

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثلجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم
Faculté des Sciences
Département : Sciences de la matière
Mémoire de Master
Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique Appliquée

Présenté par :
CHAABA Halima

THEME

*Contribution à l'étude de la structure électronique et magnétique des
Heusler quaternaires $CoVTiZ$ ($Z=Al, Ga$)*

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. HALIT Mohamed	Président
Mr. BOUROUROU Yahia	Examineur
Mr. FAID Fares	Encadreur
Mr. MEBARKI Hanifi	Co-Encadreur

Année Universitaire 2020/2021.

Remerciement

Ce travail a été effectué au département de science de la matière, la faculté des sciences à l'université de Amar Tèlidji, Laghouat (UATL)

*Nous remercions notre encadreur **FAID Fares** maitre de conférence classe B à l'université Amar Tèlidji, Laghouat (UATL), l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nous a offert. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux,*

, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

*Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur **MIBARKI Hanifi** pour leur dirigé et suivi ce travail.*

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur **HALIT Mohamed** professeur à l'université Amar Tèlidji, Laghouat (UATL), pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **BOUROUROU Yahia** maitre de conférence à l'université Amar Tèlidji, Laghouat (UATL) pour avoir m'honoré et faire partie de mon jury.*

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents*
** Allah yahfadhoum ! **
- *mon frère et mes sœurs*
- *Toute ma famille.*
- *Mon encadreur FAID Fares*
- *Tous mes enseignants*
- *Tous mes amis et mes collègues sans exception.*
- *Tout qui m'encourage et me souhaite le succès.*

Table des matières

<i>Remerciements</i>	I
<i>Dédicace</i>	II
<i>Table des matières</i>	III
<i>Liste des figures</i>	IV
<i>Liste des tableaux</i>	V
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I : Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I.1	Introduction	4
I.2	Classification des matériaux magnétiques	4
I.2.1	Diamagnétisme	4
I.2.2	Paramagnétiques (PM)	5
I.2.3	Ferromagnétique	6
I.2.4	Antiferromagnétisme	6
I.2.5	Ferrimagnétisme	6
I.3	Les matériaux demi-métalliques	7
I.4	La physique des alliages d'Heusler	8
I.4.1.	Introduction	8
I.4.2.	Structure cristalline des alliages full Heusler	9
I.4.3.	Les alliages d'Heusler inverses	10
I.4.4.	Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)	11
I.4.5.	Les Heusler quaternaires	11
I.5.	Les semi-conducteurs spins gapless	12
I.5.1.	Introduction	12
I.5.2.	Définition des matériaux spin gapless SGS	13
I.5.3.	Classification des semi-conducteurs spins gapless	13
Références		15

Chapitre II: Cadre théorique

II.1.	Introduction.	17
II.2.	Equation de Schrödinger	17
II.3.	Approximation de Born-Oppenheimer	18

Table des matière

II.4.	Approximation de Hartree	18
II.5.	Approximation de Hartree-Fock	18
II.6.	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	19
II.6.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	19
II.6.2.	Les équations de Kohn-Sham	20
II.6.3.	L'approximation de la densité locale (LDA)	21
II.6.4.	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	21
II.7.	Résolution des équations de Kohn-Sham	21
II.8.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	22
II.9.	La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	24
II.10.	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	26
II.11.	Développement en orbitales locales	26
II.11.1.	La méthode LAPW+LO	26
II.11.2.	La méthode APW+LO	27
II.12.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	28
II.13.	Détermination de coefficient A_{lm} et B_{lm}	28
II.14.	Le code Elk	30
Références		31

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.	Introduction	33
III.2.	Méthode et détails de calculs	33
III.3.	Les propriétés structurales	34
III.3.1.	Etat d'équilibre et la stabilité structurale	35
III.4.	Les propriétés électroniques et magnétique	38
III.4.1.	Propriétés électroniques	38
III.4.2.	Propriétés magnétique	42
Références		44
Conclusion Générale		45

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	(a)Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M , (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T diamagnétique.	5
Figure I.2	Paramagnétisme des atomes libres.	5
Figure I.3	Arrangement des moments magnétiques :(a) Ferromagnétisme, (b) Antiferromagnétisme, (c) Ferrimagnétisme.	6
Figure I.4	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).	7
Figure I.5	Tableau périodique montrant les éléments X, Y et Z typiques dans les composés Heusler.	9
Figure I.6	La maille conventionnelle de la phase ordonnée L21 de la structure X_2YZ .	9
Figure I.7	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 .	10
Figure I.8	Structure de demi-Heusler (Half-Heusler).	11
Figure I.9.	structure d'Heusler quaternaire	12
Figure I.10.	Diagrammes de bandes d'énergie des quatre types des semi-conducteurs spins gapless type I, (b) type II, (c)type III, and (d) type IV.	14

Chapitre II

Figure II.1	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	20
Figure II.2	Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.	23

Chapitre III

Figure III.1	Les différents types de structures Y_1 , Y_2 et Y_3 d'un Heusler quaternaire CoVTiZ ($Z=\text{Al, Ga}$).	35
Figure III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé CoVTiAl .	36
Figure III.3	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé CoVTiGa .	36
Figure III.4	Structure de bandes polarisées en spin de CoVTiAl calculée par l'approche GGA-PBE	39
Figure III.5	Structure de bandes polarisées en spin de CoVTiGa calculée par l'approche GGA-PBE.	39
Figure III.6	Densités d'états totales et partielles (DOSs) polarisées en spin de composé CoVTiAl .	41
Figure III.7	Densités d'états totales et partielles (DOSs) polarisées en spin de composé CoVTiGa .	41

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau. I.1.	Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure L21. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.	10
Tableau. I.2.	Différents type d'occupations des sites dans la structure de type C1b.	11
Tableau. I.3.	Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.	12

Chapitre III

Tableau. III.1.	Les valeurs des $R_{Mt}(\text{Å})$, l_{max} , k_{point} et $R_{MT} * K_{max}$ des composés CoVTiAl et CoVTiGa.	34
Tableau III.2.	Les positions des atomes pour les trois types de l'alliage Heusler quaternaire CoVTiAl et CoVTiGa.	35
Tableau. III.3.	Le paramètre de maille a_0 le module de compressibilité B_0 , sa première dérivée B' , l'énergie totale et l'énergie de cohésion E_{Coh} .	37
Tableau .III.4.	Les valeurs calculées du moment total en μ_B et les moments magnétiques partiels en μ_B pour l'alliage d'Heusler quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa.	43

Introduction générale

Introduction générale

Grâce aux propriétés physiques étonnantes des matériaux magnétiques, les chercheurs ont découvert des nouvelles fonctionnalités et technologies formidables, et ont développé des dispositifs électroniques surtout après la découverte de la magnétorésistance, par Albert Fert et Peter Grunberg [1, 2] qui ouvre la porte devant une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique. Cette dernière est une technique qui exploite non seulement la charge des électrons mais aussi les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps, avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs, et les dispositifs à base des semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintronique. Les propriétés magnétiques et de magnéto-transport de ces composés dépendent fortement de la nature des matériaux qui les constituent. On doit par exemple choisir un matériau d'électrodes possédant une forte polarisation en spin au niveau de Fermi E_F , et une température de Curie élevée pour obtenir des effets magnétorésistifs importants à température ambiante.

Pour répondre à ces défis technologiques, ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers cette nouvelle discipline pour trouver des matériaux multilatéraux rapides, et non volatiles, qui combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs. Cette classe des matériaux qui hybrident entre un conducteur et un semi-conducteur ou isolants ont appelés des demi-métaux [3].

Très récemment, une nouvelle classe s'est apparue très prometteuse surnommées new spin gapless semi-conducteur (SGS), avec des propriétés électroniques, photoniques et magnétiques intéressantes au niveau de Fermi [4, 5, 6, 7]. Une direction de spin possède un caractère semi métallique (gap nul $E_g = 0\text{eV}$), alors que l'autre direction de spin possède un gap de même que les demi-métalliques [8]. Cette famille se montre très prometteuse ; une température de Curie élevée, un moment magnétique important, une quantité minimale d'énergie nécessaire pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction en raison du gap nul, et la disponibilité des deux porteurs de charge qui peuvent être polarisés en spin à 100% simultanément [9].

L'intérêt des techniques de calcul *ab-initio* pour la compréhension des résultats expérimentaux n'étant plus à démontrer, nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d'Heusler. L'ambition de ce mémoire est de comprendre le phénomène de spin gapless semi-conducteur

dans

les alliages d'Heusler; ces derniers peuvent alors être choisis pour faire partie intégrante de dispositifs de spintronique et optoélectronique.

Dans cette optique, le but de ce travail est d'étudier des alliages d'Heusler quaternaire CoVTiAl et CoVTiGa pour prédire et comprendre l'origine de spin gapless semi-conducteur. Nous avons utilisé dans nos calculs le code Elk, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW). Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres: Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art des recherches sur les matériaux demi-métalliques et à un bref historique sur le magnétisme. Nous nous intéresserons plus spécifiquement aux alliages d'Heusler et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW).

Le troisième chapitre regroupe l'essentiel du travail où nous présentons les résultats obtenus de nos calculs avec une discussion parallèle sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler CoVTiAl et CoVTiGa .

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

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. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices". *Physical Review Letters*, 61(21): 2472–2475, November 1988.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic inter layer exchange" *Physical Review B*, 39(7): 4828–4830, March 1989.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [4] K. Ozdogan, E. Sasioglu, and I. Galanakis, Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors *J. Appl. Phys.* 113, 193903 (2013)
- [5] X. Li and J. Yang, "First-principles design of spintronics materials," *Natl. Sci. Rev.* 3(3), 365–381 (2016).
- [6] D. D. Awschalom and M. E. Flatté, "Challenges for semiconductor spintronics," *Nat. Phys.* 3(3), 153 (2007).
- [7] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, "Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry," *Angew. Chem. Int. Ed.* 46(5), 668–699 (2007).
- [8] Mouffok Youcef, Amrani, Bouhalouane, Driss Khodja Kouider, A. Hamza ; Magneto-electronic and Thermodynamic Properties of Quaternary NiFeMnZ (Z=In, Sn) New Spin Gapless Semiconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* volume 32, pages 615–625 (2019).
- [9] Xiaotian Wang, Tingzhou Li; Zhenxiang Cheng, Xiao-Lin Wang, and Hong Chen; Recent advances in Dirac spin-gapless semiconductors; *APPLIED PHYSICS REVIEWS* 5, 041103 (2018).

Chapitre 1

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons rappeler les notions importantes sur la physique de la spintronique pour mettre l'accent sur l'intérêt et la motivation du sujet. Tout d'abord, nous allons aborder brièvement les différentes formes de magnétisme (*diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme*). La deuxième partie de ce chapitre est réservée à une présentation des matériaux demi-métallique et plus particulièrement des alliages d'Heusler.

I.2. Classification des matériaux magnétiques

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume [1].

$$\mathbf{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \quad (\text{I.1})$$

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

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (\text{I.2})$$

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

A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées :

I.2.1. Diamagnétisme

Lorsqu'on applique un champ magnétique H , les électrons dans la matière vont avoir un mouvement supplémentaire (*mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique*) autre que le mouvement naturel qu'ils ont dans la matière. Ce mouvement va créer un moment magnétique faible *min* induit par le champ : *min* est opposé au champ H , ce phénomène est appelé diamagnétisme. La susceptibilité est indépendante du champ, de la température, est négative et elle est de l'ordre de 10^{-6} (figure I-1). Le diamagnétisme est une propriété de toute substance contient des électrons.

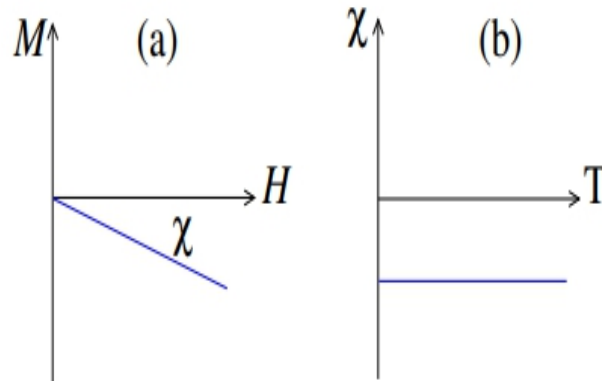


Figure I.1 : (a) Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M , (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T diamagnétique.

