LSDA+U [37–39], which is advised to treat the strongly correlate systems, it consists in a correction of the approximate LSDA energy using the Hubbard model and which take into account the on-site Coulomb interactions U and the exchange interactions J treated by a single effective parameter $U_{eff} = U - J$ which is calculated by the constraint LDA method developed by Gunnarsson et al [40,41]. In this method, Anisimov and Gunnarsson constructed a supercell of 32 atoms then remove hybridization between 3d orbital of one atom (Co or Mn in the present work) and all other orbitals by placing the d-states into the core and finally, the effective parameter U_{eff} values for Co_2MnSi are calculated by using this equation:

$$U_{eff} = \epsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \epsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - \epsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \epsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (1)$$

$\epsilon_{3d\uparrow}$ stands for the 3d spin-up eigenvalue of the transition metal, ϵ_F the Fermi level and n the electronic number of 3d orbital.

The third approach is On-Site Hybrid Functionals/Exact Exchange for Correlated Electrons (EECE). This method is a mixing of DFT and Hartree-Fock (HF) method, where Hartree-Fock exchange energy is applied to strongly correlated electrons only inside the atomic spheres. It was proposed by Moreira et al [42] and given

Table 2
The obtained values of energies (in Ry): $\epsilon_{d^{5/2}}$, $\epsilon_{d^{3/2}}$, $\epsilon_{3d\uparrow, \epsilon_F}$ and U_{eff} .

| | $\epsilon_{d^{5/2}}$ | | $\epsilon_{d^{3/2}}$ | | $\epsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right)$ | $\epsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right)$ | $\epsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right)$ | $\epsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right)$ | U_{eff} |
|----|----------------------|--------|----------------------|--------|---|---|--|--|-----------|
| | Calc1 | Calc2 | Calc1 | Calc2 | | | | | |
| Mn | 0.264 | 0.054 | 0.256 | 0.046 | 0.26 | 0.05 | 0.93 | 0.98 | 0.26 |
| Co | 0.068 | -0.189 | 0.056 | -0.204 | 0.062 | -0.196 | 0.89 | 0.94 | 0.31 |

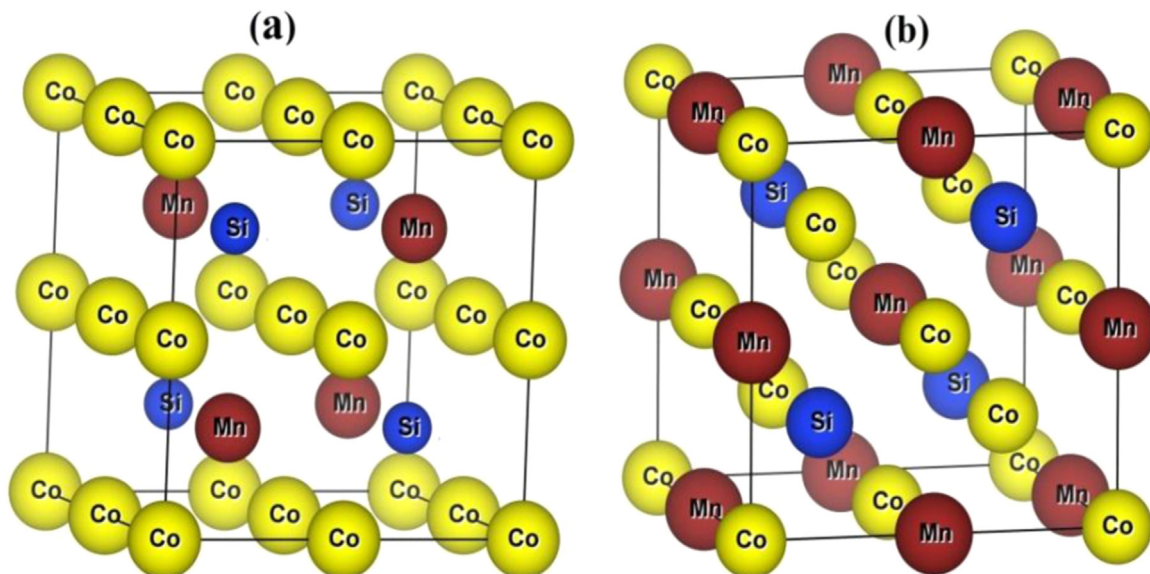


Fig. 1. Crystal structure of Co_2MnSi Heusler alloy with $L2_1$ structure; (a) Cu_2MnAl -type and (b) Hg_2CuTi -type.

by:

$$E_{xc}^{onsite-hybrid}[\rho] = E_{xc}^{LSDA}[\rho] + \alpha \left(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{LSDA}[\rho_{sel}] \right) \quad (2)$$

ψ_{sel} and ρ_{sel} represent the wave function and the corresponding electron density of the selected electrons respectively. The HF term E_x^{HF} is determined approximately [43] and the value for the fraction α of HF exchange is chosen 0.25. Two other approaches were used GGA [44] and GGA+U.

Furthermore, all calculations which are performed in spin-polarized calculations were carried out with both majority- spin and minority-spin states.

To ensure the correctness of our calculations, the valence wave functions inside the atomic spheres were expanded up to $l_{max} = 10$ partial waves, the charge density Fourier expansion parameter G_{max} is taken to be 12. The muffin-tin sphere radii (R_{mt}) of the Co, Mn and Si atoms are summarized in Table 1 and a mesh of 72 k-points has been used for the Brillouin zone integrations in the corresponding irreducible wedge. The optoelectronic properties of the Co_2MnSi compound are calculated using a denser mesh of 286 k-points in the irreducible Brillouin Zone (IBZ).

3. Results and discussions

3.1. U_{eff} calculation

Co and Mn atoms have 5 and 7 3d-electrons respectively. We put a constrained number of d-electrons into core by performing two calculations for each atom. For the Co atom, we used for the first calculation 4 electrons up and 3.5 electrons down (see Table 2, calc1) and for the second one, we used 4 electrons up and 2.5 electrons down (see Table 2, calc2). For Mn atom, for the first

