



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



# MEMOIRE DE MASTER

*Présenté par :*

- Sauola Ali
- Saadi Mohamed Islam

*Filière : PHYSIQUE*

*Spécialité : Nano-Physique*

**Intitulé**

*Etude Ab-Initio des propriétés  
structurales ,électroniques et magnétiques d'un  
heusler ( $Co_2TiSn$ )*

<i>Qualité</i>	<i>Nom et prénom</i>	<i>Etablissement de rattachement</i>
<i>Président</i>	M. BOUMIA Lakhdar	MC(A) . Université de Tissemsilt
<i>Encadreur</i>	M .BOUCHAREF Mohamed	MC(A). Université de Tissemsilt
<i>Examineur</i>	M. HADJ ZOBIR Miloud	MA(A). Université de Tissemsilt

**Année universitaire : 2021/2022**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## *Remerciements*

*Nous remercions en premier lieu, Allah le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.*

*Nous exprimons notre gratitude remerciement à notre encadreur Monsieur **BOUCHAREF MOHAMMED** maître de conférences , de nous avoir encadré et pour ces conseils qui nous ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire, et surtout pour l'encouragement moral qui m'a aidé très beaucoup.*

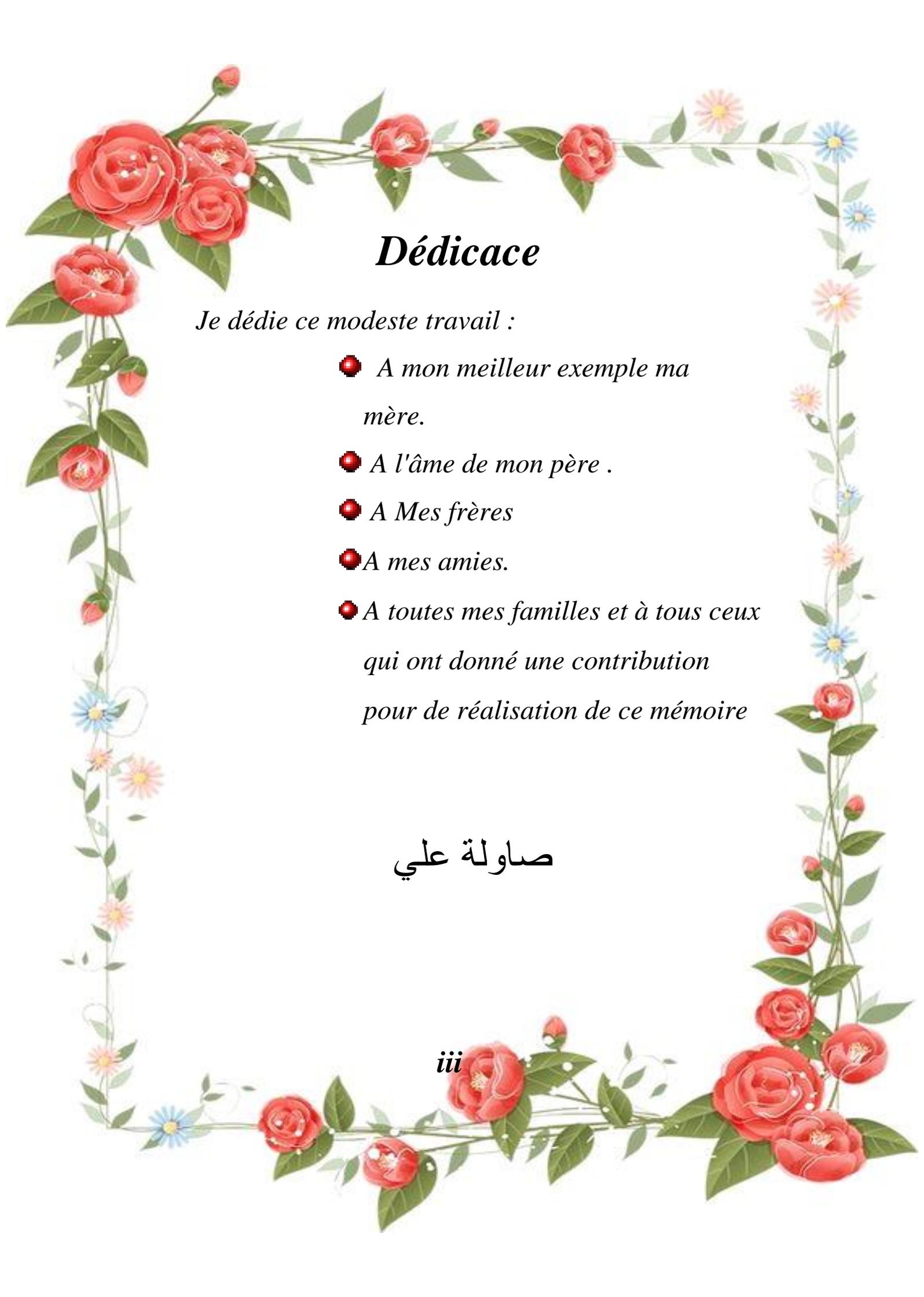
*Nous remercions aux Jury à accepter pour participer à la discussion de notre travail plus précisément Monsieur **BOUMIA Lakhdar** « Président » de Jury et **HADJ ZOBIR Miloud** « Examineur ».*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

- *A mes chers parents.*
- *A mes chères sœurs et mes chers frères*
- *A toute ma famille.*
- *A toutes mes amies.*
- *A tous les élèves, les enseignants, les administrateurs et tous les employeurs de lycée Mahfoud nahnah à El Guelb El Kebir-Médéa.*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près dans ce travail.*
- *A tous qui lira ce mémoire un jour.*

سعدى محمد إسلام



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

- *A mon meilleur exemple ma mère.*
- *A l'âme de mon père .*
- *A Mes frères*
- *A mes amies.*
- *A toutes mes familles et à tous ceux qui ont donné une contribution pour de réalisation de ce mémoire*

صاولة علي



## Sommaire

<i>Remerciements</i> .....	<i>i</i>
<i>Dédicaces</i> .....	<i>ii</i>
<i>Sommaire</i> .....	<i>iv</i>
<i>Liste des figures</i> .....	<i>vii</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>viii</i>
<i>Introduction générale</i> .....	<i>01</i>
 <b><i>Chapitre I :Généralités sur Les Heuslers :</i></b>	
<i>I.1. Introduction</i> .....	<i>02</i>
<i>I.2.Moment magnétique</i> .....	<i>03</i>
<i>I. 2.1. Types de matériaux magnétiques</i> .....	<i>03</i>
<i>Matériaux ferromagnétiques</i> .....	<i>03</i>
<i>Matériaux paramagnétiques</i> .....	<i>03</i>
<i>Matériaux diamagnétiques</i> .....	<i>04</i>
<i>I.3. L'électronique de spin</i> .....	<i>04</i>
<i>1.4.Polarisation en spin</i> .....	<i>04</i>
<i>I.5.Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques</i> .....	<i>05</i>
<i>I.5.1.La magnéto-résistance géante (GMR :Giant Magneto-Resistance)</i> ... <i>05</i>	
<i>I.5.2Magnéto-résistance à effet tunnel TMR</i> .....	<i>06</i>
<i>I.6. Classification des alliages d'Heusler</i> .....	<i>07</i>
<i>I.6.1 Les alliages demi-Heusler (Half-Heuslers)</i> .....	<i>07</i>
<i>I.6.1.1Structure cristalline des alliages demi-Heusler(Half-Heuslers)</i> .. <i>07</i>	
<i>I.6.2. Alliages Full-Heuslers</i> .....	<i>08</i>
<i>I.6.2.1.Structure cristalline des alliages Full-Heusler</i> .....	<i>09</i>
<i>I.6.3.Alliages quaternaires Heusler</i> .....	<i>10</i>

<i>I.7. Propriétés des alliages Heusler</i> .....	11
<i>I.8. Règle de Slater-Pauling</i> .....	13
<b>Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
<i>II.1. Introduction</i> .....	17
<i>II.2. Equation de Schrödinger d'un solide</i> .....	17
<i>II.3. Approximations de base</i> .....	19
<i>II.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer(1927)</i> .....	19
<i>II.3. 2. Approximation de Hartree (1928)</i> .....	19
<i>II.3.3. L'approximation de Hartree-Fock( 1930)</i> .....	20
<i>II.4. la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i> .....	21
<i>II.4.1. La densité électronique</i> .....	22
<i>II.4.2. Approche de Thomas et Fermi(1920)</i> .....	23
<i>II.4.3. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)</i> .....	23
<i>II.4.3.1. Premier Théorème</i> .....	23
<i>II.4.3.2. Deuxième théorème</i> .....	24
<i>II.5. L'énergie totale de Kohn et Sham</i> .....	25
<i>II.6. Equations de Kohn et Sham 1965</i> .....	25
<i>II.7. L'approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	27
<i>II.8. L'approximation du gradient généralisé( GGA):</i> .....	27
<i>II.9. La méthode des ondes planes augmentées (LAPW):</i> .....	28
<i>II.9.1. la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW):</i> ...30	
<i>II.9.2 Les bases de LAPW :</i> .....	31
<i>II.10. Code de calculs Wien2k</i> .....	31

**Chapitre III : Résultats et discussions**

<i>III.1. Introduction</i> .....	37
<i>III.2 . Méthodes de calcul</i> .....	37
<i>III .3. Structure cristalline</i> .....	38
<i>III .4. Les propriétés électroniques</i> .....	40
<i>III.4.1 . Structures des bandes</i> .....	41
<i>III.4.2. Densités d'états</i> .....	43
<i>III .5. Moment magnétique</i> .....	44
<i>III.6 . Étude des propriétés mécaniques</i> .....	45
<i>III.6.1. Introduction</i> .....	45
<i>III.6.2. Discussion</i> .....	46
✓ <i>Autre grandeur élastiques</i> .....	47

## Liste des figures

---

### Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Tableau périodique des éléments . Le grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur.....	02
<b>Figure I.2 :</b> Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.....	06
<b>Figure I.3 :</b> Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.....	07
<b>Figure I.4:</b> Structure de demi-Heusler (Half-Heusler).....	08
<b>Figure I.5:</b> Structure de (Full-Heusler).....	09
<b>Figure I.6:</b> Structure Heusler quaternaire .....	10
<b>Figure I.7:</b> Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type $Cu_2MnAl$ , (b) désordre de type $CsCl$ , (c) désordre de type $CaF_2$ , (d) désordre de type $BF_3$ , (e) désordre de type $NaCl$ et (f) désordre de type tungstène.....	12
<b>Fig. I.8 :</b> Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence totale ( $N_V$ ) pour les alliages Full-Heusler.....	13
<b>Figure II.1 :</b> Définition de la densité électronique (Représentation schématisée).....	22
<b>Figure II.2 :</b> Premier théorème de Kohn et Hohenberg.....	24
<b>Figure II.3:</b> La résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent.....	26
<b>Figure II.4:</b> La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW).....	29
<b>Figure II.5:</b> l'organigramme des programmes du code Wien2K.....	33
<b>Figure III.1:</b> la structure cristalline de composé $Co_2TiSn$ dans les deux phases heusler ( $Cu_2MnAl$ ) et inverse heusler ( $Hg_2MnAl$ ).....	38
<b>Figure III.2:</b> Energies totales calculées pour l'alliage $Co_2TiSn$ en fonction du volume de la maille pour l'état ferromagnétique (FM) et Non magnétique (Nm) dans les deux types $Cu_2AlMn$ et $Hg_2CuTi$ .....	39
<b>Figure III.3 :</b> La structure de bande électronique pour les électrons : à droite les spins majoritaires (up) (a) et à gauche les spins minoritaires (down) (b) du composé $Co_2TiSn$ .....	42
<b>Figure III.4. :</b> les densités d'états totales et partielles.....	44

# Liste des tableaux

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusle.....	10
<b>Tableau III. 1:</b> Les paramètres structuraux de maille, le module de compression $B_0$ , ainsi que sa dérivée $B_0'$ obtenues à l'aide du l'approximation GGA.....	40
<b>Tableau III .2:</b> moment magnétique Totale et par atome.....	45
<b>Tableau III.3:</b> Constantes élastiques calculées $C_{ij}$ (GPa).....	46
<b>Tableau III .4:</b> Le module de compression $B$ (GPa),le module de Young $E$ (GPa),le module de cisaillement $G$ ( GPa) et le coefficient de poisson $\nu$ pour les structures étudiées.....	47

# **Introduction**

## **générale**

### Introduction générale:

La matière condensée désigne des matériaux ou des structures constitués d'un grand nombre de particules (généralement des électrons et des noyaux atomiques) suffisamment proches les uns des autres pour que les interactions entre elles soient cruciales pour la compréhension de leur comportement.