I.2.2. Paramagnétiques (PM)

Dans un matériau paramagnétique, les atomes possèdent un moment magnétique permanent m_i , ces moments sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation M est nulle en absence de champ appliqué H (figure I-2 (a)). Cette orientation aléatoire est due à l'agitation thermique et au fait que les moments ne sont pas couplés.

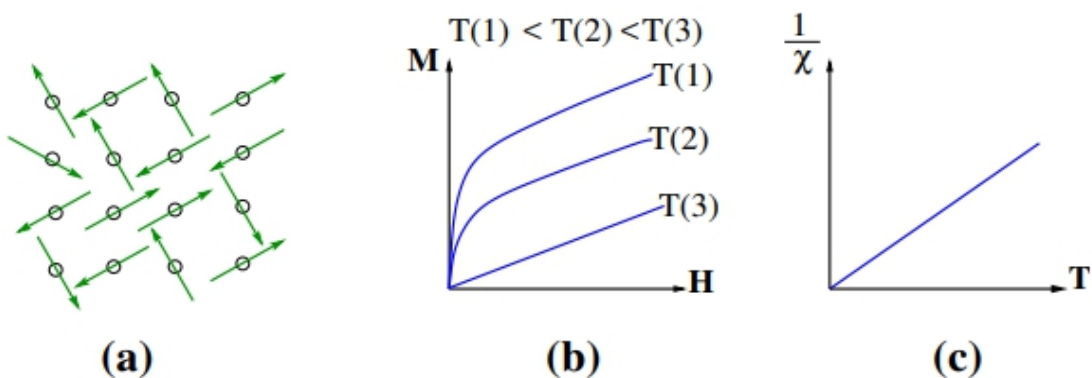


Figure I.2 : Paramagnétisme des atomes libres.

Lorsque on applique un champ magnétique extérieur H , les moments individuels mi de chaque atome s'orientent suivant H et on aura une aimantation M non nulle dirigée suivant le champ appliqué H . Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive (figure **1-2 (b)**) mais faible de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité varie proportionnellement à la température (c'est la loi de Curie) (figure **I-2 (c)**).

I.2.3. Ferromagnétique

Les atomes dans un matériau ferromagnétique possèdent un moment magnétique comme dans le cas de paramagnétisme mais contrairement à celui-ci, ces moments magnétiques sont alignés parallèlement même en l'absence d'un champ magnétique extérieur (figure **I-3(a)**). Cet alignement parallèle des moments donne une aimantation M dite aimantation spontanée. Cette aimantation spontanée n'existe que si T est inférieure à certaine température T_C , appelée température de Curie. Si $T > T_C$, l'agitation thermique devient plus importante que l'énergie responsable de l'alignement des moments. L'alignement spontané disparaît et le matériau devient paramagnétique avec une susceptibilité donnée par la loi de Curie-Weiss.

I.2.4. Antiferromagnétisme

Les moments magnétiques voisins dans un corps antiferromagnétique sont antiparallèles (figure **I-3(b)**). D'autre part, les moments ont même module et sont antiparallèles, donc le moment total et l'aimantation sont nuls. La force d'échange responsable de l'alignement anti parallèle des moments d'un matériau antiferromagnétique est de la même nature que celle responsable de l'alignement parallèle des moments d'un matériau ferromagnétique. Pour un matériau antiferromagnétique, la température de Néel est la température au-dessus de laquelle l'agitation devient comparable à la force d'échange et détruit donc l'arrangement des dipôles. Le corps devient paramagnétique. La température de Néel T_N est équivalente à la température de Curie T_C d'un matériau ferromagnétique.

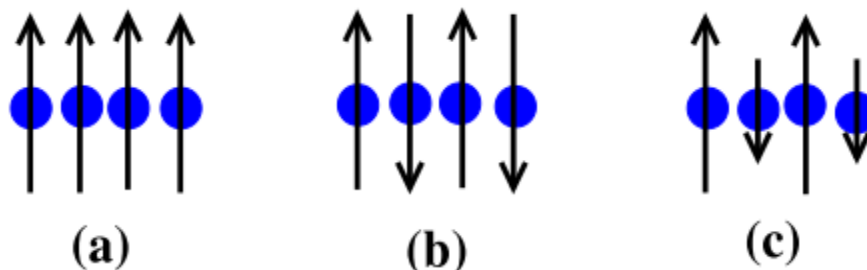


Figure I.3 : Arrangement des moments magnétiques : (a) Ferromagnétisme, (b) Antiferromagnétisme, (c) Ferrimagnétisme.

I.2.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétisme. Le matériau ferrimagnétique est un corps dont les moments magnétiques sont alignés antiparallèlement (figure I.3(c)), mais les modules des moments ne sont pas égaux de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée pour une température T inférieure à une température critique T_{FN} . Cette température est parfois appelée température de Curie par analogie avec le ferromagnétisme car dans les deux cas on a une aimantation spontanée. On peut aussi l'appeler température de Néel par analogie avec l'antiferromagnétisme car dans ces deux cas les moments sont antiparallèles. En dessous de la température T_{FN} , les propriétés macroscopiques d'un matériau ferrimagnétique peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un matériau ferromagnétique.

I.3. Les matériaux demi-métallique

Une hybridation entre un semi-conducteur ou isolant avec un métal est l'origine de terme demi-métal. La première apparition du terme demi-métal date du début des années 1980 par de Groot afin de caractériser la structure de bande des alliages Heusler [3]. Un demi-métal selon de Groot, est un matériau dans lequel une seule direction de spin existe pour les électrons de conduction, la deuxième direction de spin ayant un gap au niveau de Fermi. Autrement dit, les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100%.

Généralement, les demi-métaux se rencontrent dans les oxydes conducteurs (Fe_3O_4 [4], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [5]) ou dans des alliages lacunaires (alliages demi-Heusler, par exemple. NiMnSb [6]), où seule la bande d est présentée au niveau de Fermi. Dans ce qui suit, nous verrons que cette définition ainsi que le schéma C de la figure I-4 sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal

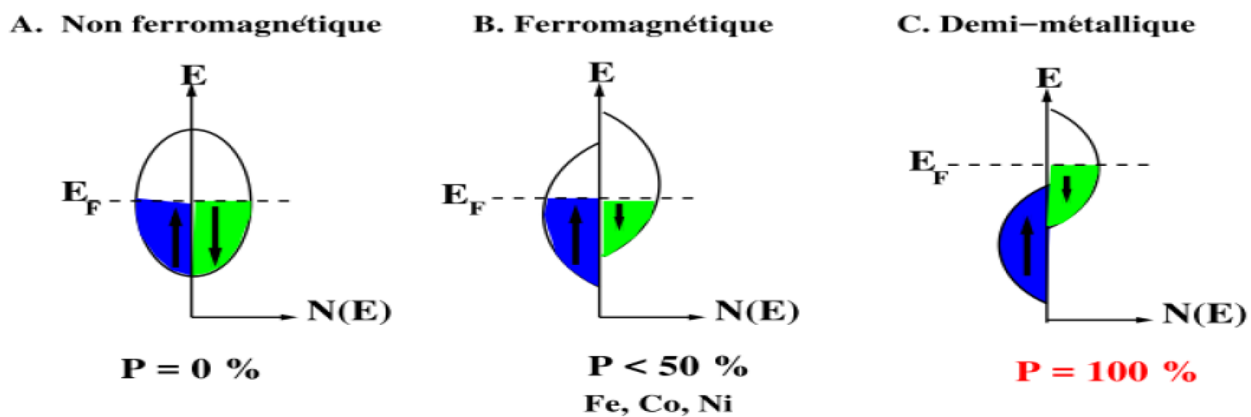


Figure I.4 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) [2].

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes $3d$ du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100% mais les bandes $4s$, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons up ou down sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes $3d$ et $4s$ pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande $4s$. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique [6]. De plus, les métaux demi-métalliques ne doivent pas être confondus avec les semi-métaux comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

I.4. La physique des alliages d'Heusler

I.4.1. Introduction

Depuis la naissance de la spintronique, les Heusler font encore l'objet de recherches et occupent une place intéressante en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. L'histoire de cette classe de matériaux peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule du type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique [7]. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [8]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallité pour le demi-Heusler NiMnSb [3]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi (E_F) dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin.

Aujourd'hui, innombrables de composés d'Heusler sont connus et présentant une grande variété de propriétés magnétiques [9] (plus de 1000 composés identifiés). En plus de ferromagnétisme dans Cu_2MnAl , les alliages Heusler présentent toutes sortes de magnétisme: Co_2MnSi est ferromagnétique demi-métallique [10], Mn_2VAl est ferrimagnétique demi métallique [11] et Ru_2MnGe est demi-métal antiferromagnétique [12, 13], ainsi que de nombreuses autres propriétés intéressantes ont été trouvées comme la semi conductivité dans l'alliage Fe_2TiSi , la supraconductivité dans Ni_2ZrGa [14], systèmes de fermions lourds comme Cu_2CeIn et l'effet mémoire de forme Ni_2MnGa [15]. Même les isolants topologiques ont été récemment prédits dans V_2YBi [16, 17]. Cette classe de matériaux attire potentiellement l'attention des physiciens grâce à des calculs *ab-initio* prédisant la demi-métallité de nombreux membres de ladite sous-famille [18, 19].

Dans ce qui suit, nous prévoyons de donner une description un peu détaillée de toutes les règles de base connues à propos des alliages d'Heusler et nous essayons de fournir un aperçu général de cette classe

exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles. La figure I.5 montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure I.5 : Tableau périodique montrant les éléments X, Y et Z typiques dans les composés Heusler.

I.4.2. Structure cristalline des alliages full Heusler

Les alliages Heusler sont des alliages ternaires composés de deux métaux de transition et un élément *s-p* (figure I.6). Il existe deux groupes : les alliages dits demi-Heusler de formule XYZ et ceux dits full-Heusler de formule X₂YZ où, dans les deux cas, X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *s-p*. Les alliages d'Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées (cfc). Par la suite, on donne plus de détails sur la structure cristalline de ces matériaux.

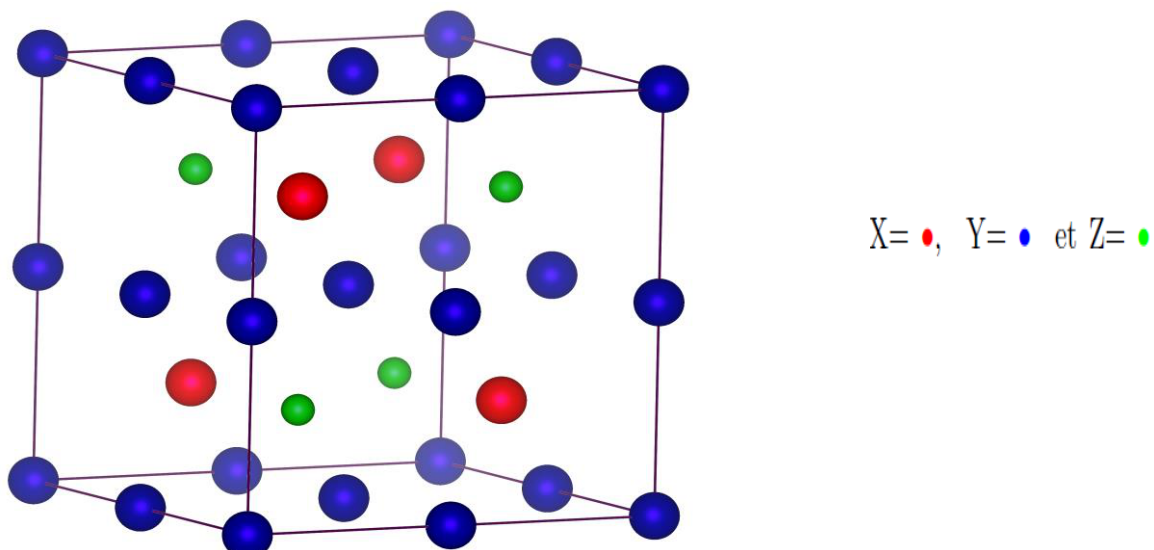


Figure I.6 : La maille conventionnelle de la phase ordonnée L21 de la structure X_2YZ .

Tableau I.1 : Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure L21. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.