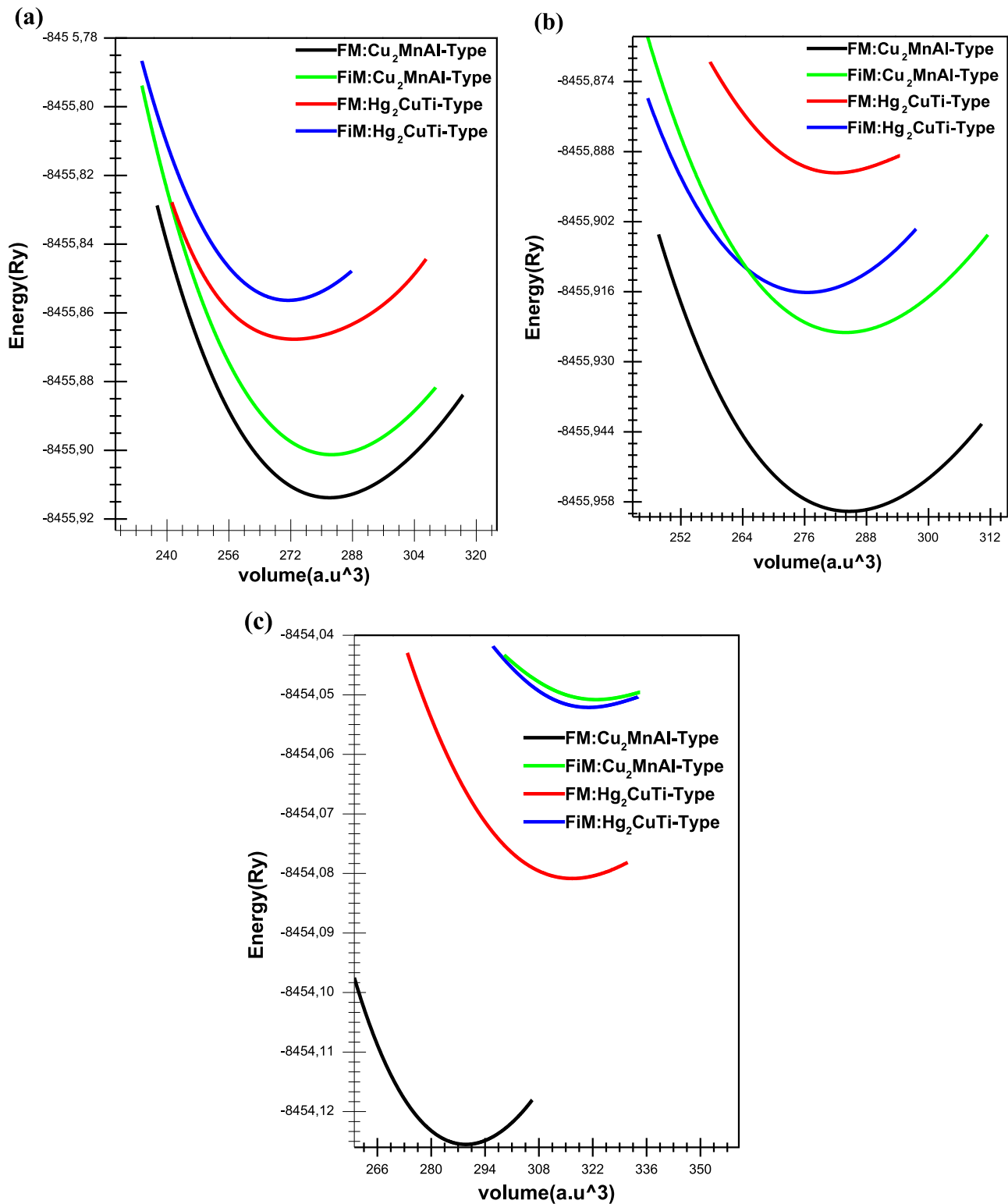


Fig. 2. The volume optimization for the Co_2MnSi Heusler compound using: (a) LSDA, (b) LSDA+U, (c) Hybridfunctional for Cu_2MnAl -type and Hg_2CuTi -type in ferromagnetic (FM) and ferromagnetic (FiM) phase.

calculation, we used 3 electrons up and 2.5 electrons down (see Table 2, calc1) and for the second one, we used 3 electrons up and 1.5 electrons down (see Table 2, calc2) constrained d-electrons. We obtained ϵ_{3d_1} energies by a weighted sum of energies $\epsilon_{3d^{5/2}_1}$ and $\epsilon_{3d^{3/2}_1}$. The obtained values of energies (in Ry): $\epsilon_{d^{5/2}}$, $\epsilon_{d^{3/2}}$, ϵ_{3d_1} and ϵ_F are summarized in Table 2.

3.2. Structural properties

Usually, the Heusler alloys crystallize in two types of cubic structure: the Cu_2MnAl -type L_{21} structure, which belongs to the $Fm\bar{3}m$ space group and the HgCu_2Ti -type L_{21} structure which owns to the $F\bar{4}3m$ space group.

Table 3Calculated lattice constants a_0 (Bohr), bulk modulus B (GPa), the derivative of the bulk B' and total energy E (Ry) for Co_2MnSi .

| | | Energie totale (Ry) | | B | | B' | | a_0 | |
|-----------|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | Cu ₂ MnAl-type | Hg ₂ CuTi-type | Cu ₂ MnAl-type | Hg ₂ CuTi-type | Cu ₂ MAl-type | Hg ₂ CuTi-type | Cu ₂ MnAl-type | Hg ₂ CuTi-type |
| LSDA | FM | −8455.901345 | −8455.856281 | 261.762 | 292.70 | 4.010 | 4.48 | 5.51 | 5.44 |
| | FiM | −8455.901295 | −8455.856393 | 263.95 | 290.39 | 4.12 | 4.46 | 5.51 | 5.44 |
| LSDA+U | FM | −8455.959927 | −8455.892102 | 255.031 | 235.05 | 4.60 | 3.70 | 5.52 | 5.52 |
| | FiM | −8455.924170 | −8455.916186 | 278.61 | 263.22 | 4.04 | 4.73 | 5.47 | 5.47 |
| Hybrid | FM | −8454.125524 | −8455.080886 | 221.528 | 147.30 | 4.91 | 3.95 | 5.55 | 5.73 |
| | FiM | −8454.049235 | −8454.052115 | 109.65 | 128.62 | 4.65 | 4.18 | 5.75 | 5.75 |
| GGA | FM | −8471.432947 | −8471.363458 | 222.77 | 208.31 | 4.29 | 4.57 | 5.64 | 5.62 |
| | FiM | −8471.432913 | −8471.353584 | 222.36 | 198.44 | 4.24 | 4.52 | 5.64 | 5.58 |
| GGA+U | FM | −8471.502150 | −8471.460034 | 209.66 | 125.99 | 4.43 | 3.49 | 5.66 | 5.80 |
| | FiM | −8471.490640 | −8471.442386 | 203.59 | 176.46 | 4.57 | 4.89 | 5.67 | 5.65 |
| Theo [40] | FM | | | 240.89 | | 4.98 | | 5.64 | |
| Exp [9] | | | | | | | | 5.65 | |

Table 4Calculated elastic constants: Anisotropy factor A , Shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa) and the Poisson's ratio ν of Co_2MnSi .

| | C_{11} | C_{12} | C_{44} | G | E | ν | B/G | A |
|------------|----------|----------|----------|--------|---------|-------|-------|-------|
| LSDA | 365.168 | 210.0593 | 183.142 | 97.832 | 260.983 | 0.474 | 2.676 | 2.361 |
| LSDA+U | 365.437 | 199.8293 | 173.891 | 99.117 | 263.247 | 0.465 | 2.573 | 2.204 |
| Hybrid | 183.142 | 182.499 | 181.466 | 95.293 | 250.029 | 0.440 | 2.325 | 2.540 |
| Other [46] | 313.91 | 203.44 | 101.58 | 79.54 | 215.08 | 0.35 | 3.04 | / |

In this work, we calculate the total energy as a function of unit cell volume of Co_2MnSi compound using five approximations respectively; LSDA, LSDA+U GGA, GGA+U and Hybrid functional ECE for the ferromagnetic (FM) and ferrimagnetic (FiM) states. These calculations are performed in the two types of cubic structure of the Heusler: Hg₂CuTi-type, where Co atoms occupy (4a,4c) sites and Mn atom occupy 4b site, and Cu₂MnAl-type structure where Co atoms occupy (4a, 4b) sites and Mn atom occupy 4c site (see Fig. 1).

In order to determine the ground state properties, such as equilibrium lattice volume (V_0), bulk modulus (B_0) and its derivative pressure (B'), the variation of total energy E_T as a function of changed volumes V is fitted (in Fig. 2) to the Birch-Murnaghan's equation of state [45]:

$$E_T(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left[B' \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^3 + \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right\} \right] \quad (3)$$

The obtained results and available theoretical and experimental values are summarized in Table 3. The curves of total energies versus volume are shown in Fig. 2. This figure shows that the FM configuration of Cu₂MnAl-type structure has lower energy than that of the Hg₂CuTi-type L₂₁ structure. The reason is that the Co atoms have more valence electrons than the Mn; the rule governing atoms occupation has been confirmed. Therefore, the FM configuration of Cu₂MnAl-type L₂₁ structure is considered to be the stable ground state of Co_2MnSi compound.

The calculated lattice parameters for Co_2MnSi using the LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U and Hybrid functional ECE approximations for FM and FiM states are listed in Table 3. We find that the LSDA gives a smaller value of the lattice parameter than experimental data [46], while for GGA the lattice parameter is close to the experimental value. The introduction of the Hubbard correction in LSDA+U and GGA+U increases the lattice constant. The Hybrid functional gives an improved result but still lower than the experimental value.

