

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
UNIVERSITE AMAR THELIDJI – LAGHOUAT –
بالاغواط جامعة اعمار ثليجي



Faculté des sciences
كلية العلوم
Département des sciences de la matière

Mémoire Master
Présentée par
SOUICI SOUMIA

Pour obtenir le diplôme de
MASTER en sciences

Option : physique Appliquée
THÈME

**ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALE
MAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES HALF HEUSLER
DU COMPSE ScVM(M=As et Si)**

Soutenue publiquement le .10/07/2021 devant le jury composé de :

SOULEH KOUIDRE	MAA	Université de Laghouat	Examinateur
ABDERRAHMANE CHERIETE	MCB	Université de Laghouat	Président
KHENCHOUL SALAH	MCA	Université de Laghouat	Encadreur

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mon **cher père** :Ahmed Souici

Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers le succès. Votre patience infinie, votre compréhension et vos encouragements sont pour moi le soutien indispensable que vous avez toujours su m'apporter. Je vous dois qui je suis aujourd'hui et qui je serai demain, et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et vous ne serez jamais déçu. Que Dieu Tout-Puissant vous protège, vous bénisse avec la santé, le bonheur et la tranquillité d'esprit, et vous protège de tout mal.

A MA **très chère mère** :Zinab Sebaihi

Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études,En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance . Puisse le tout puissant te donner santé

A mes soeurs: brahim ,Said , Lhaj , Diyaa , Aicha , Fatna , Lamyia , Zahiya Je n'oublie pas de dédier mon diplôme **à mon cher frère** Haza, le paradis sera sa demeure par la miséricorde d'Allah

A tous mes amis

A tous les étudiantes de la promotion 2020/2021

Remerciement

Tout d'abord, je remercie ALLAH, le Tout-puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terminer ce présent travail.

Une grande aide dans ces quelques lignes, exprimer ma gratitude et

Ma plus profonde gratitude à mon Encadreur de Mémoire de fin d'études ,Dr Salah Khenchoul****

qui m'a dirigé et supervisé Mon travail et de me présenter un si beau sujet intéressant.

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Mr .Cheriet Abderrahmen qui m'a aidé dans ce travail .**

Je tien remercie le professeur **Mr .Souleh Kouidre de examinateur le jury de ce mémoire.**

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant le jugement sur cette travail .

Enfin, mes sincères remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce modeste travail

Table des matières

I. Introduction generale	1
Chapitre 1	
Etat de l'art	
1. Introduction	
I.2. Les alliages Heusler	4
I.2.1. Types des alliages Heusler:	5
I.3. Les applications :	7
I.4. Conclusion	9
Chapitre 2	
Le cadre theorique : le calcul de premier principe	
II. Introduction	11
II.1. Le principe de la DFT:	11
II.1.1. Equation de Schrödinger	11
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	12
II.1.3. Approximation de Hartree-Fock:	13
II. 1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
II.1.5. Approche de Kohn et Sham	15
II.1.6. Fonction d'échange-corrélation	16
II.2.7. Méthodes des ondes planes augmentés (APW) et des ondes planes augmentés linéarités (LAPW)	18
II.2. Code de calculs WIEN2k	19
II.3. Conclusion	20
Chapitre 3	
Resultats et les interpretations	
III .1. Introduction	22
III .2. Détail de calcul	22
III .3. Résultats et discussion	22
III.3.1. Propriétés structurales	23
III.3.2. Moment magnétique	24
III.3.3. Propriétés électroniques	25
III.4. Conclusion	29
IV. Conclusion générale	31

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I. 1 représentation schématique des différentes structures des composés Heusler</i>	6
<i>Figure I. 2 structure cristalline d'une maille d'un composé (a) full-Heusler et (b) half-Heusler</i>	7
<i>Figure II.1 : Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer</i>	13
Figure II. 2 Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	19
Figure III. 1 Structure cristalline des composés étudiés.	23
<i>Figure III. 2 . Énergie totale en fonction de la constante de réseau dans les ordres FM et NM pour (a) ScVSi et (b) ScVAs</i>	24
<i>Figure III. 3 Structures de bande du composé ScVAs obtenues par TB-mBJ (en haut) et WC-GGA (en bas).</i>	26
<i>Figure III. 4 Structures de bande du composé ScVSi obtenues par TB-mBJ (en haut) et WC-GGA (en bas).</i>	27
<i>Figure III. 5 TDOS du composé ScVAs obtenue par TB-mBJ.</i>	28
<i>Figure III. 6 PDOS du composé ScVAs obtenue par TB-mBJ.</i>	28
<i>Figure III. 7 TDOS du composé ScVSi obtenue par TB-mBJ</i>	29
<i>Figure III. 8 . PDOS du composé ScVSi obtenue par TB-mBJ</i>	29

LISTE DES TABLEAUX

Table I. 1 occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés half-Heusler]	7
Tableau III.1 : RMT des différents sites atomiques en unité du rayon de Bohr (u.a).	22
Table III. 2 Positions des atomes dans les trois arrangements possibles pour les alliages ScV (M=Si, As).....	23
<i>Table III. 3 Constantes de réseaux a, module de compressibilité B, sa première dérivée B' et 'énergie des systèmes pour ScVSi et ScVAs pour l'état FM.</i>	24
<i>Table III. 4 les valeurs calculées du moment magnétique interstitiel, les moments magnétiques partiels et moment magnétique total pour les alliages ScV(Z = Si, As).</i>	25

Introduction

générale

1. Intrduction generale

Au cours de ces dernières années, l'étude de matériaux magnétiques inhabituels a considérablement augmenté en raison de nouveaux phénomènes tels que la spintronique [1], l'effet de mémoire de forme et les changements de magnétisation induits par de grandes contraintes [2]. L'étude des matériaux à spintronique a considérablement augmenté car ils ont la possibilité d'apporter de nouvelles idées pour créer une nouvelle génération de dispositifs multifonctionnels combinant la microélectronique traditionnelle à base de charge avec des effets dépendants du spin. Parmi tous ces matériaux, les alliages Heusler sont au cœur des recherches en raison de leur forte aimantation et de leur haute température de Curie (T_C).

Les alliages Heusler [3] sont étudiés depuis plusieurs années car ils présentent un des propriétés intéressantes qui les qualifient pour comme des bons candidats pour plusieurs applications potentiels. Les composés half-Heusler XYZ et full-Heusler X_2YZ , (X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *sp*) constituent un domaine de recherche très actif. Les alliages ferromagnétiques demi-Heusler qui cristallisent dans le prototype $C1_b$ sont étudiés depuis plusieurs années car ils présentent un large spectre de propriétés intéressantes [voir par exemple 4,5]. L'apparition de la demi-métallicité [6] dans plusieurs alliages Heusler est prometteuse pour les applications de ces matériaux dans des dispositifs magnéto-résistifs. La densité d'états polarisés en spin a été calculée pour environ 30 composés demi-Heusler avec un nombre d'électrons de valence compris entre 16 et 23 par Offernes et al. [7] et ont analysé les propriétés semi-conductrices, métalliques, semi-métalliques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques de ces alliages. Shameem banu et Shiek sirajuddeen [8] ont effectué les calculs de polarisation de spin pour les trois demi-composés de Heusler à base de Mn métallique, à savoir NiMnSb, PdMnSb et PtMnSb et ils ont rapporté la transition de phase ferromagnétique à non magnétique.