Atome	1 ^{er} voisins	d/ a_0	2 ^e voisins	d/ a_0	3 ^e voisins	d/ a_0
X	4 Y et 4 Z	0.433	6 X	0.5	12 X	0.707
Y	8 X	0.433	6 Z	0.5	12 Y	0.707
Z	8 Y	0.433	6 Y	0.5	12 Z	0.707

Dans de rares cas, cette description donne des composés d'Heusler instables dans la phase L21. Une nouvelle structure favorable peut être la structure tétragonale avec le groupe $I4/mmm$ (groupe d'espace N° 139) souvent désignée par (D022) [20].

Il existe une autre structure rarement observée, c'est la structure hexagonale D019 dérivée de la structure de type Ni_3Sn avec le groupe $P63/mmc$ (groupe d'espace N° 194) [21]. On obtient cette structure par changement de la formule générale X_3Z en substituant un atome X par un atome Y.

I.4.3. Les alliages d'Heusler inverses

La structure L21 reste la structure la plus favorable fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée comme illustrer dans la figure I.5 [22].

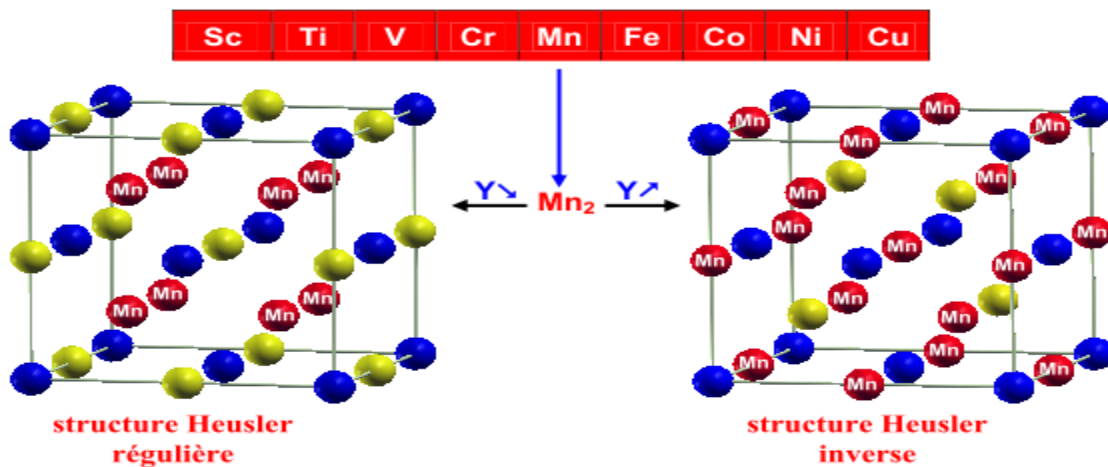


Figure I.7 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 .

Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par XA , avec le prototype Hg_2CuTi . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216). Notons que l'élément X est plus électropositif que l'élément Y. Par conséquent, X et Z forment une structure NaCl avec une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. Mais, les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont alors placés dans les positions 4a (0, 0, 0) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés dans les positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), respectivement.

I.4.4. Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non centro symétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C_{1b}) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (figure I.1). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [22]. 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 telle que résumés dans le tableau I.2.

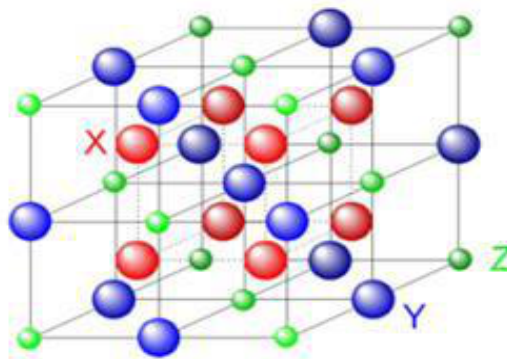


Figure I.8 : Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Tableau I.2 : Différents type d'occupations des sites dans la structure de type C_{1b} .

Type de structure	4a	4b	4c
Y_1	X	Y	Z
Y_2	Z	X	Y
Y_3	Y	Z	X

I.4.5. Les Heusler quaternaires

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' . Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$ (groupe d'espace N° 216, F-43m).

Dans cette optique, les deux éléments différents X et X' situent dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c comme illustre la figure I.7. Les alliages d'Heusler quaternaires sont au centre de ce mémoire, ainsi, les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques seront développées en détails dans le chapitre 3.

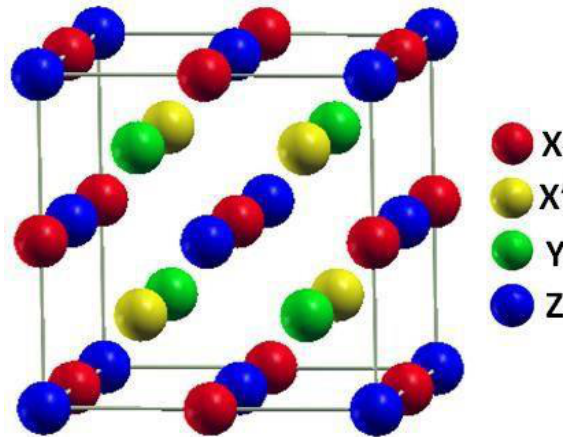


Figure I.9 : structure d'Heusler quaternaire

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPbSb, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles, comme indiqué dans le Tableau I.2 (Y_1 , Y_2 et Y_3). La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales.

Tableau I.2 Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.

Type de structure	4a (0, 0,0)	4b (1/4,1/4,1/4)	4c (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)
Y_1	Z	X'	Y	X
Y_2	Z	Y	X'	X
Y_3	X'	Z	Y	X

I.5. Les semi-conducteur spin gapless

I.5.1. Introduction

Très récemment, une nouvelle classe s'est apparue très prometteuse des alliages d'Heusler surnommées new spin gapless semi-conducteur (SGS), avec des propriétés électroniques, photoniques et magnétiques intéressantes au niveau de Fermi [23, 24, 25, 26]. Une direction de spin possède un caractère semi métallique (gap nul $E_g = 0\text{eV}$), alors que l'autre direction de spin possède un gap de même que les demi-métalliques [27]. Cette famille se montre très prometteuse ; une température de Curie élevée, un moment magnétique important, une quantité minimale d'énergie nécessaire pour exciter les électrons de la bande

de valence à la bande de conduction en raison du gap nul, et la disponibilité des deux porteurs de charge, c'est-à-dire des électrons ainsi que des trous, qui peuvent être polarisés en spin à 100% simultanément[23]. C'est l'une des dernières classes de matériaux envisagées pour les dispositifs spintronique.

La première structure de bande de semi-conducteur spin gapless(SGS) a été rapportée dans le PbPdO_2 , à l'aide de calculs des premiers principes. Après cette prédiction, plusieurs semi-conducteur spin gapless ont été découverts et étudiés tels que les alliages d'Heusler. La première réalisation expérimentale de SGS a été réalisée en 2013 dans un alliage Heusler inverse Mn_2CoAl [28]. La découverte du graphène, qui est un matériau à gap nul de type Dirac[29], a suscité un grand intérêt pour l'exploration de nouvelles classes des matériaux à gap nul. Les semi-conducteurs spins gapless (SGS) ont été conceptuellement proposés et inventés, à travers la conception de structures de bandes, par Wang (l'un des co-auteurs de la référence [30]) en 2008.

I.5.2. Définition des matériaux spin gapless SGS

Généralement, tous les matériaux peuvent être divisés en trois types en fonction de leurs structures de bandes électroniques : les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. Alors que les matériaux sans gap ou les matériaux à gap nul ont des propriétés uniques (électroniques, photoniques et magnétiques) par rapport aux matériaux et/ou métaux semi-conducteur conventionnels [29, 30]. Les semi-conducteurs spins gapless (SGS) sont des matériaux à gap nul ; mais avec un gap nul pour une direction de spin et un gap pour l'autre direction de spin. Cependant, quatre types différents de matériaux SGS avec différentes configurations de structures de bande ont été proposés à l'origine.

I.5.3. Classification des semi-conducteurs spins gapless

Nous présentons ici la classification des semi-conducteurs spins gapless (SGS) proposé par Xiaotian Wang [29]. En général, les SGS peuvent être classés en quatre types différents selon la manière dont les différentes configurations des bandes correspondant à deux directions de spin touchent le niveau de Fermi E_F . Les schémas de ces quatre types de SGS sont illustrés sur la figure I.10.

- ✚ **SGS de type I** (semi-conducteur spin gapless conventionnel) : dans ce cas, le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) sont dans le même chaîne de spin c'est-à-dire, spin up ou spin down, alors qu'il y a un gap dans la direction de spin opposé (figure I-10 (a)) ; autrement dit, une direction de spin sans gap et l'autre direction de spin est semi-conducteur.
- ✚ **SGS de type II** dans ce cas et contrairement au type I, le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) sont dans différents chaîne de spin (chaîne de spin opposé), c'est-à-dire, il existe un écart entre les bandes de conduction et les

bandes de valence pour les électrons majoritaires et minoritaires, mais il n'y a pas d'écart entre les électrons de spin majoritaires dans la bande de valence BV et les électrons de spin minoritaires dans la bande de conduction BC. Selon la façon dont le maximum de la bande de valence MBV et le minimum de la bande de conduction MBC se touchent la bande interdite peut être directe ou indirect (figure I-10 (b)).

- ✚ **SGS de type III**, dans les SGS de type III, le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) est caractérisée pour une seule direction de spin, tandis que les MBC (MBV) proviennent des deux directions de spin (figure I-10 (c)). Ainsi, dans les SGS de type III, une direction de spin a un gap et l'absence du gap dans l'autre direction de spin, le sommet de la bande de valence (BV) est inférieur au niveau de Fermi E_F (Figure I.10).
- ✚ **SGS de type IV**, dans les semi-conducteurs spins gapless type IV sont caractérisés par l'absence du gap pour une direction de spin, mais le maximum de la bande de valence pour l'autre direction de spin touche le niveau de Fermi E_F (figure I-10 (d)) et le minimum de la bande de conduction (MBC) est séparé par un gap par rapport au niveau de Fermi E_F (la MDC ne touche pas le niveau de Fermi E_F).

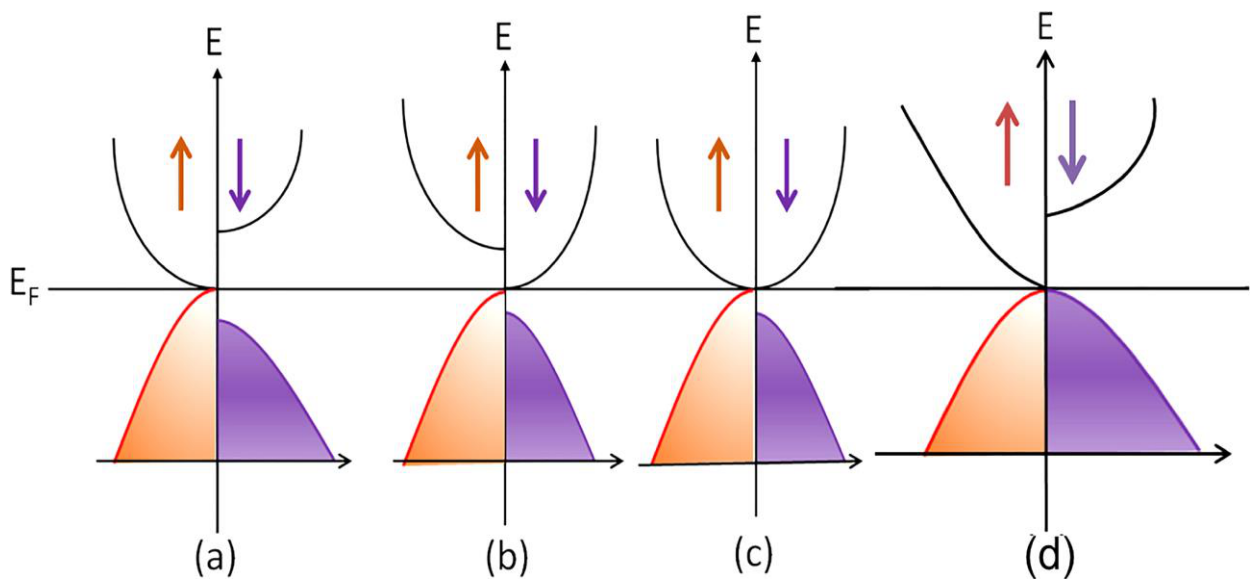


Figure I.10 : Diagrammes de bandes d'énergie des quatre types de semi-conducteurs spins gapless type I, (b) type II, (c) type III, and (d) type IV.