3.3. Elastic properties

The elastic constants of solids define the response of the material to an applied stress. In particular, they are among the properties that provide a great deal of information about stability. For this study, we follow the method introduced by Charpin [47] which consists of applying a given strain and calculate the stress. For cubic system, three independent elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} are required to describe elastic properties. Afterwards, other elastic parameters can be calculated such as the Shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν and Anisotropy factor A of Co_2MnSi using the Voigt–Reuss–Hill approximations [48]:

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right) \quad (4)$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (6)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (7)$$

Our results are presented in Table 4. For our case the mechanical stability criterion, given by $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{22} > 0$ and $C_{11} + 2C_{22} > 0$ [49], is verified.

The Shear modulus G represents the resistance to plastic deformation produced by an applied strain, while the bulk modulus represents material's response to an isotropic compression or in other meaning; the resistance to fracture. According to Pugh's criteria [50], the critical value of the ratio B/G is 1.75, i.e. if $B/G > 1.75$ the compound is ductile, otherwise it is brittle. The results obtained from all used approaches show clearly that Co_2MnSi is ductile. Another index of ductile/brittle nature can also be known from the Poisson's ratio ν , for a material to be brittle ν , it must be $\nu < 1/3$, otherwise the material is ductile; all calculated values, listed in Table 4 using LSDA, LSDA+U and Hybrid functional are

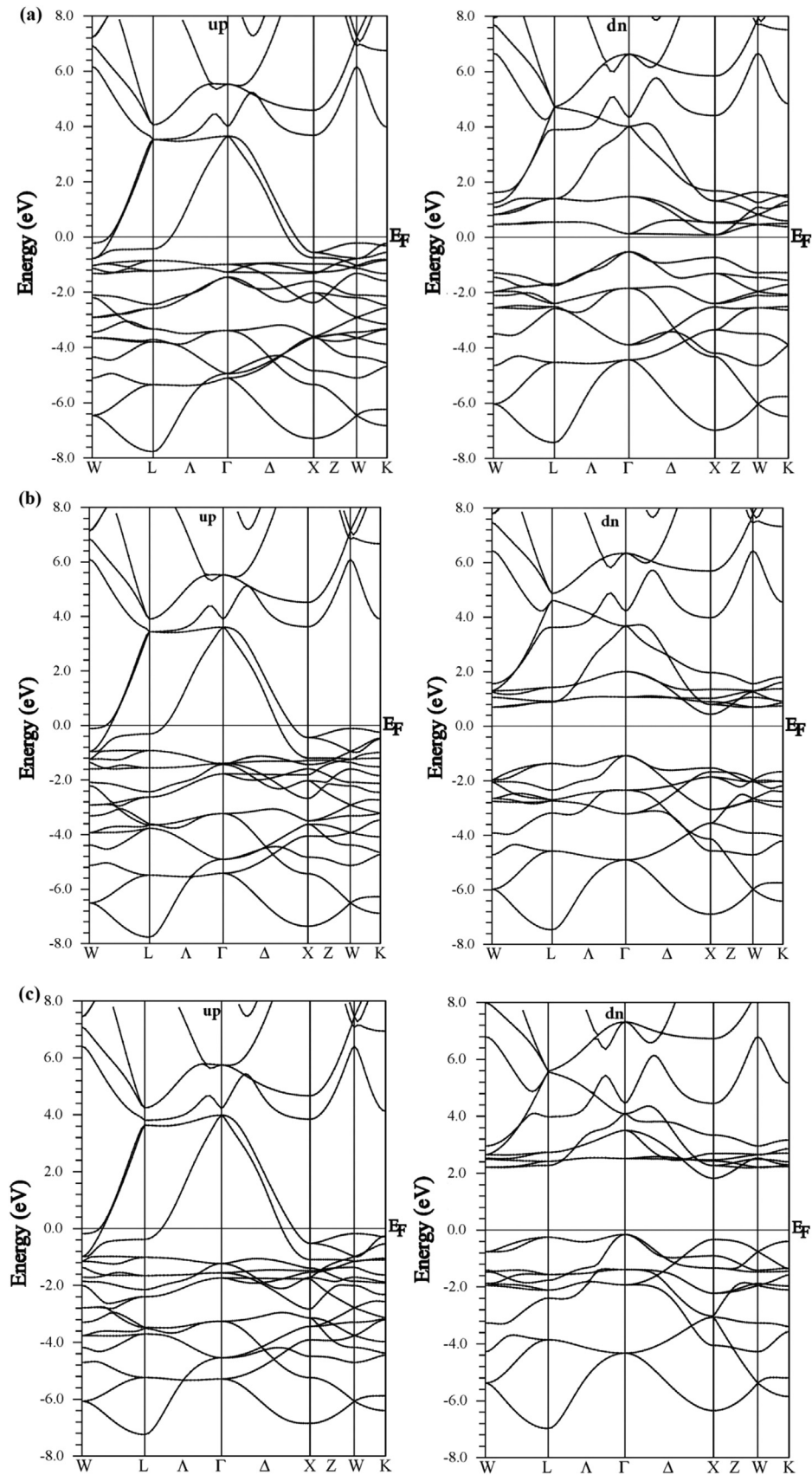


Fig. 3. Band structures (majority and minority spin) for Co_2MnSi at equilibrium lattice constants with: (a) LSDA, (b) LSDA+U, (c) Hybrid. The Fermi level is indicated by the horizontal line at zero energy.

Table 5
The calculated band gap E in eV.

| | LSDA | LSDA+U | Hybrid | GGA | GGA+U | Other |
|-----|------|--------|--------|------|-------|-------------------------------|
| E | 0.57 | 1.55 | 1.96 | 0.78 | 1.66 | 0.82 [49] PBE 0.95 [49] GW |

0.474, 0.465 and 0.440 respectively, confirm that Co_2MnSi is ductile. The value of the Poisson's ratio can also predict the bonding behavior of materials, for covalent materials ($\nu < 0.1$); whereas for ionic materials, a typical value is greater or equal to 0.25 [51]. The calculated values of ν show a significant ionic contribution within intra-atomic bonding. The Young's modulus E is used to provide a measure of the stiffness of the solid [52]. The larger values of E indicate that Co_2MnSi is a stiffer material. Another important parameter is the anisotropy factor A ; for an isotropic crystal, the value of A is equal to 1 and any value smaller or greater than 1 indicates anisotropy. We found that the value of the anisotropy factor A is equal to 2.36 in the LSDA, 2.20 in LSDA+U and 2.54 in the Hybrid functional. This indicates that our compound is anisotropic.

3.4. Electronics properties

3.4.1. Band structure

Only ferromagnetic phase results at the calculated equilibrium volume are presented for intended spin-polarized band structure and density of states. We present in Fig. 3, the energy band structure considered in the high symmetry directions of the first Brillouin zone, the Fermi level is set to 0 eV. The band structure in the majority spin presents a metallic behavior with a great resemblance for all structures obtained by all approaches used, while the band structure in the minority channel is found to be an indirect gap semiconductor. The maximum of the valence band is located at Γ -point and the minimum of the conduction band at the X-point. The LSDA+U and Hybrid functional approaches give a similar band structure form with a difference in the gap value and in the vicinity of Fermi level in this gap. Therefore, Co_2MnSi compounds exhibit half-metallic character for all used approximations.

The present results listed in Table 5 show a significant difference between the computed band gaps obtained by the used approximations; LSDA gives a value of 0.57 eV, while LSDA+U gives 1.55 eV which is greater than that obtained by LSDA. On the other hand, the band gap value computed by GGA and GGA+U is 0.78 eV and 1.66 eV respectively, these values are greater than obtained for LSDA and LSDA+U, while the gap for Hybrid functional is 1.96 eV and is greater than the value calculated by LSDA+U and GGA+U. These different values are due to the fact that LSDA usually underestimates band gap [53] because it neglects correlation in transition metals, while the inconvenient of Hybrid functional is to strongly open the band gap [54]. This disparity in results is not limited only to our study, but extends to other results [55] such as GGA-PBE and GW which give a gap of 0.82 eV and 0.95 eV respectively. Unfortunately, no experimental data is available for this system to compare.

