

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° :Ph/APP /01/ 2023



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Allali Fatna

Intitulé

L'effet de la pression sur la structure électronique et
magnétique des alliages d'Heusler

Soutenu le 08 / 06 /2023 devant le jury composé de :

LATELLI H'mida

Université de m'sila

Président

CHARIFI Zoulikha

Université de m'sila

Rapporteur

GHELLAB Torkia

Université de m'sila

Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je remercie tout d'abord **ALLAH** le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique et chimie, faculté des sciences Département de physique, Université de M'sila, Mohamed Boudiaf.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma directrice de mémoire le Pr. **Charifi Zoulikha**, Professeur à l'université de M'sila. Je lui exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour ses orientations et son aide.

Je remercie vivement le Pr. CHARIFI Zoulikha, le Pr. Latelli Hamida et Dr. Ghellab Torkia maître de conférences à l'Université de M'sila d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

J'exprime ma sincère gratitude à **Mme Mekki Houria**, doctorante à l'Université de M'sila, pour avoir bénéficié de ses connaissances scientifiques, approfondies, sa contribution dans ce travail et l'autonomie qu'elle m'a laissée tout en m'aiguillant sur des pistes riches et porteuses, malgré ses nombreuses occupations, avec son enthousiasme et sa gentillesse habituels.

Enfin, mes plus chers remerciements sont dédiés ma mère, mon cher mari qui m'ont entouré d'amour, d'affection et qui font tout pour ma réussite, que dieu les garde. Un remerciement particulier et sincère à mes adorables enfants dont je suis fière, ma famille, mes amis surtout kadeur, Dalila et Menad baya et mes collègues pour leurs encouragements, leur soutien, leurs conseils.

Allali Fatna

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A ma mère qui m'a bien éduquée

A mon marie qui m'aa encourager

A ma petite chère famille qui m'a soutenue durant la période d'études de master 1, master 2 (Amira, Sarra, Sami et Ilyes)

A tous ceux qui ont cru en moi qui m'ont aidé de près ou de loin durant mes études.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure.I.1	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) .	16
Figure.II.1	Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW.	25
Figure.II.2	Organigramme des programmes du code WIEN2K	30
Figure.III.1	Répartition des éléments composants les alliages Heuslers.	35
Figure.III.2	Représentation schématique de la structure L21, B2 et A2 pour l'alliage Heusler type X_2YZ .	36
Figure.III.3	Représentation schématique de la structure $C1_b$ du semi Heusler type XYZ .	37
Figure.III.4	Illustration schématique de la structure électronique des matériaux a) Métal b) demi-métal c) semi-conducteur d) isolant .	38
Figure.III.5	Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb	38
Figure.III.6	Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.	39
Figure.III.7	Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique.	41
Figure.III.8	position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab- initio.	41
Figure.III.9	Calculs ab initio des densités d'états (DOS) de NiMnSb.	44
Figure.VI.1	La représentation de la structure cristalline du composé CrZrAs des cinq types.	54
Figure.VI.2	Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction de paramètres de coupure $R_{MT}.K_{max}$ du composé CrZrAs.	55

Figure.VI.3.a	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type1.	58
Figure.VI.3.b	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type2.	69
Figure.VI.3.c	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type3.	69
Figure.VI.3.d	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type4.	69
Figure.VI.3.e	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type5.	60
Figure.VI.4	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique entre des cinq types du composé CrZrAs.	63
Figure.VI.5	L'effet de la pression sur le composé CrZrAs.	65
FigureVI.6	Comparaison des structures de bande électroniques des métaux, semi-conducteur et isolants.	68
FigureVI.7	La première zone de Brillouin des structures CFC.	68
FigureVI.8.a	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p=0$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA .	69
FigureVI.8.b	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p=0.065$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	69
FigureVI.8.c	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p=1.065$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	70
FigureVI.8.d	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p=2.0083$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	70
FigureVI.8.e	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p=3.0832$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	70

FigureVI.8.f	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 4.0296$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	71
FigureVI.8.g	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 5.0112$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	71
FigureVI.8.h	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 6.0298$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	72
FigureVI.8.i	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 7.0871$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	72
FigureVI.8.j	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 8.0832$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.	73
FigureVI.8.k	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 10.0728$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA .	73
FigureVI.8.l	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 12.0829$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA .	73
FigureVI.8.m	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 14.1018$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA .	74
FigureVI.8n.	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 16.1171$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA .	74
FigureVI.8.o	La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p= 17.0359$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA .	75
FigureVI.9	Variation de l'énergie de gap du composé CrZrAs en fonction de la pression.	76
FigureVI.10.a	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour par l'approximation GGA .	78
FigureVI.10.b	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $p= 0.056$ par les deux approximations GGA .	79
FigureVI.10.c	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $p= 1.0560$ par les deux approximations GGA .	80
FigureVI.10.d	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour	81

	p=2.0083 par les deux approximations GGA .	
FigureVI.10.e	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 3.0832 par les deux approximations GGA .	81
FigureVI.10.f	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 4.0296 par les deux approximations GGA .	82
FigureVI.10.g	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 5.0112 par l'approximation GGA .	83
FigureVI.10.h	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 6.0298 par les deux approximation GGA .	83
FigureVI.10.i	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour P=7.0871 par l'approximation GGA .	84
FigureVI.10.j	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 8.0832 par l'approximation GGA .	85
FigureVI.10.k	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 10.0728 par l'approximations GGA .	85
FigureVI.10.l	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 12.0829 par l'approximations GGA .	86
FigureVI.10.m	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p= 14.1018 par l'approximations GGA .	87
FigureVI.10.n	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p=16.1171 par l' approximation GGA.	88
FigureVI.10.O	La densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour p=17.0359 par l'approximation GGA .	88

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	page
Tableau. VI.1	Les position des atomes du composé CrZrAs .	50
Tableau. VI.2	Les valeurs de RMT, Kpoint et RMT*Kmax du composé CrZrAs.	56
Tableau.VI.3	Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' .	62
Tableau.VI.4	les distances entre proche voisin N-N du composé CrZrAs.	65
Tableau. VI.5	L'énergie minimal $E_{\min}$ et la pression du composé CrZrAs.	66
Tableau. VI.6	L'énergie de Fermie E_F et la pression P du composé CrZrAs.	67
Tableau.VI.7	L'effet de la pression P sur le gap E_g et sa direction.	77
Tableau.VI.8	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi avec les deux approximations GGA et mBJ-GGA avec la polarisation P pour le composé CrZrAs.	90
Tableau.VI.9	les moments magnétiques calculés pour CrZrAs.	91

Le Sommaire

Introduction générale	1
Référence	3
Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de la densité	
I.1. La Théorie de la fonctionnelle de la densité	5
I.1.introduction	5
I.2. Equation de Schrödinger	5
I.3. Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	7
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	7
I.3.2. Approximation de Hartree	8
I.3.3 Approximation de Hartree-Fock	8
I.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	9
I.4.1 Introduction	9
I.4.2. La densité électronique	10
I.4.3. Théorème de Hohenberg-Kohn	10
I.4.3.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn	11
I. 4.3.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn	12
I.4.3.3 Equations de Kohn et Sham	13
I. 5 Le traitement d'échange-corrélation	13
I. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation).....	17
I.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)	18
I.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin.....	18
I.5.4 Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	18
Référence.....	21

Chapitre II : les méthode de calculs

II.1. Introduction.....	24.
II.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	25
II.3. Principe de la méthode LAPW	26
II.4 .Concept de la méthode FP-LAPW.....	28
II.5 . CODE WIEN2k.....	28
Référence.....	30

Chapitre III : généralites sur les alliages Heusler

III.1.Introduction.....	33
III.2. Classification des alliages d’Heusler.....	34
III.2.1. Full-Heusler.....	34
III.2.2. Les alliages demi-Heusler.....	34
III.2.3. Alliages Heusler inverses.....	35
III.2.4. Les alliages Heusler quaternaires.....	35
III.3. Structure cristallographique des alliages d’Heusler.....	36
III.4. Procédés de synthèse des Heusler	39
III.5. Application des alliages Heusler	39
III.5.1. Demi-métallicité des alliages Heusler.....	40
III.5.2. Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre.....	42
III.5.3. Le magnétisme et les alliages Heusler	42
III.3.4. La spintronique et les alliages Heusler	43
Référence.....	45

Chapitre VI : Résultats et discussion

VI.1. Introduction.....	49
V1.2. La structure cristalline de composé CrZrAs.....	49
V1.3. Détails des calculs.....	53

VI.3.1. Convergence de RMT*Kmax et NKpoint.....	54
VI.4. Les propriétés structurales du composé CrZrAs	55
VI.4.1. Energies totales et paramètres de maille	55
VI.4.2. Etude de la stabilité des phases du composé CrZrAs	61
VI. 5.Les distances interatomique	63
VI.6 .1. L'effet de la pression sur le composé CrZrAs	64
VI.6.2 : L'effet de pression sur le paramètre de réseau.....	64
VI.6.3 : L' effet de la pression sur l'énergie minimale du composé CrZrAs	64
VI.6.4 . L'effet de la pression sur l'énergie de Fermie	65
VI.7. Les Propriétés électroniques de composé CrZrAs	65
VI.7.1. Structure de bandes d'énergie	66
VI.7.2. L'effet de pression sur les propriétés structurales et electroniques Structures du BAND	68
VI.7.3. L'effet de pression sur le gap énergétique du compose CrZrAs.....	75
VI .7.4. La densité d'états	
électronique.....	75
VI.8. les propréités magnétiques du composé CrZrAs	90
VI.8.1. Moment magnétique des composés	90
VI.8.2. Le comportement de Slater - Pauling	91
Référence.....	93
Conclusion général.....	94
Résumé.....	96

Introduction générale

Dans nos jours, la technique des dispositifs électroniques et magnétiques connaît un développement énorme et incessant, ceci est dû à la connaissance plus ou moins profonde des propriétés physiques de la matière.

En particulier les sciences des matériaux dans divers domaines, où elles ont conduit à l'émergence de nouveaux matériaux multifonctionnels qui ont un potentiel capable de révolutionner les applications technologiques et les applications énergétiques futures, comme les matériaux thermoélectriques en raison de leurs propriétés physiques importantes.

Parmi ces substances d'importance technologique et technique figurent les composés de Heusler et semi-Heusler. Les alliages Heusler présentent une catégorie particulière de composés intermétallique.

Ils portent le nom de Friedrich Heusler, qui a découvert en 1903 que Cu_2MnAl était ferromagnétique, bien que l'alliage soit constitué d'éléments non magnétiques [1]. Depuis la prédiction de la moitié minérale par Groot et *al.* en 1983, à partir de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique pour l'alliage Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts théoriques et expérimentaux. Parmi les avantages des alliages Heusler c'est que les propriétés de nombreux composés de cette famille peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [2]. Par exemple, les composés de Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les semi-conducteurs affichent une autre sous-classe majeure avec plus de 250 représentants et sont considérés comme des matériaux nouveaux pour la technologie énergétique. Leurs bandes interdites peuvent facilement être réglées de 0 à 4 eV en modifiant leur composition chimique. Ainsi, ils attirent une attention remarquable en tant que candidats potentiels pour des applications dans les cellules solaires et les matériaux thermoélectriques [3]. A cet effet, nous nous sommes intéressés à étudier le cas d'un alliage semi-Heusler.

Dans ce travail, nous avons réalisé les résultats par la méthode **ab-initio** avec le code **Wien2k**, qui est proposé pour la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (**FP-LAPW**) implémentée dans le code **Wien2k**. L'objectif de ce travail est une contribution par une étude théorique pour déterminer des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé CrZrAs . Les propriétés de ces alliages ayant un intérêt pour les applications spintroniques et nanoélectroniques qui attirent

l'attention des chercheurs pour développer des blocs des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique.

Le présent travail est devisé en quatre chapitres, dans le **chapitre I**, nous avons présenté la méthode théorique utilisée, c'est une méthode quantique implanté dans le code de nos calculs, ainsi que les approximations de base et l'évolution de la méthode, Dans le **chapitre II**, nous exposerons la méthode qui utilise le formalisme de la DFT pour traiter le potentiel, c'est la méthode de tous électron FP- LAPW.

Le **chapitre III** contient des informations générales sur la famille des alliage étudiés dans ce travail, les alliages de **Heusler** avec un exemple d'application.

Dans le dernier chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques, pour le composé CrZrAs, Nous avons utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA pour déterminer les propriétés physiques.

Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Référence

- [1] F. Heusler, W. Starck, E.Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [3]T. Graf, C. Felser, Stuart S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011)1.

Chapitre I

*La théorie de la
fonctionnelle de la
densité DFT*

I.1.Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques des matériaux. L'objectif principale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par la méthode traditionnelles) par la densité électronique de charge. La méthode DFT est les plus utilisée pour le calcul quantique de la structure électronique. Dans ce chapitre nous détaillons les différents niveaux d'approximations qui interviennent en œuvre pratique En 1926, Erwin Schrödinger (Prix Nobel de physique en 1933) présente la formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes, sous la forme d'une équation d'onde [1].

En mécanique quantique, cette équation joue un rôle équivalent à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique.

I.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]:

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

ou $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$$

$\vec{r}_i, i = 1, \dots, N_e$ Représentent les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électron et $\vec{R}_i, i = 1, \dots, N_a$ sont les coordonnées des noyaux, N_a est le nombre d'atomes dans le système. Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire [2]:

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

Où $\hat{T}$ et $\hat{V}$ les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a:

$$T = T_e + T_N \quad (\text{I.3})$$

$$V = V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{I.4})$$

Où:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{I.5})$$

est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e la masse de l'électron.

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (\text{I.6})$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau.

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.7})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I.8})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$V_{N-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.9})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

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

$$(T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{I.10})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (I.10). Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien $\hat{H}$ pour un

système de l'ordre de 10^{23} électrons est évidemment hors de portée. On doit alors utiliser des méthodes approximatives. Les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations.

I.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] est l'approximation fondamentale sur laquelle repose beaucoup de calculs de la physique moléculaire et de la physique de la matière condensée [4-5]. Le bien fondé de cette approximation repose sur la grande différence d'inertie entre électrons et noyaux et la différence de rapidité des mouvements des électrons et des noyaux suggèrent de traiter dans une première étape le seul mouvement des électrons, les noyaux étant pris carrément immobiles. Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.11})$$

Où $\vec{R}$ et $\vec{r}$ ($\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N\alpha}$) désignent respectivement les coordonnées ($\vec{R}, \vec{r}$ ($\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N\alpha}$) des noyaux et ($\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$) ceux des électrons. La fonction électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées et paramétriquement des coordonnées $\vec{R}$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$(T_e + T_N + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN})(\Psi_N \Psi_e) = E(\Psi_N \Psi_e) \quad (\text{I.12})$$

On suppose : $T_N(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e T_N \Psi_N$

L'approximation de Born-Oppenheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors:

$$H(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e (T_N + V_{NN}) \Psi_N + \Psi_N (T_e + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e = E \Psi_N \Psi_e \quad (\text{I.13})$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. En premier lieu, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(T_e + V_{Ne} + V_{ee})\Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha)\Psi_e \quad (\text{I.14})$$

Avec E_e l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes. En second lieu, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons:

$$(T_N + V_{NN})\Psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha))\Psi_N \quad (\text{I.15})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (I.14),

où les $\vec{R}_\alpha$ sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à N électrons inaccessible directement par résolution de l'équation de Schrödinger. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

I.3.2 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (I.14) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique Ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I.16})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (I.10). Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien $\hat{H}$ pour un système de l'ordre de 10^{23} électrons est évidemment hors de portée. On doit alors utiliser des méthodes approximatives. Les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations.

I.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater [8-10].

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.19})$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\Psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons. La fonction donnée par l'équation (I.19) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{i=1}^{N_e} \int \frac{|\vec{\varphi}_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{i=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.20})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (I.20)). Chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I.17) et celle déterminée à partir de (I.15) est l'énergie d'échange. Les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins oppsés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (I.15) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater [11] permet

de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme :

$$V_X(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad V_X(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.21)$$

où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Slater pose $\alpha = 1$ ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toute fois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I.4.1 Introduction :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) [12-13] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons [14]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux développés par Llewellyn Thomas [15] et Enrico Fermi [16]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons,

considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [17].

en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

I.4.2 La densité électronique :

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace [18].

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \end{cases} \quad (I.22)$$

$\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$ défini par $\vec{r}$. Ainsi, la densité électronique à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires à la description de la

liaison chimique [19]. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

I.4.3 Théorème de Hohenberg-Kohn :

Les deux postulats de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale.

I.4.3.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [20] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur (champ créé par les noyaux ou un champ appliqué, etc.), est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Puisque $\rho(\vec{r})$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques de système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électron N , des positions $\vec{R}_\alpha$ des charges nucléaires Z_α , par ajout de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie fondamentale propre de ce système.

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E .$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $(\rho(\vec{r}), E) = E[\rho]$ que nous pouvons réécrire en séparant distinctement

les parties qui sont dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(r) V_{ext}(\rho(\vec{r})) dr \\
E[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \\
F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]
\end{aligned}
\tag{I.23}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn F_{HK} . Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho]$ et l'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ due à l'interaction entre électrons. L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue. Par contre, nous pouvons extraire V_{ee} de la partie classique de l'énergie de Hartree.

$$V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \tag{I.24}$$

I. 4.3.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn :

Nous venons de voir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûres qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second postulat que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E(\rho_{test})$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$ et associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E(\rho)$ et non d'une fonction d'onde $E(\Psi)$.

À partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \tag{I.25}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre).

Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (lesquelles dépendent de $3Ne$ variables, Ne le nombre total d'électrons) par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et celle de Kohn et Sham [21].

I.4.3.3 Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (φ_i)
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\varphi_i|^2$ sur tous

les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par $\vec{r}$;

L'énergie cinétique (T_e) et l'énergie potentielle (V_{ee}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique. L'énergie cinétique classique T_e^{ind} provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique V_{ee}^{cla} n'est autre que l'énergie de Hartree.

Le reste des énergies cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\vec{r})$ qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [22-26]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = T_e^{dep} + V_e^{dep} \quad (\text{I.26})$$

Ce terme d'échange-corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes) de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $V_{ext}[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_e^{ind}[\rho]$ et $V_{ee}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme Exc représente ce qui n'est pas connu, c-à-d l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit Exc .

De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système. L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel ($V_{ext}(\vec{r})$), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes T_e^{ind} un terme dépendant du potentiel effectif. Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe ($V_{ext}(\vec{r})$), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-- corrélation définit comme suit :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.27})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono-électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn –Sham :

1-La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.28})$$

2-La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les (φ_i)

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.29})$$

3-La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N_e fonctions d'onde mono-électroniques

$$\varphi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.30})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente.

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule π avec l'équation (I.28) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (I.29) pour φ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (I.30) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation :

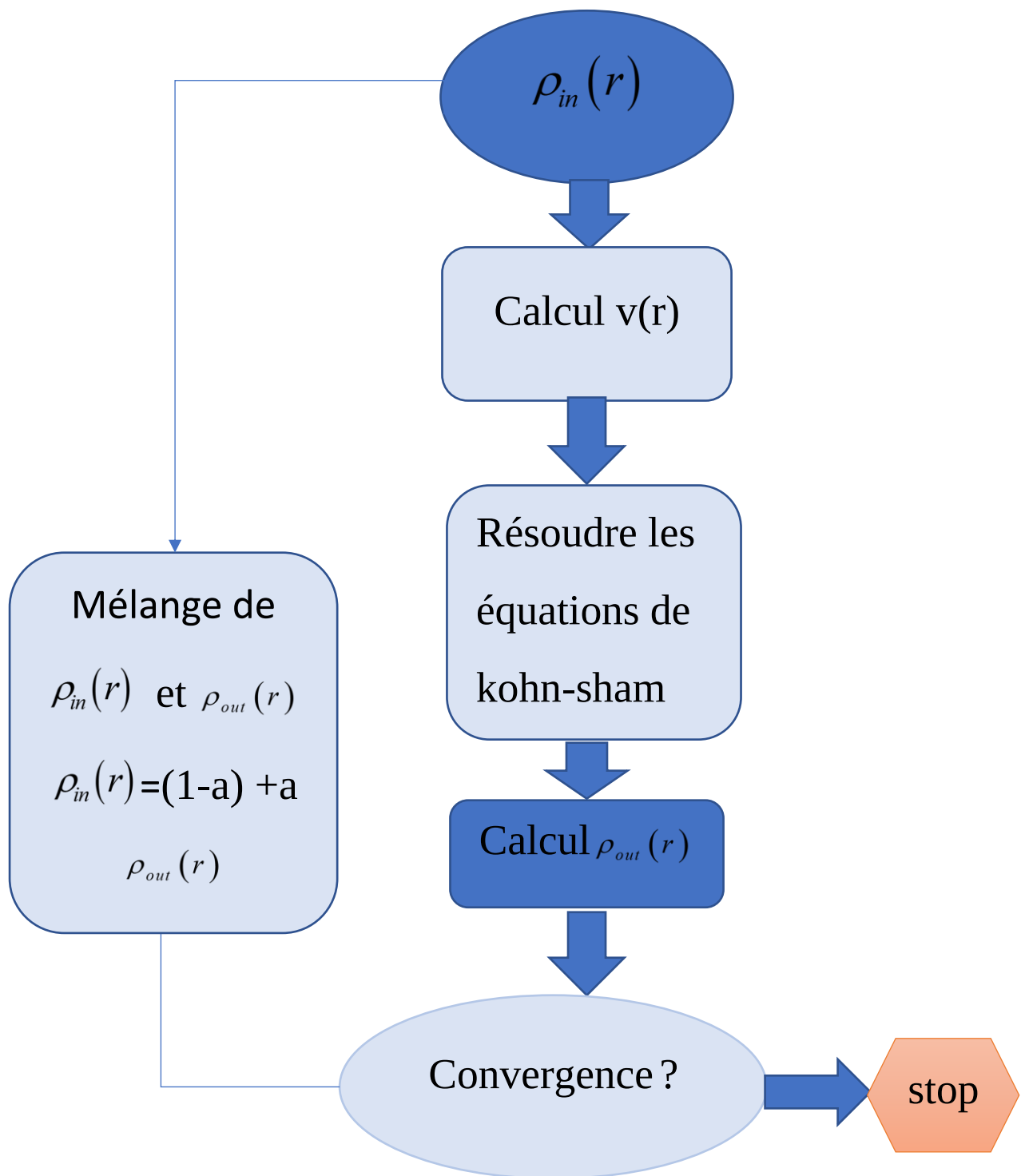


Figure I.1 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT).