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche assez importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électronique, magnétiques et mécaniques du composé :  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ . Nous avons appliqué la méthode ab-initio, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre de cette thèse nous introduisons en premier lieu la présentation des matériaux utilisés en exposant leurs principales caractéristiques physico-chimiques.

Le deuxième chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de laquelle se font les simulations ab initio réalisées au cours de cette étude. Ce chapitre traitera les méthodes de calculs utilisées dans nos calculs.

Dans le troisième chapitre nous exposons les résultats des simulations et présenterons l'interprétation de ces résultats et les discussions et nous terminerons par une conclusion générale.

**Chapitre I:**  
**Généralités**  
**sur les alliages**  
**Heusler**

**I.1 Introduction :**

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

Ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [3]. Le terme alliages **Heusler** est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés.

Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes :

Les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ (stœchiométrie 01 :01 :01).

Les alliages full-Heusler avec une composition X<sub>2</sub>YZ (stœchiométrie 02 :01 :01) où X, Y sont des éléments de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V.

**Composés Heusler X<sub>2</sub>YZ**

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra																																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

**Figure I.1.** Tableau périodique des éléments. Le grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur [4].

## I. 2. Moment magnétique :

Le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de mesurer l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être une distribution de courant, ou bien un matériau représentant un moment magnétique spontané.

Pour une distribution de courant  $j$ , on définit le moment magnétique  $\vec{\mu}$  par la formule :

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} \int \vec{r} \wedge j(r) dr^3 \quad (\text{I.1})$$

Le moment magnétique d'une boucle de courant entourant une surface est  $\vec{\mu} = i \vec{S}$  où  $\vec{S}$  est un vecteur orthogonal à la surface sous tendue par le courant électrique  $i$  et d'amplitude égale à son aire (orienté selon la normale d'Ampères selon le sens d'orientation du courant).

Un moment magnétique est induit s'il est créé par la présence de  $B$ .

D'après la loi de Lenz, un moment magnétique induit s'oppose au champ  $B$  qui l'a créé.

Certains atomes ou molécules portent des moments magnétiques même si  $B=0$ , on dit qu'ils portent un moment magnétique permanent. Ce phénomène est à l'origine des propriétés ferromagnétiques de certains matériaux [5].

### I. 2.1. Types de matériaux magnétiques :

Les matériaux magnétiques sont classés en trois catégories :

#### Matériaux ferromagnétiques :

Ils peuvent être fortement magnétisés, leur aimantation persiste lorsque le champ magnétisant est supprimé.

Exemples : Fer, Nickel, Acier, Cobalt.

#### Matériaux paramagnétiques :

Ils s'aimantent faiblement dans le sens du champ magnétisant. Leur aimantation cesse dès que le champ magnétisant disparaît. Exemples : Aluminium, Platine, Manganèse.

**Matériaux diamagnétiques :**

Ils s'aimantent faiblement dans le sens opposé du champ magnétisant. Leur aimantation cesse dès que le champ magnétisant disparaît. Exemples : Cuivre, Zinc, Or, Argent [6].

**I.3. L'électronique de spin :**

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnétoélectronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium.

L'électronique classique est basée sur le contrôle de courants de charges d'électrons de charge négative, et des trous de charge positive, mais la nécessité d'amélioration de la miniaturisation et la rapidité des composants demande une nouvelle technologie qui dépasse l'électronique classique qui est limitée, alors, la naissance d'une nouvelle qui s'appelle l'électronique de spin ou (spintronique) cette dernière est une discipline née de la rencontre de l'électronique et de magnétisme [7].

**I.4. Polarisation en spin:**

Les premières expériences d'électronique de spin utilisant l'effet tunnel sont reportées dans les années 1970 par *Tedrow et Meservey* en 1971 [8]. Dans ces expériences, les auteurs utilisent une électrode supraconductrice qui permet de mesurer le taux de polarisation en spin du courant d'électrons provenant du métal ferromagnétique. La polarisation en spin  $P$  du courant est définie comme:

$$p = \frac{I^{\uparrow} - I^{\downarrow}}{I^{\uparrow} + I^{\downarrow}} \quad (\text{I-2})$$

Où  $I^{\uparrow}$  et  $I^{\downarrow}$  sont respectivement les courants d'électrons de spin majoritaire ( $\uparrow$ ) et minoritaire ( $\downarrow$ ). [9].

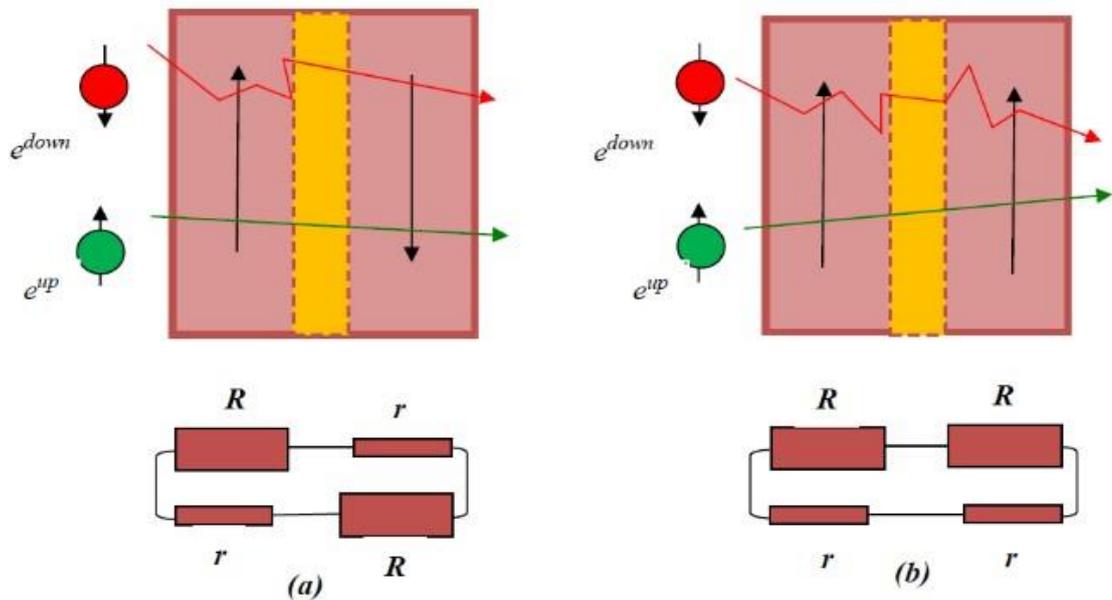
## **I.5. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques:**

### **I.5.1. La magnétorésistance géante (GMR : Giant Magneto-Resistance):**

C'est la première manifestation d'un effet de la spintronique découverte en 1988 à *Orsay* par l'équipe d'*A.Fert*.

Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'une valeur de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples. Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à *IBM-Almaden* pour augmenter la sensibilité de l'élément magnéto résistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin.

Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important. La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs [10].



**Figure I.2.** Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle [11].

### I.5.2 Magnétorésistance à effet tunnel TMR :

La magnétorésistance à effet tunnel **TMR** fut découverte en 1975 par **Michel Jullière** [12], professeur à l'INSA de Rennes, utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du Germanium comme isolant. C'est une propriété qui apparaît quand deux matériaux ferromagnétiques sont séparés par une fine membrane isolante de l'ordre de 1nm.

La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à un autre à travers la couche isolante varie en fonction de l'orientation relative des deux couches magnétiques. Cette résistance atteint généralement son maximum dans un alignement antiparallèle.

L'effet n'a pu être réalisé à température ambiante qu'à partir de 1995 grâce aux travaux de **Jagadeesh Moodera** [12], après l'intérêt croissant dans le domaine motivé par la découverte de la **GMR**[12].

Cet effet aujourd'hui est à la base de la mémoire magnétique **MRAM** (Magnetic Random Access Memory) [12] et des capteurs de disques durs.

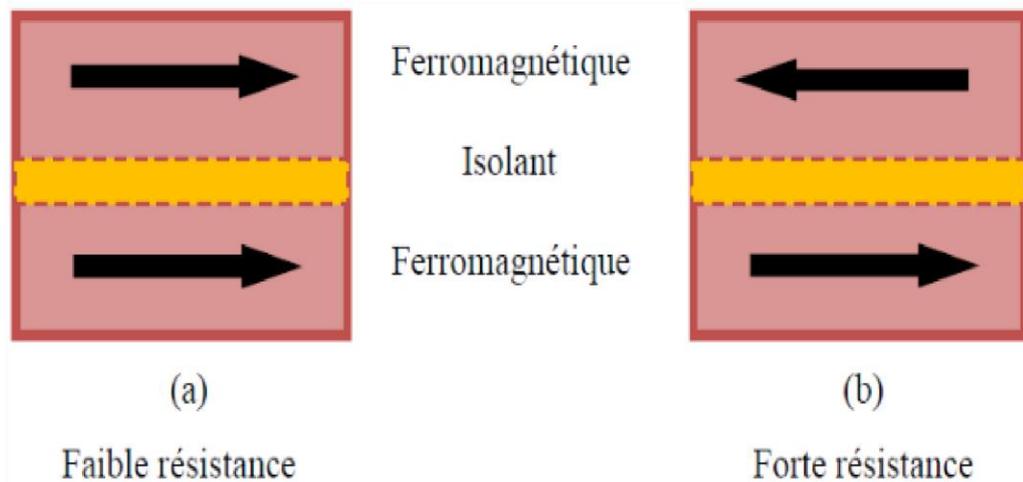


Figure I. 3. Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel [11].

## I.6. Classification des alliages d'Heusler :

### I.6.1 Les alliages demi-Heusler (Half-Heuslers) :

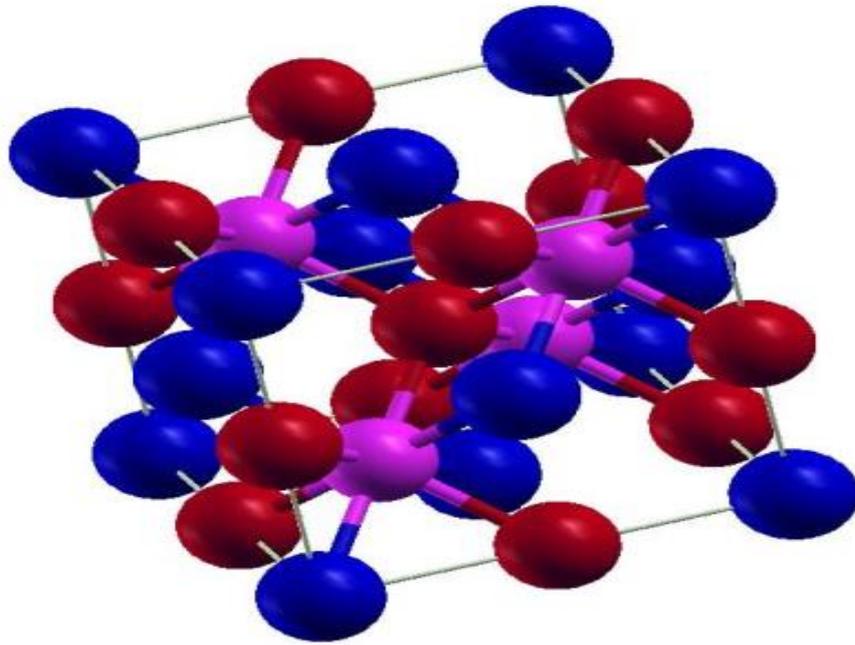
Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $XYZ$ ; en 1983, *Groot* et ses collaborateurs [13] ont découvert un alliage demi-Heusler de type  $NiMnSb$  [14], les demi-Heuslers peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties de caractère différent; une partie covalente et une autre partie ionique. En conséquent, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [15].

La nomenclature dans la littérature ne varie pas par l'ordre alphabétique des éléments ou d'une façon aléatoire mais elle varie par leur degré de l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple le cas des  $LiAlSi$ ,  $ZrNiSn$ , et  $LuAuSn$  [16, 17].

#### I.6.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler (Half-Heuslers) :

Les alliages demi-Heusler Ce sont des alliages ternaires de stoechiométrie

(1:1:1) avec la formule XYZ dans la structure  $Cl_b$  qui est cubique à face centrée (cfc) dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m(n^0216)$ . La structure  $Cl_b$  consiste de trois atomes dont l'occupation des sites est la suivante :  $(0,0,0)$  pour  $(0,0,0)$  X, et  $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$  et  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  pour Y et Z respectivement. Cette structure peut être vue comme quatre réseaux cubiques face-centrés s'interpénétrant, avec un des sous-réseaux vide [18].