3.4.2. Density of state

In Fig. 4, we present the spin-polarized total and partial density of states (DOS) to show the orbital hybridization of Co_2MnSi alloys. The Fermi level E_F is shifted to zero and is represented by vertical dashed line. The curves of total DOS are nearly identical for the five used approaches. This displays the similar character of the electronic structure. We can also see the difference in the width of the band gap.

The spin-down channel has semiconductor behavior, through the Fermi level, while the spin-up evidences a conductor feature.

We observe in Fig. 4 for the five approximations, that the conduction band in the spin-up channel around the Fermi level is mainly composed of Co (d) which hybridizes well with the Mn (d-t2g) comparatively to Si (p) states. This hybridization is responsible for the half-metallic behavior observed in Co_2MnSi . This half-metallic character probably makes these compounds promising candidates for applications in spintronics.

3.5. Magnetic properties

The calculated total and partial spin magnetic moments in interstitial and spherical region for Heusler compound Co_2MnSi are shown in Table 6. The total spin magnetic moment present clearly integer values about $5 \mu_B$ which is also a typical characteristic of half metallic (HM) magnet and is in agreement with the Slater-Pauling rule [56] that is described by the following formula: $\mu_{\text{Tot}} = N_v - 24$; where μ_{Tot} means the total spin magnetic moment and N_v represents the total number of valence electrons per unit cell.

In the case of Co_2MnSi , $N_v = 2 \cdot 9(4s^2d^7) + 7(4s^2d^5) + 4(2p^4) = 29$ electrons, thus $\mu_{\text{Tot}} = 5 \mu_B$.

Our calculations, listed in Table 6, show that the magnetic moment of Co_2MnSi is mainly due to the Mn atom with a smaller contribution of the two Co atoms. All approaches used in our study, allow us to verify that the local magnetic moment in spherical region of the Mn atom is higher than the magnetic moment of Co atom. This is due to the greater number of unpaired 3d electrons in Mn ($4s^23d^5$) than in Co ($4s^2d^7$). Our results are in perfect agreement with the experimental [57,58] and theoretical [46] values given in the literature.

3.6. Optical properties

3.6.1. Dielectric function

Study of optical properties means material's response to an external electromagnetic field and, in particular, to visible light. This study is done by measuring linear response through the complex dielectric function $\epsilon(\omega)$, it is expressed as:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (8)$$

where $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ are the real and imaginary parts of the dielectric function, respectively. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ depends on the joint density of states and the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions and is given by [59–61]:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int | \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (9)$$

where ω is the electromagnetic radiation impinging the crystal, e and m are the charge and the mass of the electron, M is the dipole matrix, i and j the initial and final states, respectively, f_i the Fermi distribution function for the i th state and E_i the energy of the electron in the i th state.

The refractive index $n(\omega)$, the extinction coefficient $k(\omega)$, the energy loss function and the reflectivity of Co_2MnSi were obtained from $\epsilon_2(\omega)$ by the Kramers–Kronig relations [62]. The calculated optical properties with LSDA, LSDA+U and Hybrid functional at the equilibrium lattice constants of Co_2MnSi are presented in Figs. 5–7.

We note that the shapes of the real part of the dielectric function curves for majority spin (Fig. 5-a) are the same for all used approaches. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, which is the low energy limit of $\epsilon_1(\omega)$, is equal to 30.28, 33.87 and 29.85 obtained from the LSDA, LSDA+U and Hybrid functional, respectively. These values dependent on the band gap of the compound.

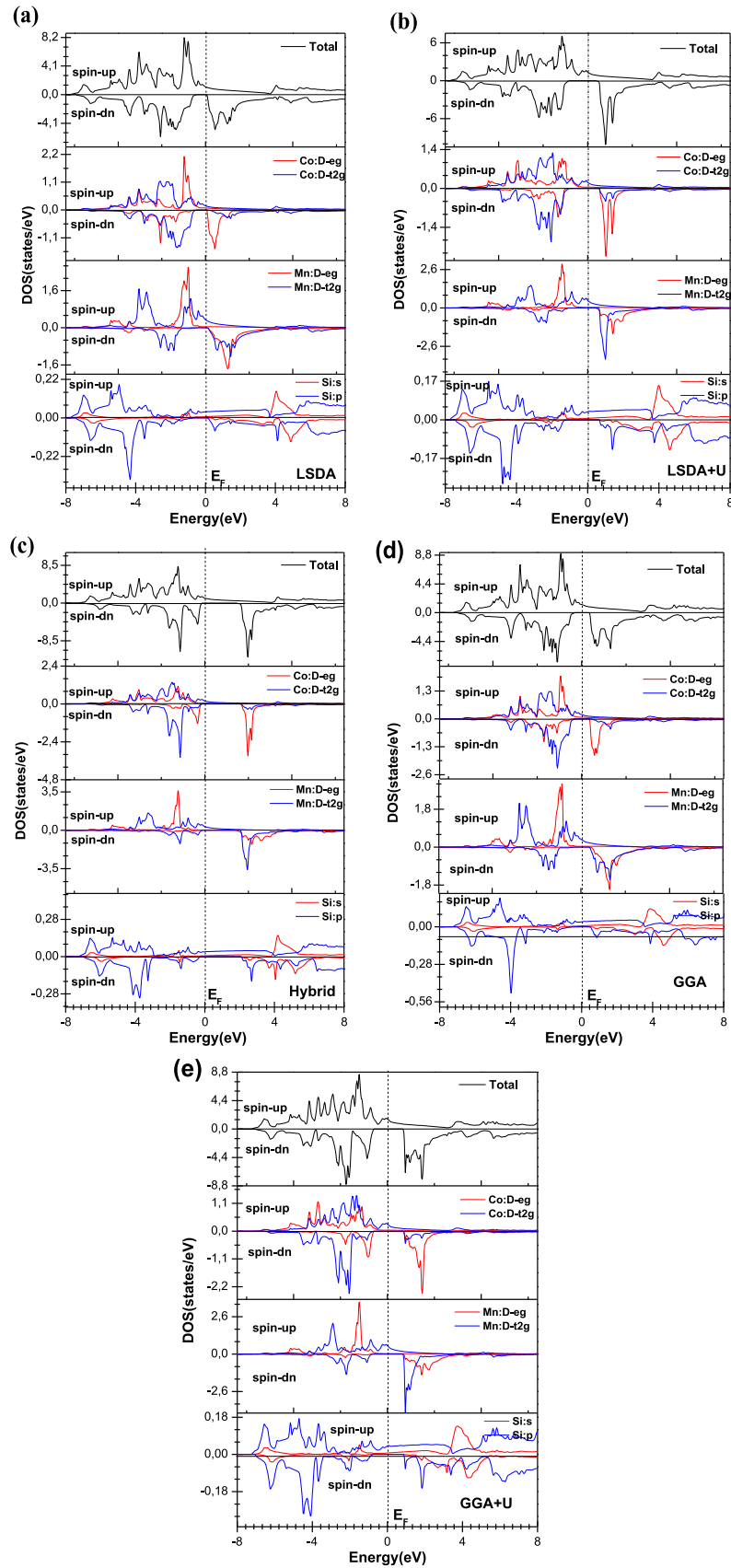


Fig. 4. Spin-polarized total and partial densities of states (DOS) of Co_2MnSi at equilibrium lattice constants using: (a) LSDA, (b) LSDA+U and (c) Hybridfunctional, (d) GGA and (e) GGA+U. The Fermi level is set at zero energy.