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, mais la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. Cependant, quelques approximations ont été proposées.

I. 5 Le traitement d'échange-corrélation :

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

I. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que localement, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position $\vec{r}$ un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point $\vec{r}$. Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement; proposée originellement par Kohn et Sham [28], est de la forme :

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

où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder [29]. D'autres travaux tels que ceux de Perdew-Zunger [30] ou Ortiz-Ballone [31] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents. L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement

homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

I.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange – corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [32] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))] d^3r \quad V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (I.33)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))]$ comme les formes de Becke [33], de Perdew et Wang [34] et la plus populaire de Perdew, Burke et Enzerhoft [35]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

I.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation du spin : $\rho \uparrow$ est différente de $\rho \downarrow$ L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [36-38]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r \quad (I.34)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}), \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \vec{\nabla} \rho \uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (I.35)$$

$\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ symbolisent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire minoritaire.

I.5.4 Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :

La structure électronique des solides périodiques peut être calculée en utilisant les équations de Kohn et Sham données par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{eff,\sigma}^{KS} \right] \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\sigma} \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{I.36})$$

$\varphi_{i,\sigma}(\vec{r})$ Sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{I.37})$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$ Est la somme du potentiel externe, le potentiel de Hartree et le terme d'échange - corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [39] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides).

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [40] est comme suit:

$$V_{x,\sigma}^{mbj}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{I.38})$$

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$ La densité électronique.

$t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma} \nabla^* \psi_{i,\sigma}|^2$ La densité d'énergie cinétique.

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[1 - e^{x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right]$ Le potentiel de Becke –Roussel

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien. $x_\sigma(r)$ est déterminé par une équation non -linéaire impliquant $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma$ et t_σ .

La fonction b_σ est donnée par :

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [40]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [40]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.39)$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

$$\alpha = -0.012 \quad \text{et} \quad \beta = 1.023 \text{bohr}^{\frac{1}{2}}.$$

En conclusion, l'approximation mbj fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [41], contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par le mbj couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson(BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code Wien2K [41,42].

Références :

- [1] Schrödinger, E., Quantization as a Problem of Proper Value (Part) , Ann. phys. (1926)
- [2] P. Kireev, la physique des semiconducteurs, 2ème édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [4] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
- [5] L. H. Thomas, the calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, 542 (1927).
- [6] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] J.C. Slater, the Self-Consistent Field For Molecules and Solids, Mc Graw - Hill. N Y (1974).
- [8] M. J. S. Dewar, The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw - Hill Ed., 57 (1969).
- [9] R.G. Parr, The quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [10] V. Fock, Z. Ann. Physik. 62, 795 (1930).
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 864 (1964).
- [13] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46, 6671 (1992)
- [14] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [15] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [16] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Roy. Soc, Vol 26, 376 (1930).
- [18] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).

- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd ed, Wiley (2001).
- [20] J. C. Slater, *Advances in quantum chemistry* 1, 35 (1964).
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 137, 1697 (1965).
- [22] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F*4, 1170 (1974).
- [23] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [24] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [25] C. O. Alonbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* 29, 2322 (1984).
- [26] A. Savin, H. Stolle et H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).
- [27] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a stepby-step introduction.*, Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven (2002).
- [28] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22:807, (1969).
- [29] D. M. Ceperely and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 566 (1980).
- [30] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23, p 5048 (1981).
- [31] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B.* 50, p 1391 (1994).
- [32] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, p 3098 (1988).
- [34] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45, p 13298 (1992).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, *Phys. Rev. Lett.* 77, p 3865 (1996).
- [36] S. Lardjane, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [37] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [38] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23(10), 5048-5079 (1981).

- [39] F. Tran and P. Blaha, *phys. Rev. Lett* 102, 226401 (2009).
- [40] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [41] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Mater* 19, 196208(2007).
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology, Austria (2008).

Chapitre II

LAPW

II.1.Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière. La *DFT* est un outil puissant qui présente un grand succès dans de nombreuses applications. Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leurs points communs la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio (les méthodes des premiers principes), la méthode des Ondes Planes Augmentées linéarités à Potentiel Total (FP-LAPW) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul ; ces différents types de la méthode LAPW seront présentés dans les paragraphes suivants. Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés des solides, ces méthodes sont classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales).

- Les méthodes empiriques sont à l'origine des résultats expérimentaux obtenus.
- Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent approximativement l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales, c'est-à-dire les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

II.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) [1] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de région (Figure II-1) :

- La région Muffin-tin (MT) prise près du noyau atomique, définie par des sphères « Muffin-tin » (MT) de rayon R_α , où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger »

- La région interstitielle (I) située entre les atomes où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

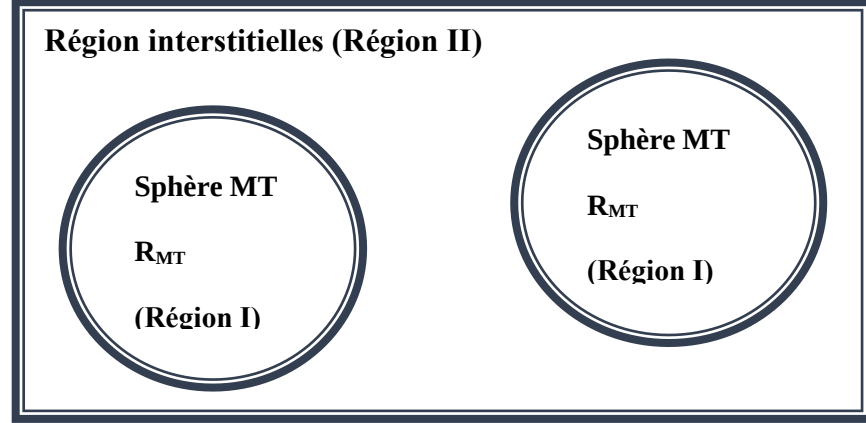


Figure II.1 : Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in \text{I} \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G e^{i(G+K)r} & r \in \text{II} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Où A_{lm} et CG sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire. $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (I-33) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$\left((E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \right) \quad (\text{II.3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les Alm ont été définis en termes des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l'}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_1(R)} \sum_G C_G j_l(|k+g|) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.4})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère. Donc les Alm sont déterminés par les coefficients des ondes planes CG et les paramètres de l'énergie El , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients Al_m contiennent le terme $Ul(r)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie El à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $Ul(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnels dû à la fixation de El conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [2] et Andersen [3].

II.3 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in \text{I} \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r \in \text{II} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II.5})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.6})$$

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

$$U(r) = U_l(\varepsilon_L, r) + (\varepsilon - E_L) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_L)^2) \quad (\text{II.7})$$

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

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

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul El , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [4]. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si Ul est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.4 Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (FP-LAPW) [5] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférentiellement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Donc, elle garantie la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{a l'interieur de sphère} \\ \sum_k V_K e^{ikr} & \text{a l'exterieur de la sphère} \end{cases} \quad (II.8)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_K e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (II.9)$$

II.5 CODE Wien2k

Wien2k est un programme informatique écrit en Fortran pour effectuer des calculs quantiques sur les solides périodique, ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui utilise FP-LAPW comme une méthode de calcul quantique sur les solides possédant la propriété de périodicité pour faire des études sur les matériaux à l'aide de

simulations et afin d'extraire plusieurs propriétés.

À l'origine, **WIEN2k** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. [8] et il est soumis à plusieurs modifications et améliorations tels que WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. La conformation technique de ce code contient des sous programmes écrits en fortran 90. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme de la **Figure II.2**. Les programmes sont organisés comme suit : Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [6-7]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont :
 - **NN** : Ce sous-programme calcule les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique.
 - **SGROUP** : détermine le groupe spatial du composé.
 - **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
 - **SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
 - **KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.
 - **DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.
2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :
 - **LAPW0**: Génère le potentiel à partir de la densité.

- **LAPW1:** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
 - **LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
 - **LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.
 - **MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.
3. Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

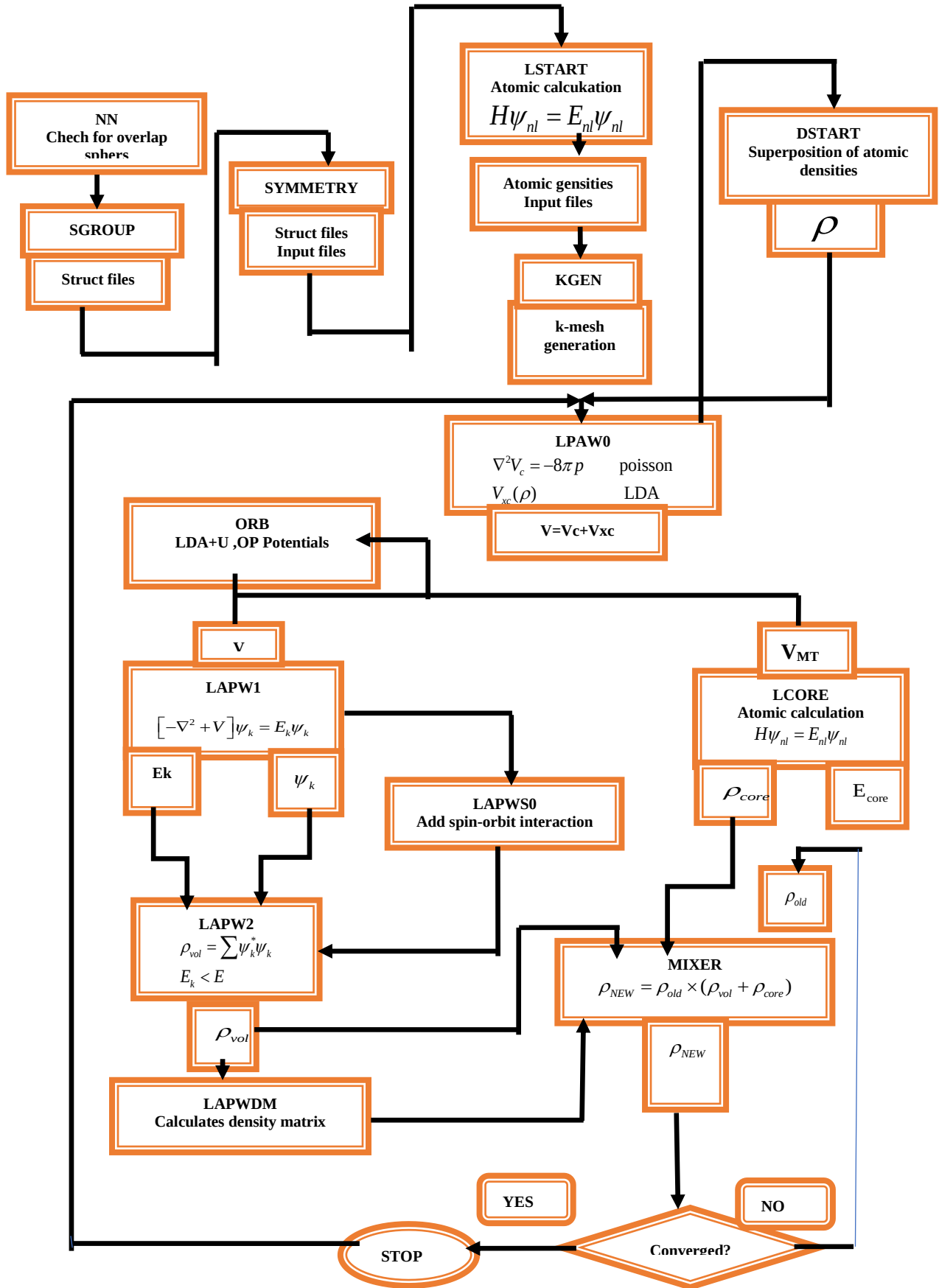


Figure II.2 Organigramme des programmes du code WIEN2K.

Références :

- [1] Schrödinger ,E.,Qantization as a Problem of Proprer Value (PartI) ,Ann.phys. (1926).
- [2] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [3] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [4] Amel MEZIANI, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃, thèse de doctorat, université de Annaba (2012).
- [5] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64, 19, 1951341 (2001).
- [6] K., C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}*. Physical Review B, **42**(4) 2051-2061 (1990).
- [7] X.G. Wang, et al., *The Hematite (α - Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, **81**(5) 1038-1041(1998).
- [8] j.A.White and D.N.Bird, Phys.Rev. B.50.4954.(1994).

Chapitre III

Généralités sur Les
alliages d'Heusler

III.1.Introduction :

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 50% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle au constant amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunnelin Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975[1], l'injection de courant polarise en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observe par Johnson and Silsbee en 1985[2], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnéto résistance) découvert par Fert. et al. En 1988 [3] et Grunberg et al. en 1989 [4].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down sont différentes. On parle alors de spin majoritaire et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une

différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

III.2. Classification des alliages d'Heusler

Les alliages de Heusler sont des composés ternaires, quaternaires ou autres de type ferromagnétique : ils ont suscité un intérêt scientifique renouvelé parce qu'ils étaient censés être de nouveaux candidats pour des applications futures. Les composés intermétalliques de Heusler sont des composés ferromagnétiques ternaires de formule générale (X_2YZ) , découverts pour la première fois - il y a un siècle - par l'ingénieur allemand Friedrich Heusler en 1903, étudiant l'alliage (Cu_2MnSb) , il le trouve qu'il se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes car ils présentent une aimantation non nulle en les combinant [1 ;2]

C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le (Mn) qui contribuent au moment magnétique de spin dans ces alliages [3]. Il est intéressant de relever que le (Mn) pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection près de 3000 composés identifiés. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement d'un métal, semi métal, semi-conducteur, supraconducteur.

III.2.1. Full-Heusler

Les Heusler Full-Heusler ou complet ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe III, IV ou V (**figure I.1**). Dans certains cas, Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux. L'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V est placé à la fin [3-4]. L'ordre de l'emplacement des éléments qui constituent le composé Heusler peut changer en fonction du degré d'électropositivité, exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [5]. L'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

(UICPA).

III.2.2. Les alliages demi-Heusler

Les alliages Heuslers complet ont pour formule générale X_2YZ avec un groupe $Fm\bar{3}m$ d'espace. Quand un des atomes X est remplacé par un autre élément nous pouvons obtenir un alliage semi-Heusler quaternaire de type $XX'YZ$ avec le groupe d'espace $F4\bar{3}m$. La structure prototype d'alliage semi Heusler quaternaire est celle du composé $LiMgPdSn$. Aussi si la position X' reste vacante la structure est de type XYZ ce qui représente un semi Heusler ternaire. Les semi Heusler cristallisent dans une structure cubique à face centrée.

III.2.3. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule où la X YZ_2 valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$ où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [6].

III.2.4. Les alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$ également connue sous le nom de composés Heusler de type $LiMgPdSb$ [11] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X , X' et Y sont des atomes de métaux de transition.

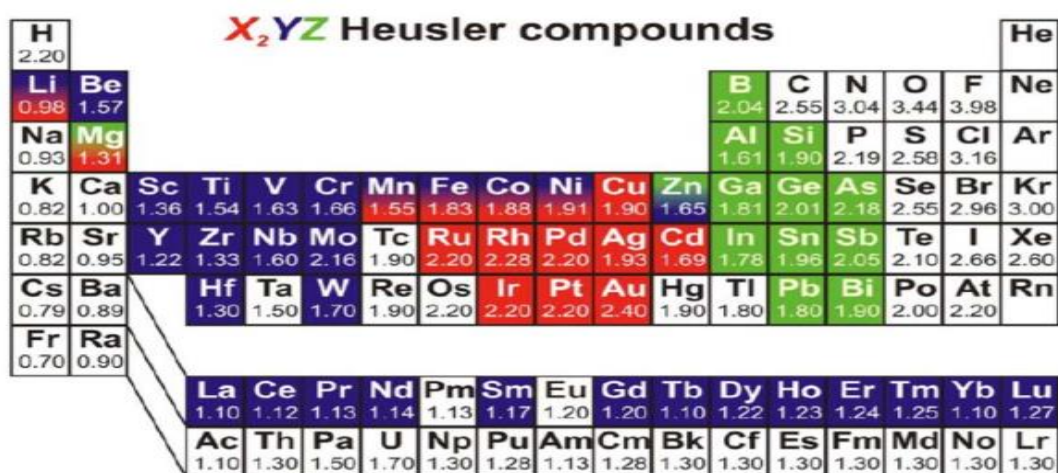


Figure III.1 : Répartition des éléments composants les alliages Heuslers [7].

Ces alliages peuvent être admis comme des composés constitués de deux parties : les atomes X et Y ont un caractère cationique différent, tandis que l'atome Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. L'absence d'une partie des atomes Y (phases d'Heusler : X_2YZ), remplacée par un sous-réseau ordonné de lacunes [8] permet d'obtenir des propriétés semi-conductrices, voir semi-métalliques. Ces composés présentent ainsi des facteurs de puissance ($S2\sigma$) relativement élevés, à la fois en type n et en type p. De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou dopages possibles permet de moduler les propriétés structurales, thermodynamiques, thermoélectriques et autres.

III.2 3. Structure cristallographique des alliages d'Heusler

Les composés full Heusler (X_2YZ) commandés avec la stœchiométrie 2: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl (L21) qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225) [9]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés (les atomes Y et Z ont 8 atomes X comme premiers proches voisins et l'atome X a 4 atomes Y et 4 atomes Z comme premiers proches voisins). Si l'atome Y est plus électronégatif que l'atome X, le composé se cristallise dans la structure prototype $AgLi_2Sb$ qui appartient au groupe d'espace $F4\bar{3}m$ (216) [10].

Lorsque les atomes Y et Z sont localisés de manière aléatoire, la structure cristalline **L21** de phase complètement ordonnée passe à la phase B2 partiellement désordonnée. Les sites Y et Z sont peuplés aléatoirement avec des atomes Y et Z ce qui donne une structure

semblable à celle du CsCl. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, elle passe à la phase A2 complètement désordonnée **figure III. 2**. Il a été rapporté en 2004 par l'équipe d'A.J. Freeman (Northwestern University, Chicago) que certains types de désordre peuvent conduire à des états supplémentaires au niveau de Fermi, réduisant ainsi la polarisation en spin ce qui va se répercuter sur les propriétés des composés.

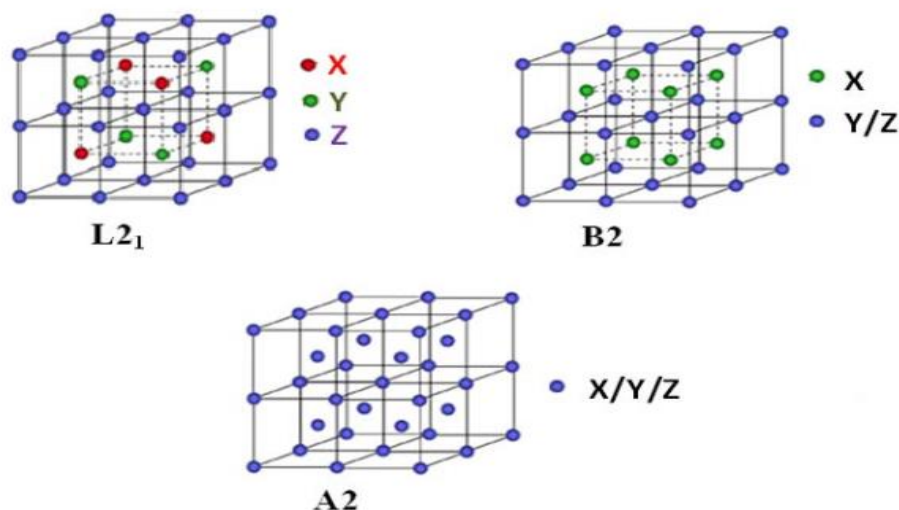


Figure III. 2. Représentation schématique de la structure L21, B2 et A2 pour l'alliage Heusler type X_2YZ .

Les alliages semi Heusler ternaires (XYZ) commandés avec la stœchiométrie 1: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique avec le prototype $MgAgAs$ (C1b, groupe spatial type de tétraédrique structure la de combinaison d'une dérivée être peut qui (216)) $3m\bar{F}4$ zinc blend et la structure de type rock salt (**figure III.3**).