**Figure I.4.** Structure de demi-Heusler (Half-Heusler) [18].

### I.6.2. Alliages Full-Heuslers:

Les alliages Heuslers ont souvent connu sous le nom de *full-Heuslers* qui sont une classe de composés intermétalliques. Les alliages full-Heuslers ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev; ils se distinguent en des cas exceptionnels:

L'élément Y peut être un élément des terres rares, ou bien un métal alcalino-terreux, l'exemple de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , et  $\text{Fe}_2\text{Val,Co}_2\text{TiSn}$ , [19, 20] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus

électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Les exceptions sont les composés dans lequel un élément peut être définitivement défini pour devenir plus électropositif, par exemple les composés  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  et  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [21], où l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

### I.6.2.1. Structure cristalline des alliages Full-Heusler :

Full-Heuslers de type  $X_2YZ$  qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique  $Fm-3m$  (groupe d'espace  $N^{\circ}225$ ) avec  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ( $L_{21}$ ) comme prototype, les atomes X occupent la position  $8c \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ , les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions  $4a (0,0,0)$  et  $4b \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure  $\text{CsCl}$  [22].

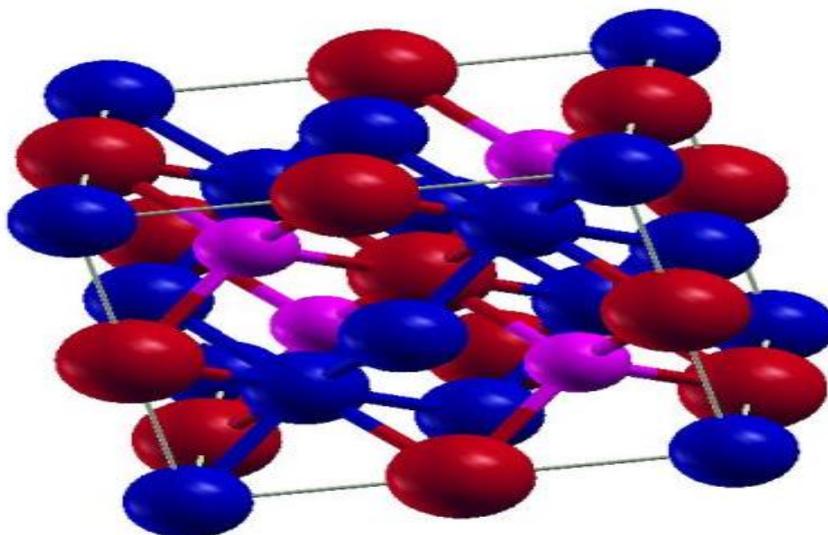


Figure I .5. Structure de (Full-Heusler) [18].

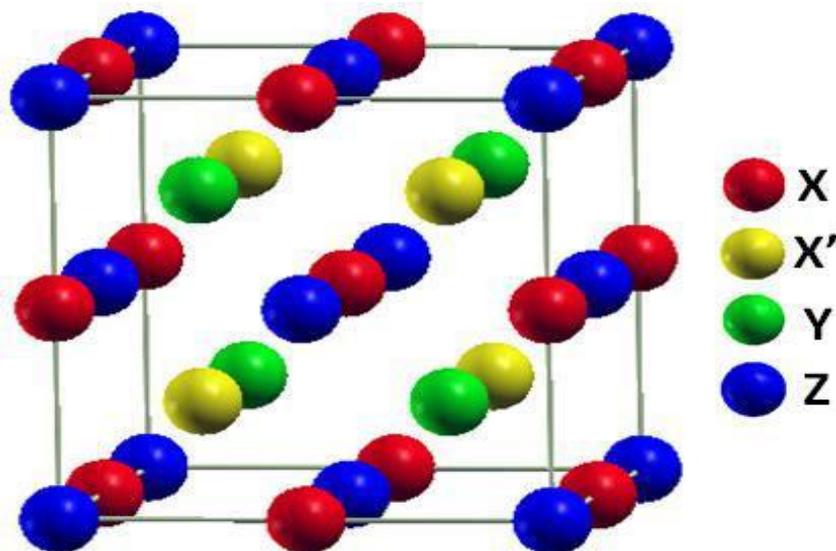
### I.6.3. Alliages quaternaires Heusler :

Il existe une autre famille d'alliages heusler connus sous le nom de composés heusler quaternaires car il est dérivé de quatre atomes chimiques différents avec deux éléments X, X' différents situés respectivement en positions 4a et 4d, et l'élément Y est placé en positions 4b, pour l'élément Z, il est placé dans les positions 4c.

Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb [23] avec le groupe d'espace F-43m (No 216) sous la formule chimique XX'YZ, où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X')

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

**Tableau I.1:** Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler.



**Figure I.6.** Structure Heusler quaternaire [24].

### I.7. Propriétés des alliages Heusler :

Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leur arrangement atomique, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique.

Les alliages demi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies, et de même ils sont liés aux semi-conducteurs binaires à une certaine limite. L'interaction de liaison covalente est importante dans ces composés, et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [25]. Il est très rare qu'un composé demi-Heusler ait un désordre structural qui conduit à une occupation des sites de réseau vacants. Les alliages  $X_2YZ$  présentent souvent des désordres atomiques mais, ils adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B2, DO3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A2, Quand les atomes de X occupent leur sites respectives, définis ci-dessus, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z, la structure B2 est obtenue (Dans le cas de la phase DO3, il existe un échange de sites entre les atomes de X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de X, Y et Z, cette phase est nommée A2. Ce désordre peut être mesuré directement par diffraction de rayons X. Cette structure  $L_{21}$  est hautement désirable pour certains alliages d'Heusler complets. La température de transition ordre-désordre est un facteur important pour obtenir un haut degré d'ordre dans les alliages Heusler. Cette température de transformation ordre-désordre a été étudiée pour plusieurs composés Heusler à base de Co [26,27].

Généralement dans les alliages d'Heusler, les atomes s'arrangent sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline, on distingue alors [28,29] :

-La phase  $L_{21}$  de type  $Cu_2MnAl$  : où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.

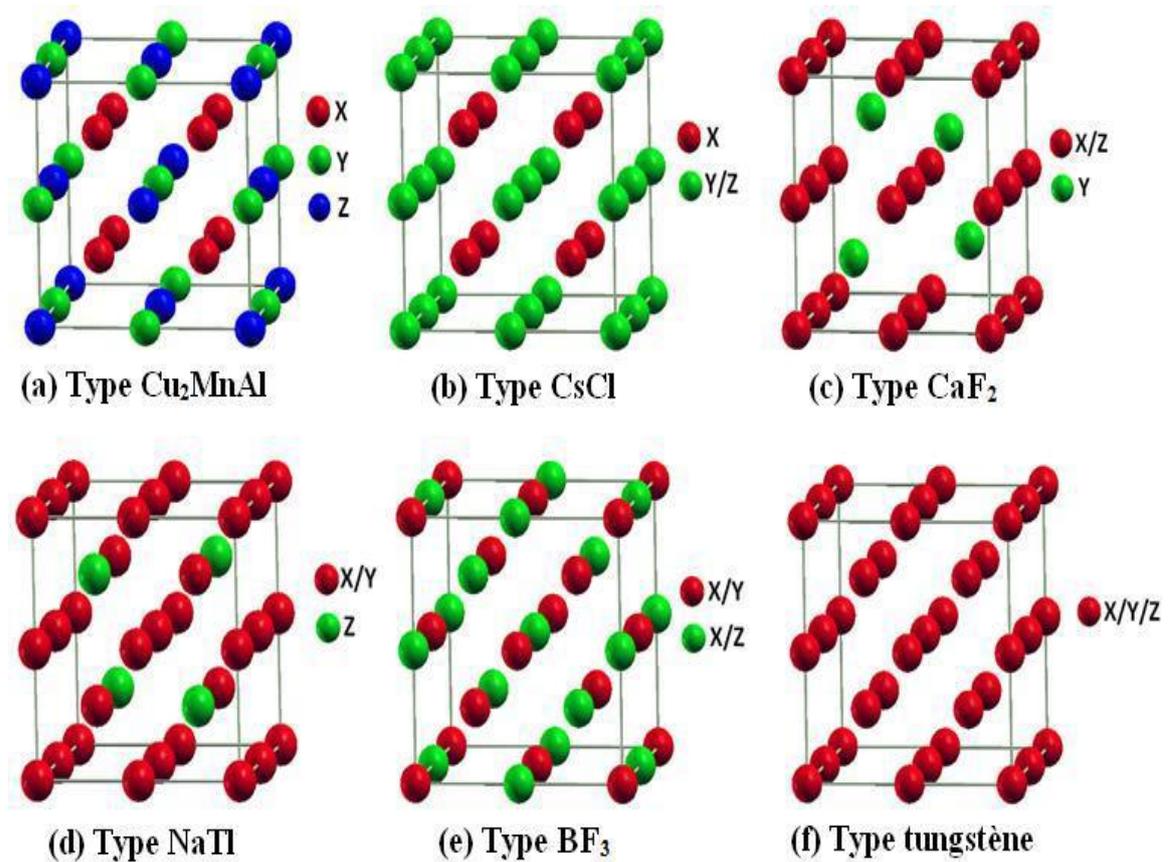
-La phase B2 de type CsCl, où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.

-La phase C1 de type  $CaF_2$ , les sites correspondants aux atomes X et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.

-La phase B32a de type NaTl où les atomes X qui occupent le réseau cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z.

-La phase DO3 de type BF<sub>3</sub>, les atomes X et Y ou les atomes X et Z sont distribués de façon aléatoire.

-La phase A2 de type W (tungstène) : où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes [30].



**Figure I.7.** Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu<sub>2</sub>MnAl, (b) désordre de type CsCl, (c) désordre de type CaF<sub>2</sub>, (d) désordre de type BF<sub>3</sub>, (e) désordre de type NaTl et (f) désordre de type tungstène.

Les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour:

- Structure Demi-Heusler: trouble CaF<sub>2</sub>, perturbation NaTl, perturbation Cu<sub>2</sub>MnAl, perturbation CsCl et perturbation de type tungstène.

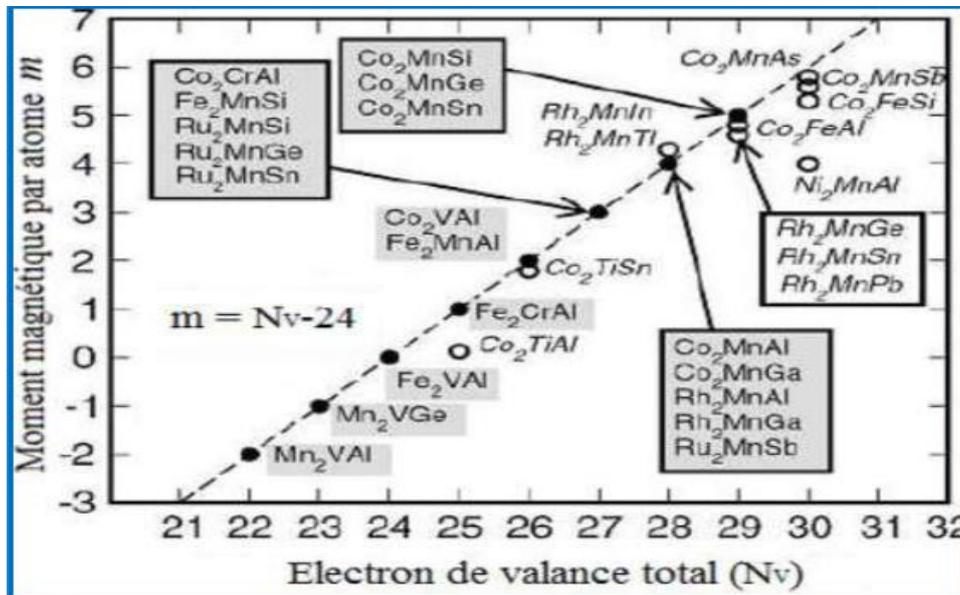
- Structure de Heusler: perturbation CsCl, perturbation BiF<sub>3</sub> pour perturbation NaTl et trouble tungstène [31].