Table 6

Calculated total and local magnetic moments (in Bohr magneton) within the muffin-tin spheres and in the interstitial sites for ferromagnetic state of Co₂MnSi.

| | INT | Co ₁ | Co ₂ | Mn | Si | Tot |
|--------|--------|-----------------|-----------------|------------|-------------|-----------|
| LSDA | 0.016 | 1.080 | 1.080 | 2.847 | −0.020 | 5.000 |
| LSDA+U | −0.010 | 1.150 | 1.150 | 2.725 | −0.017 | 4.998 |
| Hybrid | −0.213 | 1.102 | 1.102 | 3.096 | −0.087 | 5.000 |
| GGA | −0.074 | 1.059 | 1.059 | 2.991 | −0.035 | 5.000 |
| GGA+U | −0.091 | 1.158 | 1.158 | 2.802 | −0.028 | 4.999 |
| Exp | | | | | | 4.97 [51] |
| Theo | | 1.054 [40] | | 2.935 [40] | −0.041 [40] | 5.15 [52] |
| | | | | | | 5.02 [40] |

The values of $\epsilon_1(\omega)$, for majority spin, considerably reduce from 0.8 eV to cancel from 9.5 eV.

The curves of imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ for majority spin (Fig. 5-b) which describe the width of the absorption region are also very similar for the three approaches. The tops of the peaks of $\epsilon_2(\omega)$ (19.41, 22.68, 20.18) are located at (0.45 eV, 0.53 eV, 0.42 eV) for LSDA, LSDA+U and Hybrid functional, respectively. The real part of dielectric function $\epsilon_1(0)$ for minority spin (Fig. 5-c) at the zero

frequency limit calculated with LSDA, LSDA+U and Hybrid functional are 15.66, 11.53 and 9.73, respectively, which are inversely related to the band gap value of the compound [63].

The imaginary part of dielectric function for minority spin is directly related to the transition from the occupied states in valence band to unoccupied states in conduction band. It can be seen in minority spin for $\epsilon_2(\omega)$, that the main peaks are labeled A(a_1, a_2, a_3), B(b_1, b_2, b_3) and C(c_1, c_2, c_3) as shown in Fig. 5(d) for LSDA, LSDA+U and Hybrid functional, respectively. The three peaks start at ($a_1=0.57$ eV, $b_1=1.55$ eV and $c_1=1.96$ eV) corresponding to the main energy gap. The tops of the peaks are located at ($a_2=2.30$ eV, $b_2=2.52$ eV and $c_2=3.00$ eV). These peaks correspond mainly to transitions from Co-3d to Co-3d and Mn-3d states, whereas the higher energy peaks correspond to transition from the semi-core electrons in the valence band to states in the conduction band.

3.6.2. Absorption coefficient

The absorption of a photon of light may occurs by excitation of an electron from the nearly filled valence band, across the band gap, and into an empty state within the conduction band. The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is a parameter, which indicates the

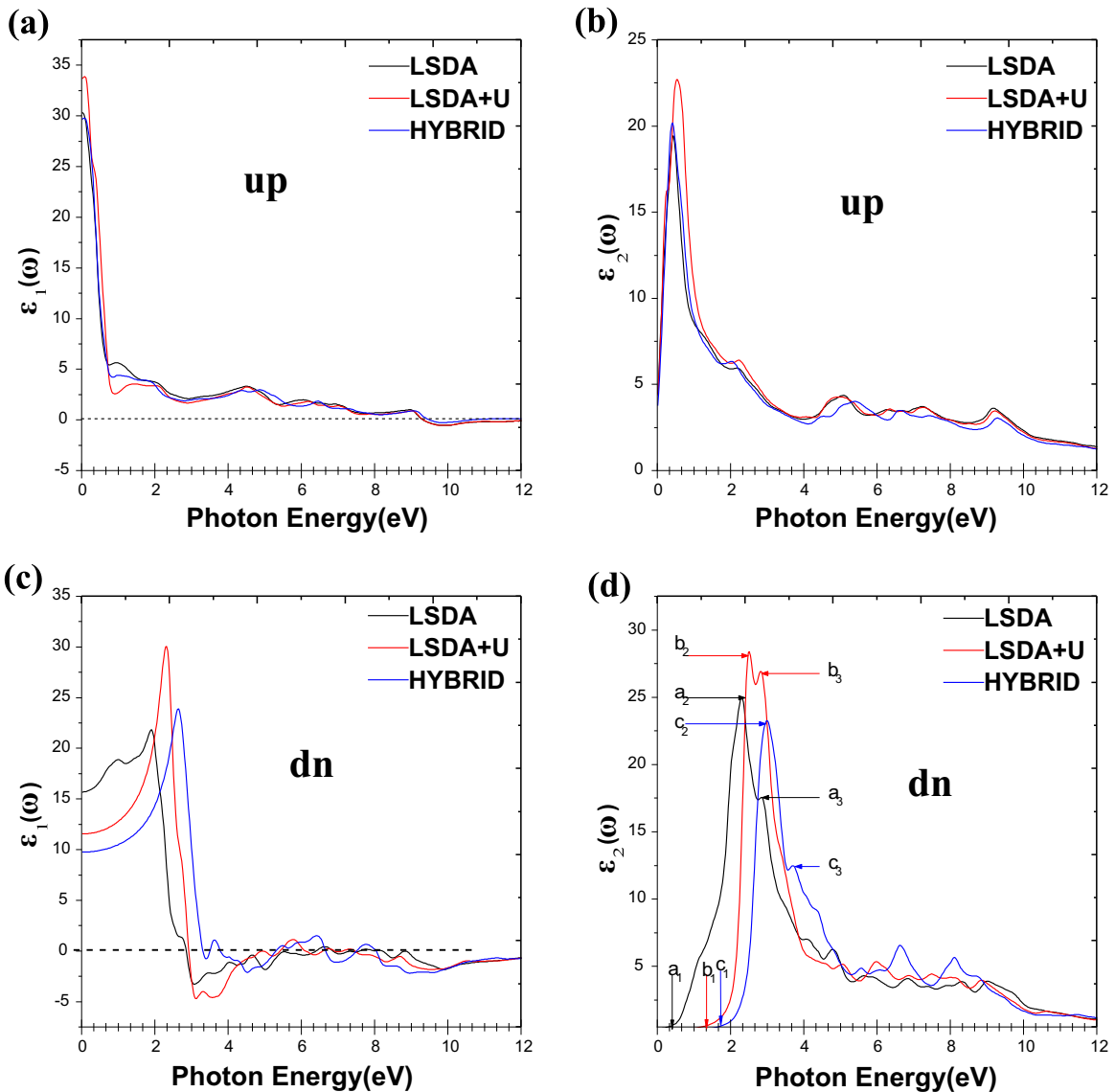


Fig. 5. Calculated real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts of dielectric function $\epsilon(\omega)$ of Co₂MnSi for majority spin ((a) and (b)) and minority spin ((c) and (d)) with: LSDA, LSDA+U and Hybridfunctional.

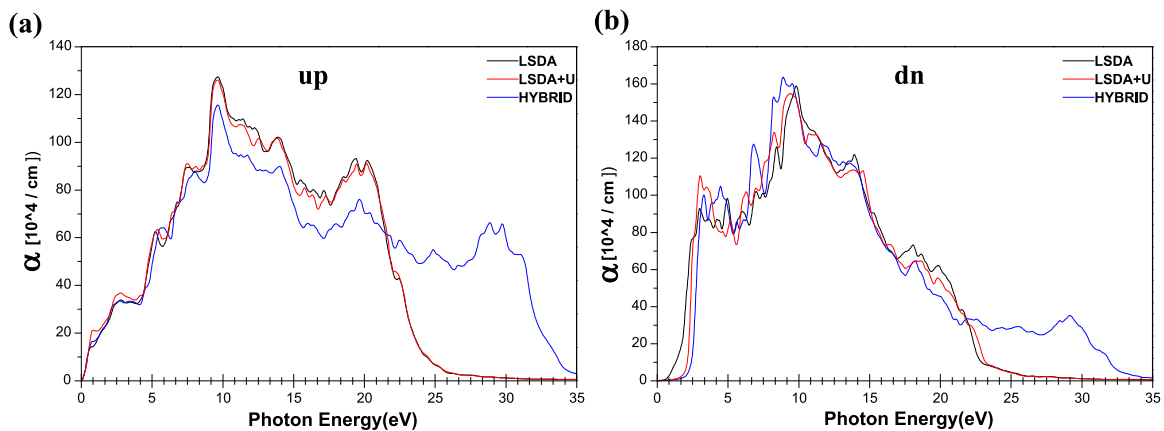


Fig. 6. Calculated values of optical absorption coefficient $\alpha(\omega)$ for: (a) majority spin and (b) minority spin using LSDA, LSDA+U and Hybrid functional.