Références

- [1]Guillermo ORTIZ HERNANDEZ(Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences), Université de Toulouse2013.
- [2]FAID Fares, (Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Thèse (2018).
- [3]R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [4]G. Hu and Y. Suzuki. "Negative Spin Polarization of Fe₃O₄ in Magnetite/Manganite-Based Junctions". *Physical Review Letters*, 89: 276601, December 2002.
- [5]J. Soulen Jr, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey. "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact". *Science*, vol. 282 no. 5386: 85–88, October 1998.
- [6]A. Gupta and J. Z. Sun. "Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1): 24–43 October 1999.
- [7]Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". *Übermagnetische Manganlegierungen*, 5(219), 1903.
- [8]A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 144(852): 340–359, March 1934.
- [9]Tanja Graf, Stuart S. P. Parkin, and Claudia Felser. "Heusler Compounds-A Material Class With Exceptional Properties". *IEEE Trans. Magn*, 47(02): 367–373, December 2011.
- [10]Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki. "Huge Spin-Polarization of L21-Ordered Co₂MnSi Epitaxial Heusler Alloy Film". *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(35): L1100–L1102, August 2005
- [11]Markus Meinert, Manuel P. Geisler, Jan Schmalhorst, Ulrich Heinzmann, Elke Arenholz, Walid Hetaba, Michael Stöger-Pollach, Andreas Hütten, and Günter Reiss. "Experimental realization of a semiconducting full-Heusler compound: Fe₂TiSi". *Physical Review B*, 90(08): 085127, March 2014.
- [12]N. Fukatania, K. Inagaki, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano. "Structural and magnetic properties in Heusler-type ferromagnet/antiferromagnet bilayers". *Journal of Applied Physics*, 113(17C): 103, March 2013.
- [13]Zineb Aarizou, Soumia Bahlouli., and Mokhtar Elchikh. "Structural, electronic and magnetic properties of Ru₂CrGe and Ru₂MnGe: FP-LAPW calculations". *Modern Physics Letters B*, 15 : 1550093, Juin 2015.
- [14]Jürgen Winterlik, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Martin Jourdan, Kai Grube, Frédéric Hardy, Hilbert von Löhneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava. "Ni-based superconductor: Heusler compound ZrNi₂Ga". *Physical Review B*, 78(18): 184506, November 2008.
- [15]R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, R. M. Galera, and M.J. Besnus. "Kondo lattice and heavy fermions in Heusler phases: CeInAg₂Cux". *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 67(2) : 185–191, February 1987
- [16]Antoni Planes, Lluís Mañosa, and Mehmet Acet. "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21: 233201 (pp. 29), May 2009.
- [17]C. Li, J. S. Lian, and Q. Jiang. "Antiferromagnet topological insulators with AB₂C Heusler structure". *Physical Review B*, 83(23): 235125, June 2011

- [18] S. Fujii, S. Sugimura, Ishida, and S. Asano. "Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($\text{X}=\text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$)". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(43): 8583–8589, September 1990.
- [19] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida. "Magnetic properties and stability of L21 and B2 phases in the Co_2MnAl Heusler alloy". *Journal of Applied Physics*, 103(7): 07D718, 2008.
- [20] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, JMD Coey - *Physical Review B*, 83 (2011) 020405.
- [21] H. ZENASNI, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [22] P. J. Webster. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6): 1221–1231, September 1971.
- [23] K. Ozdogan, E. Sasioglu, and I. Galanakis, Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn -type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors *J. Appl. Phys.* 113, 193903 (2013)
- [24] X. Li and J. Yang, "First-principles design of spintronics materials," *Natl. Sci. Rev.* 3(3), 365–381 (2016).
- [25] D. D. Awschalom and M. E. Flatté, "Challenges for semiconductor spintronics," *Nat. Phys.* 3(3), 153 (2007).
- [26] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, "Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry," *Angew. Chem. Int. Ed.* 46(5), 668–699 (2007).
- [27] Mouffok Youcef, Amrani Bouhalouane, Driss Khodja Kouider, A. Hamza ;Magneto-electronic and Thermodynamic Properties of Quaternary NiFeMnZ ($\text{Z} = \text{In, Sn}$) New Spin Gapless Semiconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* volume 32, pages 615–625 (2019).
- [28] Xiaotian Wang, Tingzhou Li,; Zhenxiang Cheng, Xiao-Lin Wang, and Hong Chen; Recent advances in Dirac spin-gapless semiconductors; *APPLIED PHYSICS REVIEWS* 5, 041103 (2018).
- [29] X. L. Wang,; Proposal for a New Class of Materials: Spin Gapless Semiconductors *Physical Review Letters* **2008**, 100, 156404
- [30] Zengji. Yue, Zhi Li, Lina. Sang, and Xiaolin Wang,; Institute for Superconducting and Electronic Materials (ISEM), Australian Institute of Innovative Materials (AIIM), University of Wollongong, North Wollongong, NSW 2522, Australia.

Chapitre II

Cadre théorique

II.1 Introduction

La méthode la plus utilisée dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (DensityFunctionalTheory), car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. 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.

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantiques. Pour un système physique décrivant des électrons et noyaux en interaction coulombienne, l'équation de Schrödinger stationnaire est donnée par l'expression suivante[1] :

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

Où

H : représente l' Hamiltonien.

Ψ : la fonction d'onde du système.

E : l'énergie totale du système.

D'une façon condensée, l'Hamiltonien de l'équation (II-1) est donné par l'expression suivante :

$$H = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{II-2})$$

T_N : $\sum_I^A - \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux.

T_e : $\sum_i^N - \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$: L'énergie cinétique d'électrons.

V_{ee} : $\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie d'interaction entre électrons.

V_{Ne} : $\sum_{i,j} - \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

V_{NN} : $\frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.

La résolution de l'équation (II.1) d'un Ncorps est impossible analytiquement, pour cela plusieurs approximations ont été élaboré afin de pouvoir résoudre cette équation.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Max Born (1882- 1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [1]. L'approximation de Born Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixe ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux est considéré comme une constante. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour les électrons déplaçant dans un champ créé par une configuration statique des noyaux. L'Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme [2] :

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

La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit de deux fonctions d'ondes une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = \Psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \times \phi_N(\{R_I\}) \quad (\text{II-4})$$

L'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

La résolution de cette équation reste encore difficile car pour un système à N électrons, elle dépende 3N coordonnées d'espace. Toutes ces équations constituent le problème électronique. Si on résout ce problème, il devient ensuite possible de résoudre le mouvement des noyaux.

II.4 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree en 1928, consiste à considérer que les électrons sont indépendants, chacun d'eux se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée [3] :

$$\Psi = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \dots \dots \varphi_N(r_N) \quad (\text{II-6})$$

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_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

II.5 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [4] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute

fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis-à-vis l'échange de deux particules. Fock [7] a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à N électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater :S

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2)\psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-7})$$

Où, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: la constante de normalisation et N étant le nombre d'électrons.

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 [5].

II.6 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), mais les méthodes DFT considère l'énergie comme étant une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

II.6.1 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 un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* dans leur article de 1964 [6].

- ❖ **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).

- ❖ **Théorème 2** : La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle). $E_{V_{ext}}$ 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.

II.6.2 Les équations de Kohn-Sham

Le processus de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham [7] :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (\text{II-8})$$

II.6.2.1. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (K-S):

$$\Psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.12})$$

Où les $\Phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II.13})$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{II.14})$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.15})$$

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

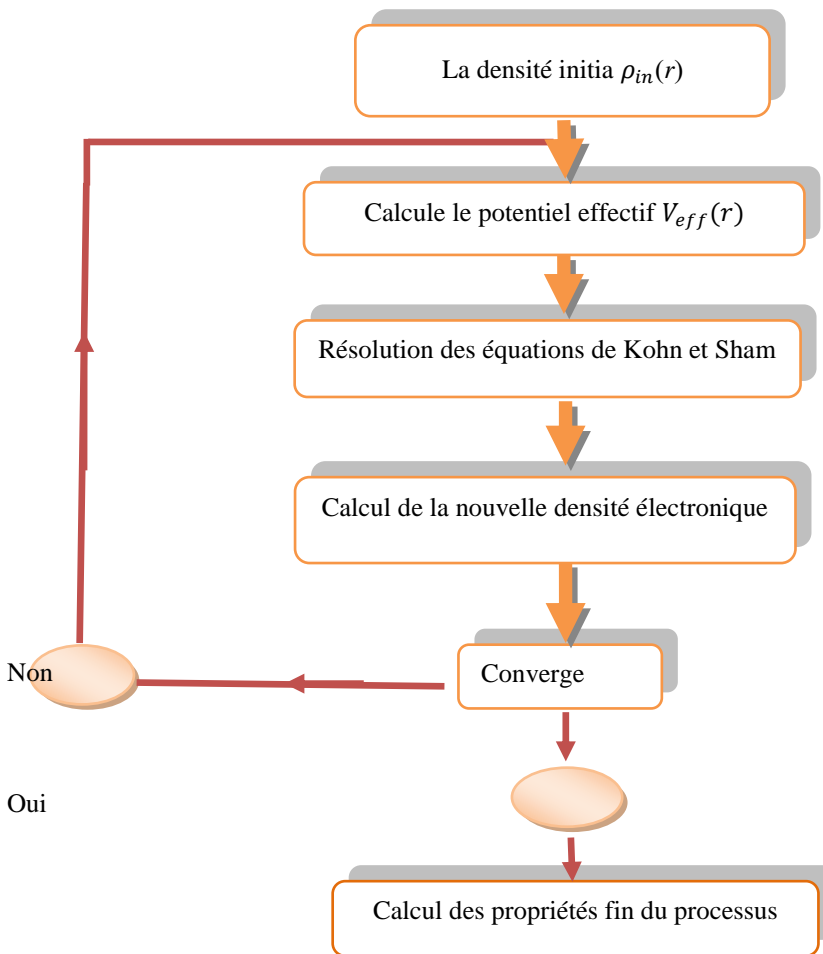


Figure II.2 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

La qualité de la théorie fonctionnelle de la densité dépend de la précision avec laquelle le potentiel d'échange-corrélation est décrit. Le défaut de l'approche de Kohn-Sham est l'ambiguïté du terme d'échange-corrélation (équation), qui rend la résolution des équations difficiles.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[n(r)] d^3r \quad (\text{II-9})$$

$\rho(r) \epsilon_{xc}$: est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point, elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r .

La DFT est une théorie parfaitement exacte approchée numériquement, cependant, il reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* (LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (GGA).

II.6.3 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA :Local DensityApproximation)reposesur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène [9, 10].La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]=\int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (\text{II-10})$$

Où $\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r})$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme.

II.6.4 L'approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation de gradient généralisé ou GGA est une amélioration de la précision derésultats LDA, et elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation nonseulement en fonction de la densité électronique mais aussi de leur gradient [11, 12] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]=\int \varepsilon_{xc}\rho(\vec{r})[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (\text{II.11})$$

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

II.8La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En 1937, Slater [13] considère que l'espace est divisé en deux types de région : région de cœur et région interstitielle ; la région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > r_0 \\ \frac{\Omega^2}{\sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r)} & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

Ω : Volume de la maille unitaire

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficient de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où, E_l : paramètre d'énergie de linéarisation.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

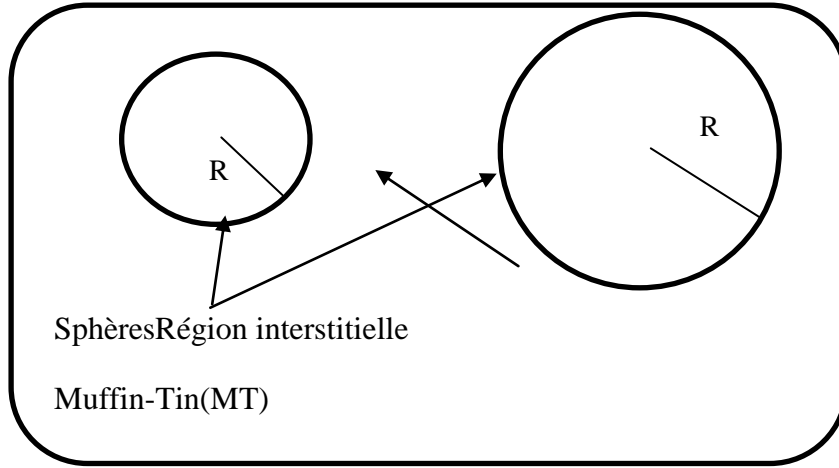


Figure. II.2 : Séparation de l'espace en région interstitielle et sphères Muffin-Tin (TM).