**I.8.Règle de Slater-Pauling :**

Le moment magnétique varie régulièrement en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline dans le cas des alliages Heusler. Ce comportement est appelé " Slater-Pauling" [32, 33,34].on l'estime sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (NV) par atome. En général, dans les alliages Full-Heusler demi-métalliques avec la formule chimique X<sub>2</sub>YZ, la bande minoritaire est occupée par 12 électrons. Si Z<sub>t</sub> représente le nombre total d'électrons de valence, et M<sub>t</sub> le moment total par unité de formule (mesuré en magnéton de Bohr), alors Z<sub>t</sub> est donné par la somme du nombre d'électrons majoritaires (n ↑) et minoritaires (n ↓), tandis que M<sub>t</sub> est donné par leur différence.

$$z_t = n \uparrow + n \downarrow ; \quad M_t = n \uparrow - n \downarrow$$

Dou,  $M_t = Z_t - 2n \downarrow$



**Figure I.8.**Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valence total (Nv) pour les alliages Full-Heusler.

Dans les alliages Heusler L21, la bande minoritaire contient 12 électrons de valence donc

$n = 12$  et le moment magnétique total  $M_t$  est donné par :

$$M_t = Z_t - 24$$

Dans la figure **I.8** le moment magnétique suit la règle de Slater et Pauling telle illustrée par le graphe en pointillé pour les full-Heusler étudié par I. Galanakis et al [35].

Les alliages Full-Heusler symbolisés par des points noirs sur ce même graphe, obéissent à cette règle de Slater-Pauling. Nous remarquons aussi que le moment magnétique augmente de 1 lorsque le nombre d'électrons de valence augmente de 1 dans ces alliages, alors que les composés qui s'écartent légèrement de la ligne en pointillée ne suivent pas exactement cette règle.

**Référence :**

- [1] Resta, R., *Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach*. *Review of Modern Physics*, 1994. 66(3): p. 899-915.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [3] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219
- [4] K. Watanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [5] L. NEEL, *Ann. de Phys.* (1937) 8, 237.
- [6] A. MESSIAH, *Mécanique quantique*(1959) Dunod éditeur, Paris.
- [7] X.Y. Wang R P. Campion, K W Edmands, M Sawicki T Dieti CT Fovon and B L Gallagher, in *27 the International conference on the physics of semiconductors, Flagitaff July 2004 ed by J Mendez C Van de Walle p 333 (2005)*.
- [8] Binash, G., P. Grünberg, et al. *Phys. Rev. B* **39**: 4828 (1989).
- [9] Prinz, Gary A. *Spin-Polarized Transport. Physics today*, 58 (1995).
- [10] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burham, and D. C. Ralph, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3809 (2000).
- [11] Maria marins de castro suza, "Commutation prècessionelle de mèmorie magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire," *These de doctorat, Université de Grenoble* (2011).
- [12] A. Zunger, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **15**, 5049 (1977).
- [13] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [14] K. Watanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [15] H. ZENASNI, " *Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler* ", *Université de Tlemcen, Thèse de doctorat* (2013).
- [16] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer and G. Will, *Z. Naturforsch.*, B31, pp. 1540–1541(1976).

- [17] P.J.Sebastian, H.Eckert, S.Rayaprol, R.D.Hoffmann and R. Pöttgen, *Solid.State .Sci* 8,pp. 560–566(2006).
- [18] K.schwarz and P.Blaha in *lecture Notes in Chemistry* 67, (1996) 139.
- [19] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, *Phys. Rev. Lett*, 57,pp. 2442–2445(1986).
- [20] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, *Phys. Rev. Lett*, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [21] N.F.Mott, *Proc. Phys. Soc*, 47, pp. 571–588 (1935).
- [22] S.Belghit. *Étude des propriétés électronique et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo.Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tébessi-Tépassa. 2016*
- [23] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, *J. Appl. Phys*, 105, pp. 07E901 (1–3) (2009)
- [24] Heusler, O., *Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. Annalen der Physik*, 1934. 411(2): p. 155-201.
- [25] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, *Dalton Trans* 39, 10154 (2010).
- [26] J R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase stability and magnetic properties of L21 phase in  $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$  Heusler alloys,” *Scr. Mater.*, vol.58, no. 9, pp. 723–726, May (2008).
- [27] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, “Epitaxial Growth of Full-Heusler Alloy  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Thin Films on MgOBuffered MgO Substrates,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2688–2690, Oct. (2006).
- [28] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Mostaganem, Université de ABDELHAMID IBN BADIS, Thèse (2015).

- [29] J. H. ZENASNI, « *Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler* », Tlemcen, Université de ABOUBAKR BELKAID, Thèse (2013).
- [30] BENAYED, S., *Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP*. 2017
- [31] .D. BENTAIFOUR, « *Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x* », Mostaganem, Université de ABDELHAMID IBN BADIS, Thèse (2017).
- [32] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. (2002).
- [33] J. Slater, "The Ferromagnetism of Nickel," *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. (1936).
- [34] J: L. Pauling, "The Nature of the Interatomic Forces in Metals," *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. (1938).
- [35] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar.(2006).

**Chapitre II:**  
**la théorie de**  
**la**  
**fonctionnelle**  
**de la densité**  
**(DFT)**

## II.1.Introduction:

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Densité Fonctionnel Théorie) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger Independent du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors TDDFT pour Time-Dépendent Density Functional Theorie) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, Walter kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1].

Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie [2].

## II .2. Equation de Schrödinger d'un solide :

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

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

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

**E**: est l'énergie totale de système.

$\Psi$ : est la fonction d'onde Independent de temps.

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

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

$\vec{R}_\alpha$   $\alpha=1 \dots N_\alpha$  se sont les coordonnées des noyaux.

$H$  est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

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

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

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

$m$ : La masse d'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_{e\alpha} = \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha^{N_\alpha} \Delta_\alpha \quad (\text{II.5})$$

$M_\alpha$ : La masse du noyau.

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

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

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

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

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

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

La résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile car elle contient  $N+M$  corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de suivre certaines approximations pour obtenir la solution. L'approximation qui constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statique est l'approximation adiabatique de

Born-Oppenheimer [3].

## II . 3.Approximations de base :

### II.3.1.Approximation de Born-Oppenheimer (1927) :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux.

L'énergie cinétique de ces :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-9})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes *de* Hohenberg et Khon. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde [4].

### II .3.2.Approximation de Hartree (1928) :

En 1928, Hartree fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction par un système d'électrons indépendants. Pour contourner la complication du système multi-corps au sein de solides. L'approximation de Hartree basée sur la fonction d'onde multiélectronique d'un système à  $N$  électrons qui s'écrit comme le produit des fonctions d'onde mono- électronique de tous les électrons

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.10})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V_{eff}(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

Où le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $(r)$  est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (II.11) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron- noyau :

$$V_N(r) = -ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (\text{II.12})$$

Les vecteurs  $r$  et  $R$  expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

$V_H(r)$  le potentiel de Hartree s'écrit :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (\text{II.13})$$

Où  $\rho(r')$  est la densité électronique en  $r'$ .

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

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{II.14})$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (II.11) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

La relation « densité-potential » est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0 \quad (\text{II.16})$$

Où  $\Delta V_H(r)$  est le potentiel de Hartree en  $r$  et  $\rho(r)$  est la densité électronique.

$\epsilon_0$  est le constant diélectrique du vide.

La fonction d'onde dans la théorie de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, ainsi elle n'est pas antisymétrique lors de l'inter-échange des coordonnées de deux électrons. Ces défauts sont rectifiés par la théorie de Hartree-Fock [5].

### II.3.3.Approximation de Hartree-Fock 1930:

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par

Hartree. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$T = T_1(r_1)T_2(r_2)T_3(r_3) \dots T_N r_N \quad (\text{II.17})$$

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

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spin orbitales<sup>2</sup> mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \dots & \varphi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.18})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [6].

#### II.4. la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock* [7].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de *Thomas* et *Fermi* qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur [8]. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

*Diraca* [9] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une

énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

### II.4.1. La densité électronique :

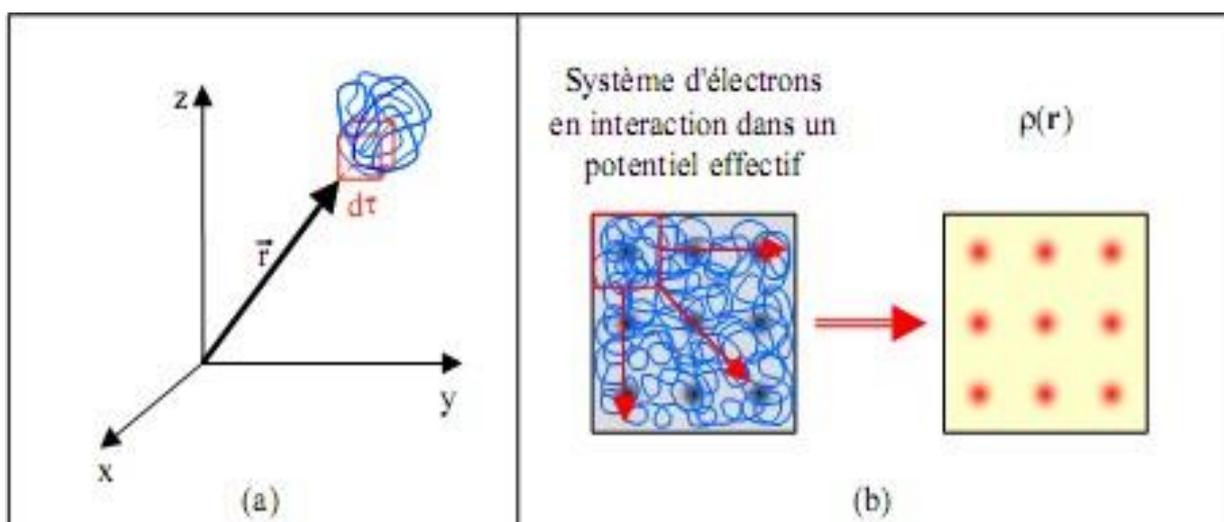
Les électrons peuvent être considérés comme des particules indiscernables et indissociables. En effet un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique  $\rho$ . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique).

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées  $(x, y, z)$  de l'espace. Elle vaut zéro à l'infini, et elle égale à  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.19})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II.20})$$

La densité électronique  $\rho(r)$  semble contenir assez d'information pour décrire le système, tandis que la fonction d'onde en contient beaucoup plus dont certaines ne sont pas nécessaires à la compréhension de la nature électronique du système.



**Figure II.1.** Définition de la densité électronique (Représentation schématique).

Plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme basé sur la densité électronique (Thomas – Fermi) mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons les propositions d'un formalisme exact, exempt de toute approximation énoncé sous forme de deux théorèmes [10,11,12].

### II.4.2. Approche de Thomas et Fermi 1920 [13]:

Dans le modèle de Thomas et Fermi, un système dont la densité électronique n'est uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique évoluant dans un potentiel effectif  $v_{eff}(\vec{r})$ , donné par l'équation suivante:

$$V_x(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.21})$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.22})$$

Le premier représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité  $\rho(\vec{r})$ . Le second terme décrit l'énergie d'une densité électrique  $\rho(\vec{r})$  dans un potentiel électrostatique externe  $V_{ext}$ . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonction erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et de corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apportée une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité [13].