La structure semi Heusler est constituée de trois sous-réseaux cfc interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z respectivement. Ces éléments peuvent peupler des positions atomiques dans trois arrangements de types différents [11]: Type (I) $X(0,0,0)$, $Y(1/2,1/2,1/2)$, $Z(1/4,1/4,1/4)$, Type (II) $X(1/2,1/2,1/2)$, $Y(1/4,1/4,1/4)$, $Z(0,0,0)$ et Type (III) $X(1/4,1/4,1/4)$, $Y(0,0,0)$, $Z(1/2,1/2,1/2)$. La position $(3/4,3/4,3/4)$ est vacante pour ce type de composés. Les semi Heusler quaternaires de formule chimique $XX'YZ$ cristallisent dans la structure prototype du $LiMgPdSb$ [12] de groupe spatial $F4\bar{3}m$ (**figure III.4**). Au sein de la structure cubique, les éléments X, X', Y et Z peuvent être arrangés selon trois

différents types:

Type (I)

$X(0,0,0)$, $X'(1/4,1/4,1/4)$, $Y(1/2,1/2,1/2)$, $Z(3/4,3/4,3/4)$, Type (II)

$X(1/2,1/2,1/2)$, $X'(0,0,0)$, $Y(1/4,1/4,1/4)$, $Z(3/4,3/4,3/4)$ et Type (III)

$X(0,0,0)$, $X'(1/2,1/2,1/2)$, $Y(1/4,1/4,1/4)$, $Z(3/4,3/4,3/4)$.

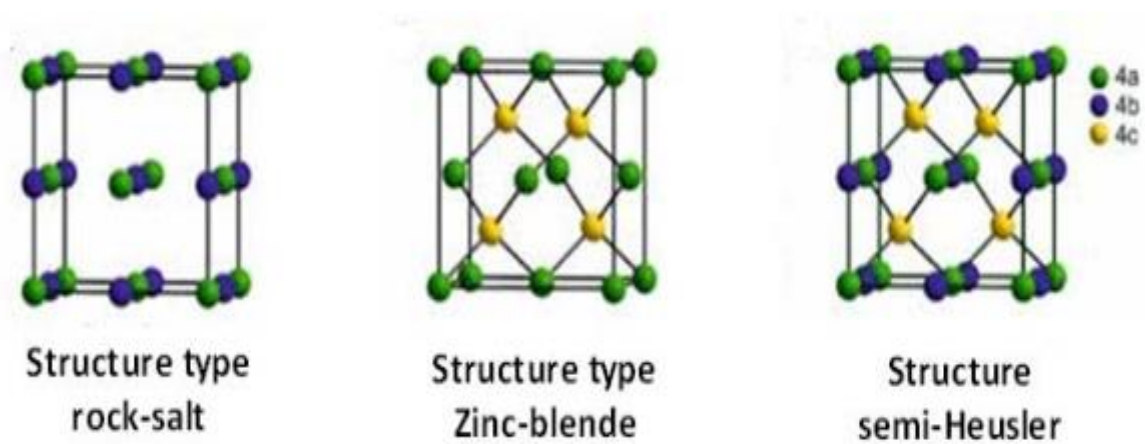


Figure III.3 Représentation schématique de la structure $C1_b$ du semi Heusler type XYZ.

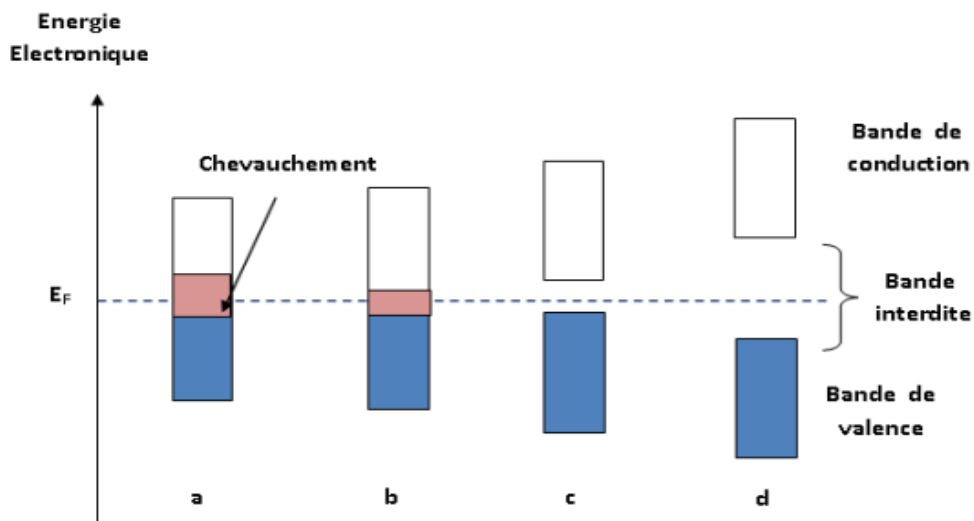


Figure III. 4 Illustration schématique de la structure électronique des matériaux a) Métal

b) demi-métal c) semi-conducteur d) isolant.

Les caractéristiques des composés XYZ dépendent fortement du nombre d'électrons de valence (N_v). En 1970, Jeitschko a constaté [13] que les électrons de valence déterminent la structure de bande et par conséquent ils sont responsables des propriétés physiques de ces types de composés. Les composés avec $N_v = 21$ ou 22 tel que le NiMnSb ont été considérés comme des semi-métaux ferromagnétiques [14] alors que les composés avec $N_v = 20$ ne sont pas stables en raison de la localisation du niveau de Fermi aux états de la région anti-liante [15]. Les composés avec $N_v = 18$ ont été considérés comme semi métalliques ou semi-conducteurs extraordinairement stables. Une illustration schématique de la structure de bande des différents groupes est donnée par la **figure III.5**.

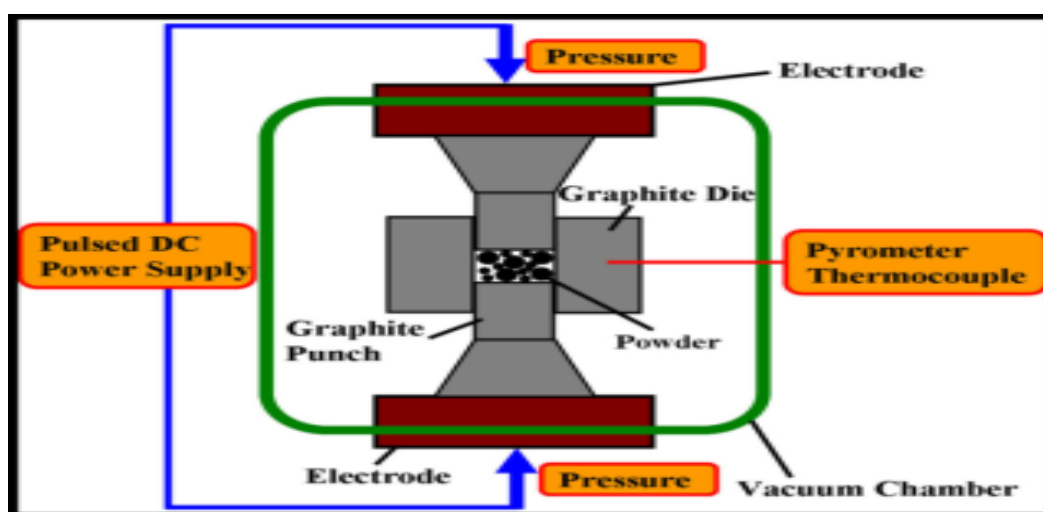


Figure III.5. Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb.

III.2.4. Procédés de synthèse des Heusler

Les méthodes de synthèse des composés Heuslers sont diverses et variées. La méthode la plus utilisée reste le SPS [16] « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre. Dans la pratique, les poudres ou éventuellement les nano-poudres sont enfermées dans un container de forme cylindrique, généralement en graphite. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression (**Figure III.6**).

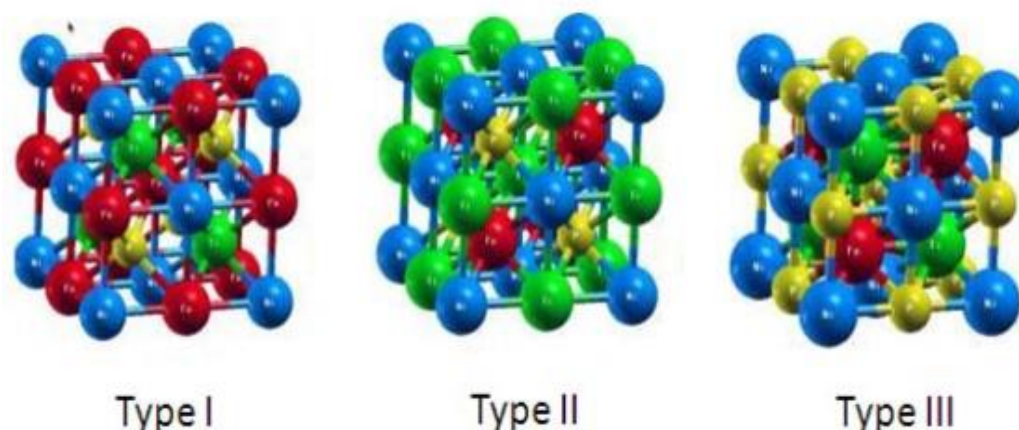


Figure III.6 Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.

Cette méthode permet de fritter très rapidement les matériaux sans pour autant faire grossir significativement la taille de grain. On peut ainsi conserver une microstructure ou une nanostructure souhaitée après le frittage. Le terme plasma dans la dénomination de la méthode provient du fait que l'on suppose qu'il se forme un plasma à la surface des grains pendant le frittage [17].

III.2.5. Application des alliages Heusler

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semi-métallique [18] et la température de Curie élevée [19]. Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique (Half Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [20]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quand au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de

l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [21]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, l'optoélectronique [22], la supraconductivité [23], la mémoire à forme magnétique [24].

III.3.1. Demi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [25], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler NiMnSb. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up: $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down: $N_{\downarrow}(E_F)$). Nous pouvons définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [26] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$$

Les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (Figure I.7). Après la synthèse des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, la demi-métallicité est rapportée sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler [27], de Co_2MnSi et de Co_2MnGe par Ishida [28] et de Co_2FeSi [29] par K. Inomata.

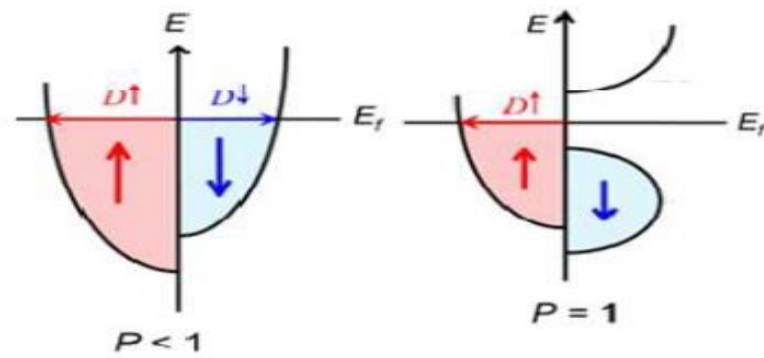


Figure III 7: Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique.

Xu et al. [30] ont étudié la demi-métallicité de Co_2FeAl sous forme de massif et de couche mince, respectivement et ont montré que la demi-métallicité s'atténue avec la réduction de taille qui est associée au désordre chimique.

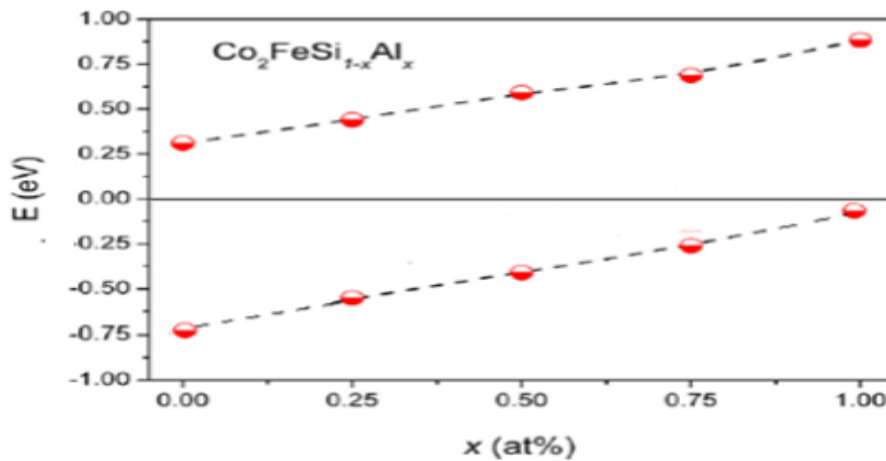


Figure III.8 position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab- initio.

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire tel que le $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ et $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$ [31]. Gercsi et al. [32] ont étudié l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ et ont montré que la

largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al comme illustré sur la **figure 1.8**. Plusieurs études effectuées jusqu'à présent sur des composés ternaires semi Heusler ont montré que les alliages possédant 18 électrons de valence sont des semi conducteurs et présentent d'excellentes propriétés thermo-électriques (cas des CoTiSb, NiTiSn), ou des demi-métaux (cas du CoNbSn). Aussi, des recherches ont été réalisées pour déterminer le caractère demi métallique dans les alliages semi Heusler quaternaires. Alijani et al. [33] concluent que les composés NiFeMnGa et NiCoMnGa sont des demi-métaux ferromagnétiques et le CuCoMnGa revêt le caractère métallique ferromagnétique. Gökoğlu [34] a prédit que NiCoCrGa était un demi-métal typique avec une polarisation de spin très élevée de 0,96. En conclusion à cette partie, la plupart des alliages semi Heusler qu'ils soient ternaires ou quaternaires sont prédits semi-métalliques et leur moment magnétique total est relié au nombre d'électrons de valence N_v suivant la loi de Slater-Pauling : $M_{tot} = (N_v - 18) \mu_B$ [35]. Ce caractère semi-métallique prédit numériquement n'est pas toujours confirmé expérimentalement, de nombreux effets physiques tels que le désordre chimique [36], les fluctuations thermiques de spin [37], le couplage spin-orbite [38] peuvent être liés à cette divergence de résultats.

III.3.2 Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leur arrangement atomique, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique de ces composés incluant une possibilité de destruction complète de la bande interdite. Cet effet négatif se traduit par de nouveaux états de spins minoritaires au niveau de Fermi provenant de l'imperfection du réseau cristallin [39-40]. Ces effets peuvent être les antisites des atomes qui se trouvent à un noeud du réseau et qui affectent la régularité chimique du cristal ou bien l'inter-échange des atomes entre les différents sous-réseaux [41-42]. Des expériences ont permis de détecter la présence récurrente de désordre chimique sur des échantillons d'alliage Heusler. Les défauts sur ces échantillons sont principalement des permutations entre atomes menant à une phase partiellement désordonnée. Cette constatation confirme l'idée que le désordre pourrait être responsable des différences entre propriétés magnétiques mesurées expérimentalement et propriétés magnétiques trouvées via les calculs ab-initio. Miura et al, montrent en 2004 que le désordre entre atomes de Co et atomes de Cr dans l'Heusler Co_2CrAl conduit à une réduction de la polarisation en spin au niveau de Fermi, alors qu'un désordre entre atomes de Cr et d'Al ne produit pas

de variations notables de la polarisation [43]. L'effet théorique de la présence de 2.5% puis de 10% de lacunes, calculé indépendamment pour chaque site atomique, sur les propriétés magnétiques statiques des alliages d'Heusler semi-métalliques Co_2CrAl , Co_2CrSi , Co_2MnAl et Co_2MnSi a été étudié [44]. Dans la plupart des cas et quel que soit le site atomique considéré, l'effet de 2.5% de lacunes sur la bande interdite des électrons de spin minoritaire et sur les moments magnétiques est pratiquement négligeable. Par contre, avec un taux de 10% de lacunes, une forte réduction de la bande interdite des électrons de spin minoritaire est observée s'il s'agit de lacunes de Co. L'effet de 10% de lacunes provoque aussi une réduction du moment magnétique de spin. En conclusion, l'effet du désordre ou d'un dopage est dans la plus part des cas responsable de la modification de la structure cristalline et du Gap, ce qui va se répercuter sur les propriétés électroniques (demi-métalllicité,...), magnétiques (taux de polarisation en spin,..) et thermoélectriques (facteur de Mérite,...).

III.3.3. Le magnétisme et les alliages Heusler

Les alliages d'Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages d'Heusler sont ferromagnétiques etaturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages d'Heusler pose des questions subtiles et son explication est très compliquée. Récemment, Galanakis et ses collaborateurs ont discuté ce problème dans le détail [43]. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de Mn (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au Mn, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn *via* les électrons de conduction permet d'expliquer

qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés d'Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes X portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques dont chacune contribue à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Par exemple, les propriétés magnétiques du composé quaternaire $NiCoMnSb$ avec trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire sont régies par au moins six interactions d'échange différentes.

En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages d'Heusler n'est pas véritablement établie. Cependant, dans les études récentes, trois différents mécanismes du couplage [54,42] ont été pris en compte pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales.

III.3.4. Le comportement de Slater - Pauling :

Les alliages Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs Moments magnétiques varient selon le nombre d'électron de valence (N_v) et de structure Cristalline. Ce comportement est appelé Slater - Pauling [56-57-58]. Le moment total des alliages half Heusler (half métallique) peut être estimé par la règle Simple $\mu_{tot} = Z_t - 18$ étant donné que Z est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down $Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ tandis que le moment total μ_{tot} est la différence $\mu_{tot} = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$.

III.3.5. La spintronique et les alliages Heusler :

La spintronique ou l'électronique de spin est une discipline issue de la rencontre de l'électronique et du magnétisme, elle a vu le jour en 1988 grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR). Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique [46]. L'intérêt majeur de certains alliages Heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de

spin minoritaire peut être isolante (**Figure III.9**). L'alliage Heusler semi-métallique Co_2MnGe est considéré comme l'un des candidats les plus avantageux pour la spintronique car il combine une température de Curie élevée (905 K) et un moment magnétique élevé $5\mu_B$ [47].

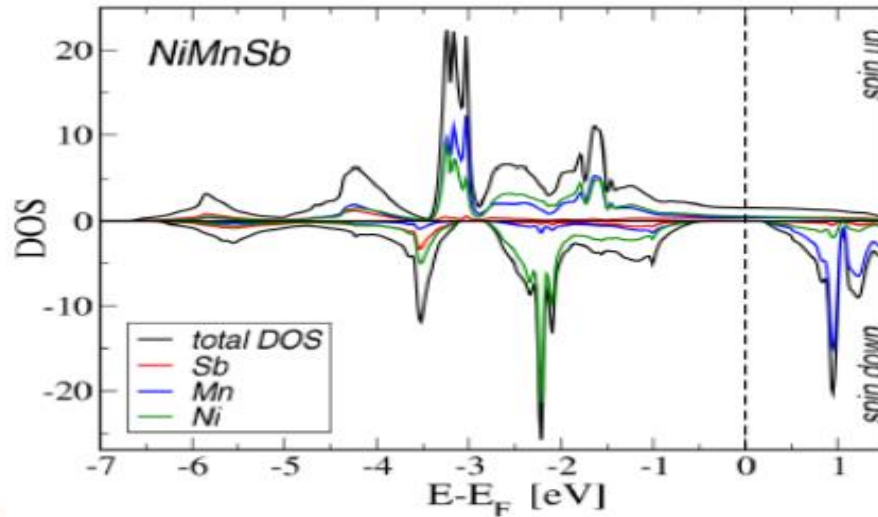


Figure III.9 Calculs ab initio des densités d'états (DOS) de NiMnSb [48].

Ishikawa et al [49] et Hakamata et al [50] ont fabriqué des jonctions tunnel épitaxiales à base de Co_2MnGe et ont trouvé des taux de magnétorésistance tunnel relativement élevés de **185%** à **4,2 K** et **83%** à température ambiante. Expérimentalement, la méthode permettant de mesurer directement la polarisation en spin est la photoémission résolue en spin. Wang et al ont observé moins de 10 % de polarisation en spin sur Co_2MnSi [51]. Wüstenberg et al ont doublé cette valeur en modifiant la stoechiométrie du composé [52]. Tout en gardant l'équivalent de quatre entités chimiques par formule, ils se sont aperçus qu'en augmentant la concentration en Mn et en diminuant le Si, la polarisation augmentait et restait positive. A l'inverse en diminuant le Mn et en augmentant le Si, la valeur de la polarisation augmente également mais devient négative. En 2014, Jourdan et al ont observé une polarisation au niveau de Fermi de $93 \pm 7 \%$ sur Co_2MnSi [53], actuellement c'est la valeur mesurée la plus élevée.

Références

- [1] F.Heusler. Verh. d. DPG, 5: 219 (1903).
- [2] K.Endo, T.Ohoyama, and R.Kimura.. Journal of the Physical Society of Japan, 19: 1494-1495 (1964).
- [3] L.Ritchie, G.Xiao, Y.Ji, T.Y.Chen, C.L.Chien, M.Zhang, Phys Rev B 68, 104330 (2003).
- [4] Y.Nishino, M.Kato, S.Asano, K.Soda, M.Hayasaki, U.Mizutani, Phys Rev Lett 79,1909 (1997).
- [5] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [6] M.Morcrettea, D.Larchera, J.M.Tarascona, K.Edstromb, J.T.Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52, 53 (2007).
- [7] T.Graf, C.Felser, and S.S.P.Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).
- [8] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli, and G.P.Meisner, *Physical Review B* 59, 8615(1999).
- [9] F.Heusler. Z.Anorg. Allg. Chem, 161,159 -160 (1927).
- [10] H.C.Kandpal, C.Felser, and R.Seshadri. J Phys. D: Appl. Phys., 39(5), 776 (2006).
- [11]W.Wunderlich, X.Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [12]G.Xu Dai, G.H. Liu, C. Fecher, Y. Felser, H. Li, Liu, J. Appl. Phys. 105 07E901 (2009).
- [13]W. Jeitschko. Met.Trans, 1, 3159-3162 (1970).
- [14]R.A.deGroot, F.M.Muller, P. G.van Engen, and K.H.J.Buschow. Phys. Rev.Lett., 50, 2024(1983).
- [15]J.R.Sootsman, D.Y.Chung, and M.G.Kanatzidis. Angew. Chem, 48(46), 8616–8639, (2009).
- [16]O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, and M.Herrmann.. Advanced Engineering Materials, 16(7) ,830- 849(2014).
- [17]L.Andrea, Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [18]X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang. NPG Asia Mater., 2(1) 31(2010).