Parmi ce type de matériaux semblent être plus appropriés pour les investiguer en raison de leurs températures de Curie assez élevées [9]. En outre, la présence d'éléments de transition dans ces composés provoque un moment magnétique important dans le matériau, ce qui entraîne une dépolarisation de courant dans les dispositifs magneto-électroniques, ce qui entraîne une grande perte d'énergie dans les dispositifs spintronique [10]. Par conséquent, il est si avantageux de trouver alliages Heusler demi-métalliques en tant que matériaux potentiels dans ce domaine, car ils pourraient avoir des moments magnétiques faibles, des températures de Curie élevées et des structures cristallines similaires aux semi-conducteurs.

Intrduction generale

Jusqu'à présent, il existe peu d'études sur les propriétés des alliages d⁰ Heusler. Par conséquent, dans ce travail, les propriétés électroniques et demi-métallique des ScVM (M=Si, As) sont étudiées, en utilisant l'onde plane augmentée linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) [11] implémenté dans le code WIEN2K [12].

Références

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1988, 2472–2475.
- [2] W. Huang, "On the selection of shape memory alloys for actuators". *Materials & Design.* **23** (1), 2002, 11–19.
- [3] F. Heusler, *Verh. DPG*, vol. 5, 219, 1903.
- [4] P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman, *Appl. Phys. Lett.* 42, 1983, 202.
- [5] K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials* 4 (1988) 8.
- [6] R.A. De Groot, F.M. Muller, P.G. Van Engen and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1983, 2024.
- [7] L. Offernes, P. Ravindran and A. Kjekshus, *J Alloys Compd.* 439, 2007, 37.
- [8] B. Shameem and S. Sirajuddeen, *Arab J Sci Eng.* 39 (2014) 475.
- [9] M. Rostami, M. Afshari, M. Moradi, *J. Alloy. Compd.* 575 (2013) 301-308.
- [10] G.Y. Gao, K.L. Yao, M.H. Song, Z.L. Liu, *J. Magn. Mater.* 323 (2011) 2652-2657.
- [11] D.J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, "Pseudopotentials and the LAPW Method"*, second ed, Springer, Berlin, 2006.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 1990, 339–443.

C

hapiter 1:

Etat de l'art

I.1. Introduction

Les alliages Heusler ont suscité beaucoup d'intérêt scientifique, ces composés sont définis comme étant des composés intermétalliques ternaires. Ils peuvent présenter le comportement des demi-métaux, des semi-conducteurs, des supraconducteurs. Dans cette partie, nous présenterons des généralités sur les alliages Heusler et leurs propriétés mentionnées dans la littérature. Ainsi nous citerons les applications les plus répandues.

I.2. Les alliages Heusler

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique [1]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 1: 1: 1 connu sous le nom half-Heusler ou d'un mélange 2: 1: 1 stœchiométrie connu sous le nom du " full-Heusler".

De nombreuses propriétés de ces composés peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composés et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn . Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté.

La grande classe de composés magnétiques X_2YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique magnéto-calorique et les caractéristiques magnéto-structurelle.

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-

conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure. Les composées Heusler demi métallique à base de Co ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie élevés et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques a effet tunnel.

Les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bienque la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale X_2YZ ou XYZ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité [1]

I.2.1. Types des alliages Heusler:

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles:

I.2.1.1. Les alliages full-Heusler X_2YZ :

Full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétres, 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 CsCl [2]

I.2.1.2. Les alliages half-Heusler XYZ :

En général, les alliages half-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être

Chapitre I: Etat de l'art

trouvées. 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 et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [1]. Les composés de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non centro symétrique (groupe spatial no.216, $F43m C1_B$), qui est un système ternaire de structure CaF_2 et peut être déduit de la structure tétraédriques de types ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. les positions occupées sont 4a (0,0,0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure [2].

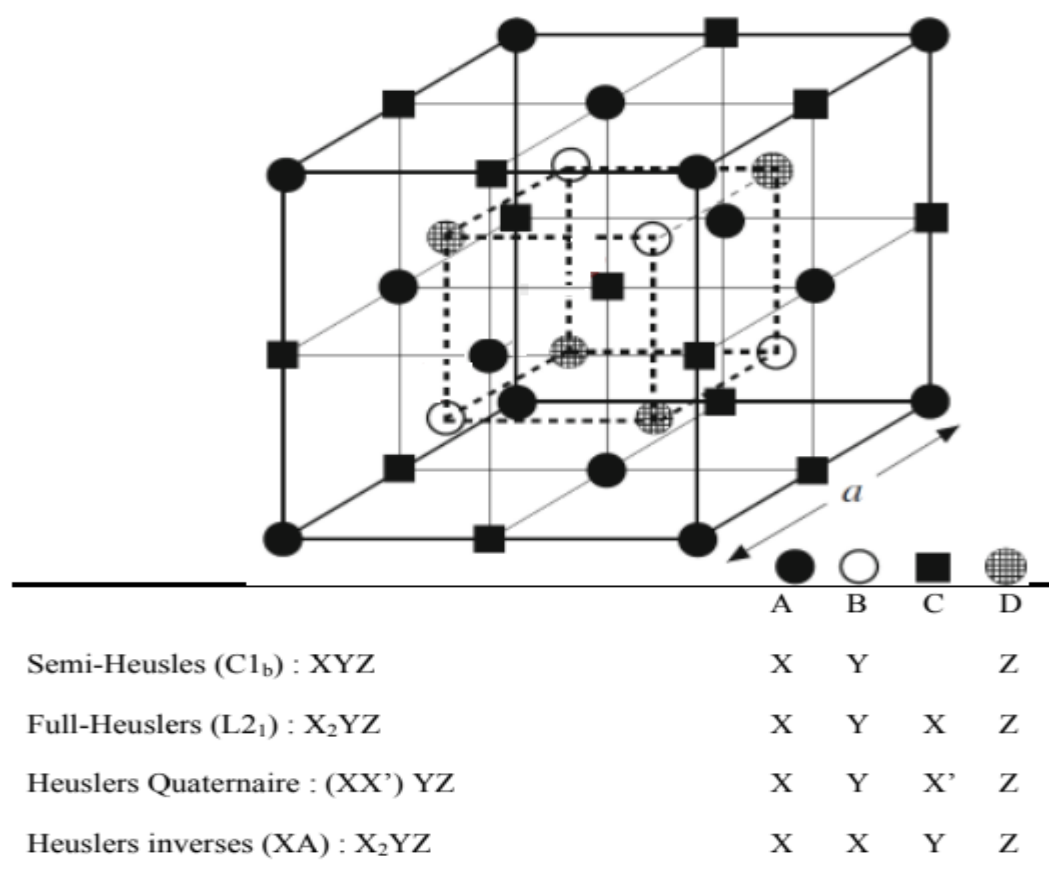


Figure I.1 : représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]