### II.4.3. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) [14]:

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

#### II.4.3.1. Premier Théorème:

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  d'un système à  $N$  électrons en présence

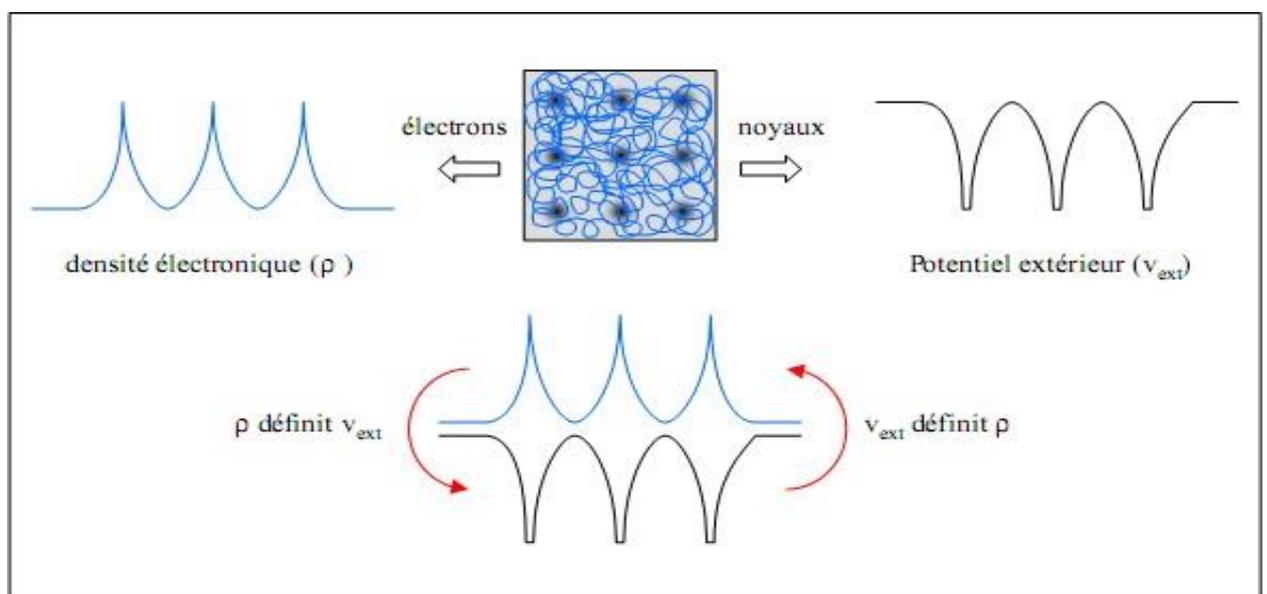
d'un potentiel externe ( $v$ ) peut être déterminée uniquement par sa densité électronique ( $\rho$ ) et peut être écrite comme suit:

$$E = [\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.23})$$

Avec:

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.24})$$

Où  $F_{HK}[\rho_{fond}]$  La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de  $T[\rho]$  L'énergie cinétique et  $V[\rho]$  L'interaction électron-électron.électron[14].



**Figure II.2.** Premier théorème de Kohn et Hohenberg[15].

### II.4.3.2. Deuxième théorème:

Hohenberg et Kohn montrent que la fonctionnelle d'énergie  $[r]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $[r]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental ( $r$ ).

$$(\rho_{fond}) = (\rho) \quad (\text{II.25})$$

Ce théorème montre que l'énergie se met sous forme de fonctionnelle et que la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité exacte de l'état fondamental.

Cependant, la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique exacte de la fonctionnelle  $[\rho]$  pour un système à  $N$  électrons interagissant. ces deux

théorèmes, nous avons recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham[14].

### II.5.L'énergie totale de Kohn et Sham:

Kohn et Sham donnent la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique, où les états sont doublement peuplés, selon l'expression suivante

$$E[\psi_i] = \int \psi_i \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int V_{ion}(r)\rho(r) d^3r + Exc[\rho(r)] + E_{ion}(\mathbf{R}_I) \quad (\text{II.25})$$

$E$  : est l'énergie de Kohn et Sham.

$\psi_i$ : Étant les fonctions d'ondes associées aux états électroniques.

$E_{ion}$ : est l'énergie de Coulomb associée aux ions situés aux positions  $\mathbf{R}_I$ .

$V_{ion}$ : est le potentiel électrostatique total associé à l'interaction ion-électron.  $\rho(r)$  étant la densité de charge électronique donnée par la relation suivante :

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.26})$$

$Exc[\rho(r)]$  Est l'énergie d'échange et de corrélation.

Rappelons que seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, qui correspond à la valeur de l'état fondamental du système.

Reste maintenant à déterminer les fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale  $E$ .

### II.6.Équations de Kohn et Sham 1965:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière self-consistante. L'équation est donnée par

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.27})$$

$i$ : est l'état caractérisé par la fonction d'onde  $\psi_i$  par la valeur propre particulière de Kohn et Sham  $\epsilon_i$  et par le potentiel de Hartree-Fock des électrons dont[16] :

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r \quad (\text{II.28})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu a partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport a la densité :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \tag{II.29}$$

Le potentiel ionique est une fonction locale simple, réelle et fonction de r dans la théorie de la fonctionnelle de densité.

Il est clair que les équations de Kohn et Sham donnent une vue d'ensemble sur un système a plusieurs électrons ou chaque électron subit l'effet du potentiel effectif crée par tous les autres électrons.

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{II.30}$$

En utilisant quelques techniques numériques, on peut construire l'équation séculaire suivante:

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \tag{II.31}$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de chevauchement [17].

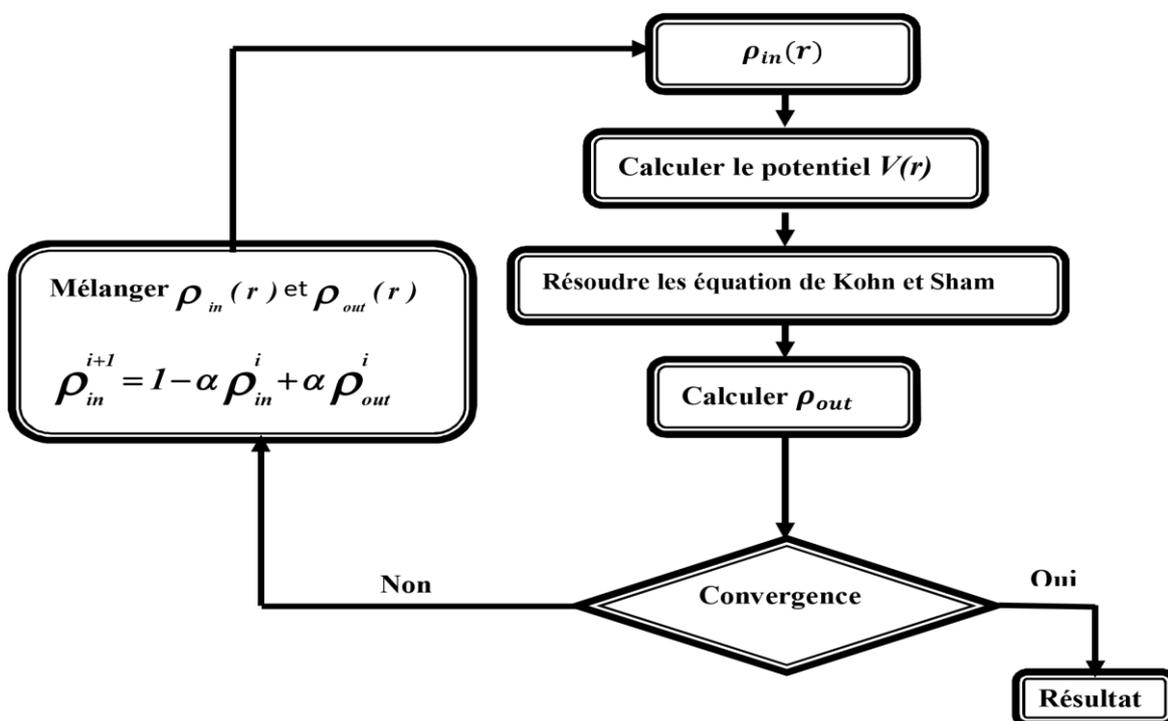


Figure II.3. La résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent [18].

### II.7.L 'approximation de la densité locale (LDA):

Comme on l'a remarqué auparavant l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est inconnue et pour cela la (LDA) propose une approximation de cette énergie en supposant qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule [19] cette dernière se trouve plongée dans un gaz d'électrons. En d'autres termes, cela veut dire qu'au point  $r$ , l'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électrons homogène, notée  $\epsilon_{xc}(r)$ , est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène mais ayant la même densité  $\rho(r)$ . Alors, l'énergie d'échange et de corrélation totale  $E_{xc}[\rho(r)]$  est donnée pour tout le volume comme étant :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II.32})$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{homo}[\rho(r)] \quad (\text{II.33})$$

ou  $\epsilon_{xc}^{homo}[\rho(r)]$  est la densité homogène d'un gaz d'électrons. On peut la supposer constante, mais il existe d'autres paramétrisations :

celles de Wigner (1938), de Kohn et Sham, de Hedin et al (1971), de Vosko et al (1980), de Perdew et al (1981).

$\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  Peut être écrite en deux contributions :

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.34})$$

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation  $E_{xc}(\rho)$  s'écrit: [20]

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) \quad (\text{II.35})$$

### II.8.L 'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation de la (LDA), dans sa description locale donne des résultats d'une précision satisfaisante. Cependant, certaines quantités physiques telle que l'énergie de cohésion sont fortement surévaluées, tandis que d'autres, telle que le paramètre de maille et la longueur de liaison sont sous-estimés. Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et corrélation non plus

comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $|\nabla n|$ . Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [21]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'approximation du gradient généralisé (GGA), vient pour renforcer le caractère local de la vision de la densité, le terme d'échange et de corrélation n'est non seulement une fonction locale de la densité électronique, mais dépend aussi de son gradient [22,23]. La (GGA) donne l'énergie d'échange et de corrélation sous la forme:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) f_{xc} \left[ \rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right] d^3 \vec{r} \quad (\text{II .36})$$

## II.9. La méthode des ondes planes augmentées (LAPW):

La méthode (APW) a été développée par Slater en 1937 [24], elle repose sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée "muffin tin" et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement, par centre entre les atomes ( région interstitielle ), le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées [25], une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes dans la région interstitielle (voir figure 3.1):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{if } \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II .37})$$

Où  $\varphi$  est la fonction d'onde,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire et  $u_l(\mathbf{r})$  est la solution régulière de l'équation :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II .38})$$

$C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients d'expansion,  $E_l$  est un paramètre,  $V$  est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

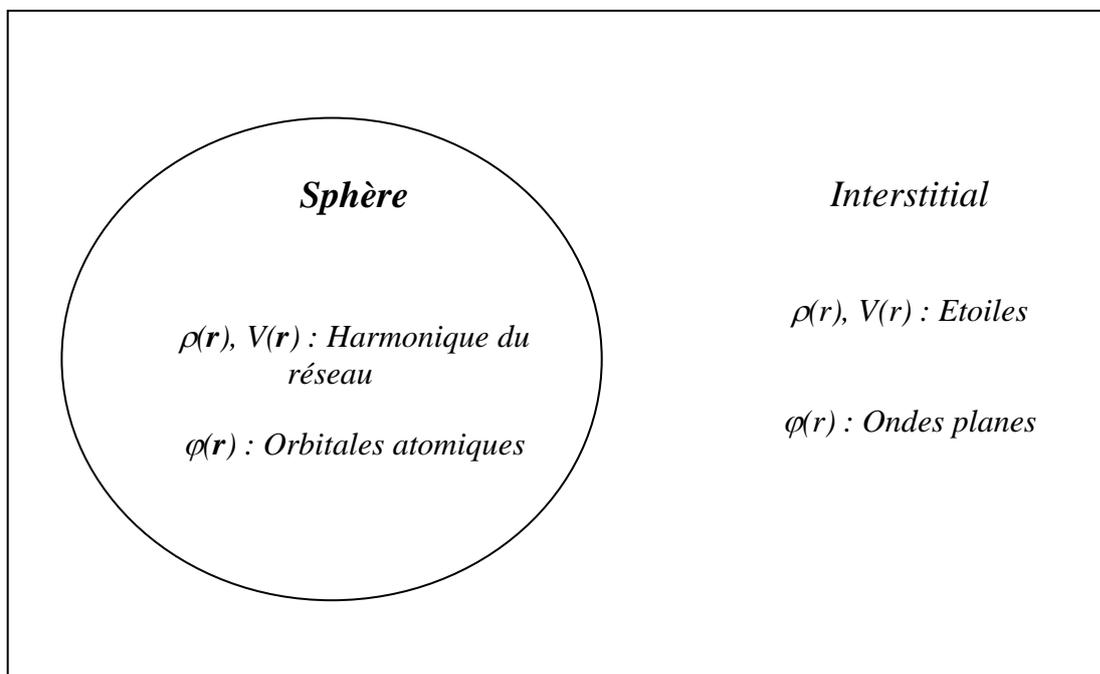
Les fonctions radiales définies par (3.2) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [26] (Andersen 1975). Ceci est traduit par les conditions aux limites de l'équation de Schrödinger :

$$r\mathbf{u}_2(E_2 - E_1) = \mathbf{u}_2 \frac{d^2 r\mathbf{u}_1}{dr^2} - \mathbf{u}_1 \frac{d^2 r\mathbf{u}_2}{dr^2} \quad (\text{II.39})$$

Où  $\mathbf{u}_1$  et  $\mathbf{u}_2$  sont les solutions radiales à différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le chevauchement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties; les termes de surface disparaissent si  $\mathbf{u}_1$  ou  $\mathbf{u}_2$  disparaissent sur la limite tandis que les autres termes s'annulent.