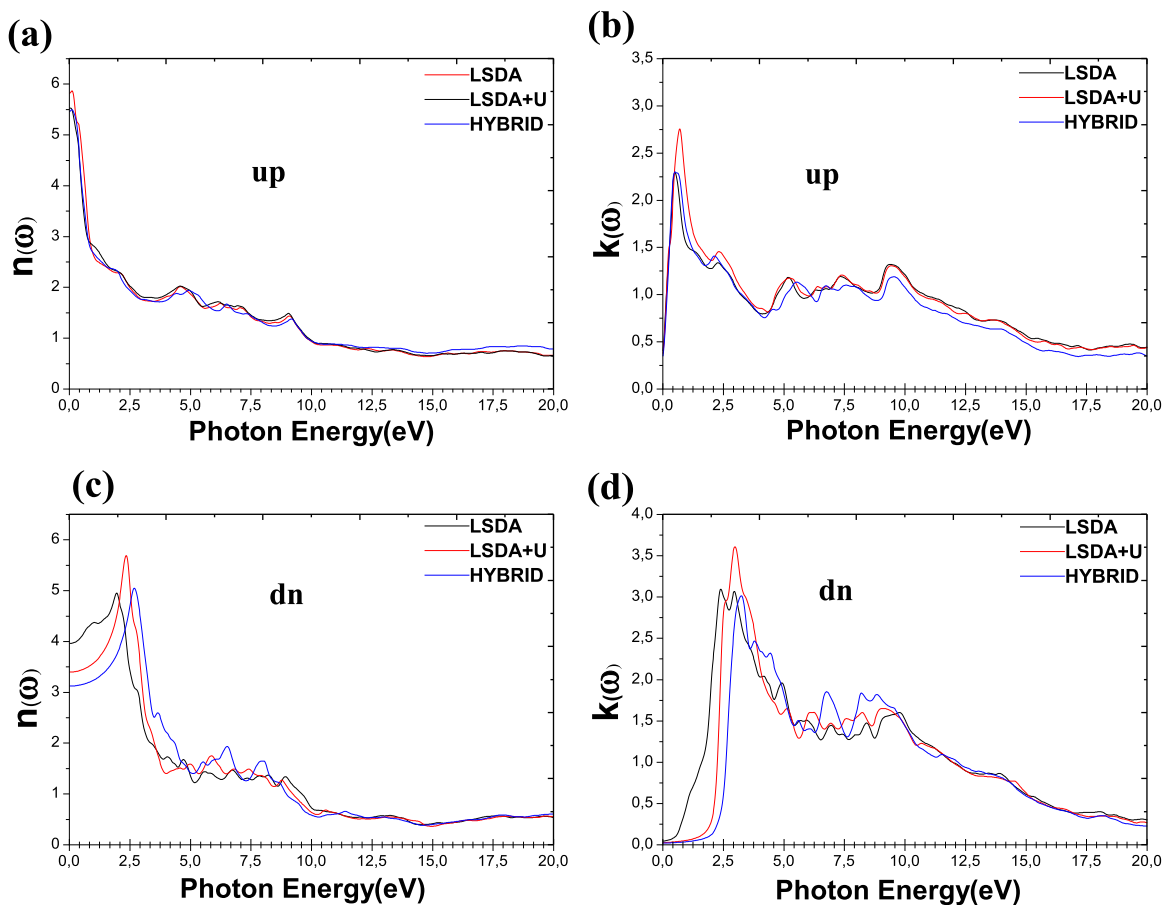


Fig. 7. Refractive index $n(\omega)$ ((a) majority spin and (c) minority spin) and extinction coefficient $k(\omega)$ ((b) majority spin and (d) minority spin) for Co₂MnSi calculated by: LSDA, LSDA+U and Hybridfunctional.

fraction of light lost by the electromagnetic wave when it passes through a unit thickness of the material.

The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is presented in Fig. 6(a) for the three approximations.

We notice that the curves of $\alpha(\omega)$ are similar in the energy range below 10 eV for majority spin. Whereas for energies above 10 eV, the curves of $\alpha(\omega)$ obtained by LSDA and LSDA+U are quite similar and cancel at about 26 eV and at about 35 eV for Hybrid functional. The same behavior is observed in the case of the

minority spin (see Fig. 6-b) until 17 eV where the Hybrid approach loses the similarity with the other curves.

3.6.3. Refractive index

The refractive index $N(\omega)$ is expressed as:

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (10)$$

In Fig. 7, we plot the curves of the real and the imaginary part of $N(\omega)$ for majority and minority spin. From comparison between

Figs. 5 and 7, we can conclude that the $N(\omega)$ spectrum follows closely the $\varepsilon(\omega)$ spectrum. The real part of refractive index $n(\omega)$ follows the real part of dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ follows the imaginary part of dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$. The static value of the refractive index for low frequency $n(0)$ is given by the relation $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$.

4. Conclusion

In summary, we have performed first principles calculations based on the FP-LAPW method within the LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U and the Hybrid on-site exact exchange; the Hubbard on-site Coulomb interaction correction U (in the LSDA+U and in GGA+U) is calculated by constraint local density approximation for the Co and Mn atoms. We have studied structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co₂MnSi full Heusler alloy. The spin-polarized calculations show that the structure is best described in the stable ferromagnetic Cu₂MnAl-type L2₁ structure, where Half-metallicity has been predicted with an integral magnetic moment of $\mu_{\text{Tot}} = 5 \mu_B$ and with an indirect band gap in minority spin. The results obtained from the elastic constants show clearly that Co₂MnSi is a ductile, stiff and anisotropic material. The local correlations treated via the LSDA+U, GGA+U and Hybrid functional have a direct influence on the width of the energy band gap. Therefore, the Co₂MnSi full Heusler alloy is a promising candidate for the spintronic application.