Chapitre I: Etat de l'art

Tableau I.1 : occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés half-Heusler [1]

Occupation des Sites	Formule générale	SB	Groupe d'espace
4a,4b,4c	XYZ	C1 _b	F-43m(N°.216)
4a=4b,4c	XZ ₂	C1	Fm-3m(N°.225)
4a,4b,4c=4d	X ₂ YZ	L2 ₁	Fm-3m(N°.225)
4a=4b,4c=4d	XZ	B2	Pm-3m(N°.221)
4a=4c,4b=4d	YZ	B32a	Fd-3m(N°.227)
4a=4b=4c=4d	X	A2	Im-3m(N°.229)

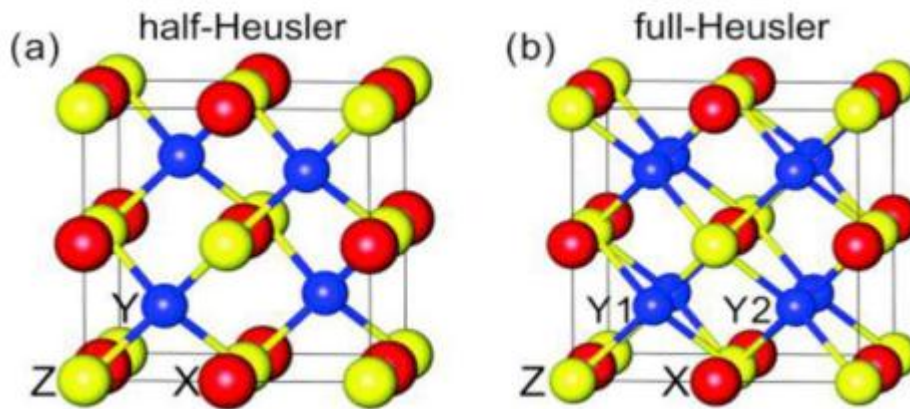


Figure I.2 : structure cristalline d'une maille d'un composé (a) full-Heusler et half-Heusler [1].

I.3. Les applications :

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. en 1983, pour les half-Heusler [3].

Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [4, 5] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Chapitre I: Etat de l'art

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl [6], et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [5]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre quelles mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages. Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages full-Heusler. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heusler, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les half-Heusler. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [7].

A la différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. [8], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de $0,6 \times 10^{-4}$.

Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels.

Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage Co_2FeAl , avec une valeur de 1×10^{-3} [9], et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de 3×10^{-3} [10]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originale.

Chapitre I: Etat de l'art

Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles.

I.4. Conclusion

Les améliorations et les innovations apportées ces dernières années aux matériaux magnétiques sont essentiellement basées sur une meilleure connaissance des mécanismes physiques du magnétisme aux échelles atomique. Dans ce chapitre, nous avons abordé des généralités et quelques définitions qui sont nécessaires pour faciliter la lecture de ce mémoire.

Chapitre I: Etat de l'art

Références

- [1] H.Zenasni. Étude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages de Heusler. Université de Tlemcen.6.2013.
- [2] 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
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50 :2024–2027, Jun 1983
- [4] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Phys. Rev. B, 66 :174429, 2002.
- [5] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Journal of Applied Physics, 105 :07B110, 2009.
- [6] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Applied Physics Letters, 95 :182502, 2009.
- [7] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. Journal of Physics : Condensed Matter, 12 :1827, 2000.
- [8] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler.. Applied Physics Letters, 95 :022509, 2009.
- [9] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. . Journal of Applied Physics, 105 :07D306, 2009.
- [10] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. Japanese journal of applied physics, 46 :L205–L208, 2007.

Chapiter 2:

Méthodes de calcul

Chapitre II: Méthodes de calcul

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (en anglais : Density Functional Theory) 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 Lu 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, Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de chimie pour son développement de la théorie [1].

II.2. Le principe de la DFT:

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.2.1. Equation de Schrödinger

Le problème théorique fondamental de la physique des solides réside dans la compréhension de l'organisation intime de l'ensemble des particules élémentaires (les ions et les électrons) qui constitue les corps solides et qui sont à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger:

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

H : l'opérateur Hamiltonien du crista.

ψ : la fonction d'onde du système.

E : son énergie propre.

Chapitre II: Méthodes de calcul

L'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électroniques»:

$$H = T + V \quad (\text{II.2})$$

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

Où T_e et T_n sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles.

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{e-n} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées.

La solution de l'équation avec conduit à la résolution d'un problème à N Corps.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien total n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoides. L'une des solutions préconisée pour tous les autres cas (systèmes polyélectroniques) est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

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 derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante.

$$H_{\text{tot}} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

Chapitre II: Méthodes de calcul

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 (II.4) dont les premières sont les méthodes de **Hartree-Fock** basées sur l'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 **Kohn**. 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].

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

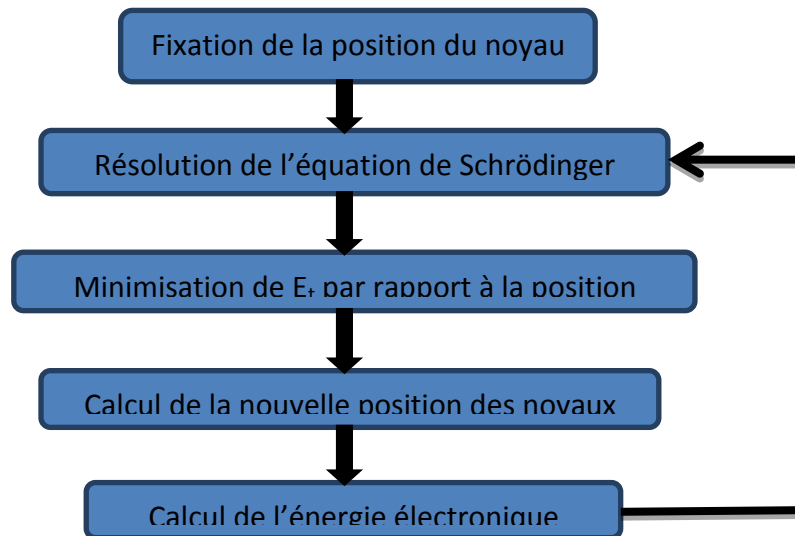


Figure II 1 : Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock:

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

$$\Psi(x_1, x_2) = - \Psi(x_2, x_1) \quad (II-5)$$

Chapitre II: Méthodes de calcul

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [5].