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.18})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergie E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve qu'il est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [14]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [15], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_0)} \sum_G C_G j_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.19})$$

j_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnelle dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.19) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [16], ainsi que celui de Koeling et Abrman [17]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

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

La méthode LAPW [18] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (II.2) en :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin figure (I.2) est aussi utilisée ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les U_l sont définis exactement comme dans la APW avec E_l fixe (Equation II.17). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II.20})$$

En termes de base, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{G}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) + B_{lm} \dot{U} Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

B_{lm} Sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions. $U_l(r)$ On remarque que dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPWs) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APWs) dans la méthode APW Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.22})$$

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

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, où la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

Dans la méthode LAPW, les énergies de bandes aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

Le problème d'asymptote dans LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non décuplement des ondes planes et les secteurs locaux, en Comparaison avec la méthode APW.

II.10 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonale à n'importe quel état de cœur, mais cette condition n'est pas satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit Choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l [19].

II.11 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies Au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ et les métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales [20].

II.11.1 La méthode LAPW+LO

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_0 \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + ClmU_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_0 \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large [21].

II.11.2. La méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [22] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+LO » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_0 \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_0 \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui

convergent lentement (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+LO et le reste avec une base LAPW [23].

II.12 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW[24], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_{\rho K} e^{iKr}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

II.13 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base et leurs dérivées sont continués aux limites des sphères MT, ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [23]. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle.

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{II.28})$$

Avec : $k_n = k + K_N$

Et :

Ω : Est le volume de la cellule élémentaire.

k : Est le vecteur d'onde.

k_n : Est un vecteur du réseau réciproque.

Dans la région, elles s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions Sphériques :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} \dot{U}(E_l)] \cdot Y_{lm}(r) \quad (\text{II.29})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [25].

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.30})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$u_l(E + \delta) = u_l(E) + \delta u_l(E) + \dots \quad (\text{II.31})$$

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II.32})$$

$$a_l = \frac{\dot{u} \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left(\frac{du}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{du_l}{dr} \right) \dot{u}_l - u_l \left(\frac{d\dot{u}}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II.33})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II.34})$$

$$b_l = \frac{\left(\frac{du_l}{dr} \right) j_l(k_l R_\alpha) - u_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{du_l}{dr} \right) \dot{u}_l - u_l \left(\frac{d\dot{u}}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II.35})$$

Et compte tenu de l'équation (II.31), les équations (II.32, II.33, II.34 et II.35) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II.36})$$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{u}_l j_l'(n) - \dot{u}_l j_l(n) \right] \quad (\text{II.37})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II.38})$$

$$b_l(k_n) = \left[u_l' j_l(n) - u_l j_l'(n) \right] \quad (\text{II.39})$$

Où $j_l(k_n R_\alpha)$ et remplacé par $j_l(n)$.

II.14 Le code de calcul Elk

Elk est un code de calcul pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la méthode FP-LAPW. Ce package est un programme qui permet d'accéder à l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes construits avec des électrons et noyaux comme des solides périodiques. Elk relativement n'est pas le plus rapide des codes mais il est sûrement le mieux accessoirisé et le mieux entretenu, grâce aux programmeurs qui y contribuent en fonction de leurs intérêts et leurs priorités de recherche. Elk est mis à la disposition du public dans le cadre du GNU General Public Licence et les sources sont libres d'accès (Open Source)[26].

Références

- [1] E. Schrödinger. "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules". *Physical Review*, 28(6): 1049–1070, December 1926.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. *Annalender Physik*, **389(20)**: 457–484, January 1927.
- [3] D. R. Hartree. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01): 111–132, January 1928.
- [4] V. Fock. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems". *Zeitschrift für Physik*, **61(1)**: 126–148, January 1930.
- [5] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". *Physical Review*, 136(3B): B864–B871, November 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Physical Review*, 140(4A): A1133–A1138, November 1965.
- [8] Klaus Capelle. "A bird's-eye view of density-functional theory". *Brazilian Journal of Physics: Phys São Paulo*, 36(4A): 1318–1343, December 2006.
- [9] R. M. Dreizler and J. da Providencia. "Density Functional Methods in Physics". *Plenum, New York*, 1985.
- [10] J. C. Slater. "A Simplification of the Hartree-Fock Method". *Physical Review*, 81(3): 385–390, February 1951.
- [11] R. Neumann, R. H. Nobes, and N. C. Handy. "Exchange functionals and potentials". *Molecular Physics*, 87(1): 1–36, July 1996.
- [12] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha. "Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation". *Physical Review Letters*, 82(12): 2544, March 1999.
- [13] J. C. Slater. "Wave Functions in a Periodic Potential". *Physical Review*, 51 (10): 846–851, May 1937.
- [14] O. Krogh. Andersen. "Linear methods in band theory". *Physical Review B*, 12 (8): 3060–3083, October 1975.
- [15] J. C. Slater. "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method Advances in Quantum Chemistry". CODEN =AQCHA9, DOI=<https://doi.org/10.1016>, vol.1: 35–58, 1964.
- [16] J. C. Slater. "Quantum Theory of Molecules and Solids"., Volume 2, Ch. 8, 1965.
- [17] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041. 2 (1977).

- [18] G. Kress, J. Hafner et R.J. Needs, *J.Phys. Condens. Matter*4, 7451 (1992).
- [19] M. Aicha. La structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type MNb (M=Ba, Sr):calcul des premiers principes. Mémoire de magister en physique. Université d'Oran, 72 p, (2010).
- [20] O. Krogh. Andersen. "*Linear methods in band theory*".***Physical Review B*, 12 (8):** 3060–3083, October1975.
- [21] D. Singh. "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd". *Physical Review B*, 44(14): 7451–7454,October1991.
- [22] D. J. Singh and H .Krauker. "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-corestates". *Physical Review B*, 43(8): 6388–6392, March1991.
- [23] T. L. Louks "The Augmented plane Wave Method "(Benjamin, New York)(1967).
- [24] D. R. Hamann."Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials".*Physical Review Letters*, 42 (10): 662–665, 1979.
- [25] Elhadj Hassan. Fouad, contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des Composés à base de bore et de cuivre, thèse de doctorat Metz 2000.
- [26]<http://elk.6.3.2.sourceforge.net>

Chapitre III

Résultats et discussions

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales (paramètre du maille, module de compressibilité B et sa dérivée B'), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles) et les propriétés magnétiques des composés CoVTiAl et CoVTiGa dans le cadre de la DFT. Les calculs ont été effectués par le code Elk[1].

III.2.Méthode et Détail de calcul

L'optimisation structurale, les calculs de la structure électronique et l'étude des propriétés magnétiques des alliages d'Heusler CoVTiAl et CoVTiGa sont effectuées par la méthode FP-LAPW[2] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT à l'aide de code de calcul Elk, qui plus performant dans l'étude des systèmes magnétiques. Pour le traitement de l'énergie d'échange et corrélation nous avons fait appel à l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [3] proposée par Perdew *et al.* La fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchantes entourant les sites atomiques et par des ondes planes dans la région interstitielle. Dans cette étude, nous avons aussi développé les fonctions de base jusqu'à $R_{min}^{MT} \times \max|G+K| = 7$ où, R_{MT} est le plus petit rayon muffin dans la cellule unitaire et $\max|G+K|$ est le rayon d'onde plane (le module maximum du vecteur d'onde dans le réseau réciproque). Le développement radial du potentiel et de densité de charge en l est effectué jusqu'à $l_{max}=7$. La longueur maximale du vecteur K_{max} de la zone de Brillouin pour le développement du potentiel et de densité de charge est de $12 (u.a^{-1})$. Pour l'intégration dans l'espace réciproque des k , nous avons constaté qu'une grille $14 \times 14 \times 14$ k-points est suffisante pour assurer la convergence de l'énergie totale et de la densité de charge.

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin.
- Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère.
- Etre plus larges possibles pour économiser le temps de calcul.
- Les R_{MT} des atomes set p (Al et Ga) doivent être plus petits que ceux des éléments d.
- Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites.

Le tableau III.1 rassemble toutes ses grandeurs effectuées par un test de convergence.

Tableau. III.1 : Les valeurs des $R_{MT}(\text{Å})$, l_{max} , k_{point} et $R_{MT} \times K_{max}$ des composés CoVTiAl et CoVTiGa.

Composé	$R_{MT} \times \max G + K $	k_{point}	l_{max}	$R_{MT}(\text{Co})$	$R_{MT}(\text{V})$	$R_{MT}(\text{Ti})$	$R_{MT}(\text{Al/Ga})$
CoVTiZ(Z=Al, Ga)	7	1000	7	2.30	2.20	2.20	2.00

La configuration électronique des éléments chimiques (Co, V, Ti, Al et Ga) est donnée par :

Co: [Ar] $3d^7 4s^2$, V: [Ar] $3d^3 4s^2$, Ti: [Ar] $3d^2 4s^2$, Al: [Ne] $3s^2 3p^1$ et Ga: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$.

III.3. Les propriétés structurales

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est nécessaire de procéder à l'optimisation de l'énergie totale pour le système étudié. Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable dont le matériau se cristallise. La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self-consistant » de l'énergie totale pour les différentes valeurs de volume de la maille élémentaire. Par la suite, on détermine les paramètres structuraux à l'équilibre comme la constante du réseau d'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') et le minimum de l'énergie totale (E_0) sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue E_{tot} en fonction du volume, en utilisant l'équation empirique de Murnaghan[4] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire, B' est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. Le paramètre de maille a correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Le module de rigidité B_0 est déterminé par l'équation :

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

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0} \quad (\text{III.3})$$

III.3.1. Etat d'équilibre et la stabilité structurale

Les alliages d'Heusler quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa ont la formule chimique XX'YZ , où X, X' et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. La structure prototype des alliages d'Heusler quaternaires est LiMgPdSn (groupe d'espace F-43m)[5]. En effet, pour un alliage d'Heusler quaternaire, il existe trois structures non équivalentes qui sont basées sur les différentes positions des quatre atomes (voir la figure III.1). Le tableau III.2 résume les trois différentes structures Y_1 , Y_2 et Y_3 des composés d'Heusler quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa . Pour déterminer les paramètres structuraux des alliages d'Heusler quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa pour les trois structures Y_1 , Y_2 et Y_3 , nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille.