-
- [19] S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin, *Appl Phys Lett* 88, 032503 (2006).
- [20] C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.Dürr, H.J.Elmers, G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Glosovskii, G.Jakob, G.Schönhense, and W.Eberhardt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7019 - 7027 (2003).
- [21] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke and C.Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, *Semiconductor Science and Technology*, 27(6) (2012).
- [22] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn. *Phys. Rev. B*, 81(7), 075208 (2010).
- [23] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. *Solid State Comm.*, 145:475–478 (2008).
- [24] C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 98:252501 (2011).
- [25] R.A.de Groot and F.M.Mueller, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (25), 2024-2027 (1983).
- [26] M.Hehn, F.Montaigne, and A.Schuhl, Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence* (2002).
- [27] J.Kübler, A.William, and C.Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, 28 (4) 1745–1755 (1983).
- [28] S.Ishida, T.Masaki, S.Fujii, and S.Asano, Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge}$), *Phys. B Condens. Matter*, 245 (1) 1–8 (1998).
- [29] K.Inomata, S.Okamura, A.Miyazaki, M. Kikuchi, N.Tezuka, M.Wojcik, and E.Jedryka, Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys, *J. Phys. Appl. Phys.*, 39 (5) 816–823 (2006).
- [30] X.Xu, Y.Wang, D.Zhang, and Y.Jiang, Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co_2FeAl surface, *J. Phys. Conf. Ser.* 263 012016 (2011).
- [31] T.Block, C.Felser, G.Jakob, J.Enslin, B.Mühling, P.Gütlich, and R.J.Cava, Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, *J. Solid State Chem.* 176 (2), 646-651 (2003).
- [32] Z.Gercsi and K.Hono, *Ab initio* predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (32) 326216 (2007).

-
- [33] V. Alijani, J. Winterlik, G. Fecher, S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83 184428 (2011).
- [34] G. Gökoğlu, Solid. State. Sci 14 1273 (2012).
- [35] J. Kübler. First principle theory of metallic magnetism. Physica B, 127(1):257-263, (1984).
- [36] J. J. Attema, C. M. Fang, L. Chioncel, G. A. de Wijs, A. I. Lichtenstein, and R. A. de Groot. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(48) : S5517 (2004).
- [37] J. J. Attema, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(31) 315212 (2007).
- [38] L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Physical Review Letters, 96(13) 137203 (2006).
- [39] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, Phys. Rev. B 69, 144413 (2004).
- [40] G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 1582 (2007).
- [41] V. Ksenofontov, M. Wójcik, S. Wurmehl, H. Schneider, B. Balke, G. Jakob, and C. Felser, J. Appl. Phys, 107(9) 09B106 (2010).
- [42] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, Phys. Rev. B, 69 (9) (2004).
- [43] T. M. Nakatani, N. Hase, H. S. Goripati, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, IEEE Trans. Magn, 48(5) 1751–1757 (2012).
- [44] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, Atomic disorder effects on halfmetallicity of the full heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study. Phys. Rev. B, 69 144413 (2004).
- [45] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” J. Phys. Appl. Phys, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. (2006)..
- [46] G. E. Moore, Proceedings of the IEEE 86, 82-85 (1998).
- [47] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schonhense. J. Appl. Phys., 99: 08J106, (2006).
- [48] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, and R. A. de Groot. Halfmetallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. Reviews of Modern Physics, 80(2): 315-378 (2008).
- [49] T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. J.

Appl. Phys. 99(3) 08J110 (2006).

[50] S.Hakamata, T. Ishikawa, T.Marukame, K.Matsuda, T. Uemura, M.Arita, and M.Yamamoto. J. Appl. Phys., 101(2) 09J513 (2007).

[51] W.Wang, M.Przybylski, W.Kuch, L.Chelaru, J.Wang, Y.Lu, J.Barthel, H.Meyerheim, and J.Kirschner, Phys. Rev. B 71, 144416 (2005).

[52] J.P.Wüstenberg, R.Fetzer, M.Aeschlimann, M.Cinchetti, J. Minár, J.Braun, H.Ebert, T.Ishikawa, T.Uemura, and M.Yamamoto, Phys. Rev. B 85, 064407 (2012).

[53] M.Jourdan, J.Minár, J.Braun, A.Kronenberg, S.Chadov, B.Balke, A.Gloskovskii, M.Kolbe, H.J.Elmers, G.Schönhense, H.Ebert, C.Felser, and M.Kläui, Nat.Comm. 5, 3974 (2014).

[54] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, Dalton Trans 39, 10154 (2010).

[55] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, —Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,|| Phys. Rev. B, vol. 66, no. 17, (2002).

[56] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel,|| Phys. Rev., vol. 49, no. 7, pp. 537–545, (1936).

[57] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals,|| Phys. Rev., vol. 54, no. 11, pp. 899–904, (1938).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages d'Heusler qui sont, rappelons-le, à la base de nombreuses applications en spintronique. De ce fait, leurs rôles dans les futures industries ne cesseront de prendre de plus en plus d'importance. Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab initio autorisent la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides dans l'effet de pression. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets pour concevoir de nouveaux matériaux. L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques de ces composés de type X YZ Half-Heusler CrZrAs.

V1.2. La structure cristalline de composé CrZrAs

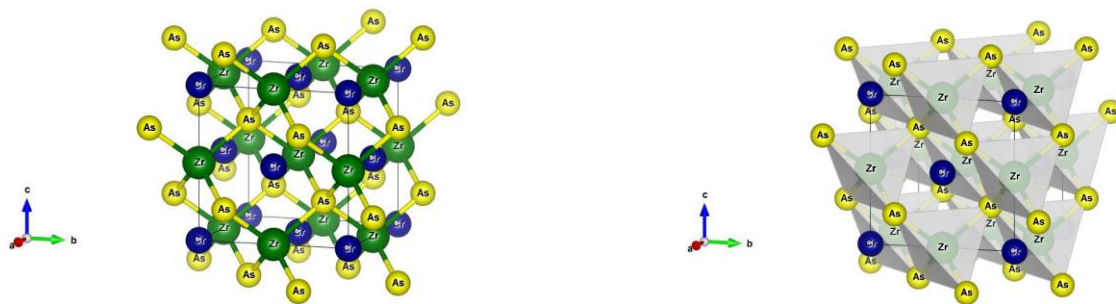
Les alliages Half- Heusler ont une formule de XYZ. Dans ce travail X (Cr),Y(Zr) et Z(As) Le composé CrZrAs se cristallise dans une structure à face centrée (CFC) $F\bar{4}3m-216$ avec cinq arrangements possibles ont été pris en compte :

	Type I	Type II	Type III	Type IV	Type V
Cr	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)	(0.25,0.25,0.25)	(0.25,0.25,0.25)	(0.5,0.5,0.5)
Zr	(0.5,0.5,0.5)	(0,0,0)	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)	(0.25,0.25,0.25)
As	(0.25,0.25,0.25)	(0.25,0.25,0.25)	(0.5,0.5,0.5)	(0,0,0)	(0,0,0)

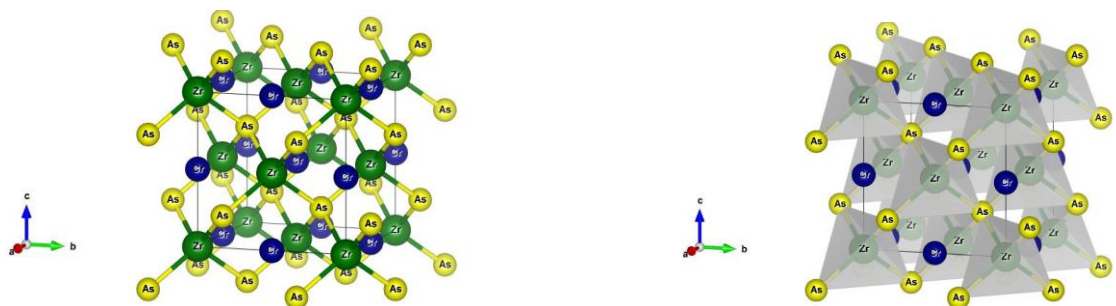
Tableau . IV.1 : Les positions des atomes du composé CrZrAs.

La représentation de la structure cristalline du composé CrZrAs est schématisée dans la figure VI.1

Type1



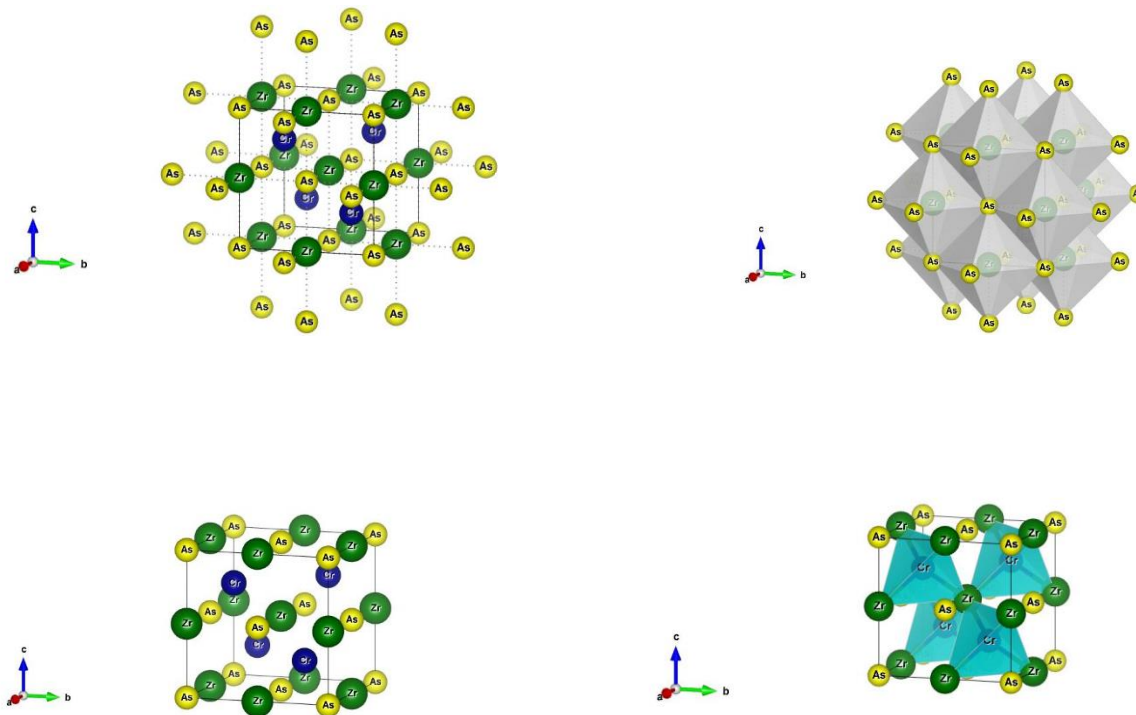
Type2



Type 3



Type4



Type 5



Figure. IV.1 : Structure cristalline du composé CrZrAs dans les cinq types.

V1.3. Détails des calculs je suis ici

Les propriétés physico-chimiques sont calculées par une méthode ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [1] avec un potentiel total implémenté dans le code Wien2k [2]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient

Approximation) Paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

-L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [4]. Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

❖ Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .

❖ La région interstitielle (la région qui reste entre les sphères).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

Les rayons de Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour les atomes K, Cr, S, Se et Te (**Tableau (V.1)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie. Ce choix est basé sur deux critères :

1) Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2) Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

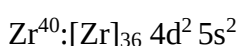
❖ Le paramètre de coupure $R_{K_{max}} = R_{MT_{min}} *$ avec $R_{MT_{min}}$ est le plus petit rayon

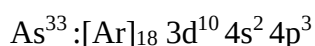
de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

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

❖ Le nombre de points K considéré dans la zone irréductible de Brillouin, sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [5,6].

La configuration électronique de ces éléments est comme :





Les configurations des électrons de valence pour les éléments de transition sont : Cr ($3d^5 4s^1$), Zr ($4d^2 5s^2$), As ($4s^2 4p^3$) 15 électrons de valence.

VI.3.1. Convergence de $R_{MT} \cdot K_{max}$ et N_{kpoint}

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure $R_{MT} \cdot K_{max}$ et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin appelée K-points pour chacun le composé CrZrAs. Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT} \cdot K_{max}$ et K_{points} pour pouvoir fixer la valeur de paramètre de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première zone de Brillouin.

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale le composé CrZrAs dans les cinq types en utilisant l'approximation GGA.

CrZrAs	<i>Les types</i>	<i>$R_{MT} \cdot k_{max}$</i>	<i>K_{point}</i>	<i>$R_{MT}(Cr)$</i>	<i>$R_{MT}(Zr)$</i>	<i>$R_{MT}(As)$</i>
	<i>Type 1</i>	<i>8</i>	<i>900</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
	<i>Type 2</i>	<i>8</i>	<i>900</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
	<i>Type 3</i>	<i>8</i>	<i>900</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
	<i>Type 4</i>	<i>8</i>	<i>900</i>	<i>2.12</i>	<i>2.12</i>	<i>2.12</i>
	<i>Type 5</i>	<i>8</i>	<i>900</i>	<i>2.12</i>	<i>2.12</i>	<i>2.12</i>

Tableau IV.2 : Les valeurs de R_{MT} , K_{point} et $R_{MT} \cdot K_{max}$ du composé CrZrAs.

➤ A titre d'exemple nous montrons sur la **Figure IV.2** et **Figure IV.3** la variation de l'énergie totale du système à partir d'un nombre de points spéciaux k de l'ordre de 900 et $R_{MT} \cdot K_{max}$ l'ordre de 8.

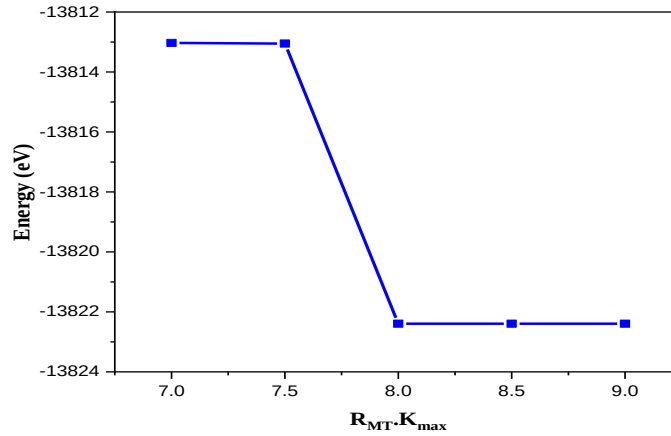


Figure .IV.2 : test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction de paramètres de coupure $R_{MT}.K_{max}$ du composé CrZrAs.

IV.4. Les propriétés structurales du composé CrZrAs :

IV.4.1. Energies totales et paramètres de maille :

Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. On commence par le calcul de l'énergie totale d'une façon automatique pour plusieurs valeurs du paramètre de maille la valeur expérimentale. Le paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 , le module de compressibilité B_0 voisines de B et sa dérivé B' sont les paramètres structuraux

déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7] qui décrit la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (VI.2)$$

Où B désigne le module de compressibilité.

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (VI. 3)$$

$$\text{Où} \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \quad (\text{VI.4})$$

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{VI.5})$$

B' désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{VI.6})$$

V_0 est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre a_0 du réseau.

E_0 représente l'énergie correspondant au volume V .

Pour étudier la stabilité de notre composé nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans spin polarisé et le deuxième ~~et~~ avec spin polarisé (magnétique).

Les figures suivantes (**VI.4.a.b.c.d.e**) représentent la variation de l'énergie total en fonction de volume pour notre composé CrZrAs sans et avec spin polarisé dans les cinq types. A partir de ses figures nous constatons que l'état le plus stable pour nos Composés est l'état ferromagnétique (spin Polarisé) pour tous les cinq types.

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Afin d'étudier la stabilité structurale des composés **CrZrAs**, nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans spin polarisé et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

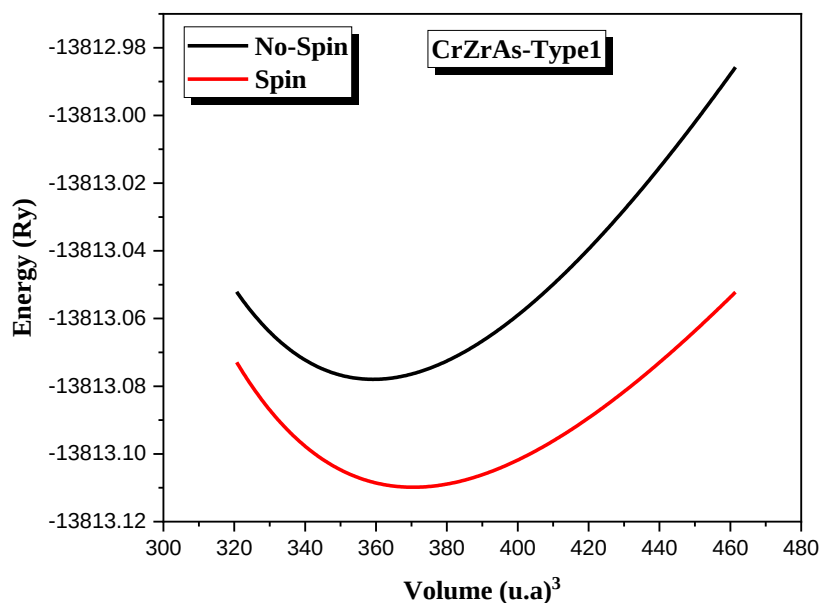


Figure . IV.3.a. : la variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type 1.

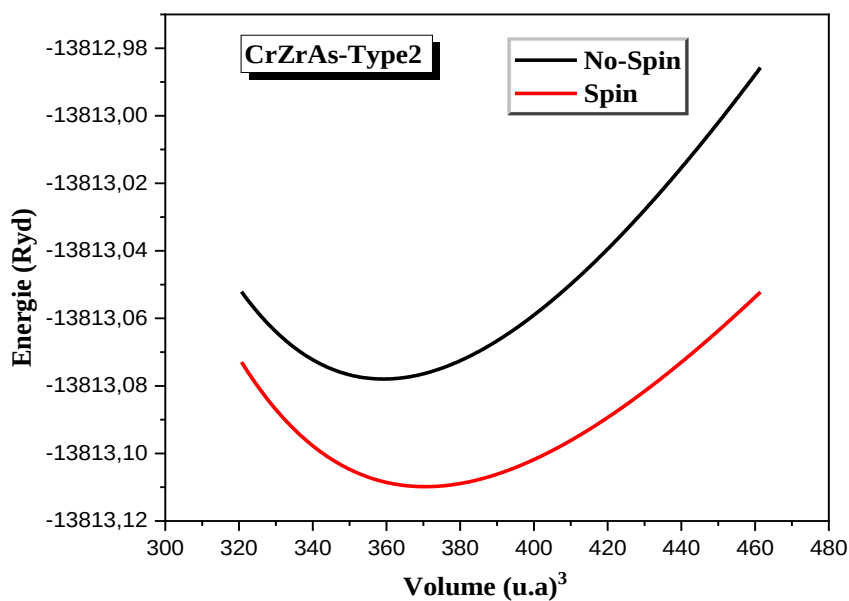


Figure . IV.3.b. : la variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type 2.

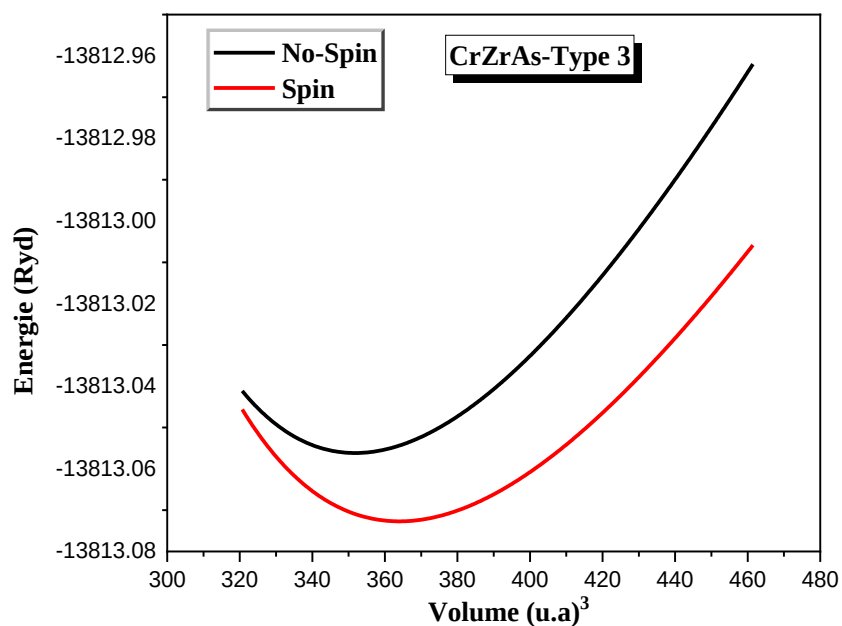


Figure . IV.3.c : la variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type 3.