Hartree et **Fock** ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [6] de N fonction φ_1 .

$$\Psi(x_1; x_2; \dots x_n) = |\varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_n(x_n)| \quad (\text{II-5})$$

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ n(r_1) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II-6})$$

La minimisation de l'énergie de l'Hamiltonien (II.3) par rapport à la variation des nous donne un autre Hamiltonien effectif :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \frac{|\varphi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j - e^2 \sum_a \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} \right] \varphi_i(r_i) - e^2 \sum_j \frac{\varphi_i^*(r_i) \varphi_j(r_i) \varphi_i(r_a)}{|r_i - r_j|} dr_j = \varepsilon \varphi_i(r_i) \quad (\text{II-7})$$

Le dernier terme est appelé le terme d'échange, il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien.

Bien que le terme d'échange de cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.2.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Tomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [2].

- **Théorème 1** : Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur (V_{ext}) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) [7].
- **Théorème 2** : La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle). $E_{V_{\text{ext}}}$ atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie totale à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [7].

II.2.5. Approche de Kohn et Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 **Kohn** et **Sham** mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée générale est de remplacer le système de particules réelles par un système à particules équivalentes indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée [8].

La densité de **Kohn-Sham** s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-8})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II-9})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \frac{\nabla_i^2}{2} | \Psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\vec{\nabla} \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-10})$$

E_H L'énergie d'Hartree

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-11})$$

Et E_{xc} l'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde Ψ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-12})$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{XC} \quad (\text{II-13})$$

Et :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II-14})$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (\text{II-15})$$

Ou on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_e[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_S[n(r)]\} \quad (\text{II-16})$$

$E_{xc}[n(r)]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons [9].

II.2.6. Fonction d'échange-corrélation

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont:

II.2.6.1. Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de **Kohn** et **Sham**. Elle consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes, où son correspond potentiel d'échange et de corrélation varie lentement en fonction de la coordonnée \vec{r}_i . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante qui fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, on résulte, la densité électronique est supposé localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II-17})$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en \vec{r} . Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; Il fallait présenter une forme algébrique à E_{xc} qui permettant de

Chapitre II: Méthodes de calcul

prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est fonctionnelle de corrélation du terme d'échange.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [10], ainsi ceux de Moruzzi & al [11]. En particulier, l'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés [12].

- Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et Sham ont utilisé la méthode LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, forcément la LDA doit être étendue à LSDA pour tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Cependant, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle du deux densités de spin (cas des spins orientés vers le haut (spin-up) et ceux orientés vers le bas (spin-down)), à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités.

D'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow). L'équation (II.18) se met sous cette forme suivante [13]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}),] d^3r \quad (\text{II-19})$$

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

II.2.6.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Les difficultés rencontrées avec la LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé GGA [14].

Chapitre II: Méthodes de calcul

Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho] d^3r \quad (\text{II-20})$$

Pour un système de spin polarisé l'équation (II.20) devient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int f[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II-21})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles, celle de Perdew et ses collaborateurs [15,16]

II.2.7. Méthodes des ondes planes augmentés (APW) et des ondes planes augmentés linéarités (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW) [9].

II.2.7.1. Méthodes des ondes planes augmentés (APW)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

1. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères « Muffin-Tin » (MT) de rayon R_a , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de Schrodinger ».
2. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes [9].

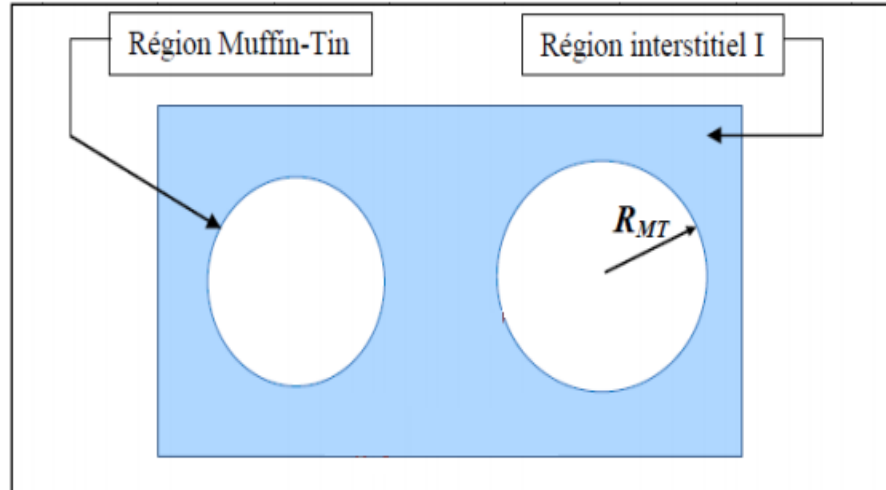


Figure II.2: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

II.2.7.2. Méthode LAPW

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [9] a donné ces orbitales, sous forme d'une combinaison linéaire deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions

$$\begin{cases} \Psi_s(\vec{r}) = \sum_{l,m} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_l^m(\vec{r}) & \text{si } r < R_\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g}) \cdot \vec{r}} & \text{si } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définie précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.3. Code de calculs WIEN2k

Une implémentation réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme WIEN2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz . Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules. Le code WIEN2k est constitué de en différents programmes indépendants qui sont liés par le C- SHELL SCRIPT.

II.4. Conclusion

Il existe des techniques de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières décennies, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière. La DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications.

Chapitre II: Méthodes de calcul

Références

- [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] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leiprig)*, 84, 457 (1927).
- [4] A.Berghout. Etude abi initio de composés et d'alliage ternaires a base de béryllium .thèse de doctrorat en physique. Université sité paul verlaine-Mtz.2007
- [5]]Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [6]] M. MA, 1984. G. Silk : *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Adam Hilger Ltd., Accord
- [7] Z.Ayat.calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K. Université de Kasdi Merbah ourgla.2006.
- [8]]M.Benaouali. contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des terres rares lourdes a base d'azote. Mémoire de master en physique. Université Hassiba benbouali de Chelef .2016
- [9] A.Boumaza.Etude abi initio des pc structurales, électroniques et thermique des ternaires et quaternaires .these de doctora En physique. Université Badji –Mokhtar.2014
- [10] A.Zunger and A.J.Freeman, *Phys. Rev*, B15, pp. 5049-5065 (1977).
- [11] V.L.Moruzzi, J.F.Janak and A.R.Williams, "Calculated electronic properties of metals" , Pergamon Press Inc. 1978, New York (1978).
- [12] S.H.Vosko, L.Wilk and M.Nussair, *Can.J.Phys*, 58, pp. 1200-1211 (1980).
- [13] D.Langreth and J.Perdew, *Phys. Rev*, B21, pp. 6459-6593 (1980)
- [14]] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163 . J S Moodera and R H Meservey 2004 *Spinpolarized tunnelling Magnetoelectronics* ed M
- [15] 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).
- [16] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*77, 3865 (1996)

C

hapter 3:

Chapitre III: Résultats et discussion

III .1. Introduction

Le but de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques des composées half-Heusler ScVAs et ScVSi. Nous sommes tout d'abord intéressées au calcul de leurs propriétés structurales à l'équilibre : paramètres de réseau a_0 , le volume V_0 . Ensuite, nous avons étudiée les propriétés électroniques :(les bandes énergétiques et les densités d'états électroniques) et les propriétés magnétiques en utilisant la méthode (FP-LAPW) [1], associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code WIEN2k [2].