Dans le cas d'un potentiel constant, les travaux de Slater [27-28] montrent que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, par conséquent  $E_l$  est égal à la valeur propre. Cependant, cette approximation faite sur le potentiel est souvent raisonnable; en effet l'approximation muffin tin (MT) est très utilisée dans les codes (APW). L'approximation (MT) donne de très bons résultats pour les structures compactes (cfc et hcp).

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients d'expansion,  $E_l$  est un paramètre,  $V$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure II.4.** La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW).

Cette méthode rencontre un problème c'est que l'expression (II.37) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère, donc il est nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW) ceci peut être réalisé en définissant les  $A_{lm}$  en termes de CG à travers l'expansion des harmoniques sphériques des ondes planes. Le coefficient de chaque composant ( $lm$ ) est lié à la limite de la sphère par

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R)}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}l} J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.40})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

$R$  : est le rayon de la sphère.

Ainsi, les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes CG et les paramètres d'énergie  $E_l$ , qui sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW). Les fonctions qui sont indexées par  $\mathbf{G}$  et qui possèdent les deux formes : dans la région interstitielle se comportent comme des ondes planes et dans la région de la sphère sont augmentées par les fonctions radiales sont appelées ondes planes augmentées ou (APWs).

Dans le cas où le paramètre  $E_l$  est pris comme un paramètre fixe, plutôt qu'un paramètre variationnel, les (APWs) sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire (II.31); les (APWs) ne sont pas orthogonales, ce qui entraînera un chevauchement non trivial,  $S$ ). Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Un autre problème rencontré dans la méthode (APW) est celui des asymptotes, dans l'expression (II.36) la relation du coefficient d'adaptation,  $A_{lm}$ ,  $u_l(R)$  apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$  pour lequel  $u_l$  disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplés. D'autre part quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques.

### II.9.1. la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW):

La procédure (LAPW) [34,33,32,31,30,29] est une approche particulière dans la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron dans la théorie fonctionnelle de la densité locale (LDA) [29,30]. Elle utilise un ensemble de fonctions de base variationnelles. Donc pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : la première est les sphères muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les

régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

### II.9.2. Les bases de LAPW :

A l'intérieur de la sphère, les bases sont présentées comme des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $u_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les  $u_l$  sont définies exactement comme dans la méthode APW avec  $E_l$  fixe. La dérivée de  $u_l$  par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  satisfait l'équation suivante [35] :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = 0 \quad (\text{II .41})$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{if } \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{u}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II .42})$$

$B_{lm}$  sont les fonctions de la dérivée par rapport à l'énergie. La fonction radiale de APW est développée au voisinage de  $E_l$ .

$$u_l(\varepsilon, \mathbf{r}) = u_l(E_l, \mathbf{r}) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(\mathbf{r}) + o[(\varepsilon - E_l)^2] \quad (\text{II .43})$$

avec :  $o[(\varepsilon - E_l)^2]$  l'erreur quadratique . Comme une remarque importante dans la méthode LAPW, les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement [35].

### II.10. Code de calculs Wien2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz (Vienna University of Technology, Austria) [36].

La procédure de calcul ab-initio (figure II.4) dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** génère une maille de points  $k$  dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle  $i$  et du cycle  $i - 1$ .

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

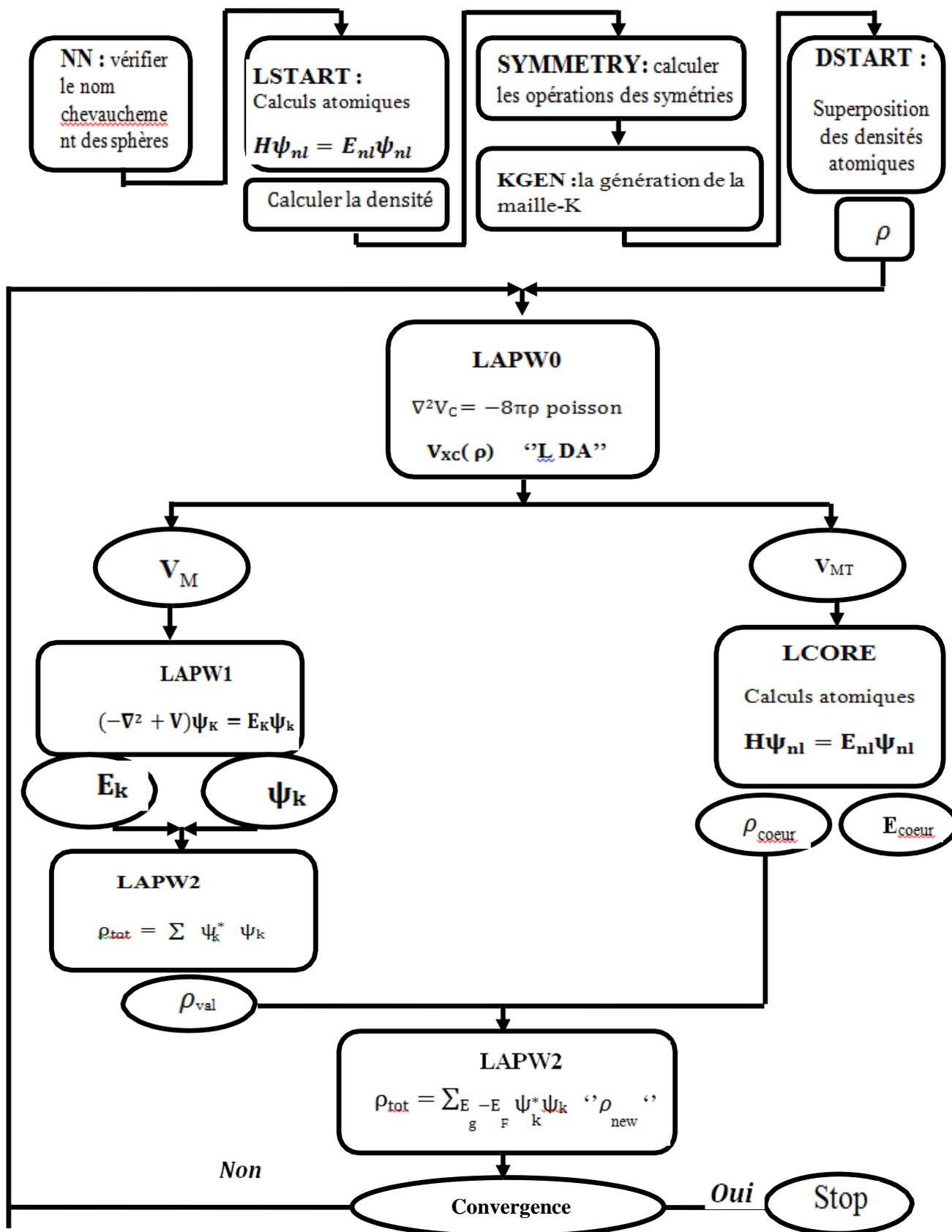


Figure. II.5. l'organigramme des programmes du code Wien2K[37].

**Référence :**

- [1] W.Kohn and L.Sham. *phys.Rev.* 1965
- [2] D.Yagoubi. *Etude des propriétés structurels élastiques , électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017*
- [3] H. Zenasni, *Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.*
- [4] A.Berghout. *Etude abi initio de composés et d'alliage ternaires a base de béryllium .thèse de doctorat en physique. Université sité paul verlaine-Mtz.2007*
- [5] D .R. Hartree. *Proc. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods" Cambridge Philos. Soc., 24 (1928) 89.*
- [6] A.Boumaza. *Etude abi initio des pc structurales, électroniques et thermique des ternaires et quaternaires .these de doctora En physique. Université Badji –Mokhtar.2014*
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [8] L. H. Thomas, *Proc.cam.Phil.Soc.,* 26, 376 (1930).
- [9] P. M. A. Dirac, *Proc. Roy. Soc (Londres),* (1929).
- [10] H. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B,* **136**, 864 (1964)
- [11] C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)
- [12] J.C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids,* (McGraw-Hill, NewYork, 1974).
- [13] D.Yagoubi. *Etude des propriétés structurels élastiques , électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017*
- [14] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" *Phys. Rev. A* 133 (1965) 140.

- 
- [15] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon, New York, 1978).
- [16] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems*, (Springer Verlag, 1986).
- [17] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [18] T Lantri. *Structure Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite AMnO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe. Mémoire de majister En Génie électronique . Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem. 2014*
- [19] *in Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, edited by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, New York, 1983).
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [21] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, (1969).
- [22] D.J. Sing, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW methods*, Kluwer Academic Publishers, Boston ISBN 0-79239421-7(1994),
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.* , Vol. 77, No. 18, (1996).
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77 , 3865 (1996).
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [28] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 , 2064 (1971).
- [29] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method* (1994).
- [30] K. Schwarz and P. Blaha: *Lecture notes in chemistry* 67, 139 (1996).

- [31] *P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem 23, 1535 (1983).*
- [32] *E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).*
- [33] *H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 30 , 561 (1984).*
- [34] *O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 , 3060 (1975).*
- [35] *D. D. Koelling and Arbman, G.O.J. Phys. Fs, 2041, (1975).*
- [36] *I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 5815 (2001).*
- [37] *Imane .B Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés: CoVTiX (X=As, Si) UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.(2017)*

**Chapitre III:**

**Résultats et**

**discussions**

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques de l'alliage full-Heusler de type  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ . Ce matériau joue un rôle très important de point de vue technologique.

Cela a suscité de l'intérêt dans les études expérimentales et théoriques avec diverses applications industrielles pour divers dispositifs optoélectroniques, électroniques et spintroniques, grâce à ces bonnes propriétés physiques, particulièrement les propriétés électroniques et mécaniques.

### III.2. Méthodes de calcul :

Nous calculs ab-initio sont exécutés avec la méthode très connue dans le domaine de la simulation scientifique, la méthode de l'onde plane augmentée alignées à plein potentiel.

(*FP-LAPW*) implémentée dans le code *Wien2k* [1]. La méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [2].

Dans ces calculs, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (RMT) de 2.50 (u.a) par défaut pour chacun des atomes Co, Ti, Sn et ayant la structure électronique pour chaque atome :

Co :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^7$  Métal de transition

Ti :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^2$  Métal de transition

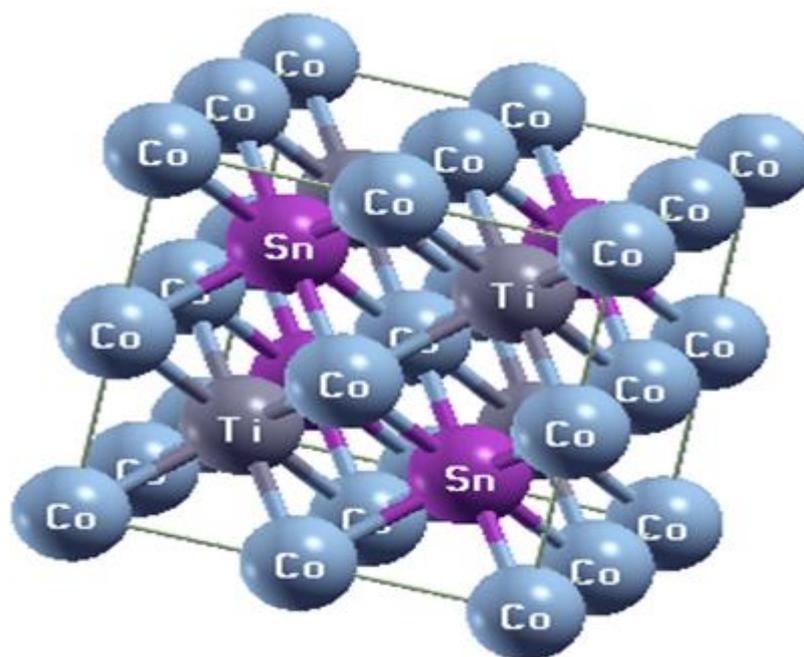
Sn :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^4$  Métalloïde

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $l_{\max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure)

$\text{RMT} * K_{\max} = 7$  (où RMT est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{\max}$  est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes) réciproque dans la première zone de Brillouin et  $G_{\max} = 12$  où  $G_{\max}$  est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points dans le cadre de la méthode de Monkhorst-Pack. D'autres valeurs de paramètres sont  $G_{\max} = 12$  (le maximum des ondes planes utilisées).