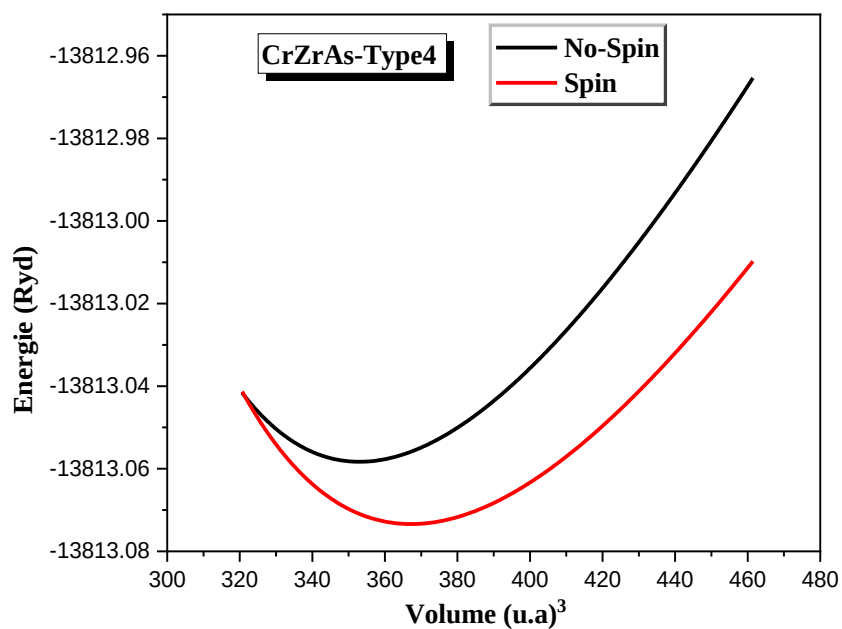


Figure . IV.3.d : la variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type 3.

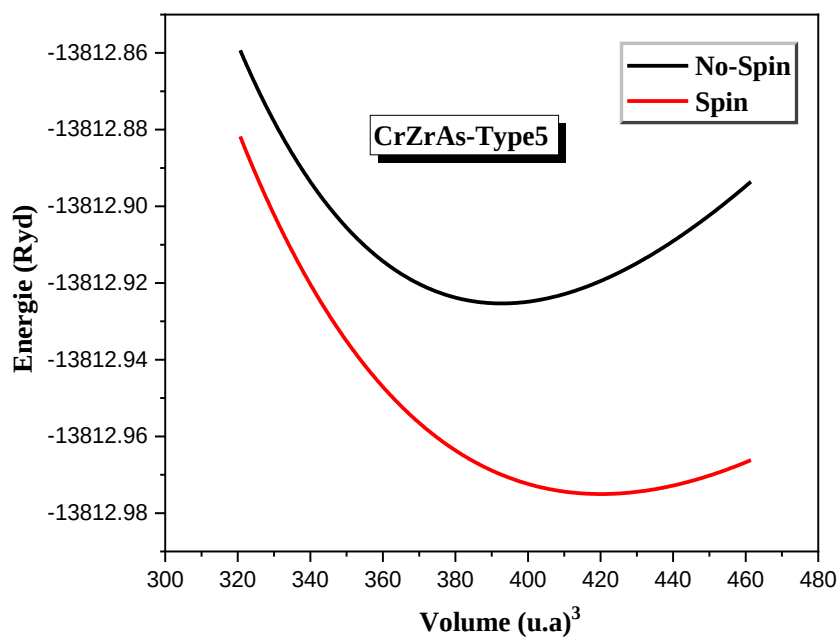


Figure .IV.3.e. : la variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé CrZrAs type 5.

<i>Le Composée</i>	<i>Les types</i>	<i>Les grandeurs</i>	<i>GGA</i>		<i>Autres calculs</i>
			<i>Spin</i>	<i>No-spin</i>	
<i>CrZrAs</i>	<i>Type 1</i>	<i>a (Å)</i>	6,0332	5,9712	6,1428 ^[8]
		<i>B (Gp)</i>	117,7068	147,0291	
		<i>B'</i>	5,3692	4,7895	
		<i>E_{min}</i>	-13813,103834	-13813,077959	
		<i>V₀</i>	370,4930	359,1795	
		$\Delta a/a$	0,0178	0,0279	
	<i>Type 2</i>	<i>a (Å)</i>	6,0332	5,9712	6,1428 ^[8]
		<i>B (Gp)</i>	117,7089	147,0931	
		<i>B'</i>	5,3707	4,7931	
		<i>E_{min}</i>	-13813,109835	-13813,077960	
		<i>V₀</i>	370,4929	359,1877	
		$\Delta a/a$	0,0178	0,0279	
	<i>Type 3</i>	<i>a (Å)</i>	5,9976	351,7756	6.2655 ^[8]
		<i>B (Gp)</i>	118,5764	5,9298	
		<i>B'</i>	5,0897	4,8828	
		<i>E_{min}</i>	-13813,072703	-13813,05618	
		<i>V₀</i>	363,9791	351,7756	
		$\Delta a/a$	0,0236	0,0279	
	<i>Type 4</i>	<i>a (Å)</i>	6.0156	5,9367	6.2654 ^[8]
		<i>B (Gp)</i>	120.0193	135,8375	
		<i>B'</i>	5.0984	5,0339	
		<i>E_{min}</i>	-13813,073388	-13813,058308	

		V_0	367,2515	353,0001	6.6689 ^[8]
		$\Delta a/a$	0,0231	0,0335	
	Type 5	a (Å)	6,2913	6,1517	
		B (GPa)	74,1520	101,9258	
		B'	3,8125	4,1916	
		E_{min}	-13812,975020	-13812,925321	
		V_0	420,1114	392,7574	
		$\Delta a/a$	0,0241	0,0014	

Tableau .IV.3 : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' .

- Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les cinq différentes types dans le cas magnétique et non magnétique.
- Nos résultats sont donc cohérents d'après l'incertitude $\Delta a/a$ (faible) qui confirme cela.
- le module de compressibilité de notre composé CrZrAs pour les trois premiers types qui sont en accord aussi, en revanche les deux derniers(type 4 et type 5) sont en diminution.
- En ce qui concerne la grandeur B' dans le tableau VI.3 les mêmes comportements ont été remarqués pour les trois premiers types et une diminution dans les types 4 et 5.
- On note aussi la comparaison de l'énergie dans les deux cas magnétique et non magnétique le cas le plus stable est le cas magnétique.

IV.4.2. Etude de la stabilité des phases du composé CrZrAs :

Pour trouver le type le plus stable du composé CrZrAs. Parmi les cinq types pour chaque composé dans les deux cas magnétique et non magnétique, nous devons dessiner les courbes d'énergie comme indiqué dans la *figure.IV.4*.

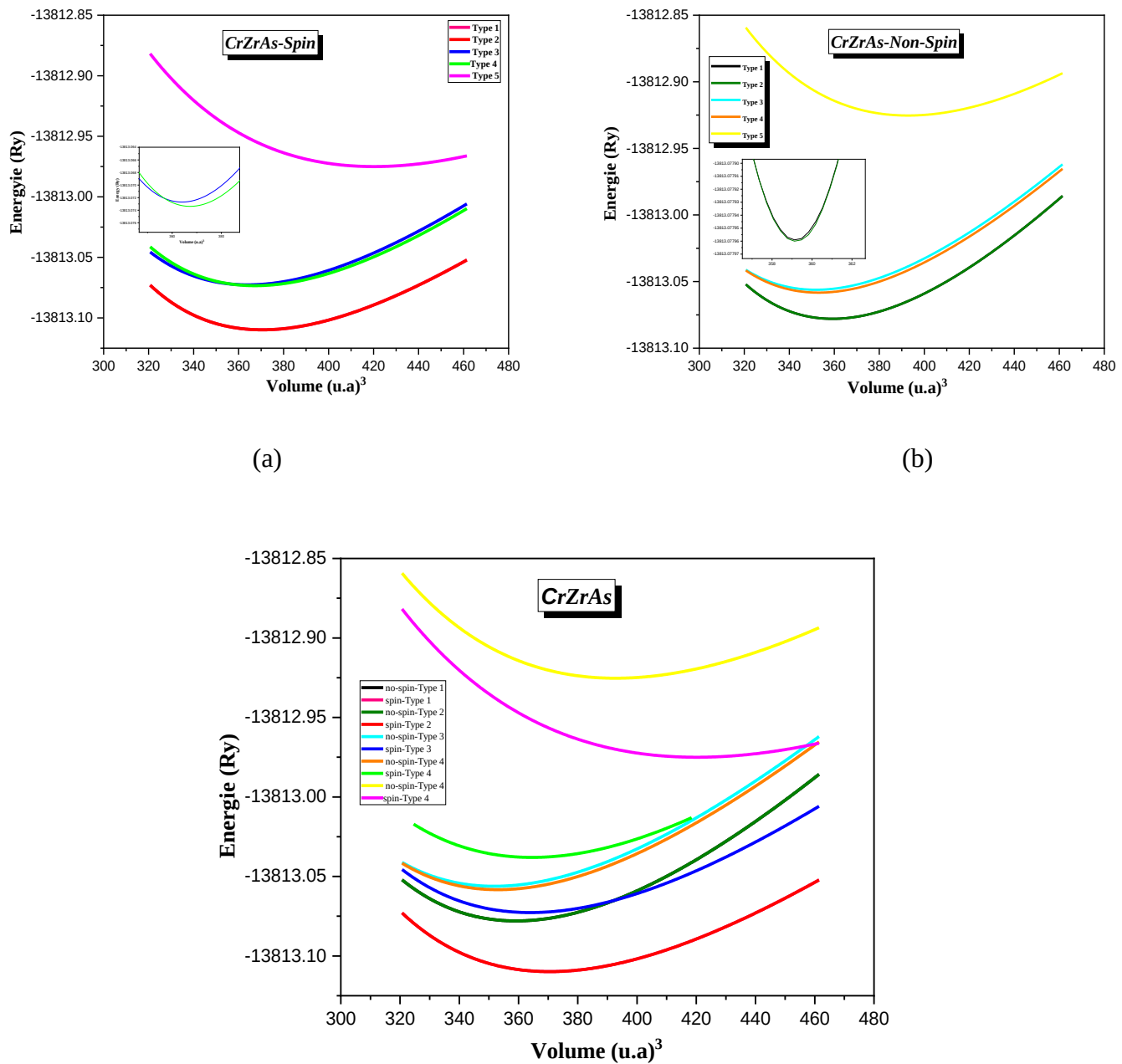


Figure .IV.4 : la variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétique (spin) (a) et non magnétique (no spin) (b) avec les cinq types.

La représentation de l'énergie en fonction du volume du composé CrZrAs dans le cas magnétique montre que type 1 et type 2 sont superposés même cas pour type 3 et type 4 visuellement type 2 le plus stable mais le gap énergétique montre une stabilité de structure pour le type 4 de notre composé CrZrAs.

IV. 5. Les distances interatomiques :

Dans les solides cristallins, tels que les cristaux métalliques, la distance interatomique est déterminée par la structure cristalline. Les atomes sont arrangés de manière ordonnée et périodique, formant un réseau cristallin tridimensionnel. La distance interatomique est relativement fixe dans ces matériaux et dépend de la taille des atomes et de leur arrangement dans la structure cristalline. Avec le logiciel Vesta [9] nous observons cinq types de liaisons (Cr-Cr), (Zr-Zr)(As-As),(Cr-Zr),(Cr-As) dans l'état le plus stable, et les distances interatomiques dans toutes les pressions sont calculés à l'aide de l'approximation GGA sont présentées dans le (Tableau.IV.4).

D'après les résultats de ce tableau, on peut simplement observer que chaque distance entre le même atome Cr-Cr),(Zr-Zr) et (As-As) prend la plus grande valeur $d=4.2434-4.08204 \text{ \AA}$ tandis que la distance entre les atomes suivantes (Cr-Zr) et (Cr-As) prend la valeur $2.59838-2.49973 \text{ \AA}$ avec toutes les valeurs de pression pour les distances (Cr-Zr) et (Cr-As) ont les mêmes distances du début de pression jusqu'à la dernière pression 17.0359. et en générale tous les distances diminuent légèrement avec l'augmentation de pression .

Pression (GPa)	Distance N-N(U_a)				
	Cr-Cr	Zr-Zr	As-As	Cr-Zr	Cr-As
0	4,2434	4,24314	4,24314	2,59838	2,59838
0.065	4,24231	4,24314	4,24314	2,59788	2,59788
1.056	4,23041	4,23041	4,23041	2,59059	2,59059
2.0083	4,21937	4,23041	4,23041	2,58382	2,58382
3.083	4,20733	4,23041	4,23041	2,57646	2,57646
4.0296	4,19710	4,23041	4,23041	2,57019	2,57019
5.0112	4,18681	4,23041	4,23041	2,56389	2,56389
6.0298	4,17642	4,23041	4,23041	2,55753	2,55753
7.0871	4,16609	4,23041	4,23041	2,55120	2,55120
8.0832	4,15660	4,23041	4,23041	2,54539	2,54539
10.0728	4,13845	4,23041	4,23041	2,53427	2,53427
12.0829	4,12111	4,23041	4,23041	2,52365	2,52365
14.1018	4,10460	4,23041	4,23041	2,51354	2,49973
16.1171	4,08893	4,23041	4,23041	2,50395	2,49973
17.0359	4,08204	4,23041	4,23041	2,49973	2,49973

Tableau IV.4 : Les distances entre proches voisins N-N du composé CrZrAs.

IV.6 .1. L'effet de la pression sur le composé CrZrAs :

La pression est une grandeur physique qui traduit les échanges de quantité de mouvement dans un système thermodynamique, et notamment au sein d'un solide ou d'un fluide. Elle est définie classiquement comme l'intensité de la force qu'exerce un fluide par unité de surface. C'est une grandeur scalaire intensive.

IV.6.2 : L'effet de pression sur le paramètre de réseau :

Le paramètre de réseau diminue sous l'effet d'une pression P .

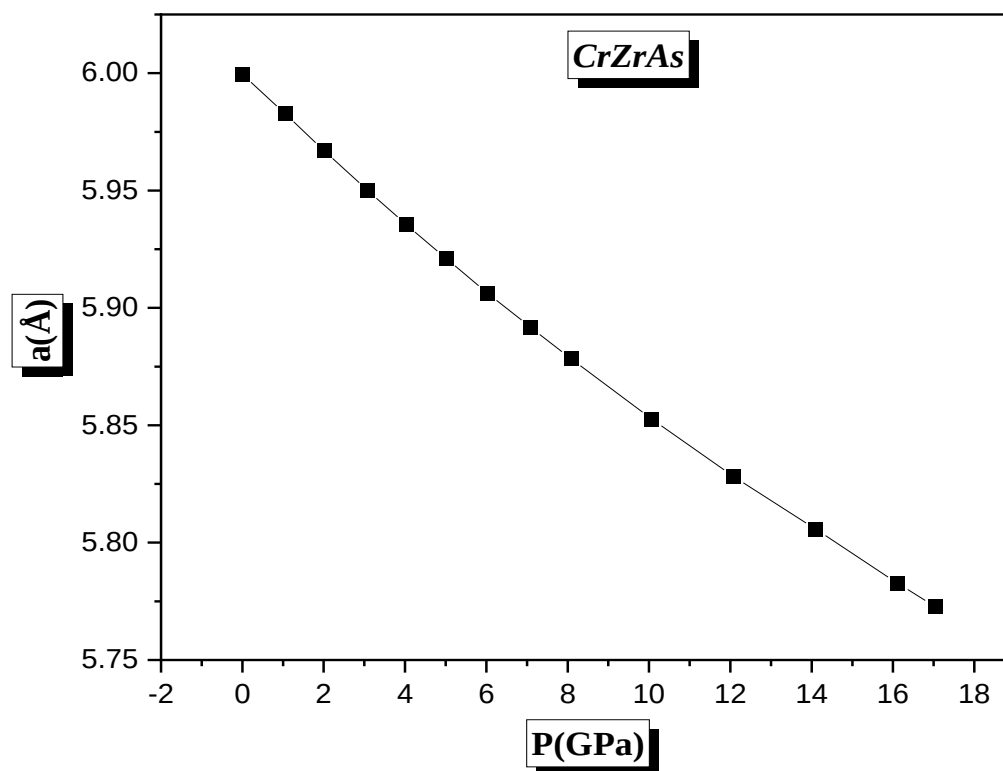


Figure IV.5. L'effet de la pression sur le composé CrZrAs.

VI.6.3 : L'effet de la pression sur l'énergie minimale du composé CrZrAs :

D'après les résultats du *tableau.IV.5*, l'énergie minimale et la pression du composé CrZrAs, on peut simplement observer que $E_{\min}$ dans les trois premières pressions est presque stable mais quand on exerce plus de pression $E_{\min}$ augmente .

$E_{\min}$	Pression (GPa)
-13813,07435910	0
-13813,07435110	0,0650
-13813,07422212	1,0560
-13813,07379750	2,0083
-13813,073311766	3,0832
-13813,07268881	4,0296
-13813,07180855	5,0112
-13813,07085509	6,0298
-13813,06972090	7,0871
-13813,06846130	8,0832
13813,06567863	10,0728
-13813,06240568	12,0829
-13813,05891164	14,1018
-13813,05425660	16,1171
-13813,05248621	17,0359

Le tableau.IV.5 : L'énergie minimal $E_{\min}$ et la pression P du composé CrZrAs.

IV.6.4 . L'effet de la pression sur l'énergie de Fermi :

En physique, en particulier en mécanique quantique, l'énergie de Fermi est l'énergie la plus élevée niveau engagé dans un système de fermions à la température zéro absolu. Son nom vient du physicien italien Enrico Fermi. Les valeurs de l'énergie de Fermie E_F augmente avec la croissance de la pression P d'après les résultats du tableau IV.6.

L'énergie de Fermie E_F (eV)	Pression (GPa)
0,704091694	0
0,7045705939	0,0650
0,7117812916	1,0560
0,7184101425	2,0083
0,7258814443	3,0832
0,7385809912	5,0112
0,7451663303	6,0298
0,7516869108	7,0871
0,7576663000	8,0832
0,7691720754	10,0728
0,7800802498	12,0829
0,7908187225	14,1018
0,8007658314	16,1171
0,8052693805	17,0359

Le tableau.IV.6 : L'énergie de Fermie E_F et la pression P du composé **CrZrAs**.

IV.7. Les Propriétés électroniques de composé CrZrAs :

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet de déterminer et d'analyser la nature d'un composé, énergie de gap, densité d'état, distribution de charges...etc.

IV.7.1. Structure de bandes d'énergie :

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur d'un solide. Une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparés par une bande d'énergie interdite de largeur E_g appelée « gap » (**Figure IV.4.**).

Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Pour les conducteurs le spectre est caractérisé par le chevauchement des bandes de valence et de conduction en l'absence du gap énergétique.

Pour les isolants la bande de valence et la bande de conduction sont séparées entre eux par un gap énergétique très élevé, (**Figure IV.6**).

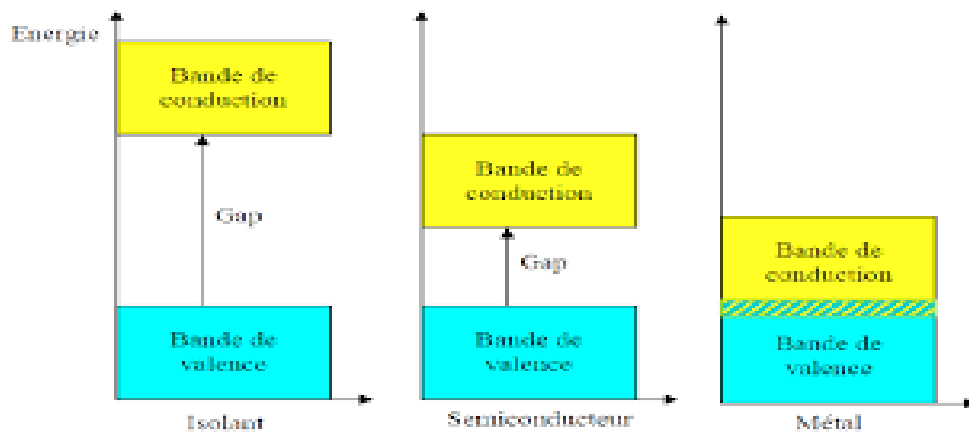


Figure IV.6 : Comparaison des structures de bande électroniques des métaux, semi-conducteur et isolants.

La représentation de ces bandes d'énergies dans l'espace réciproque donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . Cette représentation est réalisée dans un sous ensemble de l'espace réciproque appelé la zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est le volume minimale du réseau réciproque défini par la maille primitive de **Wigner Seitz (figure IV.7.)** caractérisé par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie Γ , L , U , X , W , K . Selon la position des bandes de conduction et des bandes de valence par rapport au niveau de Fermi, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et conducteur.

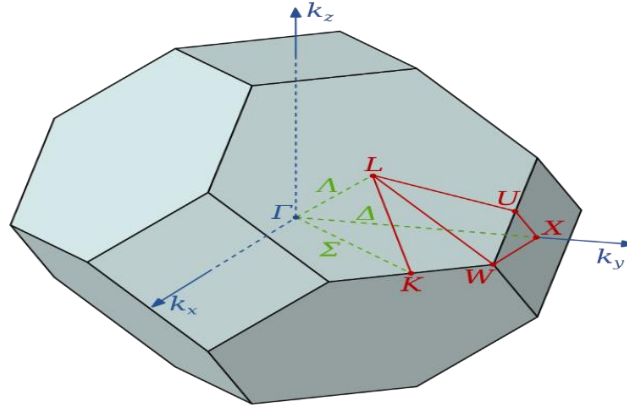


Figure .IV.7: La première zone de Brillouin des structures CFC.