III .2. Détail de calcul

Dans ce travail, les calculs sont effectués par des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [1] implémenté dans le code WIEN2k [2]. dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon RMT et la région interstitielle située entre les sphères. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le cadre des travaux de Perdew, Burk et Ernzerhorf [3]. Ainsi nous avons adopté le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié dans le cadre de Tran et Blaha pour investiguer les propriétés électroniques [4]. Les calcule sont performés par le paramètre de convergence $R_{MT} \times K_{max} = 8$ qui correspond a l'énergie de stabilité et le maximum des ondes planes utilisées $G_{max} = 12$.

Les nombre de K-point =120 utilisées dans la première zone de Brillouin est $15 \times 15 \times 15$. Les états de valence des éléments sont : Sc($3d^1 4s^2$), V($3d^3 4s^2$), As($4s^2 4p^3$) et Si($3s^2 3p^2$).

Tableau III.1 : RMT des différents sites atomiques en unité du rayon de Bohr (u.a).

Composé	R _{MT} (a.u)			
	Sc	V	As	Si
ScVAs	2.0	2.1	2.3	/
ScVSi	2.0	2.1	/	2.2

III .3. Résultats et discussion

III.3.1. Propriétés structurales

Il existe trois arrangements possibles pour les alliages half-Heusler décrits dans le chapitre 1 types a, b et c. Les coordonnées des atomes dans trois arrangements atomiques possibles pour les alliages half-Heusler sont répertoriées dans le tableau III.1. La figure III.1 représente la structure cristalline adoptée dans notre étude pour les composés ScVM (M= As, Si). Nous avons effectué les calculs pour la structure de type c.

Tableau III.2. Positions des atomes dans les trois arrangements possibles pour les alliages ScVM (M=Si, As).

Arrangement	Sc	V	M
A	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)	(0.75,0.75,0.75)
B	(0.25,0.25,0.25)	(0,0,0)	(0.75,0.75,0.75)
C	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)	(0.25,0.25,0.25)

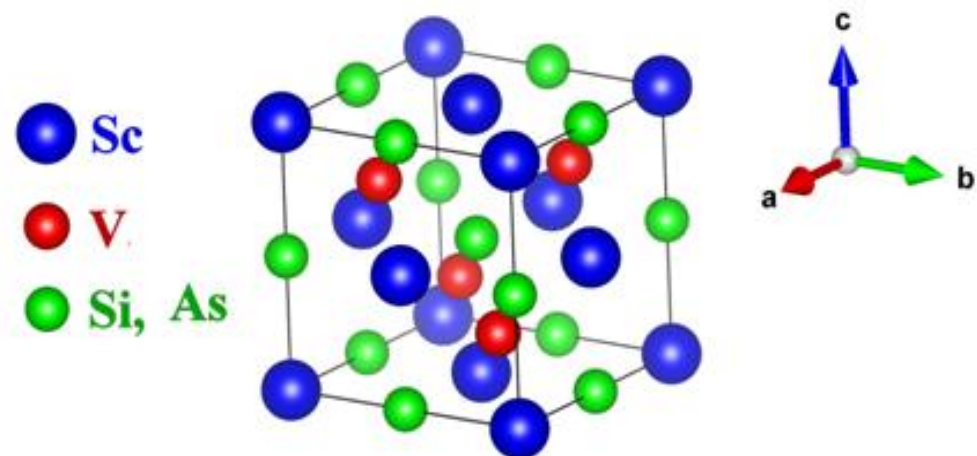


Figure III.1. Structure cristalline des composés étudiés.

Nous avons calculé les énergies totales en fonction du volume pour les ScVM (M=As, Si) dans l'ordre ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM). Les résultats de nos calculs sont représentés sur la figure III.2. Il semble que l'état FM est plus stable que l'état NM pour les deux

Chapitre III: Résultats et discussion

composé. Les paramètres de maille pour les matériaux étudiés dans l'état stable sont illustrés dans le tableau III.2. Notons que les calculs de l'énergie totale sont obtenus en ajustant la courbe à l'équation d'état de *Murnaghan* définie par l'équation (III.1) [5].

$$E(v) = E_0 + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B' \left(1 - \frac{v_0}{v} \right) + \frac{v_0^{B'}}{v} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , v_0 sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre. $B = V_0 \frac{d^2E}{dv^2} |_{v=v_0}$ est le module compression à l'équilibre et B' est son dérivé par rapport la pression.

Tableau III.3. Constantes de réseaux a , module de compressibilité B , sa première dérivée B' et l'énergie des systèmes pour ScVSi et ScVAs pour l'état FM.

Composé	a_0 (Å)	B (GPa)	B' (GPa)	E_{tot}
ScVSi	6.11	80.18	3.81	-4005.319017
ScVAs	6.17	83.31	3.78	-7946.974322

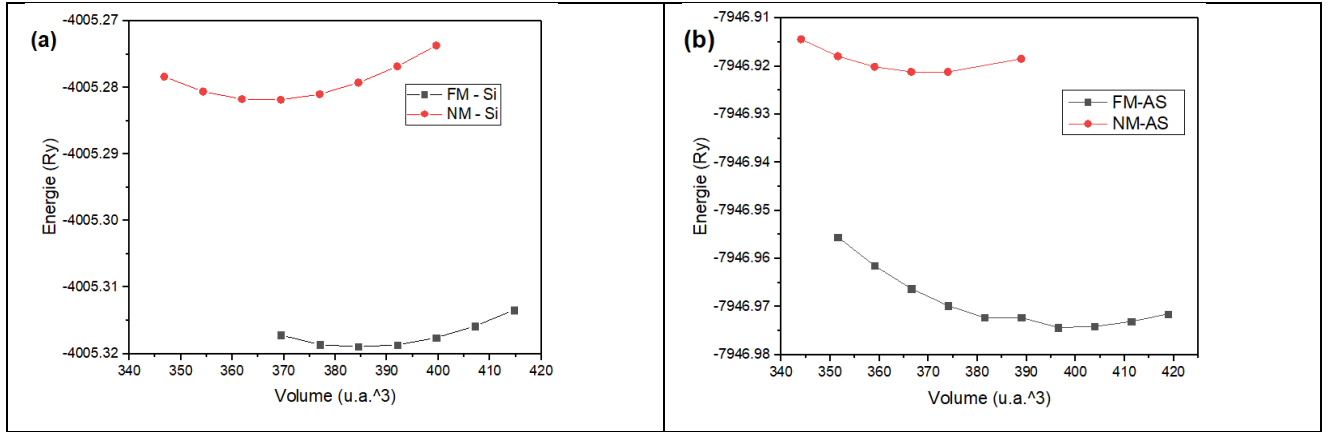


Figure III.2. Énergie totale en fonction de la constante de réseau dans les ordres FM et NM pour (a) ScVSi et (b) ScVAs.