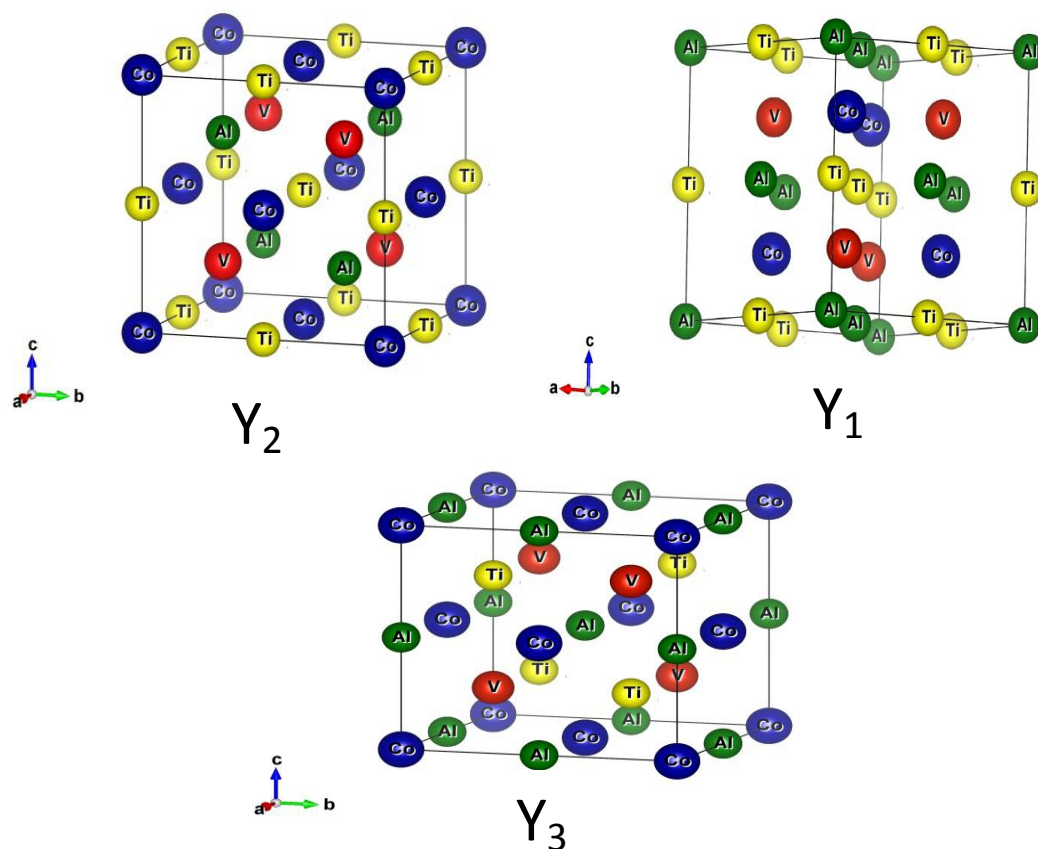


Figure III.1: Les différents types de structures Y_1 , Y_2 et Y_3 d'un Heusler quaternaire CoVTiZ ($Z=\text{Al, Ga}$).

Tableau III.2 : Les positions des atomes pour les trois types de l'alliage d'Heusler quaternaire CoVTiZ ($Z=\text{Al, Ga}$).

Structure	4a (0, 0, 0)	4c (1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)
Y_1	Z	V	Ti	Co
Y_2	Co	Z	Ti	V
Y_3	Co	Ti	Z	V

Les figures III.2 et III.3 présentent la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille calculée par l'approximation GGA-PBE dans les trois phases structurales Y_1 , Y_2 et Y_3 et pour les deux configurations magnétiques et non-magnétique (**nom-magnétique** « sans spin » et **magnétique** « avec spin »).

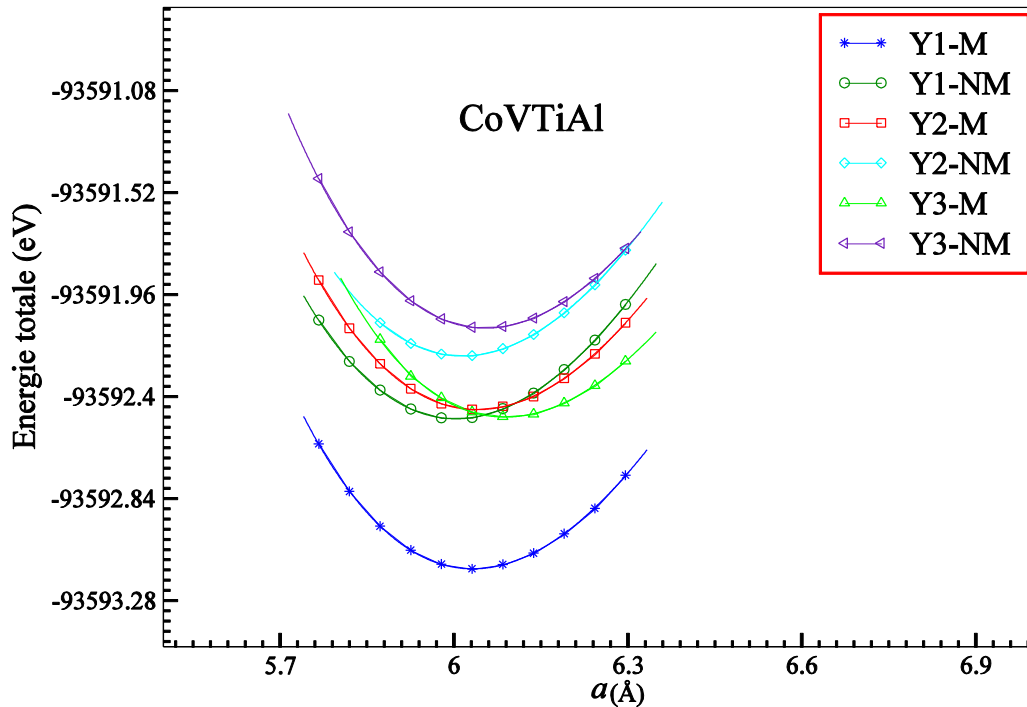


Figure III.2 La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé CoVTiAl.

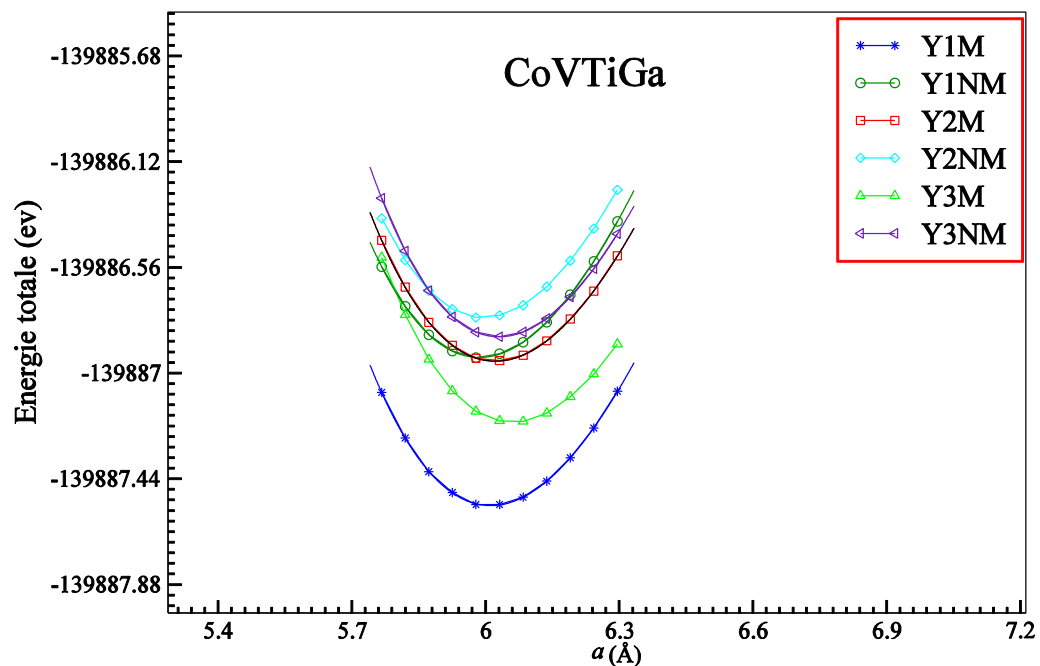


Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé CoVTiGa.

Les résultats de l'optimisation structurale montrent clairement que les deux alliages étudiés CoVTiAl et CoVTiGa, sont stables dans la structure de type Y_1 dans la configuration magnétique (FM), c'est-à-dire l'énergie totale de cette structure est toujours plus basse. Cela signifie que les atomes Co, V, Ti et Z préfèrent d'occuper les sites 4d (0.75, 0.75, 0.75), 4c (0.25, 0.25, 0.25), 4b (0.25, 0.25, 0.25) et 4a (0.0, 0.0, 0.0), respectivement. On peut constater aussi que la structure de type Y_3 (magnétique) est plus stable que la structure Y_2 pour les deux composés étudiés.

Après l'ajustement des données par l'équation de Murnaghan [4], nous avons déterminé les différentes valeurs des paramètres structuraux à l'état d'équilibre comme la constante de réseau (a_0) et l'énergie totale correspondante E_0 , le module de rigidité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') pour les trois configurations possibles de type : Y_1 , Y_2 et Y_3 sont listés dans le tableau III.3 pour les quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa.

Pour CoVTiAl, les résultats obtenus (voir tableau III.3) notamment, les valeurs du paramètre de maille sont en bon accord avec d'autres investigations théoriques disponibles dans la littérature [5,6]. Cependant, le composé CoVTiGa est prédit pour la première fois dans ce travail et aucun résultat disponible dans la littérature pour la comparaison.

Tableau III.3 : Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa première dérivée B' , l'énergie totale E_0 et l'énergie de cohésion E_{Coh} .

Composé	Structure	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (eV)	E_{Coh}/atome (eV/atome)		
CoVTiAl	FM	Y_1	6.03	165.16	4.12	-93593.14	-2.06	
		Y_2	6.04	152.69	4.07	-93592.45		
		Y_3	6.08	146.80	4.59	-93592.45		
		Autre [5]	6.03	153.77	4.5	-		
		Autre [6]	6.04	-	-	-		
	NM	Y_1	6.00	158.47	4.15	-93590.29		
		Y_2	6.01	166.24	2.16	-93592.19		
		Y_3	6.05	155.62	4.15	-93591.92		
	CoVTiGa	FM	Y_1	6.01	170.11	6.76	-139887.47	-2.08
			Y_2	6.05	158.84	4.22	-139886.92	
Y_3			6.05	162.11	4.39	-139886.65		
NM		Y_1	5.98	165.33	4.32	-139886.92		
		Y_2	5.99	164.67	5.99	-139886.65		
		Y_3	6.02	166.93	4.58	-139886.65		

Pour vérifier la stabilité chimique et examiner la possibilité desynthèse de ces alliages, nous avons calculé l'énergie decohésion E_{Coh} , par unité de formule. Cette énergie peut être définie comme une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide [7]. L'énergie de cohésion pour un atome dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal :

$$E_{Coh}(CoVTiZ) = \frac{E_{tot}(CoVTiZ) - [E_{tot}(Co) + E_{tot}(V) + E_{tot}(Ti) + E_{tot}(Z)]}{4} \quad (III.4)$$

Où $E_{Coh}(CoVTiZ)$ se réfère à l'énergie totale de l'alliage, $E_{tot}(Co)$, $E_{tot}(V)$, $E_{tot}(Ti)$ et $E_{tot}(Z)$ ($Z=Al, Ga$) sont les énergies totales des constituants élémentaires purs. Les valeurs de l'énergie de cohésion E_{Coh} sont regroupées aussi dans le tableau III.3.

Nous pouvons constater que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, pour les composés étudiés (dans la structure de type Y_1), ce qui signifie la possibilité de l'existence et la stabilité physique de ces alliages.

III.4. Les propriétés électroniques et magnétiques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires qu'est, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes[8].

Dans cette partie, nous présenterons les structures électroniques des composés étudiés (CoVTiAl et CoVTiGa), à savoir la structure de bandes et les densités d'états totale et partielle en utilisant GGA-PBE uniquement dans la structure de type Y_1 , afin de prédire et comprendre le comportement spin gapless semi-conducteur (SGS). Nous allons analyser les structures électroniques pour comprendre la nature et l'origine de comportement (SGS). Les propriétés magnétiques seront aussi discutées (comportement de Slater-Pauling[9,10], les moments magnétiques totaux et partiels).

III.4.1. Propriétés électroniques

Pour étudier et comprendre le caractère spin gapless semi-conducteur des composés CoVTiAl et CoVTiGa, nous avons étudié leurs structures électroniques en utilisant l'approximation GGA-PBE.