Les bandes d'énergie sont représentées dans l'espace réciproque ou seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont considérées. Les figures **IV.8.a, IV.8.b** et **IV.8.l** représentent les structures de bandes d'énergie respectivement pour le composé CrZrAs, Nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant l'approximation GGA dans le type la plus stable.

IV.7.2. L'effet de pression sur les propriétés structurales et électroniques Structures

du BAND :

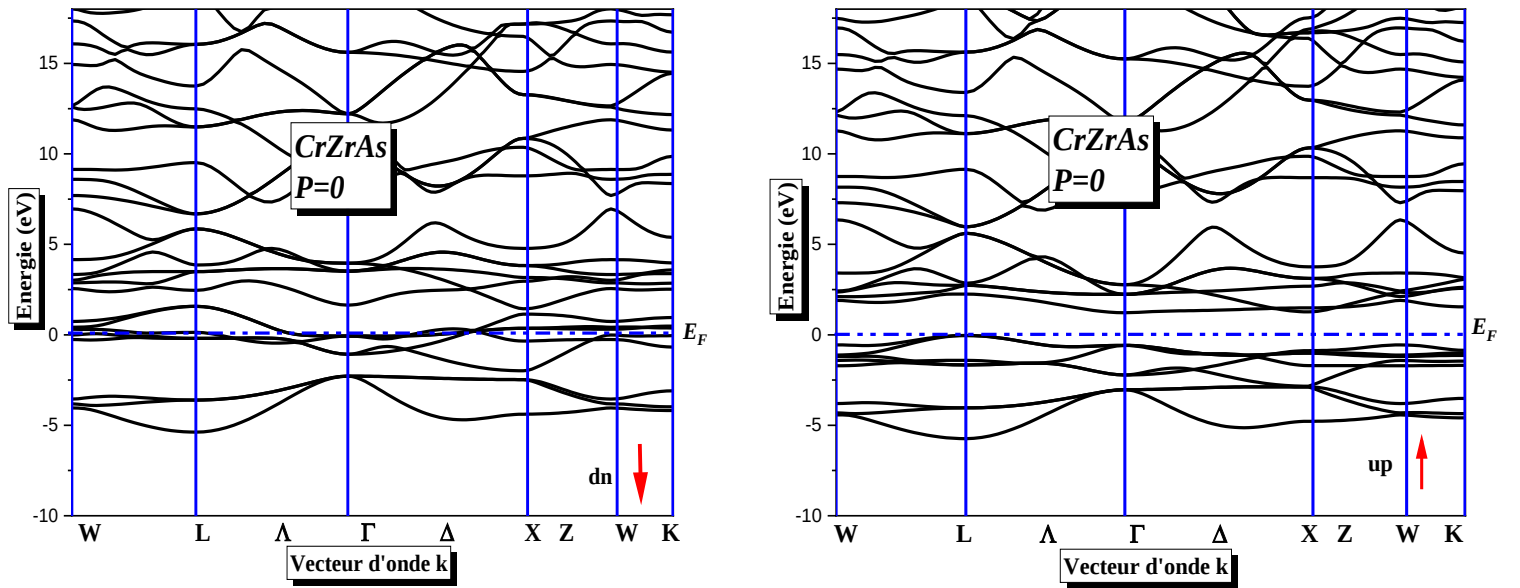


Figure.IV.8.a : la structure de bandes du composé CrZrAs pour P= 0 GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

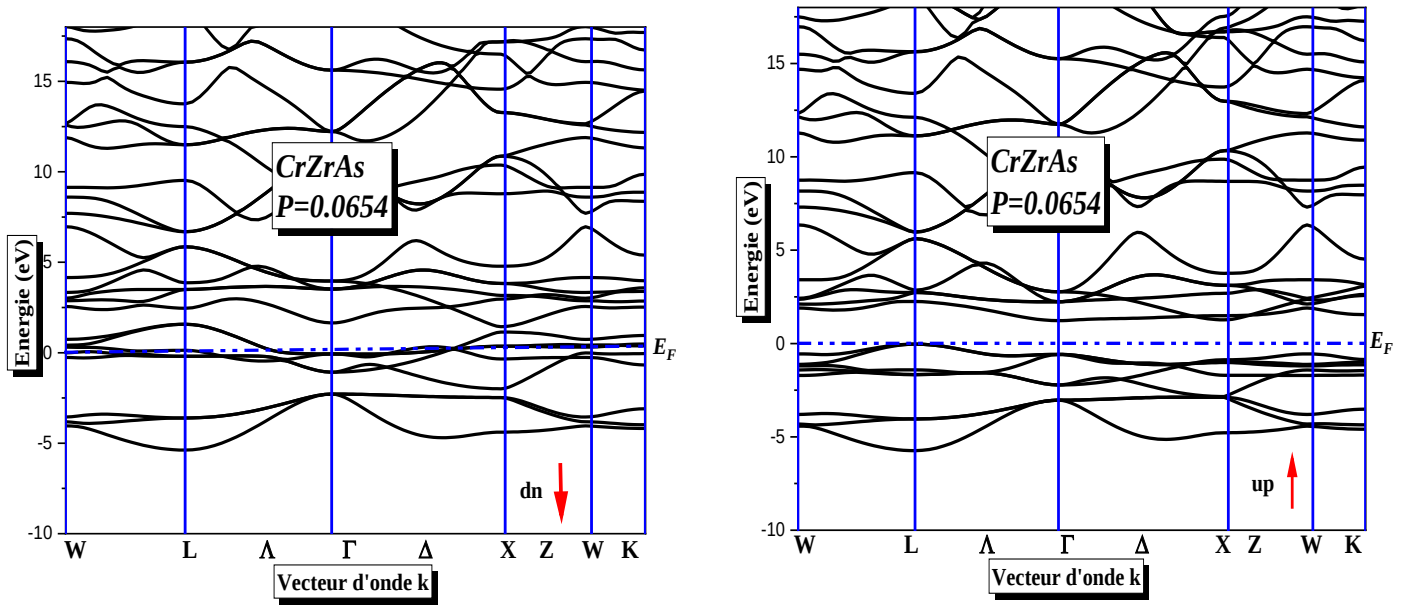


Figure.IV.8.b : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P=0.0654$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

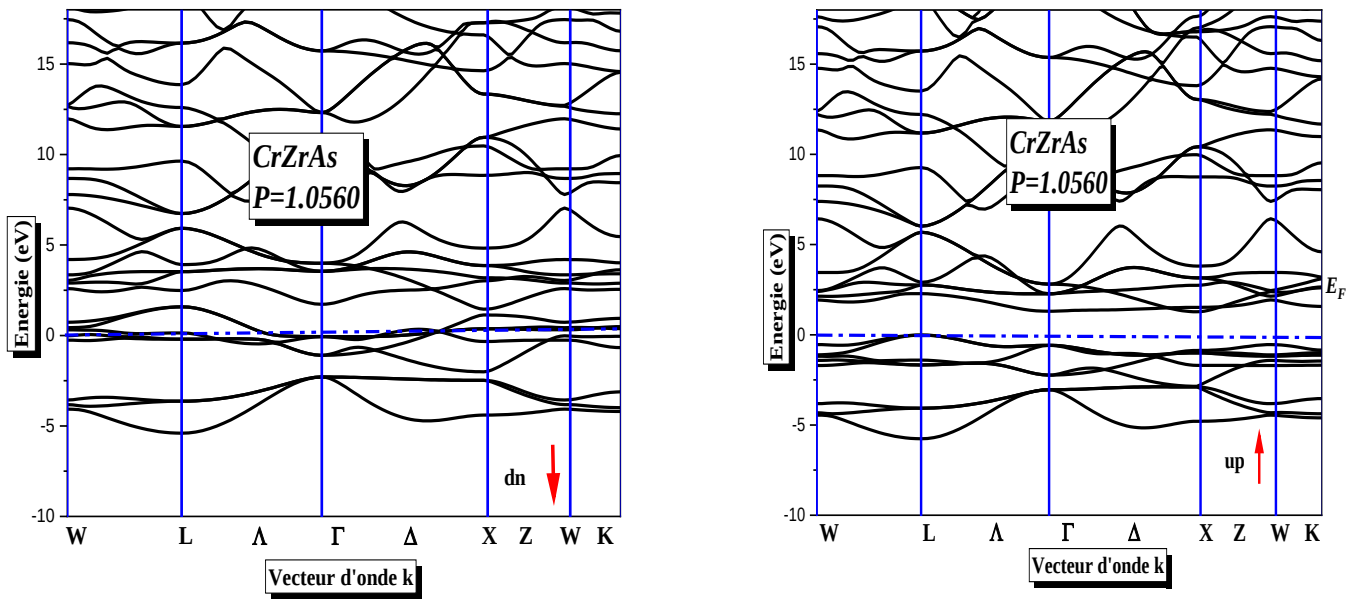
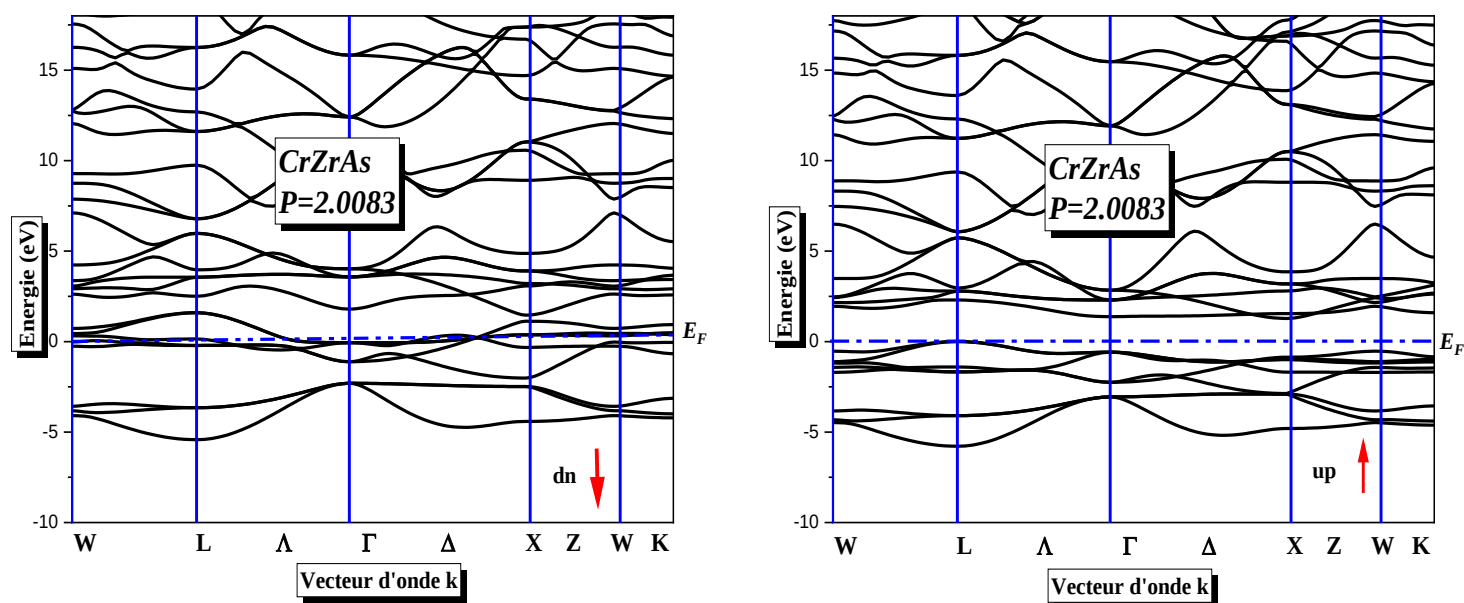
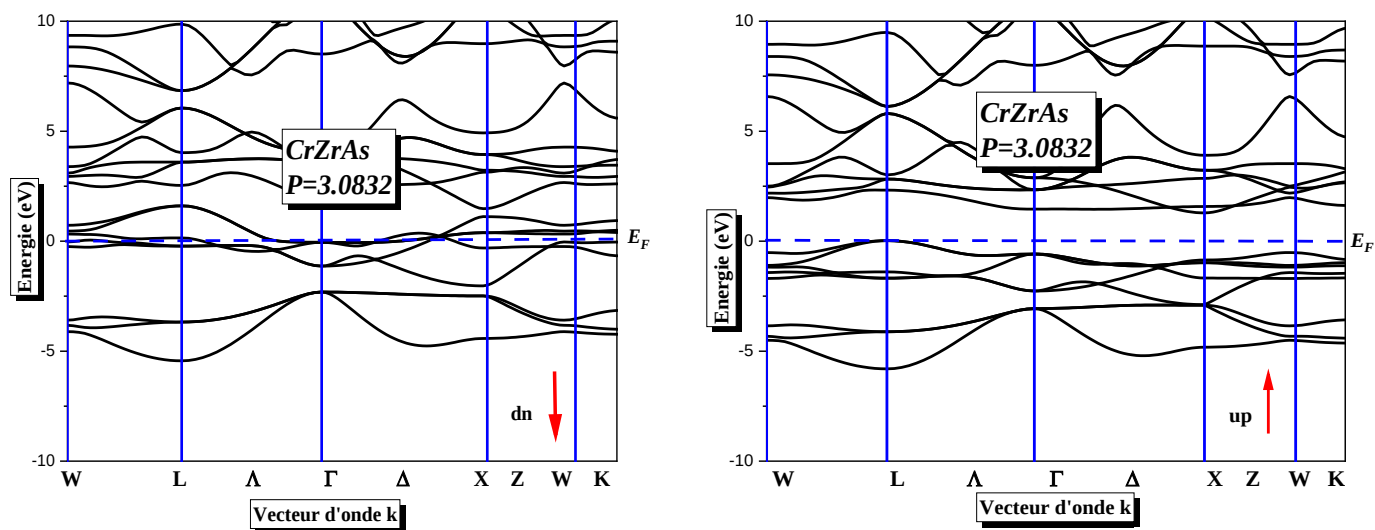


Figure.IV.8.c : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P=1.0560$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.



FiPure.IV.8.d : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 2.0083$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.



FigureVI.8.e La structure de bandes du composé CrZrAs pour $p=3.0832$ dans les deux cas (up et down) calculer par GGA.

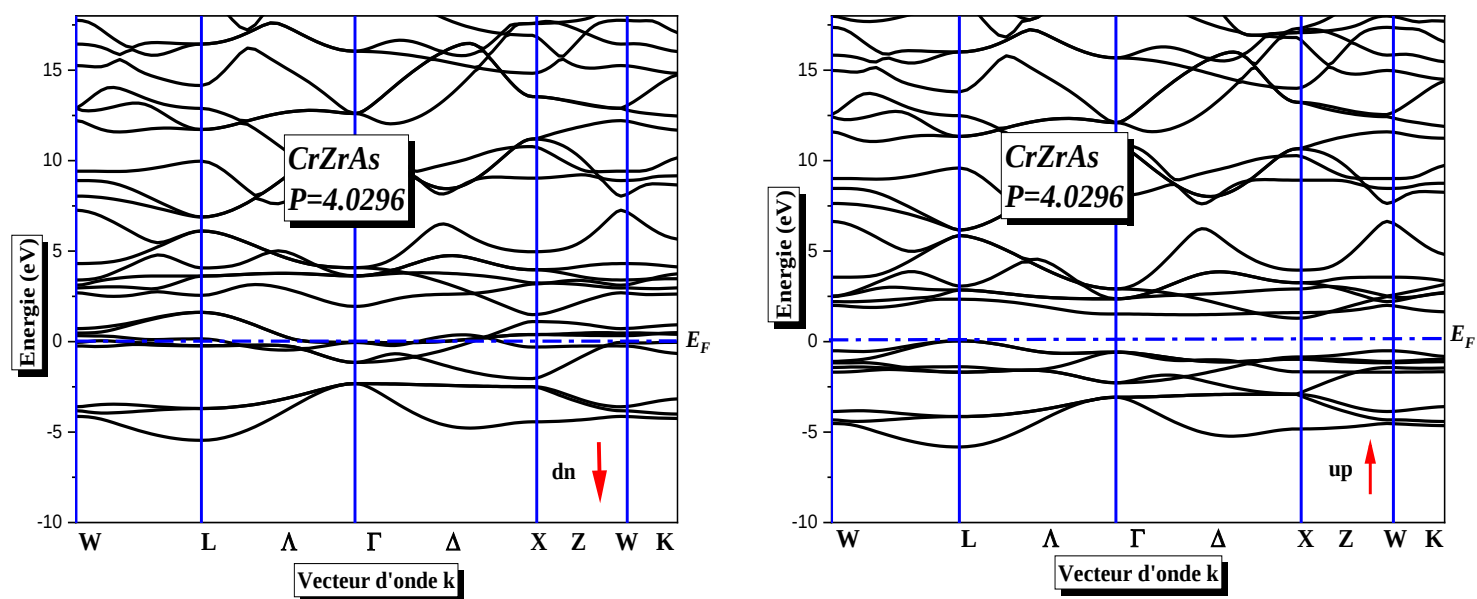


Figure.IV.8.f : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P = 4.0296$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

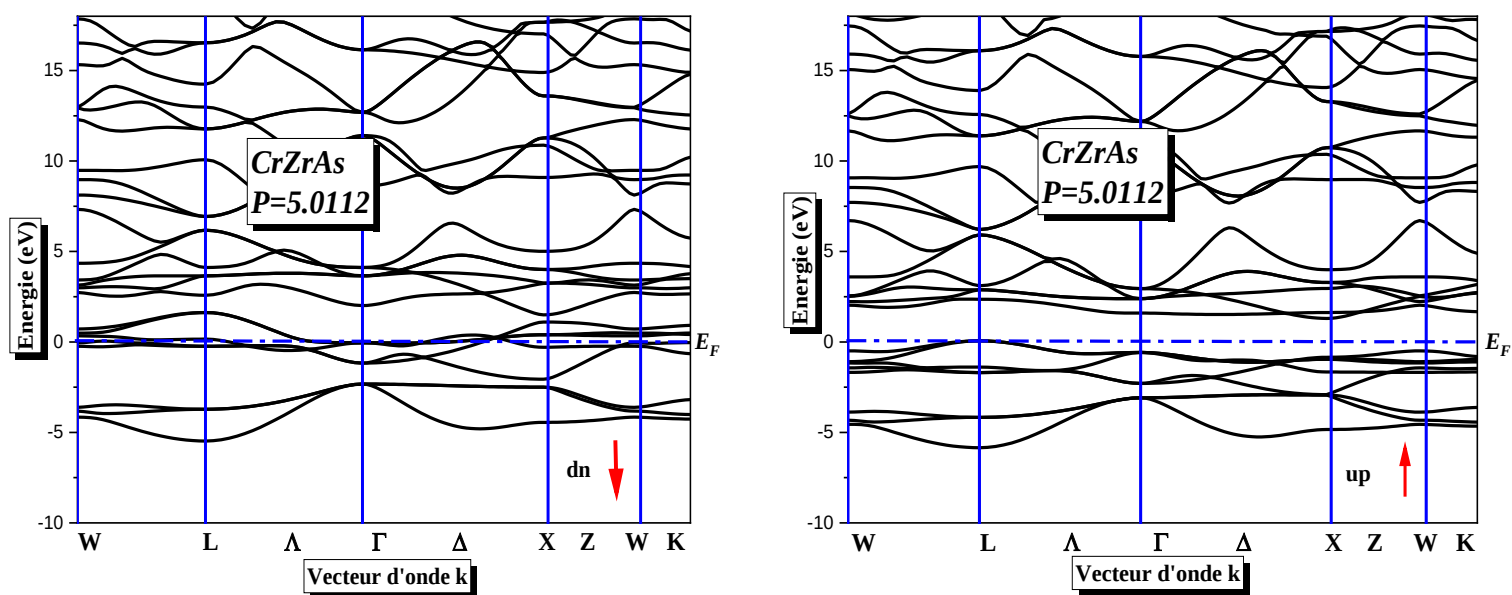


Figure.IV.8.g : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P = 5.0112$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

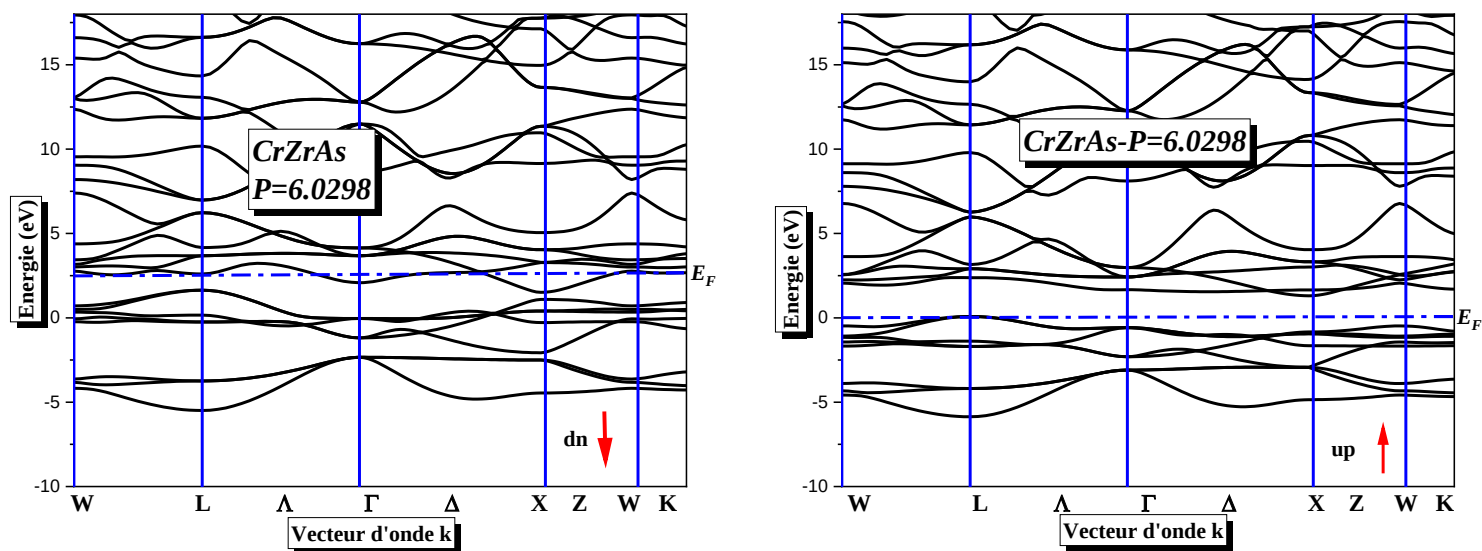


Figure.IV.8.h : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 6.0298$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