III.3.2. Moment magnétique

Le tableau III.2 regroupe les moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément. D'après ces valeurs, on peut

Chapitre III: Résultats et discussion

observer la contribution majeure provient des atomes de vanadium V. Les sp présentent des très petites valeurs du moment magnétique antiparallèle indiquant que les interactions d'échange peuvent être indirectes. Ces valeurs sont acquises en présence d'un environnement magnétiquement actif.

Tableau III.4 : les valeurs calculées du moment magnétique interstitiel, les moments magnétiques partiels et moment magnétique total pour les alliages ScVM(M = Si, As).

Composé	M_{IN}	M_{Sc}	$M_V(\mu B)$	$M_M(\mu B)$	$M_t(\mu B)$
ScVSi	1.01	0.50	2.38	-0.06	3.84
ScVAs	1.47	0.73	2.72	-0.04	4.88

III.3.3. Propriétés électroniques

Puisque l'investigation de la demi-métallicité est notre objectif principal dans cette étude, nous présentons les structures de bande, la densité d'états totale et partielle (DOS et PDOS) des composés ScVAs et ScVSi. Les structures de bande des canaux up-spin (panneau de droite) et down-spin (panneau de gauche) sont montrées dans les figures III.3 et III.4 calculées par les approximations TB-mBJ et WC-GGA. Le résultat obtenu par la TB-mBJ indique que ScVAs est un demi-métal avec un gap indirect dans la direction L- Γ d'une valeur de 1.5 eV. Par contre par l'approximation WC-GGA qui le décrit comme un métal.

Le ScVSi sème un comportement métallique avec une forte polarisation de spin au niveau de Fermi.

Chapitre III: Résultats et discussion

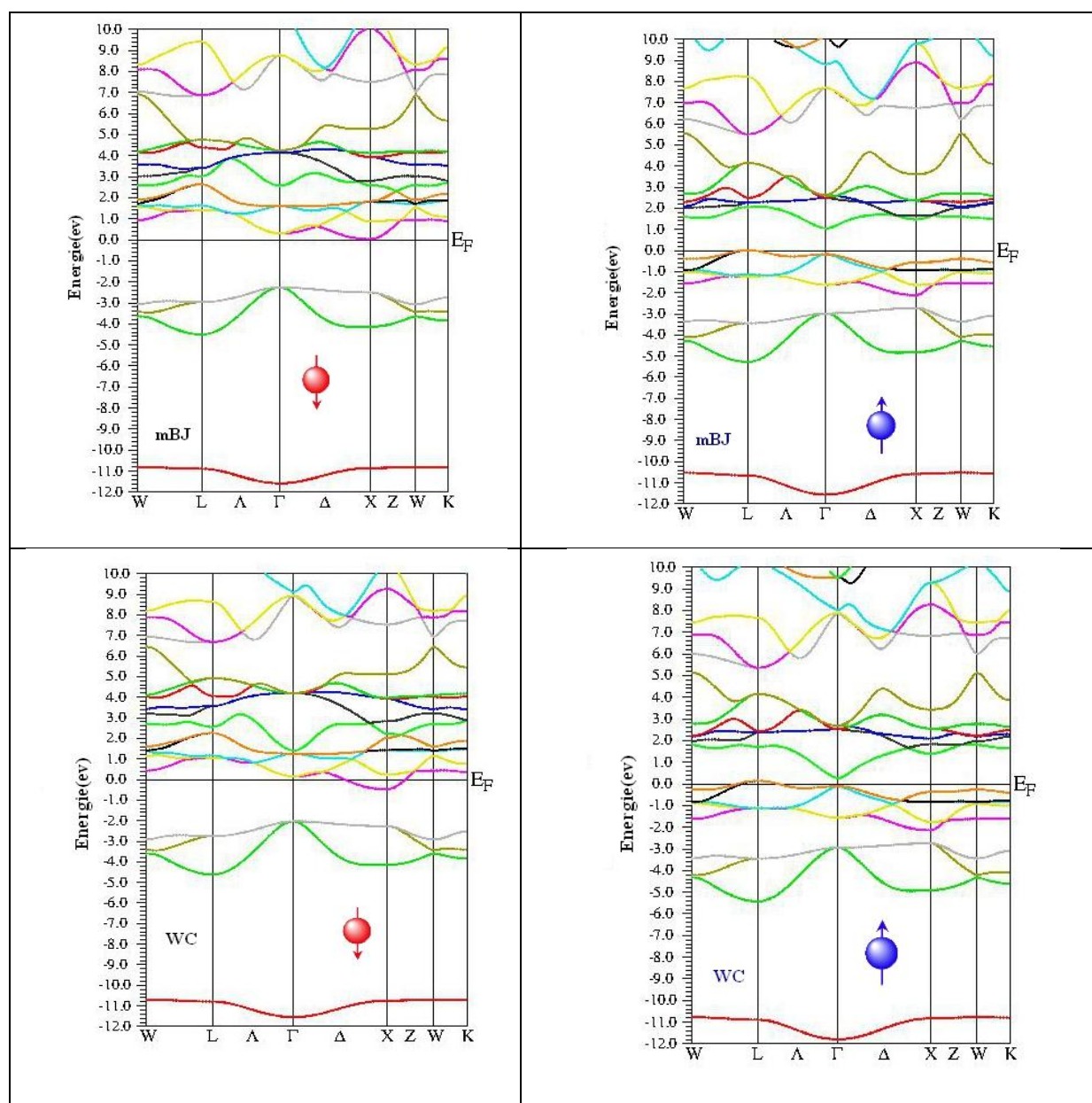


Figure III.3. Structures de bande du composé ScVAs obtenues par TB-mBJ (en haut) et WC-GGA (en bas).