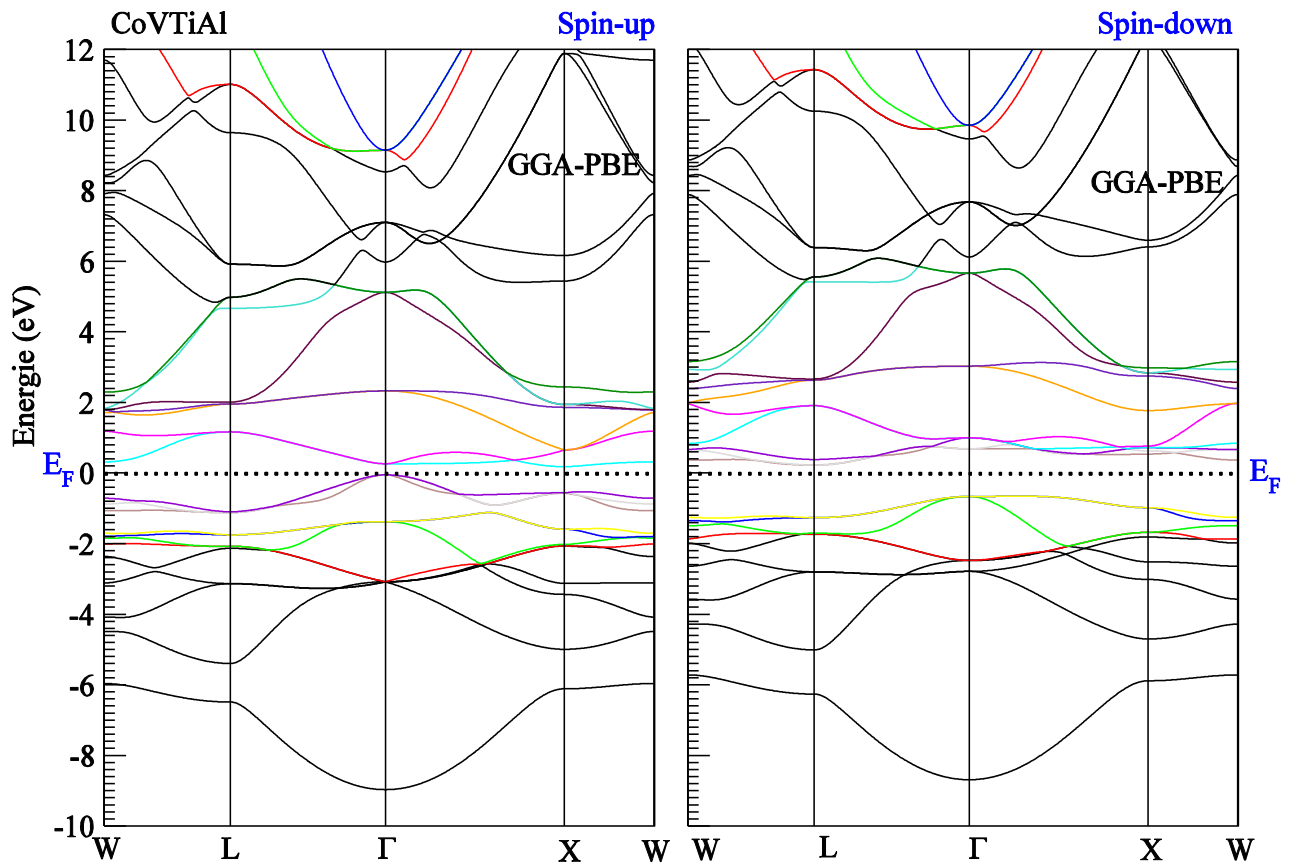


Figure III.4: Structure de bandes polarisées en spin de CoVTiAl calculée par l'approche GGA-PBE.

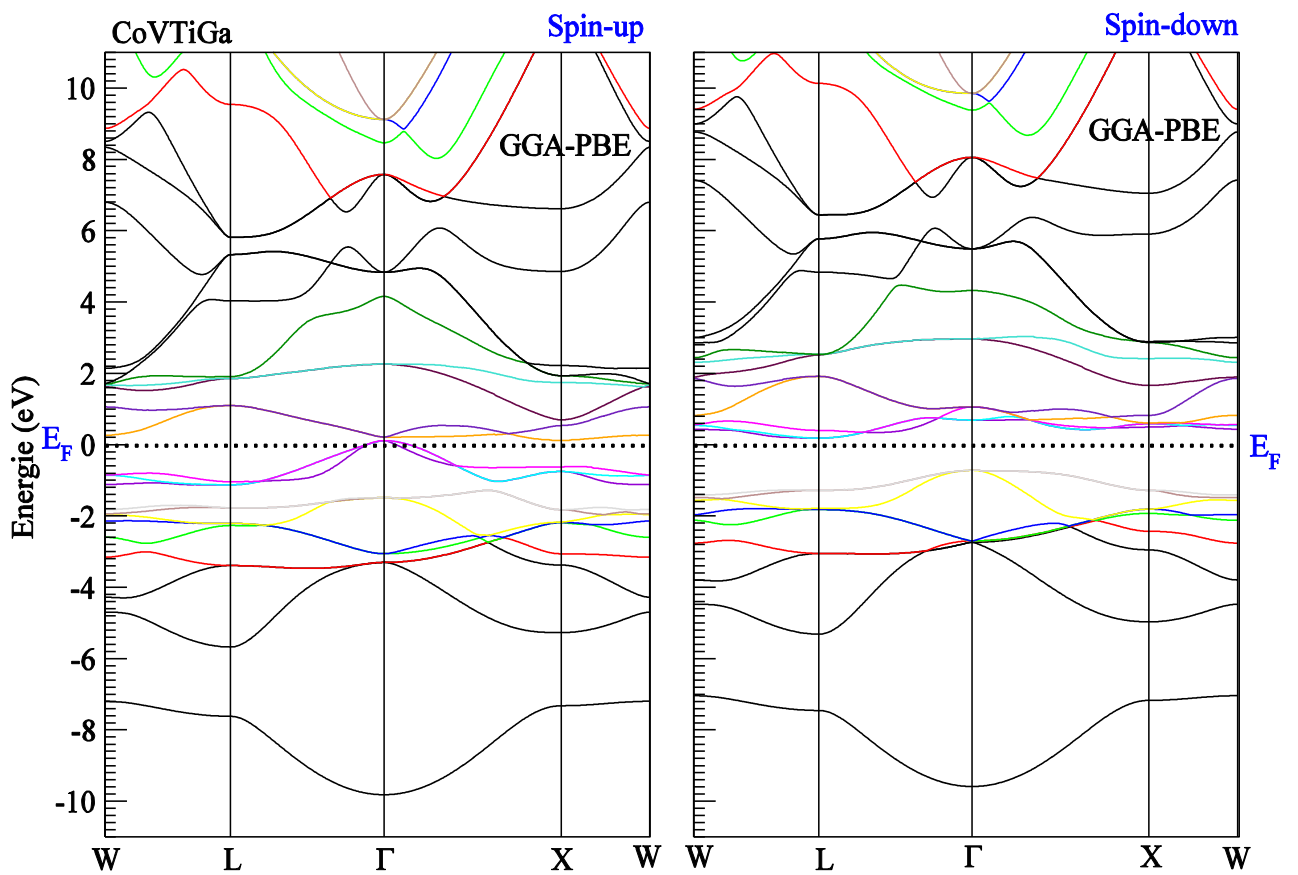


Figure III.5: Structure de bandes polarisées en spin de CoVTiGa calculée par l'approche GGA-PBE.

Les figures **III.4** et **III.5**, illustrent les structures de bandes polarisées en spin des composés CoVTiAl et CoVTiGa calculées aux paramètres d'équilibre, correspondantes dans la structure de type Y_1 , le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les structures de bande des composés CoVTiAl et CoVTiGa montrent clairement un caractère semi-conducteur pour la direction de spin minoritaire (down) avec un gap indirect 0.65 eV pour CoVTiAl et 0.62 eV pour CoVTiGa, cependant la direction de spin majoritaire montre un caractère d'un semi-conducteur avec des faibles gaps (0.1 eV pour CoVTiAl et presque 0 eV pour CoVTiGa).

On constate aussi, au-dessus de niveau de Fermi (E_F), les trois premières bandes sont inoccupées dans la direction de spin-minoritaire (dn). Cependant, au-dessous de niveau de Fermi (E_F) dans la direction de spin majoritaire (up), les trois premières bandes sont occupées. Cela peut justifier l'origine de moment magnétique total dans les deux composés étudiés CoVTiAl et CoVTiGa.

Pour mieux illustrer la nature des structures électroniques et comprendre les différentes contributions atomiques, nous avons aussi étudié les densités d'états, polarisées en spin totales et partielles des composés CoVTiAl et CoVTiGa. Les densités sont présentées sur les figures **III.6** et **III.7**. On remarque que les caractéristiques générales des DOS pour les deux composés sont similaires (même topologie) en raison de la similarité de leur structure cristalline et leur environnement chimique (voir tableau **I.2**).

Les figures **III.6** et **III.7**, montrent clairement qu'il n'y a pas des états au niveau de Fermi (E_F) pour la direction de spin minoritaires (down) dans les deux alliages indiquant un caractère semi-conducteur et la direction de spin majoritaires (up) montre des états presque nuls au niveau de Fermi (E_F). Une hybridation entre ces deux phénomènes dans un même matériau c'est-à-dire un gap pour une direction de spin et des états nuls (gap zéro) pour l'autre direction de spin, donne spins gapless semi-conducteurs [11]. Ainsi, CoVTiAl et CoVTiGa sont des spins gapless semi-conducteurs.

Les figures **III.6** et **III.7** montrent que la région d'énergie -8 eV et -5 eV est relative aux états s et p des atomes Al ou Ga. On remarque aussi que les états d des atomes de transitions (Co, V et Ti) pour les deux composés étudiés sont larges à l'échelle d'énergie et s'étendent de -5 eV à +4 eV dues à une forte hybridation de ces états d.

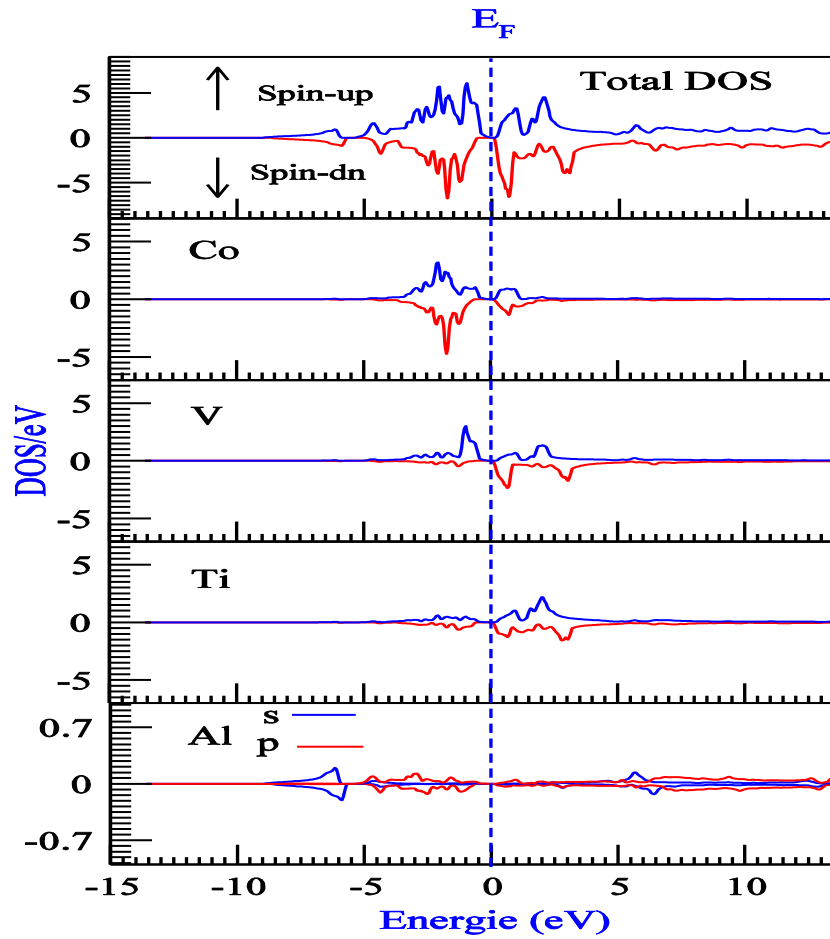


Figure III.6: Densités d'états totales et partielles (DOS) polarisées en spin de composé CoVTiAl.