### III .3.Structure cristalline :

Les composés Heusler ( $X_2YZ$ ) cristallisent dans la structure cubique de type  $Cu_2MnAl$  ( $L_{21}$ ) avec le groupe d'espace 225 ( $Fm-3m$ ), dans lequel le réseau est constitué de quatre sous réseaux cfc qui s'interpénètrent dont deux sont occupés par X. Les atomes X occupent la position Wyckoff Co (0, 0, 0), Co (1/2, 1/2, 1/2), les atomes Y et Z sont situés respectivement Ti (1/4, 1/4, 1/4) et Sn (3/4, 3/4, 3/4). Un réseau de type rock salt est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriquement. D'autre part, tous les sites tétraèdres sont occupés par X (voir chapitre I). Cette structure peut aussi être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations sont illustrées dans la **figure III.1**.

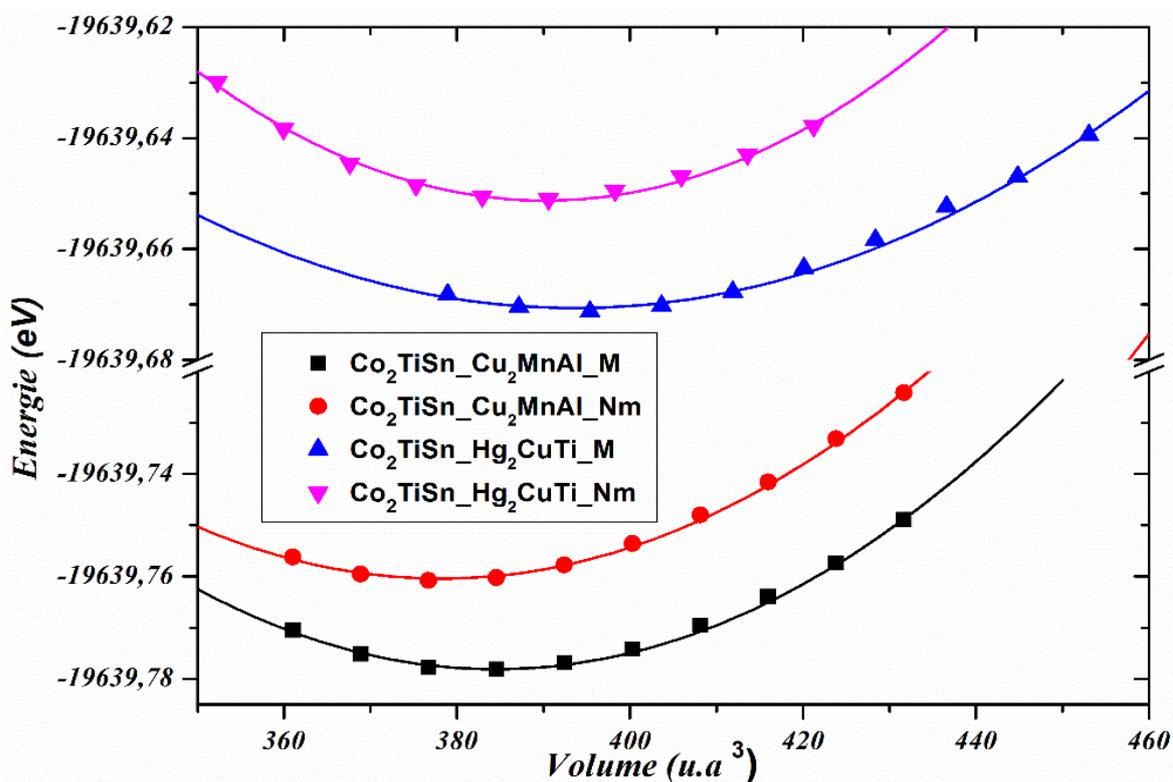


**Figure III.1.** la structure cristalline de composé  $Co_2TiSn$  dans les deux phases heusler ( $Cu_2MnAl$ ) et inverse heusler ( $Hg_2CuTi$ ).

La coordination du voisinage le plus proche. Un autre prototype apparaissant souvent dans le contexte des composés de Heusler est la structure de type  $Hg_2CuTi$ . Cela réduit la symétrie de la cellule, ce qui conduit au groupe d'espaces 216 (type  $Xa$ ) avec quatre positions inéquivalentes dans la cellule unitaire. Dans ce cas, ceux-ci sont occupés par Co à (0, 0, 0), Co à (1/4, 1/4, 1/4), Ti à (1/2, 1/2, 1/2) et Sn à (3/4, 3/4, 3/4). En

raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriquement.

D'autre part, tous les sites tétraèdres sont occupés par X (voir chapitre I). Cette structure peut aussi être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques



**Figure III.2.** Energies totales calculées pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  en fonction du volume de la maille pour l'état magnétique (M) et Non magnétique (Nm) dans les deux type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ .

Alliage		$a(\text{Å})$	B(GPa)	B'	$E_{\min}$ (eV)	
Co <sub>2</sub> TiSn – Hg <sub>2</sub> CuTi –	GGA	6.1272	158.085	4.396	-19639.650	Sans Spin
		6.1555	158.516	8.771	-19639.671	Avec Spin
Co <sub>2</sub> TiSn – Cu <sub>2</sub> AlMn –	GGA	6.0722	171.966	3.671	-19639.76	Sans Spin
		6.0997	165.776	3.538	-19639.77	Avec Spin
Reference [3]		6.099	166.460	5.06	-19638.930	Avec Spin

**Tableau III. 1 .** Les paramètres structuraux de maille, le module de compression  $B_0$ , ainsi que sa dérivée  $B_0'$  obtenues à l'aide de l'approximation GGA.

Dans le cas du matériau Co<sub>2</sub>TiSn, l'optimisation structurale a été faite pour les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) pour trouver la phase plus stable.

La Figure (III.2) montre l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) du matériau Co<sub>2</sub>TiSn.

Nous avons remarqué que le Co<sub>2</sub>TiSn est plus stable dans la phase Cu<sub>2</sub>MnAl (Fm) avec une énergie minimale : ( $E_{\min}$  (eV)=19639.77).

### III .4.Les propriétés électroniques :

L'objectif des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau et peut être trouver le type des polarisations de ces matériaux ces propriétés comprennent les structures de bande set les densités d'états.

### III.4.1. Structures des bandes:

Les propriétés électroniques du solide ils dépend la répartition des électrons dans la bande de valence et conduction, ainsi que l'énergie du gap[4].

Le calcul DFT est largement connu a réduire considérablement la bande interdite, c'est pourquoi nous avons inclus la méthode *GGA* [5].

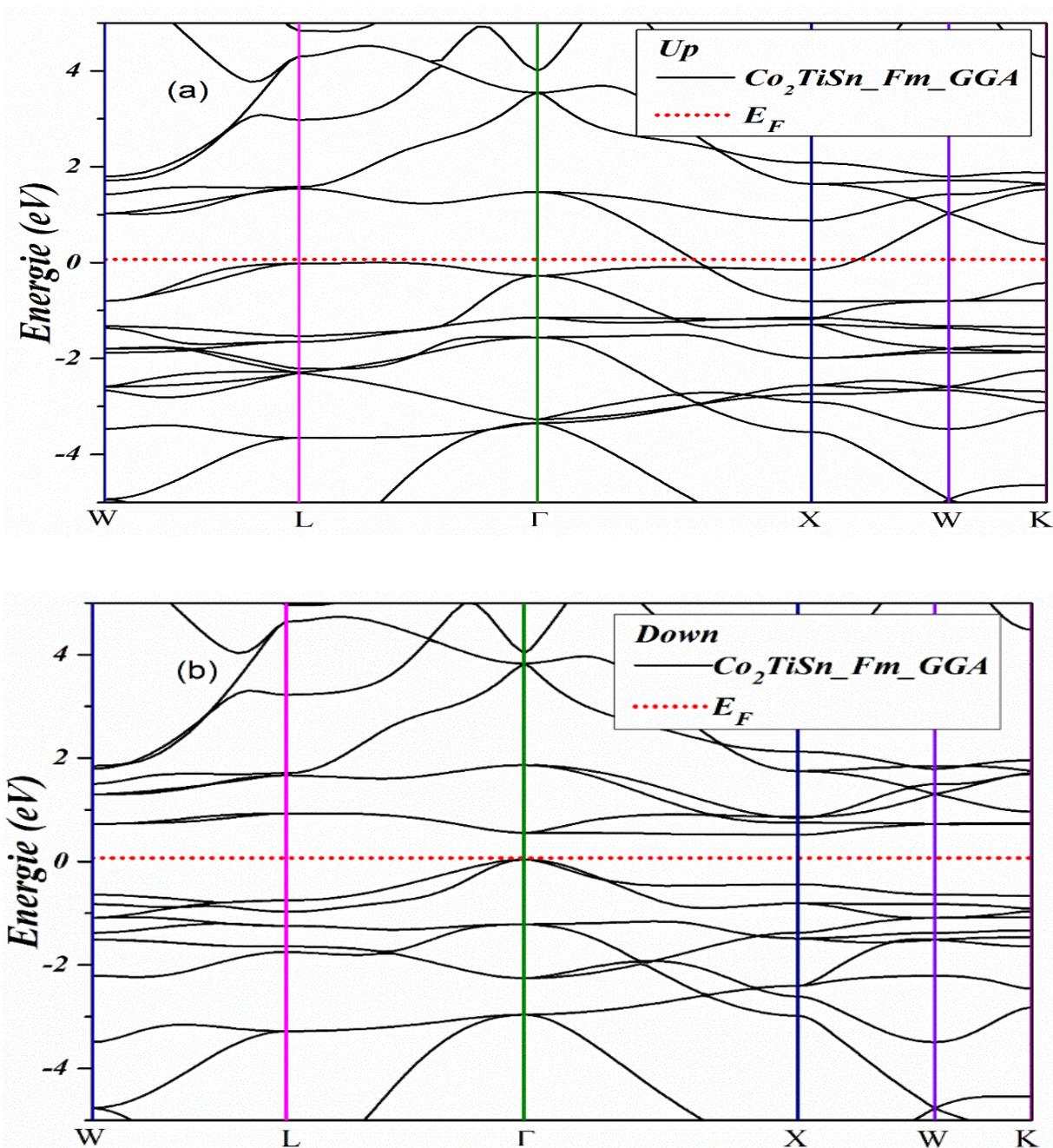
En physique du solide, la théorie des bandes ce sont des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, dans le cas d'un semi-conducteur c'est le passage des électrons de la band de valence vers la band de conduction ou bien dans le cas d'un métal c'est la circulation des électrons dans la band de conduction ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. 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.

L'énergie de structure de bande électronique calculée de ***Co<sub>2</sub>TiSn*** est présentée pour

le deux cas:

- Co<sub>2</sub>TiSn* \_ *Cu<sub>2</sub>MnAl* \_ *M*
- Co<sub>2</sub>TiSn* \_ *Cu<sub>2</sub>MnAl* \_ *NM*
- Co<sub>2</sub>TiSn* \_ *Hg<sub>2</sub>CuTi* \_ *M*
- Co<sub>2</sub>TiSn* \_ *Hg<sub>2</sub>CuTi* \_ *NM*



**Figure III.3.** La structure de bande électronique pour les électrons : à droite les spins majoritaires (up) (a) et à gauche les spins minoritaires (down)(b) du composé  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ .

Nous avons fait les calculs des structures de bandes électroniques (SB) de composé  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  dans la première zone de Brillouin (ZB) en utilisant le paramètre du maille optimisé que nous avons trouvé. On voit clairement que les structures de bande de spin majoritaire (spin-up) présente un comportement métallique en raison du chevauchement des bandes valence et conduction autour de niveau de Fermi  $E_F$ .

Les spins minoritaires pour un gap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ) autour de 0.48371eV.

Le composé Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  présente un caractère ferromagnétique demi-métallique (HMF).

Dans une tentative d'analyser la structure de bande et de mieux comprendre les propriétés électroniques du composé étudié, nous avons tracé la densité d'états totale (TDOS) et les densités d'états de chaque atome en spin majoritaire et minoritaire qui illustrée dans la figure *III.4*.

Nous avons remarqué à partir du TDOS une antisymétrie autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ) qui confirme que notre matériau est ferromagnétique demi-métallique.

#### **III.4.2.Densités d'états :**

La densité d'état électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [6].