References

- [1] M. Julliere, Phys. Lett. 54 (1975) 225.
- [2] M. Jimbo, T. Kanda, S. Goto, J. Magn. Magn. Mater. 126 (1993) 422.
- [3] H. Ohno, Science 281 (1998) 951.
- [4] H. Itoh, J. Inoue, J. Magn. Magn. Mater. 226 (2001) 930.
- [5] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 323.
- [6] J. De Boeck, W. Van Roy, J.V. Das Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein, G. Borghs, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 342.
- [7] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, Solid State Commun. 207 (2015) 09.
- [8] A. Abbad, W. Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata, Y. Benmalem, Solid State Commun. 228 (2016) 36.
- [9] A. Souidi, S. Bentata, W. Benstaali, B. Bouadjemi, A. Abbad, T. Lantri, Mater. Sci. Semicond. Process. 43 (2016) 196.
- [10] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B. Bouhafs, Solid State Commun. 168 (2013) 6.
- [11] S. Amari, S. Mécabih, B. Abbar, N. Benosman, B. Bouhafs, Physica B 407 (2012) 3639.
- [12] S. Amari, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhafs, J. Magn. Magn. Mater. 327 (2013) 76.
- [13] Xiao-Ping Wei, Jian-Bo Deng, Ge-Yong Mao, Shi-Bin Chu, Xian-Ru Hu, Intermetallics 29 (2012) 86.
- [14] H. Zenasni, H.I. Faraoun, C. Esling, J. Magn. Magn. Mater. 333 (2013) 162.
- [15] Hongzhi Luo, Guodong Liu, Fanbin Meng, Lingling Wang, Enke Liu, Guangheng Wu, Xiaoxi Zhu, Chengbao Jiang, Comp. Mater. Sci. 50 (2011) 3119.
- [16] Said M. Azar, Bothina A. Hamad, Jamil M. Khalifeh, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1776.
- [17] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed, O. Benhelal, Comp. Mater. Sci. 69 (2013) 229.
- [18] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 12 (1903) 219.
- [19] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh., Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 220.
- [20] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- [21] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys. Rev. B 28 (1983) 1745.
- [22] M. Kogachi, S. Kikuchi, T. Fujiwara, F. Hori, J. Alloy. Compd. 480 (2009) 462.
- [23] J.P. Wüstenberg, R. Fetzter, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, M. Yamamoto, Phys. Rev. B 85 (2012) 064407.
- [24] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H.J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, M. Kläui, Nat. Commun. 5 (2014) 3974.
- [25] A. Vinesh, V.D. Sudheesh, V. Sebastian, N. Lakshmi, K. Venugopalan, J. Magn. Magn. Mater. 386 (2015) 129.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k. An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 864 (1964) 136.
- [28] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [29] J.C. Slater, Adv. Quantum Chem. 1 (1937) 35.
- [30] J.C. Slater, Phys. Rev. B 51 (1937) 846.
- [31] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [32] E. Sjösted, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [33] Richard L. Martin, op. cit., p. 120.
- [34] Richard L. Martin, op. cit., p. 479.
- [35] L. Hedin, B.I. Lundqvist, J. Phys. C4 (1980) 2064.
- [36] S. Hüfner, Adv. Phys. 43 (1994) 183.
- [37] V.I. Anisimov, J. Zaenen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [38] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 767.
- [39] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.
- [40] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43 (1991) 7570.
- [41] V.I. Anisimov, I.V. Solov'ev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
- [42] I. de, P.R. Moreira, F. Illas, R.L. Martin, Phys. Rev. B 65 (2002) 155102.
- [43] P. Novák, J. Kuneš, L. Chaput, W.E. Pickett, Phys. Status Solidi B 243 (2006) 563.
- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [45] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [46] S. Amari, R. Mebsout, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhafs, Intermetallics 44 (2014) 26.
- [47] Thomas Charpin, Lab. Géométraux de l'IPGP, Paris, France.
- [48] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [49] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, John Wiley, New York, 1972.
- [50] (a) S. Pugh, Philos. Mag. 45 (1982) 823;
(b) S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [51] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Phys. Status Solidi RRL 1 (2007) 89.
- [52] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [53] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Comp. Mater. Sci. 29 (2) (2004) 165.
- [54] A.B. Kunz, Phys. Rev. B12 (1975) 5890.
- [55] Markus Meinert, Christoph Friedrich, Günter Reiss, Stefan Blügel, Phys. Rev. B 86 (2012) 245115.
- [56] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [57] B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, J.J. Kim, S. Ueda, Phys. Rev. B 74 (2006) 104405.
- [58] M.P. Raphael, S.F. Cheng, B.N. Das, B. Ravel, B. Nadgorny, G. Trotter, MRS Proceedings, Spring Meeting, 2001. Wiley and Sons, London, 1995.
- [59] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [60] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B 66 (2002) 165105.
- [61] (a) C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties within WIEN97. ICTP Lecture Notes, 1998, unpublished.;
(b) S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, Phys. Rev. B 60 (1999) 8610.
- [62] Y.P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [63] David R. Penn, Phys. Rev. 128 (1962) 2093.

Accepted Manuscript

Phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of Ni_2CoZ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$): A first principles study with GGA method and GGA+U approach.

Youcef GUERMIT , Mohammed DRIEF ,
Nour-eddine BENKHETTOU , Tayeb Lantri , Boualem ABIDRI ,
Djamel RACHED

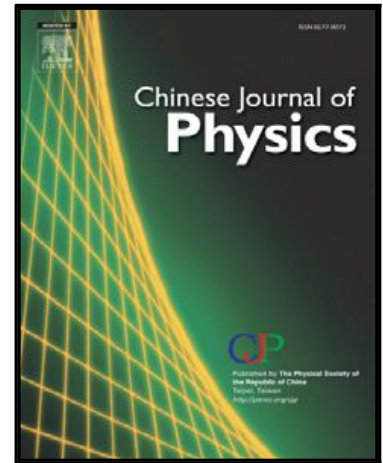
PII: S0577-9073(17)30580-4
DOI: [10.1016/j.cjph.2018.05.015](https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.015)
Reference: CJPH 537

To appear in: *Chinese Journal of Physics*

Received date: 9 May 2017
Revised date: 19 March 2018
Accepted date: 4 May 2018

Please cite this article as: Youcef GUERMIT , Mohammed DRIEF , Nour-eddine BENKHETTOU , Tayeb Lantri , Boualem ABIDRI , Djamel RACHED , Phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of Ni_2CoZ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$): A first principles study with GGA method and GGA+U approach., *Chinese Journal of Physics* (2018), doi: [10.1016/j.cjph.2018.05.015](https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.015)

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Structural, Electronic and Elastic Properties of Half-Heusler Alloys CrNiZ (Z = Al, Si, Ge and As)

A. ZITOUNI, W. BENSTAALI,* A. ABBAD, T. LANTRI, B. BOUADJEMI and Z. AZIZ
*Laboratory of Technology and Solids Properties, Faculty of Sciences and Technology,
BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria*

(Received 22 January 2018, in final form 20 February 2018)

In the present work, a self-consistent ab-initio calculation using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of the spin-polarized density functional theory (DFT) was used to study the structural, electronic, magnetic and elastic properties of the half Heusler alloys CrNiZ (Z = Al, Si, Ge and As) in three phases (α , β and γ phases). The generalized gradient approximation (GGA) described by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) was used. The results obtained for the spin-polarized band structure and the density of states show a half-metallic behavior for the four compounds. The elastic constants (C_{ij}) show that our compounds are ductile, stiff and anisotropic.

PACS numbers: 75.40.Mg

Keywords: Half-Heusler alloys, Half-metallicity, Elastic properties, Magnetic moments, Formation energy.

DOI: 10.3938/jkps.72.0

I. INTRODUCTION


Dr. Heusler [1] discovered Heusler alloys in 1903 when he reported that the addition of sp elements (Al, In, Sn, Sb or Bi) turned a Cu-Mn alloy into a ferromagnetic material even if the alloy not contained ferromagnetic elements. In recent years, Heusler compounds have been extensively studied because of their great importance due to advancements in spintronics [2–7]. Half-metallic ferromagnets (HFM) are a new class of materials with interesting physical properties. At the Fermi energy, they have a band gap for one spin band and are metallic for the other; this characterizes them with 100% spin polarization at $T = 0$ K. Four types of HMF's have been theoretically predicted: oxide compounds, perovskites, zinc-blende compounds and Heusler alloys [8]. The first Heusler alloy which was predicted to be a half-ferromagnet, was the half-Heusler alloy NiMnSb, it was found by de Groot and collaborators in 1983 [9]. In the same year, Heusler compounds were predicted to have a high Curie temperature above room temperature and a relative large band gap at the Fermi energy [10–12]. From theoretical calculations, an energy gap for minority electrons in the half-Heusler compound NiMnSb [13,14], which was later a subject of controversy [15–17], was predicted by Kübler *et al.* [18], who found that the minority spin densities at the Fermi energy (E_F) nearly vanishes for Co₂MnAl and Co₂MnSn [19].

Generally, the full-Heusler and the half-Heusler alloys have chemical formulas of the type X₂YZ and XYZ, respectively, where X and Y are transition metals or rare-earth elements and Z is a main group element. The first alloy crystallizes in the L21 cubic structure with space group $Fm\bar{3}m$ (No. 225), but the second one crystallizes in the face-centered-cubic (fcc) C1_b structure with the space group $F4\bar{3}m$ (No. 216) [20]. According to the positions of X, Y, and Z atoms, we can have three types of fcc structures. The corresponding Wyckoff positions are $r_1 = (0.5, 0.5, 0.5)$, $r_2 = (0, 0, 0)$, and $r_3 = (0.25, 0.25, 0.25)$. Generally, the X, Y and Z atoms can occupy one of the r_1 , r_2 and r_3 sites. By interchanging the positions of atoms in cubic structure, only three phases (α , β and γ) are formed. X, Y and Z atoms are arranged at different positions $\alpha(r_1, r_2, r_3)$, $\beta(r_3, r_1, r_2)$ and $\gamma(r_2, r_3, r_1)$, respectively [21,22].