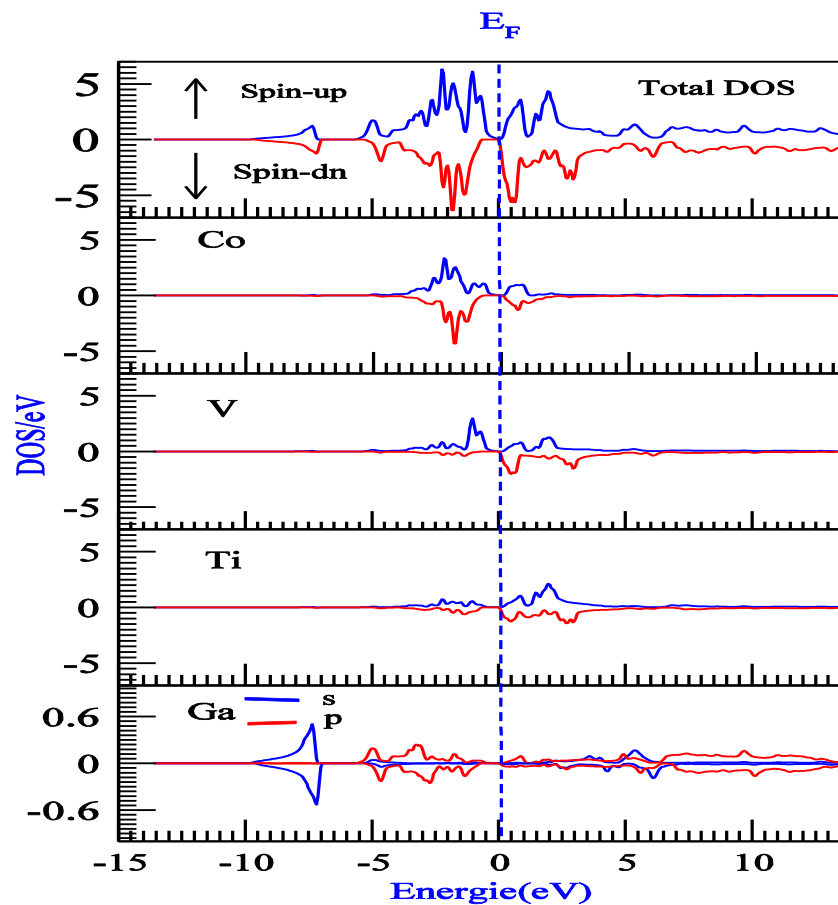


Figure III.7: Densités d'états totales et partielles (DOS) polarisées en spin de composé CoVTiGa.

III.4.2. Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous allons discuter les propriétés magnétiques (les moments magnétiques totaux et partiels) des alliages d'Heusler quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa, en tenant compte la règle de Slater Pauling,

Galanakis *et al* ont montré que dans le cas des alliages d'Heusler quaternaires spin gapless semi-conducteur, le moment magnétique total de spin suit une relation bien définie dite règle de 18[5], qui est l'analogie de la règle de Slater-Pauling. Dans cette règle le moment magnétique M_{tot} par unité de formule, est lié au nombre total Z_{tot} des électrons de valence dans la maille élémentaire :

$$M_{tot} = (z_{tot} - 18)\mu_B \quad (III.5)$$

En effet, le nombre total d'électrons de valence z_{tot} est donné par la somme du nombre d'électrons de spin *up* et de spin *down*, tandis que le moment magnétique total M_{tot} est donné par la différence, c'est-à-dire, M_{tot} est le nombre de spin non compensés[12]. Il en résulte que :

$$M_{tot} = (N_{maj} - N_{min})\mu_B = (z_{tot} - 2N_{maj})\mu_B \quad (III.6)$$

Où N_{maj} et N_{min} sont les nombres d'états occupés de spin majoritaires et minoritaires, respectivement.

On considère le cas de nos alliages d'Heusler quaternaires étudiés CoVTiAl, CoVTiGa, qui ont 21 électrons de valence par maille élémentaire, $z_{tot} = 21$, 9 électrons de l'atome Co, 5 électrons de V, 4 électrons de l'atome Ti et 3 électrons de l'atome Z (Z=Al et Ga).

Le moment magnétique total est exacte $3.00 \mu_B$ pour les deux alliages d'Heusler quaternaires CoVTiAl, CoVTiGa par maille élémentaire. Cette valeur du moment magnétique total entières en bon accord avec nos calculs. Autrement dit, comme les bandes des spins minoritaires contiennent 9 électrons par maille élémentaire, ainsi, pour nos alliages les bandes de spins majoritaires contiennent 12 électrons ce qui entraîne exactement un moment magnétique de $3.00 \mu_B$ par maille élémentaire pour les deux alliages étudiés.

Le tableau III.4 présente les valeurs du moment magnétique total M_{tot} , les moments magnétiques atomiques et le moment interstitiel des alliages d'Heusler quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa dans la structure de type Y_1 calculés au paramètre de maille d'équilibre. D'après le tableau III.4, le moment magnétique total est localisé, provient principalement de l'atome de vanadium V, par contre la contribution des atomes Co et Ti est très faible. Cela est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire dans l'atome V, comme illustrer la figure III.6 et III.7. Pour CoVTiAl, les moments magnétiques total et partiel relativement, sont en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature [5,6]. Concernant le composé CoVTiGa, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour la comparaison.

Tableau III.4 : Les valeurs calculées du moment total en μ_B et les moments magnétiques partiels en μ_B pour l'alliage d'Heusler quaternaires CoVTiAl et CoVTiGa.

Composé	Approche	Co	V	Ti	Al/Ga	M_{int}	M_{tot}
CoVTiAl	GGA-PBE	0.24	1.98	0.24	-0.001	0.52	3.00
	Autre [5]	0.23	2.55	0.32	-	-	3.00
	Autre [6]	0.18	2.56	-0.06	0.02	0.33	3.00
CoVTiAl	GGA-PBE	0.26	1.96	0.26	-0.005	0.49	3.00

On peut aussi remarquer que dans la structure étudiée (Y_1), les moments magnétiques partiels des atomes Co, V et Ti sont alignés parallèlement. Ainsi, les atomes dans ces alliages sont en arrangement ferromagnétique. En conséquence, les alliages d'Heusler quaternaire CoVTiAl et CoVTiGa sont des ferromagnétiques spins gapless semi-conducteur.

A partir de tous ces résultats, il est évident que les alliages d'Heusler quaternaire étudiés sont des bons candidats pour les futures applications dans les domaines de la spintronique et l'optoélectronique.

Références

- [1] Elk version elk-6.3.2 [http : //elk.sourceforge.net](http://elk.sourceforge.net).
- [2] Koelling, D.D., Arbmán, G.O.: J. Phys. F: Met. Phys. 5, 2041–53 (1975).
- [3] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] Murnaghan, F.D.: Proc. Nat. Acad. Sci. of U.S.A. 30, 244–247 (1944).
- [5] K. Ozdogan, E. Sasioglu, and I. Galanakis, J. Appl. Phys. 113, 193903 (2013).
- [6] Saleem Yousuf, D.C. Gupta. Materials Science and Engineering B 221 (2017) 73–79.
- [7] A. ABADA, Thèse de Doctorat en science : calcul ab-initio des propriétés physiques des matériaux demi-métallique, Universités des Sciences et de la technologie d’Oran (USTO-MB).
- [8] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb(1-x)CaxS$, $Pb(1-x)$.
- [9] J. C. Slater. "The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects". *Physical Review*, 49(12): 931–937, June 1936.
- [10] Linus Pauling. "The Nature of the Interatomic Forces in Metals". *Physical Review*, 54(11): 899–904, December 1938.
- [11] Deepika. Rani, Lakhan Bainsla, Aftab Alam, and K. G. Suresh. J. Appl. Phys. 128, 220902 (2020).a.
- [12] F. FAID. Thèse de Doctorat : Contribution à l’étude des alliages d’Heusler à base de vanadium par les méthodes de premier principe. Université des Sciences et de la technologie d’Oran (USTO-MB).

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons présenté une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler quaternaire CoVTiAl et CoVTiGa. Nous avons utilisé dans nos calculs la méthode FP-LAPW implémenté dans le code Elk. Pour le traitement de l'énergie d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation).

Nous avons étudié les propriétés structurale des alliages d'Heusler quaternaire CoVTiAl et CoVTiGa dans trois structures : Y_1 , Y_2 et Y_3 dans deux configurations magnétique : magnétique avec spin et non-magnétique son spin. Les résultats obtenus montrent que ces alliages sont stables de la structure Y_1 dans la phase ferromagnétique, où tous les paramètres structuraux à l'équilibre sont déterminés dans cette phase. Ces résultats, ainsi que les paramètres de maille et le module de compressibilité obtenus sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Pour examiner la stabilité structurales et la possibilité de synthétiser expérimentalement ces alliages (CoVTiAl et CoVTiGa), nous avons calculé l'énergie de cohésion de chaque composé. Pour les deux composés, la valeur de l'énergie de cohésion calculée est négative ; cela signifié la stabilité physique de ces alliages dans la structure Y_1 et possible de les synthétiser expérimentalement.

La deuxième partie de ce travail est consacré à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques, l'analyse des différents résultats obtenus nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✚ L'étude de la structure de bandes électroniques des alliages d'Heusler CoVTiAl et CoVTiGa, montre un caractère spin gapless semi-conducteur.
- ✚ La densité d'états électronique montre une forte hybridation entre les états d des atomes de transitions (Co, V et Ti). Les bandes occupées au-dessous de niveau de Fermi pour les deux directions de spins (majoritaire et minoritaire) dues à une hybridation entre les orbitales d des atomes Co et V.
- ✚ Le moment magnétique total calculé pour les deux alliages étudiés (CoVTiAl et CoVTiGa) est entier, ce qui est en accord parfait avec la règle de Slater-Pauling.
- ✚ Nos résultats montrent que la contribution principale au moment magnétique total provient principalement de l'atome V. Les moments partiels des atomes Co, V et Ti sont alignés parallèlement, cela confirme que les alliages d'Heusler étudiés sont des ferromagnétiques spins gapless semi-conducteur.

Finalement, ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour l'intégration de ces composés semi-conducteur spin gapless, puisqu'il est possible de l'utiliser comme des candidats prometteurs pour des futures applications dans le domaine de la spintronique et l'optoélectronique.

المخلص:

في هذا العمل، أجرينا دراسة نظرية على بعض الخصائص البنيوية والمغناطيسية والالكترونية للمركبات CoVTiAl·CoVTiGa . بواسطة طريقة الموجات المستوية الخطية المتزايدة ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Elk في إطار نظرية دالية الكثافة. حيث عولج كمون الارتباط والتبادل بتقريب التدرج المعمم. (GGA-PBE) بدأنا بدراسة الاستقرار الكيميائي للمركبين من النوع Y1 و Y2 و Y3. تم حساب قيم الشبكة ومعامل الانضغاط والعزوم المغناطيسية للنوع الأكثر استقراراً من خلال تقريب GGA . كما تم حساب بنية النطاق وكثافة الحالة، من أجل معرفة قيمة وطبيعة الفجوة.

الكلمات المفتاحية : ,انصاف النواقل الخالية من الفجوات, Elk , GGA , FP-LAPW , DFT , CoVTiAl , CoVTiGa

Résumé :

Dans ce travail, on a effectué une étude théorique des propriétés structurales, magnétique et électronique des composés CoVTiAl, CoVTiGa dans. Cette étude effectués par une méthode ab-initio dite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémenté dans le code Elk dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Nous avons commencé par étudier la stabilité chimique des deux composés de type Y1, Y2, Y3. Les paramètre de maille optimisés, le module de compressibilité et les moments magnétiques pour le type le plus stable, sont calculé par l'approche GGA. Nous avons aussi calculé la structure de bande et la densité d'état, afin de connaitre la valeur et la nature du gap.

Mots clés: CoVTiAl, CoVTiGa, DFT, FP-LAPW, GGA, Elk, Spin gapless, Slater-Pauling.

Abstract:

In this work, we have presented a theoretical study of the structural, magnetic and electronic properties of the CoVTiAl, CoVTiGa compounds. This study carried out by an ab-initio method called the method of linearized augmented plane waves at total potential (FP-LAPW), implemented in the Elk code within the framework of the theory of functional density (DFT), The exchange potential and correlation was addressed by the generalized gradient approximation (GGA-PBE). We started by studying the chemical stability of the two compounds of type Y1, Y2, Y3. The optimized lattice parameters, the modulus of compressibility and the magnetic moments for the most stable type, are calculated by the GGA approach. Also calculated the band structure and the state density, in order to know the value and the nature of the gap.

Key words: CoVTiAl, CoVTiGa, DFT, FP-LAPW, GGA, Elk, Spin gapless and Slater-Pauling.