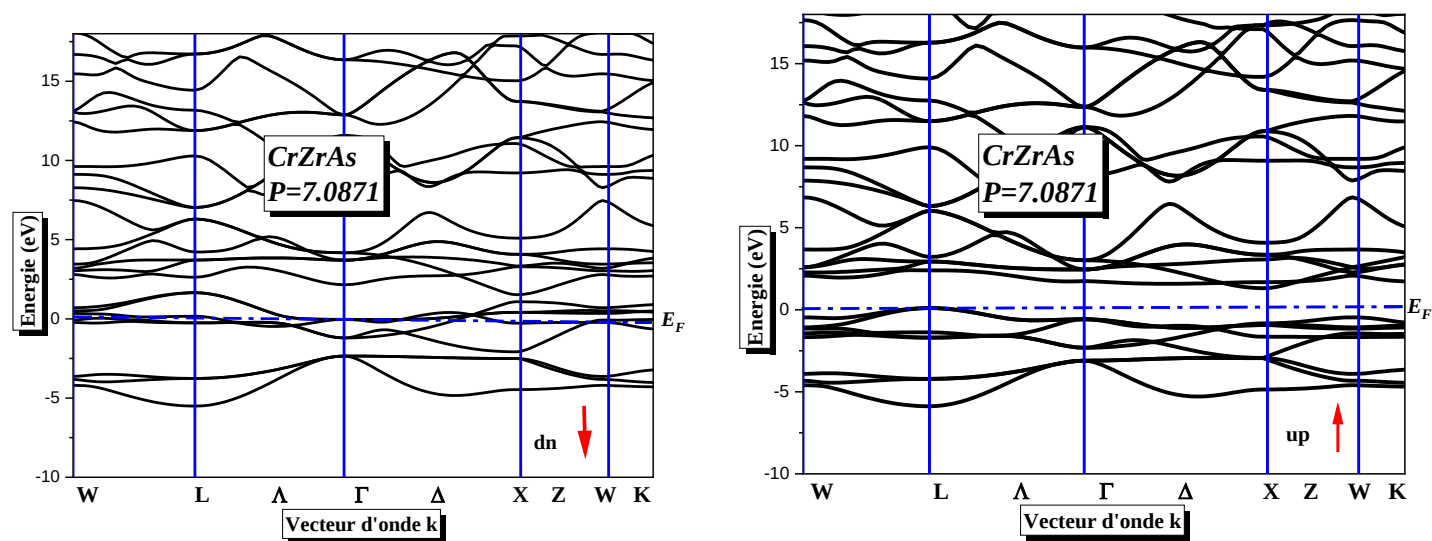


Figure.IV.8.i : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P=7.0871$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

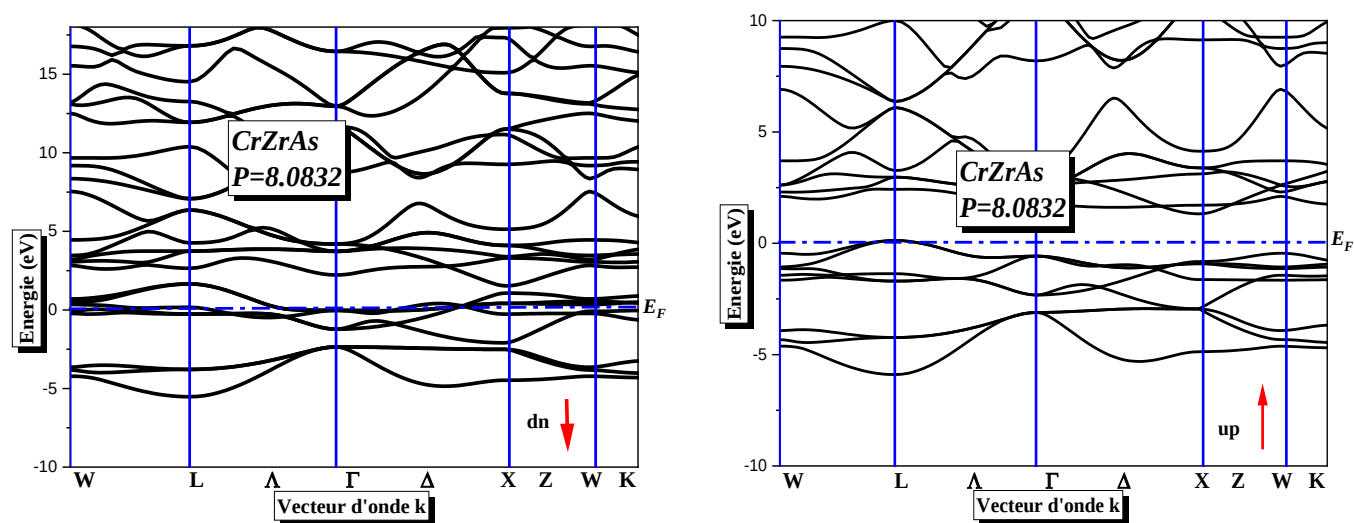


Figure.IV.8.j : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 8.0832$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

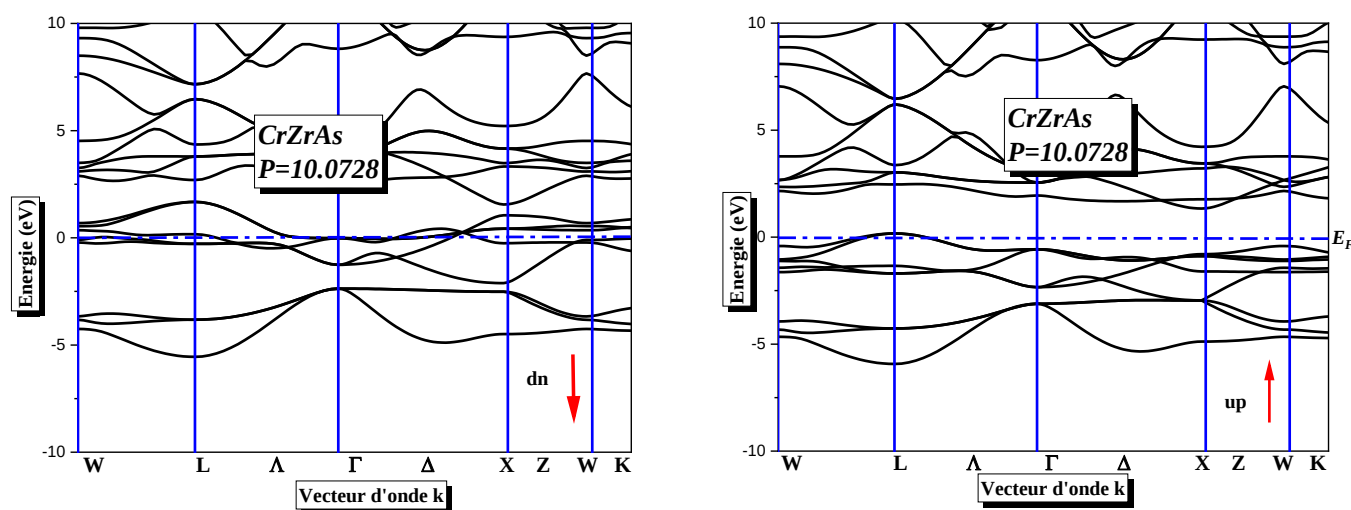


Figure.IV.8.k : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 10.0728$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

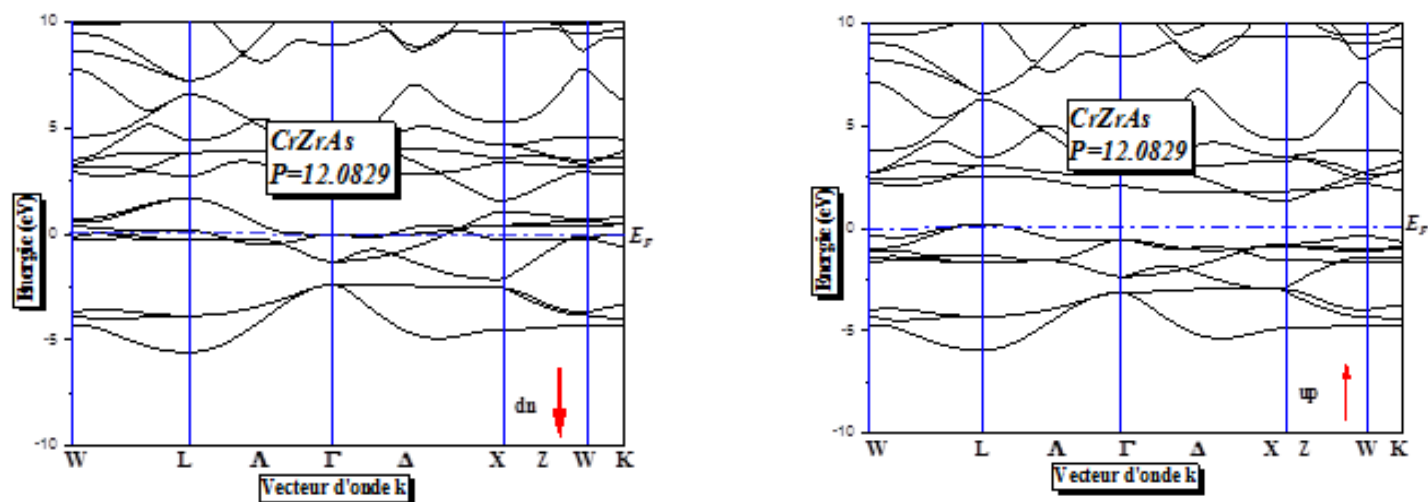


Figure.IV.8.l : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 12.0829$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

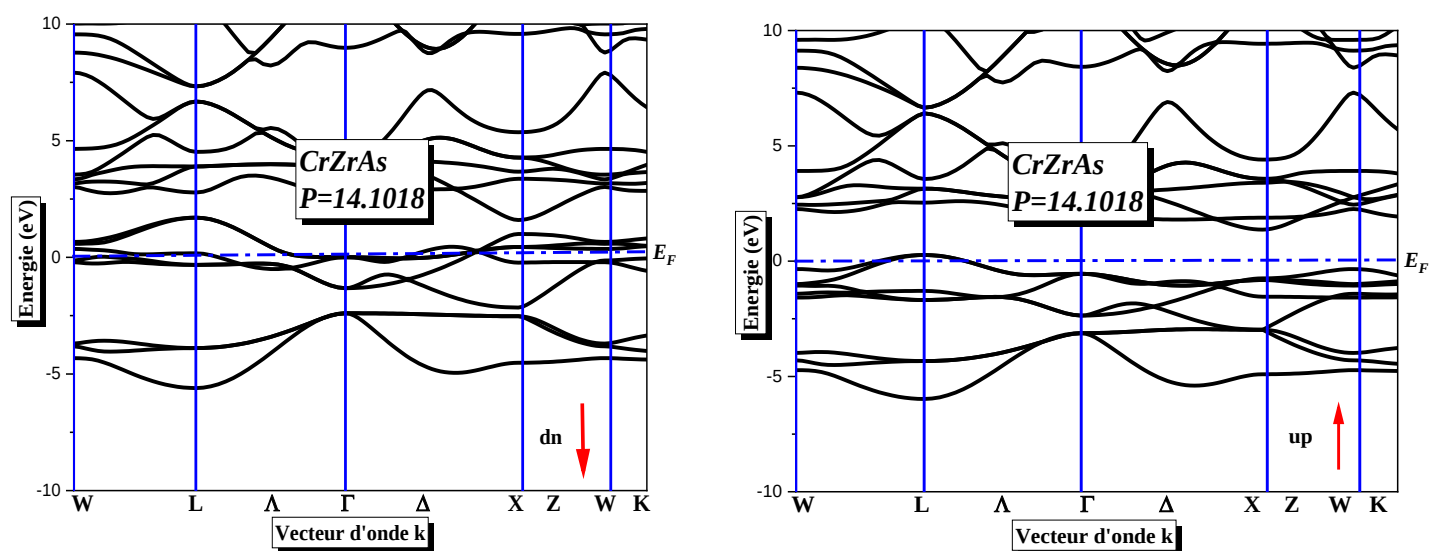


Figure.IV.8.m : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 14.1018$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

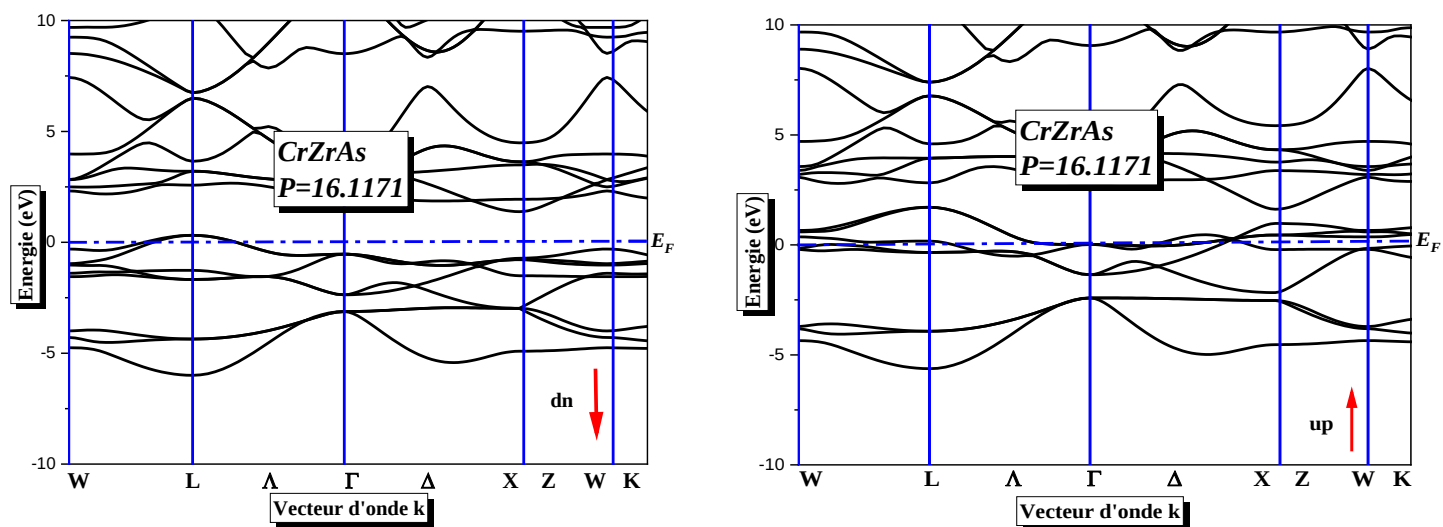


Figure.IV.8n : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 16.1171$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

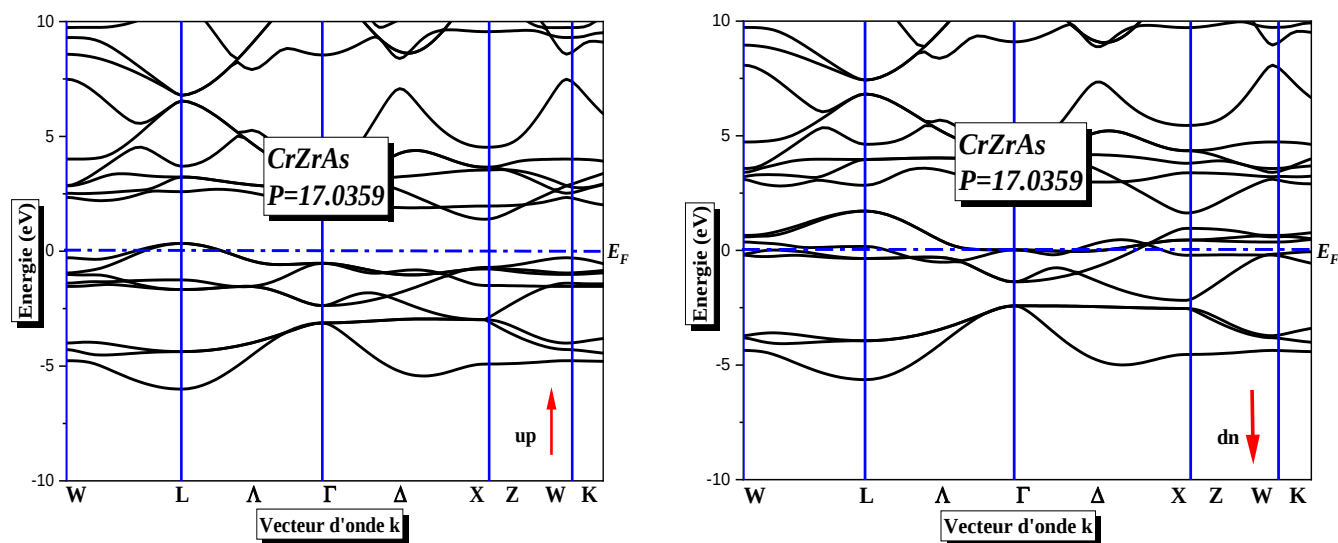


Figure.IV.8.o : la structure de bandes du composé CrZrAs pour $P= 17.0359$ GPa dans les deux cas spin (up et down) Calculée par GGA.

Selon les **Figures. IV.8a et Figures. IV.8b** de la Structure de bande du composé CrZrAs Type 4 dans l'approximation GGA :

- Dans le cas spin minoritaires spin (Dawn) , on remarque qu'il n'y a pas de gap d'énergétique, mais dans le spin majoritaires (spin up), on peut observer un décalage des bandes de valence vers le bas avec un décalage vers le haut des bandes de conduction qui crée un gap énergétique indirect entre le minimum de la bande du conduction E_C situé au point Γ de la premier zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence E_V situé au point L. donc On peut dire que le composé CrZrAs est un semi-métal avec un gap énergétique E_L^Γ dans les pressions ($P=0$ et $P=0.0654$ GPa).

Selon **les Figures. IV.8 (c, d, e, f et j)** :

- On remarque l'absence du gap énergétique pour les spins minoritaires (dn), mais pour les spins majoritaires (up) le niveau de fermi traverse la bande de valence qui décaler vers le haut avec un gap énergétique indirecte (L-X) E_L^X alors notre composé est encore demi-métal dans les pressions ($P=1.0560$, jusqu'à $P=8.0832$ GPa).

D'après les figures restantes **les Figures. IV.8 (k, l, m, n, o)** qui associé à une augmentation de pression ($P=10.0728$ jusqu'à $P=17.0359$ GPa). :

- On note que le composé CrZrAs ne garde pas le même comportement demi métal car les bandes de valences traverse le niveau de fermi peu à peu mais pour le gap énergétique reste indirecte (L-X) .

IV.7.3. L'effet de pression sur le gap énergétique du composé CrZrAs :

L'effet de pression sur le gap énergétique fait référence à la modification du gap énergétique d'un matériau sous l'influence d'une pression externe. Le gap énergétique est la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction dans un matériau semi-conducteur ou isolant.

La pression peut influencer le gap énergétique de différentes manières, en fonction des propriétés spécifiques du matériau parmi laquelle on trouve élargissement du gap énergétique, réduction du gap énergétique et transition de la phase, alors les études expérimentales et les simulations théoriques utilisent l'effet de pression pour étudier ces effets et comprendre comment la pression influence les propriétés électroniques des matériaux.

L'effet de la pression sur le gap énergétique est illustré dans la **Figure IV.9** : dans l'état normale le gap énergétique prendre la valeur 1.18 eV et à partir de $P=0.065$ GPa le gap énergétique reste presque constante

après augmente graduellement quand la pression prend la valeur $P=10.0728$ GPa. D'autre part pour les résultats de **Tableau IV.7** on conclut que dans les basses pression le gap énergétique prend leur valeur estimée et dans les hautes pression le gap énergétique peut augmenter lentement, bien sur ces effets menace la direction du gap en peut noter qu'il y a deux direction (L- Γ) et (L-X).

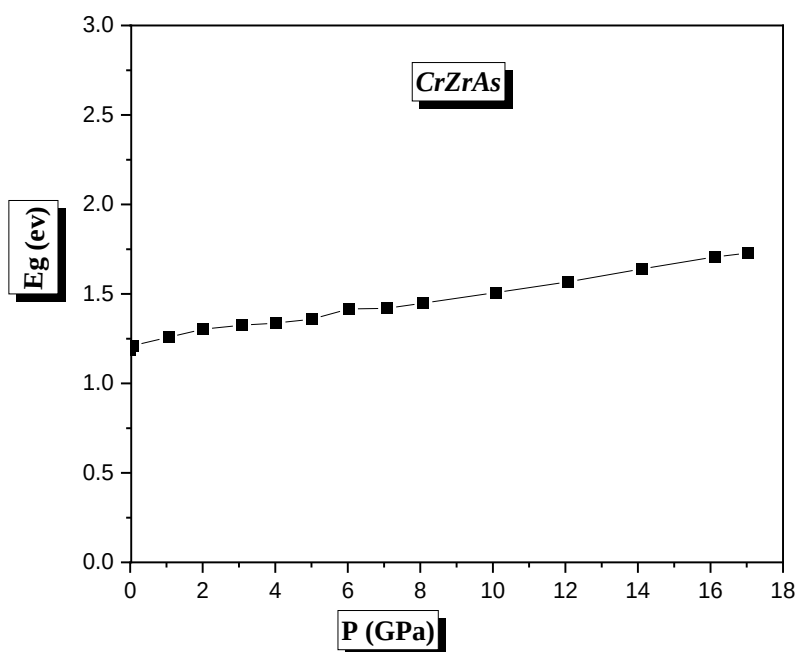


Figure.IV.9 : Variation de l'énergie de gap du composé CrZrAs en fonction de la pression.