In our work, we have studied the structural, electronic, magnetic and elastic properties of the half-Heusler CrNiZ (Z = Al, Si, Ge and As) by using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) [23] as implemented in the WIEN2k [24] code based on the density functional theory (DFT), within the generalized gradient approximation (GGA). Our work is done due to the lack of information in the literature concerning these compounds, particularly concerning their elastic properties.

*E-mail: ben_wissam@yahoo.fr

First-Principle Study of Half-Metallic Ferrimagnet Behavior in Titanium-Based Heusler Alloys Ti_2FeZ ($Z = Al, Ga, \text{ and } In$)

M. Drief¹ · Y. Guermit¹ · N. Benkhetou¹ · D. Rached¹ · H. Rached^{1,2}  · T. Lantri³

Received: 30 May 2017 / Accepted: 2 August 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract Using density functional theory with the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW), we have study the structural, electronic, and magnetic properties of Ti_2FeZ ($Z = Al, Ga, \text{ and } In$) alloys with Hg_2CuTi -type structure. The magnetic stabilities reveal that all our compounds exhibit ferrimagnetic (FiM) behaviors. The electronic structure report the existence of a gap energy equal to 0.56, 0.60, and 0.64 eV for Ti_2FeAl , Ti_2FeGa , and Ti_2FeIn , respectively, in the spin-down state and divulge metallic intersections at the Fermi level for the spin-up state. These results indicate that our compounds have a half-metallic (HM) nature. In addition to this, the total magnetic moments are in agreement with the obtained one by the Slater-Pauling rule ($M_{tot} = Z_{tot} - 18$), which indicates the 100% spin polarization for these compounds.

Keywords Heusler alloys · First-principle calculations · Electronic structure · HM-FiM characters

✉ H. Rached
habib_rached@yahoo.fr

- ¹ Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University, Sidi Bel-Abbes, Algeria
- ² Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Hassiba Ben Bouali University, Chlef, Algeria
- ³ Laboratory of Technology and Solid Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem, Algeria

1 Introduction

With possible applications in spintronic devices such as magnetic sensors with random access [1–3], half metals (HM) are materials which have a complete spin polarization (100%) at the Fermi level that have great appeal to researchers. The half-metal properties have been observed in many materials, such as Heusler compounds [4–9], metal oxides [10–12], dilute magnetic semiconductors [13, 14], and zinc-blende pnictides and chalcogenides [15–19] of transition metal compounds. Intermetallic ternary Heusler alloys are of the X_2YZ form, where X and Y are transition metals and Z is an element of the main group [20]. The X_2YZ Heusler compounds crystallize in the cubic Cu_2MnAl -type structure with the space group $Fm\bar{3}m$. X, Y, and Z in this structure are placed on Wyckoff positions 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0), and 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectively. If the number of 3d electrons in atom Y is greater than X, the Heusler compounds crystallize in Hg_2CuTi -type structure with the space group $F\bar{4}3m$. In this structure, the X atoms occupy the 4a antivalent (0, 0, 0) and 4c (1/4, 1/4, 1/4) positions, while Y and Z are located on 4b (1/2, 1/2, 1/2) and 4d (3/4, 3/4, 3/4) sites, respectively.

Recently, many Heusler compounds have been theoretically predicted to be half metals [20–26]. Yet Ti_2 -based Heusler compounds have not been widely studied via electronic structure calculations to date. Our work presents a systematic study of the electronic and magnetic properties of a structure Ti_2FeZ series ($Z = Al, Ga, In$) alloy with Hg_2CuTi -type structure using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW).



Communication

Theoretical prediction of half metallic ferromagnetic full-Heusler alloys Cs₂CrGe

S. Cherid^a, W. Benstaali^{a,*}, A. Abbad^a, S. Bentata^a, T. Lantri^a, B. Abbar^b^a Laboratory of technology and solid's properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227 Mostaganem 27000, Algeria^b Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000 Sidi Bel-Abbès, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

A: Alloys
 A: Full-Heusler
 D: Half metallicity
 D: Elastic properties

ABSTRACT

The structural, electronic and elastic properties of full-Heusler alloys Cs₂CrGe are examined in this study using FP-LAPW method based on density functional theory. Results of our calculations predict that the Hg₂CuTi-type structure is more stable than the Cu₂MnAl-type structure and that the ground state of this alloy is ferromagnetic. The band structure of Cs₂CrGe shows half metallic behavior for the two approaches GGA and mBJ-GGA with an indirect band gap. The total magnetic moment calculated is in good agreement with the Slater-Pauling rule for full-Heusler alloys with an important magnetic moment equal to 4 μ_B. Elastic properties indicate that our compound is ductile, anisotropic and not too rigid.

1. Introduction

Heusler alloys are an attractive class of materials with a large range of applications. A number of Heusler compounds are destined to be half-metallic materials HMFs. Half metallic materials are a subject of interest due to their spintronics and technological applications [1]. The Heusler compounds, which were firstly described and named in 1903 by Fritz Heusler [2,3], have a general chemical formula of type X₂YZ, where X and Y are generally transition metals (TM), and Z is a main group element like Si, Al and Ge. Heusler alloys crystallize in a highly-ordered cubic structure. Generally the full Heusler compounds crystallize in two possible structures the Hg₂CuTi-type which belongs to the *F43m* (216) space group and Cu₂AlMn-type which owns to the *Fm3m*(225). These structures can be described as consisting of four interpenetrating face-centered-cubic (fcc) lattices and have four unique crystal sites in Wyckoff coordinates. In Heusler alloys, there are four Wyckoff-positions namely: A (0, 0, 0), B (0.25, 0.25, 0.25), C (0.5, 0.5, 0.5) and D (0.75, 0.75, 0.75). X and Y elements are positioned in A, B and C sites, while main group element Z takes always place in D sites. The number of electrons in the valence band is the essential element which determines the position of the transition metal: atoms with more electrons have a propensity to occupy the A and C positions while the atoms with fewer electrons prefer the B position [4–6].

In this paper, we present a theoretical study using GGA and mBJ-GGA (modified Beck-Johnson GGA) approximations for calculating the electronic, magnetic and elastic properties of full-Heusler alloys Cs₂CrGe. At our knowledge, no theoretical or experimental study has

been carried out previously for this compound. That's why and basing on the works proposed by T. Graf et al. [5] and R. Umamaheswari et al. [7] which have used X as an alkali metal (Li, Na, K and Rb) for Heusler alloys, we propose the use of another alkali metal (Cs) in order to design a new Heusler alloys, in addition we demonstrate (in structural part) that this compound is experimentally realizable.

The purpose of our study is to evaluate the possibility to obtain a half metallic full Heusler which can be used as spintronic devices.

2. Computational details

Using first-principles calculations with both full potential and linear augmented plane wave (FP-LAPW) [8–12] method as implemented in the WIEN2k code within the density functional theory (DFT), we have analyzed the structural stability among the two candidate structures, namely Hg₂CuTi and Cu₂MnAl. The lattice constants are optimized at zero pressure and the total energy is calculated using the generalized gradient approximation with spin polarization GGA as well as mBJ-GGA. The basic functions are expanded into spherical harmonic functions inside the muffin-tin sphere and Fourier series in the interstitial region, respectively. In this method the space is divided into non-overlapping muffin-tin (MT) spheres separated by an interstitial region. In the region of non-overlapping atomic spheres, the bases functions are expanded into spherical harmonic functions while in interstitial region a plane wave is used. The maximum value of the angular momentum (l_{max}) is taken equal to 10 for the wave function expansion inside the muffin-tin spheres. The convergence of the basis

* Corresponding author.

E-mail address: ben_wissam@yahoo.fr (W. Benstaali).