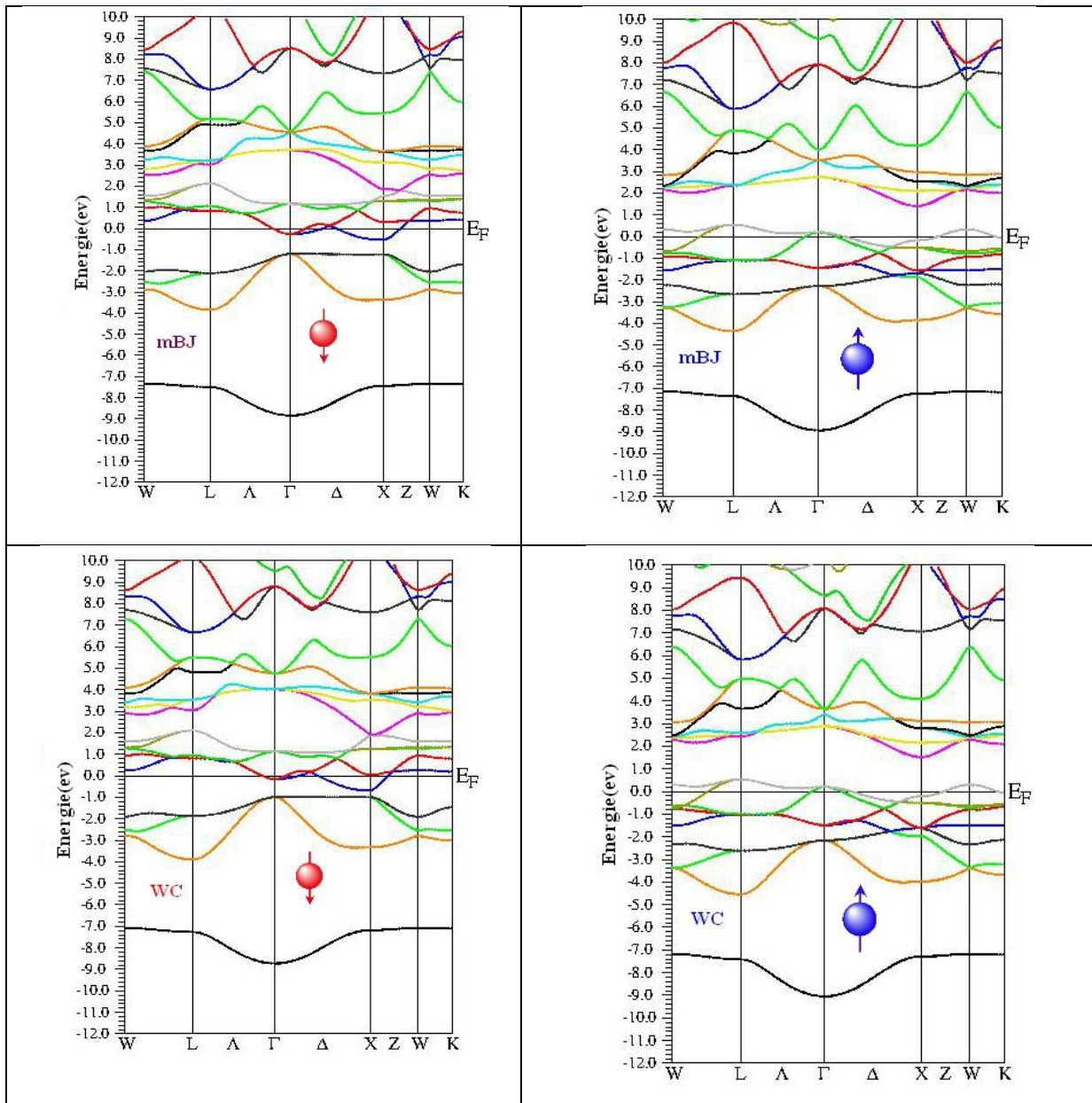


Figure III.4. Structures de bande du composé ScVSi obtenues par TB-mBJ (en haut) et WC-GGA (en bas).

Pour bien comprendre les propriétés électroniques nous avons accompli les graphes des structures de bande par les densités des états totales et partiels (Figures III.5 - III.6). La bande de valence dans le canal minoritaire pour ScVAs est constituée de deux parties séparées. La partie inférieure de la bande de valence situant entre -12 eV et -10 eV est formée principalement par les états *s* de l'atome As. La deuxième partie de bande de valence apparait entre - 4.5 eV et -1.5 eV,

Chapitre III: Résultats et discussion

provient des états 3d de V avec une contribution des états 3d des atomes Sc. La bande de valence dans le canal majoritaire est constituée de trois parties. La partie inférieure de canal est située toujours entre -12 eV et -10 eV est formée par les états *s* de l'atome As. La deuxième partie apparaît entre -5 eV jusqu'à -3.5 eV et la troisième partie étendue de -3 eV jusqu'au niveau de Fermi. C'est deux parties proviennent principalement d'une hybridation des états 3d de V des états 3d des atomes Sc. Pour ScVSi, il n'y a pas beaucoup de commentaires à ajouter d'autres à part le changement des intervalles énergétiques des bandes.