La densité d'état totale **DOS** (Density of States) permet d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. Les densités d'état partielles PDOS (Partial Density of States) permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

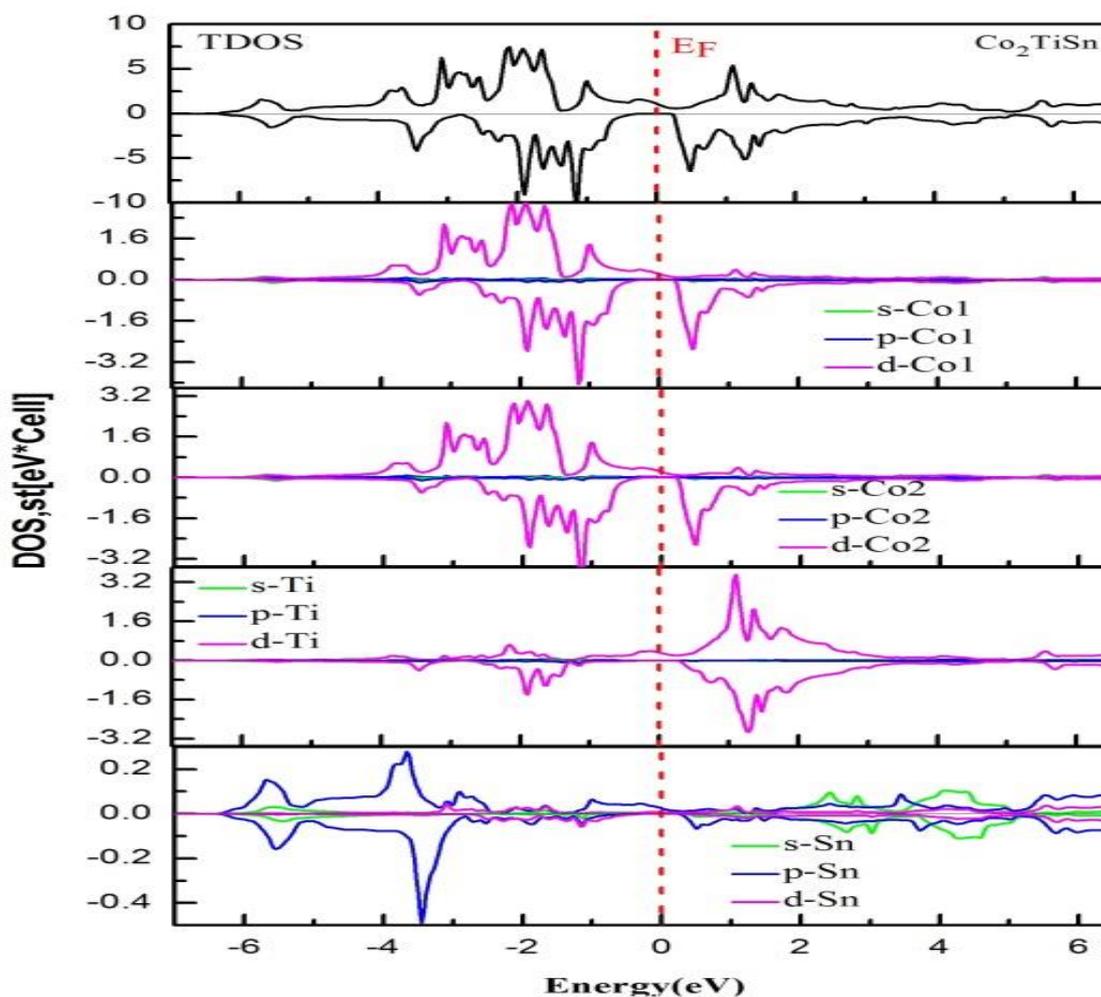


Figure III.4. les densités d'états totales et partielles.

La bande de valence entre -5 eV et -1 eV, est dominée essentiellement par des états d du  $\text{Co}_1$  et  $\text{Co}_2$ , avec une faible contribution par les états set pde chaque atome.

Dans la bande de conduction entre [0.5 à 6] eV est dominée par les états **d** avec une forte contribution de l'atome **Ti**.

### III .5. Moment magnétique :

Nous avons calculés les moments totaux et partiels du composé  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  et nous avons classés ces valeurs dans le tableau III.3. Ces valeurs sont comparables avec d'autres valeurs théoriques. Nos résultats des moments magnétiques du composé  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  sont en excellent accord avec ceux obtenus par la méthode FP-LAW :

Le spin de l'électron à un effet utile dans le magnétisme. la manipulation des courants de spins dans des nano-circuits développe à un nouveau domaine de recherche : la spintronique.

Le Tableau (III.2) donne les moments magnétiques totaux et interstitiels, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque atome.

$M_{tot}(\mu_B)$	$M_{Co}(\mu_B)$	$M_{Co}(\mu_B)$	$M_{Ti}(\mu_B)$	$M_{Sn}(\mu_B)$
2.00193	1.07278	1.08041	0.06207	0.00594
1.9786 Réf [7]	1.32398 Réf [7]	1.32398 Réf [7]	0.19866 Réf [7]	0.00709 Réf [7]

**Tableau III .2.** moment magnétique Totale et par atome.

A partir de tableau le moment magnétique total égal  $2.00 \mu_B$ . La contribution de l'atome Co est beaucoup plus grande que celle de l'atome Sn et Ti et le moment magnétique de l'élément (Ti) avec une petite contribution parallèle de l'atome de Co. Le moment local de l'élément Sn est négligeable par rapport aux moments magnétiques de l'atome de transition métallique occupant les sites X dans le cristal, ce qui représente un comportement célèbre pour la plupart des alliages full-Heusler.

Le moment magnétique total résultant est de  $2 \mu_B$ . Un moment magnétique total entier indique et confirme aussi le comportement demi- métallique ferromagnétique.

### III.6. Étude des propriétés mécaniques :

#### III.6.1.Introduction :

Une **propriété mécanique** est une **propriété** caractéristique d'un matériau qui décrit son comportement lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs contraintes extérieures qui change sa forme. On dit que c'est un matériau élastique, si le matériau reprend spontanément sa forme de départ lorsque les contraintes extérieures sont supprimées. Dans ce cas les atomes se réorganisent pour compenser les forces extérieures.

Donc la déformation reste toujours au voisinage d'un état naturel du système, c'est-à-dire un état d'équilibre dans lequel toutes les contraintes s'annulent.

Un cristal soumis à une contrainte se déforme de manière linéaire. Nous savons d'après la loi de Hooke qui établit que la contrainte est directement Proportionnelle linéairement dans le cas d'une déformation suffisamment faible [8].

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

Où  $\sigma_{ij}$  est le tenseur des contraintes,  $\varepsilon_{kl}$  est le tenseur des déformations et  $C_{ijkl}$  sont les constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent de définir la stabilité mécanique du matériau face à la déformation appliquée.

Les cristaux de système cubique possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dont chacun représente trois constantes égales : ( $C_{11} = C_{22} = C_{33}$  ;  $C_{12} = C_{23} = C_{31}$  ;  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ ).

Condition de la stabilité mécanique [9] :

Pour système cubique:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} + 2 C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$

a partir des constantes élastiques on peut déterminer l'ensemble des grandeurs : module de compressibilité ( $B_0$ ), module de Young ( $E$ ), module de cisaillement ( $G$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ), qui nous permet d'obtenir des informations sur la géométrie d'un matériau étudié.

### III.6.2. Discussion :

Les valeurs de constantes élastiques calculées en utilisant la méthode FP - LAPW avec l'approche GGA sont répertoriées dans le Tableau (III. 3)

$C_{ij}$ (GPa)	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
$Co_2TiSn$	229.7330	126.8772	106.7791

Tableau III.3. Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$ (GPa).

Nous avons constaté que les  $C_{ij}$  calculés à l'équilibre (pression nulle) satisfont aux critères de stabilité mécanique de Born-Huang, donc le  $Co_2TiSn$  étudié est mécaniquement stable.

Les  $C_{ij}$  calculés sont en bon accord avec Des autres calcules.

✓ **Autre grandeur élastiques:**

Pour un cristal cubique isotrope, autre grandeurs sont lié aux constantes  $C_{ij}$  suivant l'équation [9]:

$$B = 1/3 (C_{11} + 2C_{12})$$

$$G = 1/5 (3C_{44} + C_{11} - C_{12})$$

$$E = 9 B.G / 3B + G$$

$$\nu = 3B - 2G / 2(3B+G)$$

$\nu$ : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

$E$ : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$B$ : le module de compressibilité.

$G$ : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

Le Tableau (III-4) récapitule les grandeurs élastiques pour  $Co_2TiSn$ .

	$B$	$E$	$G$	$\nu$
$Co_2TiSn$	161.162	216.086	84.638	2.76

**Tableau III .4.**Le module de compression B (GPa),le module de Young E (GPa),le module de cisaillement G (GPa) et le coefficient de poisson  $\nu$  pour les structures étudiées.

Nous avons trouvé que la valeur calculée du module de compressibilité  $B$  est presque la même que celle obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan pour *les matériaux étudiés*.

L'une de ces informations est que nous pouvons déterminer la ductilité ou la fragilité des matériaux à partir de ces grandeurs. La valeur critique distinguant les matériaux ductiles ou fragiles est un rapport  $B_0 / G$  d'environ **1,75**.

La valeur  $B_0 / G$  pour ***Co<sub>2</sub>Ti Sn*** est **1.90**. Cette valeur est supérieure à 1,75, ce qui indique que ***Co<sub>2</sub>TiSn*** est un matériau définitivement dur.

**Référence :**

- [1] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S B *Comput. Phys. Commun.* **59** 399 (1990).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [3] R. Belkofsi *Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des matériaux :  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $Y=\text{V}, \text{Zr}$  et  $\text{Ti}$ )* UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA. (2013)
- [4] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College: Philadelphia (1976).
- [5] F. Tran, P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi-local exchange-correlation potential*, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401e226404.
- [6] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833-1846 (1955).
- [7] Doha N. Abu Baker a, Mohammed S. Abu-Jafar a, and all "Structural, magnetic, electronic and elastic properties of half-metallic ferromagnetism full-Heusler alloys: Normal- $\text{Co}_2\text{TiSn}$  and inverse- $\text{Zr}_2\text{RhGa}$  using FP-LAPW method." *Materials Chemistry and Physics* **240** (2020) 122122.
- [8] J. P. Perdew, J. A. Chevary., *Phys. Rev. B* **46** 6671-6687 (1992).
- [9] M. Born and P. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, London, 1988. 59, 85

# **Conclusion**

## **générale**

### Conclusion générale:

*Pour conclure*, nous avons présenté les résultats des calculs *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques du composé ***Co<sub>2</sub>TiSn***

*Pour* cela on utilisant la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) implémentée dans le package ***Wien2k***.

L'optimisation structurale a été faite pour les deux cas Heusler et inverse heusler ferromagnétique (*FM*) et non magnétique (*NM*) pour trouver la phase plus stable.

Les résultats obtenus montrent que le composé est stable à l'état ferromagnétique (*FM*).

***Co<sub>2</sub>TiSn*** porte une caractéristique typique demi-métalliques ferromagnétiques et donc bon candidat pour les applications spintroniques.

Les résultats de l'étude des propriétés électroniques montrent que le composé présente le comportement *demi-métallique (HM)*, nature métallique dans le canal de spin up (porteurs majoritaires) et isolant dans le canal de spin down (porteurs minoritaires).

La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. On a fait une estimation de la polarisation en spin; les résultats donnent une polarisation complète (de 100%) au niveau de Fermi.

Les propriétés magnétiques sont estimées en raison de calcul des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total.

Le moment magnétique total calculé est un entier, avec une valeur de  $2\mu_B$ .

D'après les moments magnétiques locaux de chaque atome et La densité d'état totale **DOS** (*Density of States*) du ***Co<sub>2</sub>TiSn*** nous assurons que la principale contribution au magnétisme provient des orbitales 'd' de *l'atome Co*.

Le composé ***Co<sub>2</sub>TiSn*** est mécaniquement stable à pression nulle, car de cote il est soumis aux critères de stabilité mécanique de Born-Huang.

Toutes ces propriétés qualifient ce composé pour l'expérimentation en laboratoire, et il est également qualifié pour être l'un des principaux composés participants dans le domaine de la spintronique.

En perspective, nous proposons de réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ce matériau.

## Abstract

In this work we have studied the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of the compound  $Co_2TiSn$ . The calculations were performed by the method of augmented plane waves (LAPW) which is based on the density function formalism (DFT) implemented in the Wien2k code, using the approximations of GGA.

This allowed us to determine the optimized mesh parameter ( $a_0$ ), the compressibility modulus (B) and its derivative (B'), the state density, the structures of the bands, the total and partial magnetic moments.

We have found that our results are in agreement with experimental data and that obtained by other methods.

**Keywords:**  $Co_2TiSn$ , DFT, GGA, LAPW, semi metal