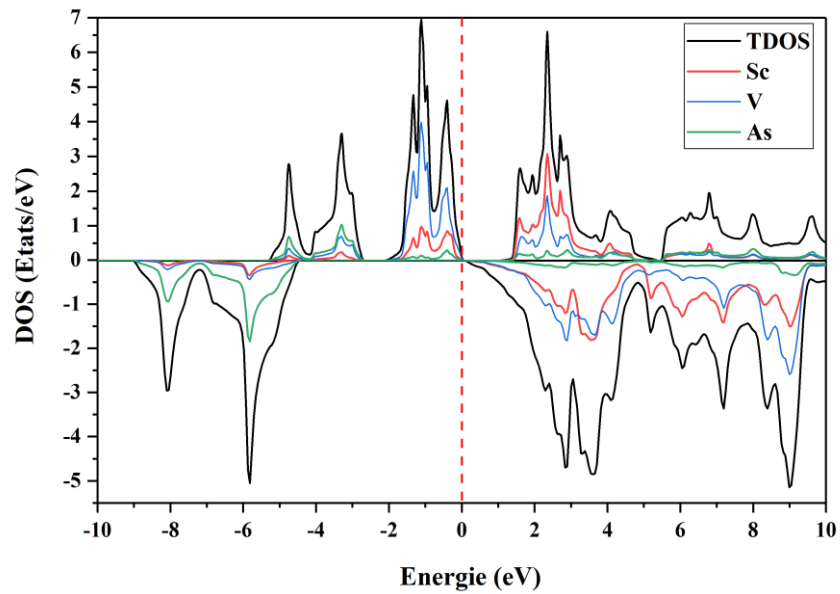


Figure III.5. TDOS du composé ScVAs obtenue par TB-mBJ

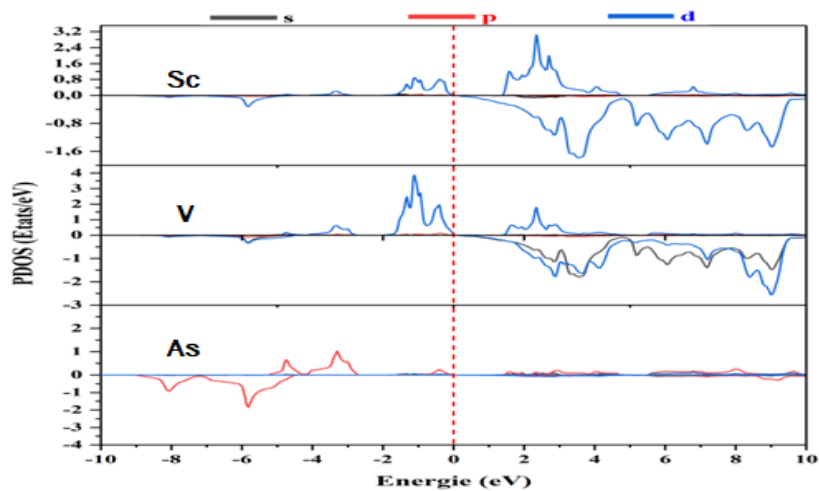


Figure III.6. PDOS du composé ScVAs obtenue par TB-mBJ

Chapitre III: Résultats et discussion

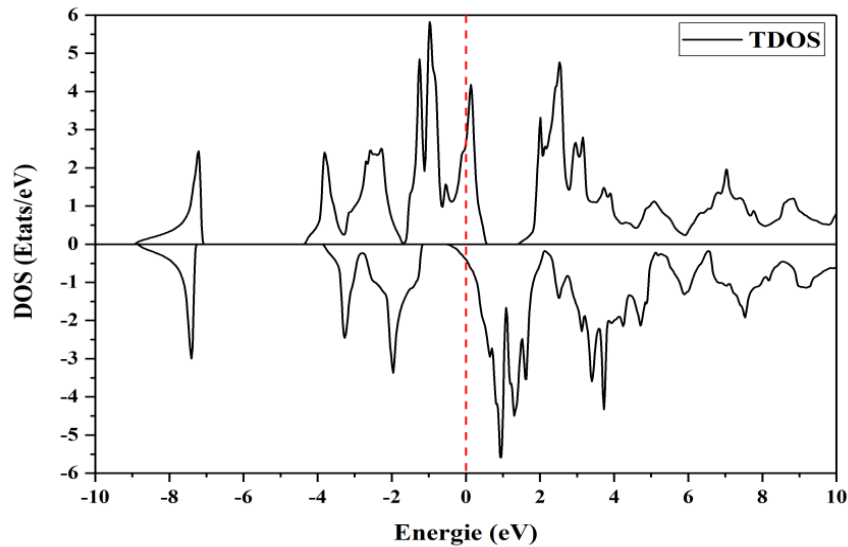


Figure III.7. TDOS du composé ScVSi obtenue par TB-mBJ

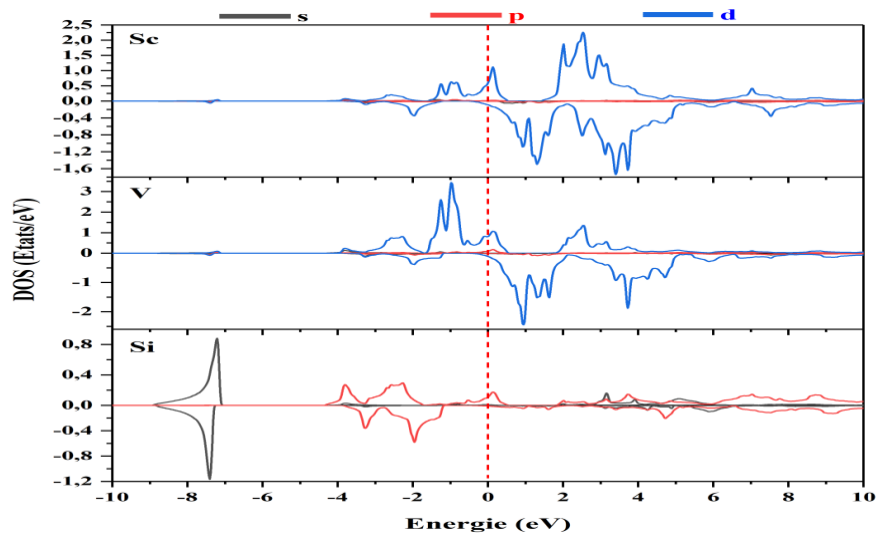


Figure III.8. PDOS du composé ScVSi obtenue par TB-mBJ

III.4. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages ScVM ($M=As$ et Si) en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité telle qu'implémentée dans le code WIEN2K sont étudiées. On observe que les deux alliages ont un caractère ferromagnétique et ScVAs est un demi-métal avec une bande interdite égale à 1 eV dans leur canal de spin down. Le moment magnétique de 3,84 et 4,88 μ_B pour ScVSi et ScVAs, respectivement. D'après les résultats obtenus, il est évident que ces matériaux ont le potentiel d'être utilisés comme dispositifs de spintronique.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Comput. Phys. Commun.* 59, 1990, 399.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Medsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, 2001.
- [3] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 2006, 235116.
- [4] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [5] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 , 1944, 244.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour résumer, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du demi-Heusler ScVM($m=$, Si, As) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

- Les deux systèmes se sont avérés d'être des matériaux ferromagnétiques.
- Les éléments sp présentent des très petites valeurs du moment magnétique antiparallèle indiquant que les interactions d'échange peuvent être indirectes.
- Nos résultats montrent que ScVAs est un demi-métal avec un gap de 1 eV. Le ScVSi sème un comportement métallique avec une forte polarisation de spin au niveau de Fermi.

Nous espérons que cette étude s'étendra pour inclure d'autres propriétés physiques et différents composés

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basé sur la méthode des ondes des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), pour prédire les propriétés structurales, magnétiques, électroniques pour les alliages half-Heusler all-d ScVM (M= As et Si). Les calculs de la structure électronique par TB-mbj, prédisent que les alliages étudiés sont des demi-métal

Abstract

In this work, we used Density Functional Theory (DFT) based on the Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW), to predict the structural, magnetic, electronic and elastic properties for all-d full-Heusler alloys ScVM (M = As and Si). Calculations of the electronic structure by TB-mbj approximation predict that the studied alloys are Half-metallic

ملخص

في هذا العمل ، استخدمنا النظرية تابع الكثافة (DFT) معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتصاعدة خطيا عند كمون كلي (FP-LAPW) ، للتنبؤ بالخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونية لسبائك نصف Heusler (M = As,Si) ScVM. تتنبأ حساباتنا للبنية الإلكترونية بتقريب TB-mb بأن السبائك المدروسة عبارة عن ا نصاف معادن .