Le composé CrZrAs		
P (GPa)	Eg(eV)	Direction
0	1.1852688	L- Γ
0.065	1,211716	L- Γ
1.056	1,25744	L-X
2.0083	1,3033945	L-X
3.083	1,3250704	L-X
4.0296	1,3373515	L-X
5.0112	1,3594016	L-X
6.0298	1,4160952	L-X
7.0871	1,419679	L-X
8.0832	1,448831	L-X
10.0728	1,50641	L-X
12.0829	1,567997	L-X
14.1018	1,639251	L-X
16.1171	1,707232	L-X
17.0359	1,727738	L-X

Tableau IV.7 : l'effet de la pression P sur le gap énergétique et sa direction.

VI .7.4. La densité d'états électronique :

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur importante pour la compréhension des propriétés physiques et des propriétés de transport d'un matériau. La (DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le

taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquence, le transfert de charge entre les atomes. Dans la méthode LAPW, la densité d'états peut être décomposée en deux densités, la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partielle donnée par [10] :

$$N(E) = N^{out}(E) + \sum_{l,t} N_l^t(E) \quad (\text{IV.7})$$

Où : $N_l^t(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E qui réside dans la sphère atomique.

$N^{out}(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle.

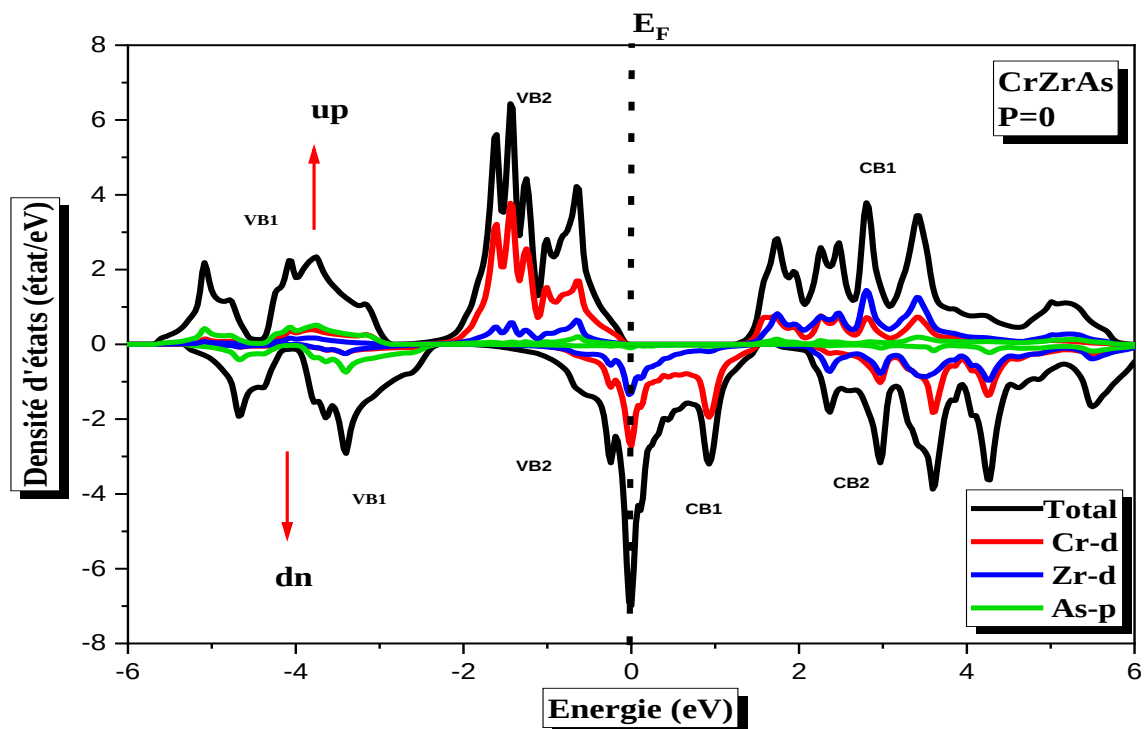


Figure IV.10. a. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée par l'approximation GGA.

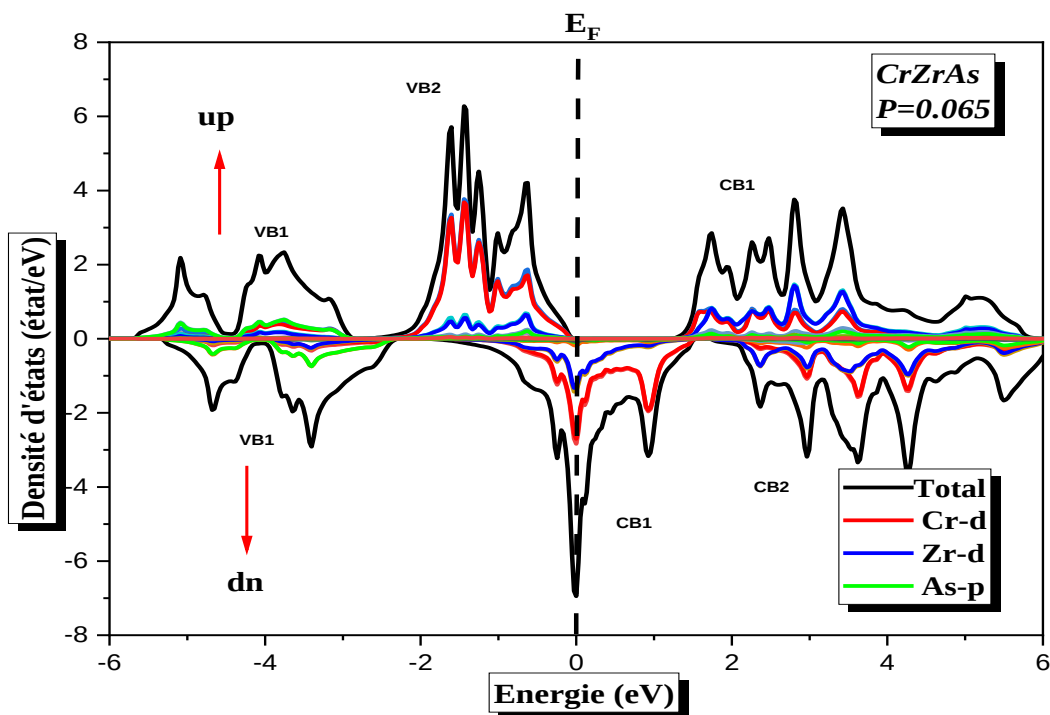


Figure IV.10. b. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P = 0.0654$ GPa par l'approximation GGA.

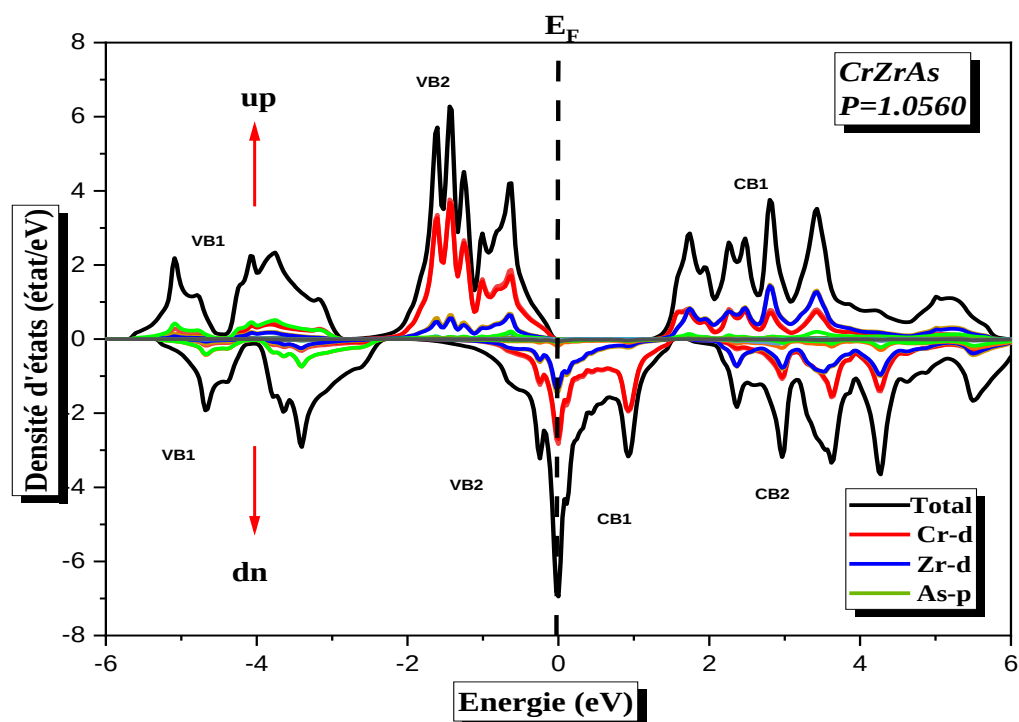


Figure.IV.10.c. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P = 1.0560$ GPa par l'approximations GGA.

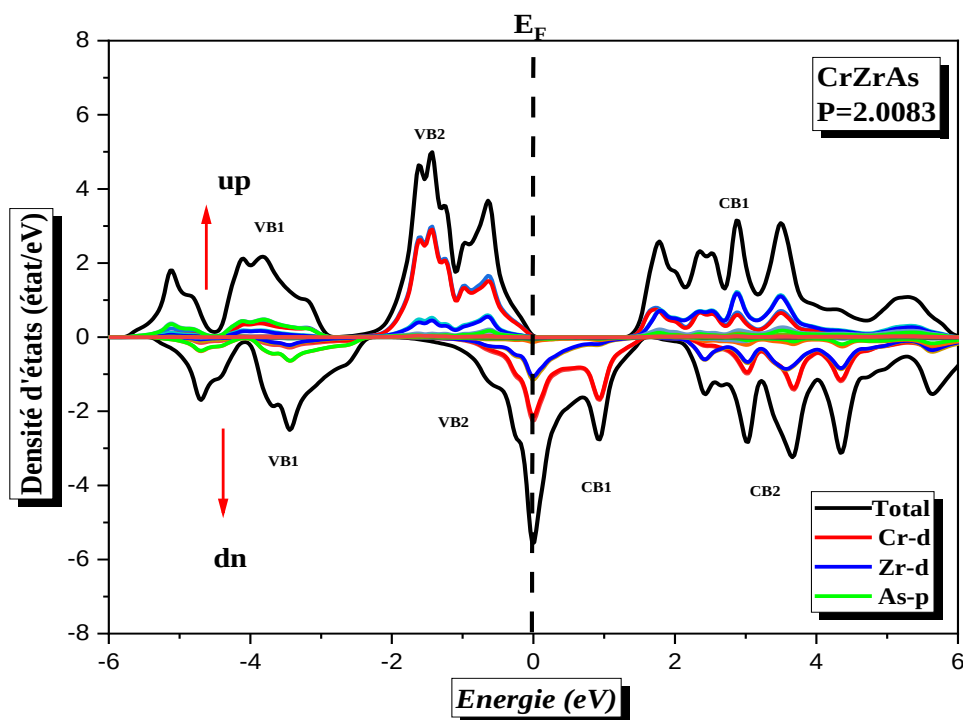


Figure.IV.10.d. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 2.0083$ GPa par l'approximation GGA.

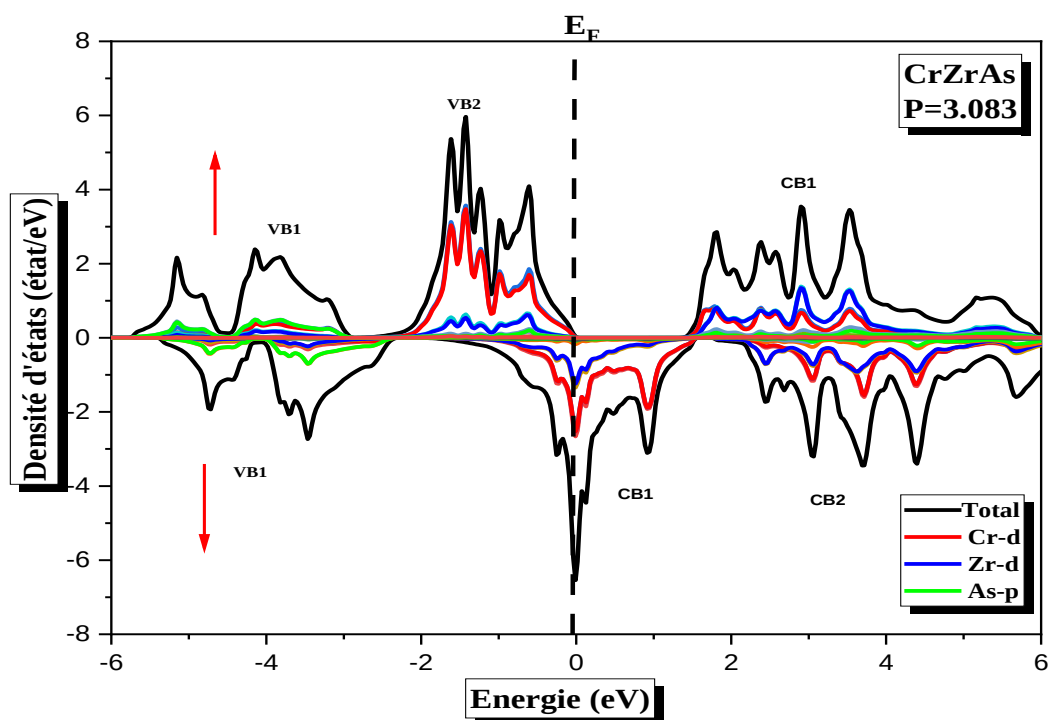


Figure.IV.10.e. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 3.083$ GPa par l'approximations GGA.

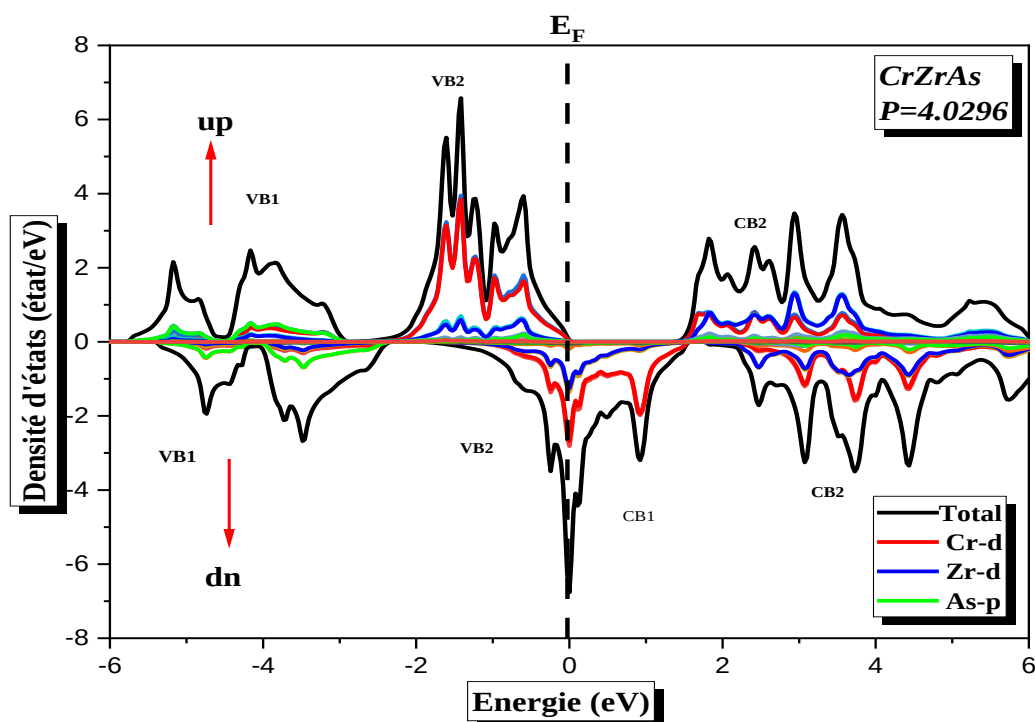


Figure.IV.10.f. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 4.0296$ GPa

par l'approximations GGA.

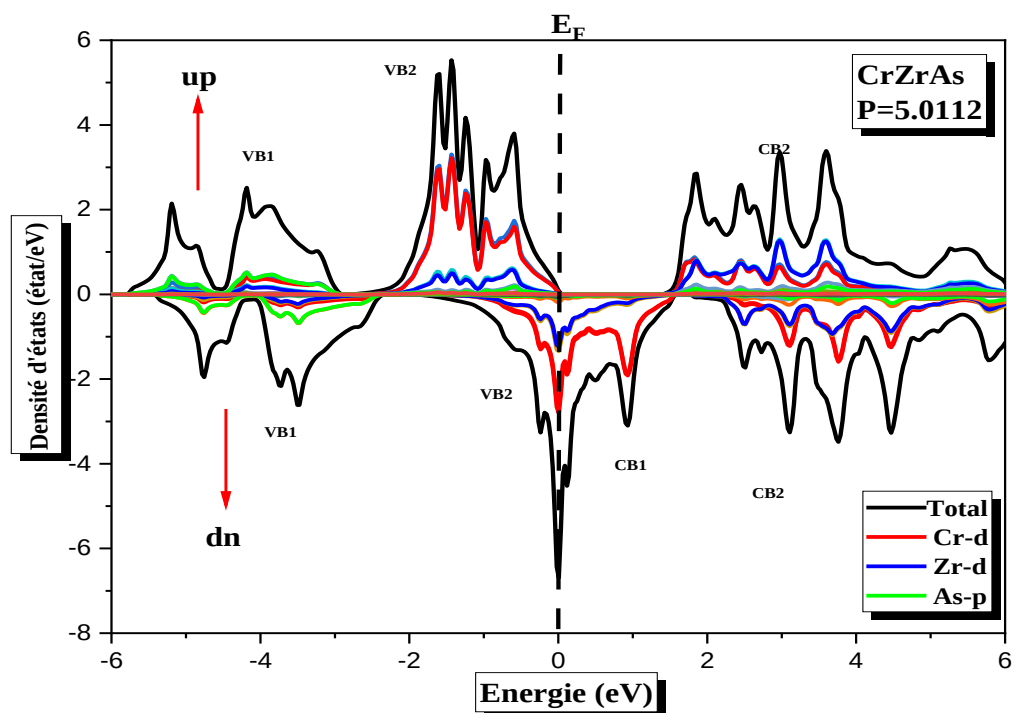


Figure.IV.10.g. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P = 5.0112$ GPa par l'approximation GGA.

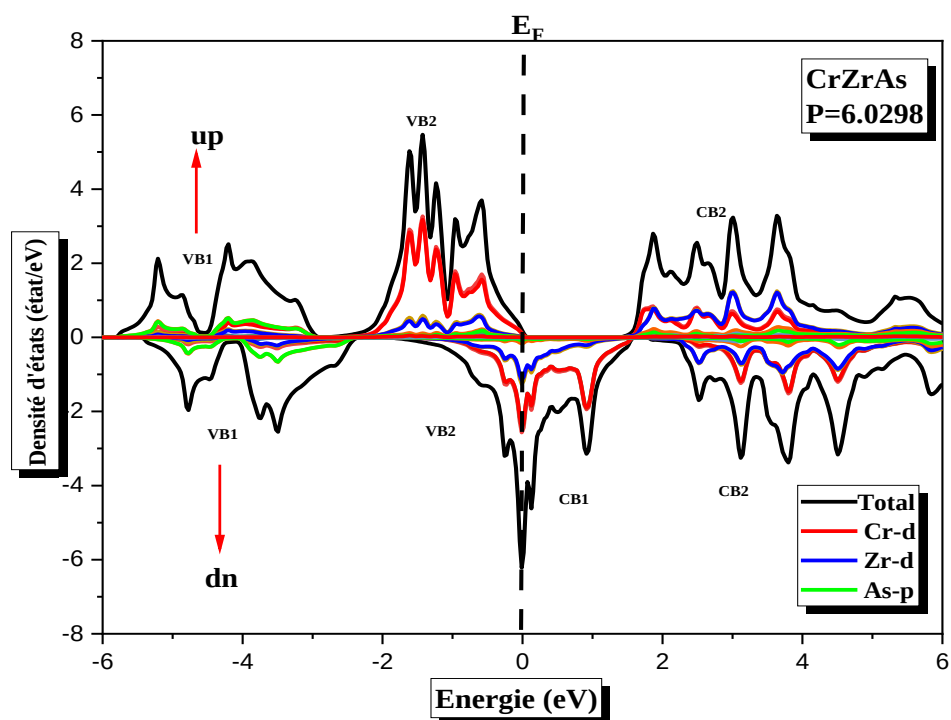


Figure.IV.10.h. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P = 6.0298$ GPa par l'approximation GGA.

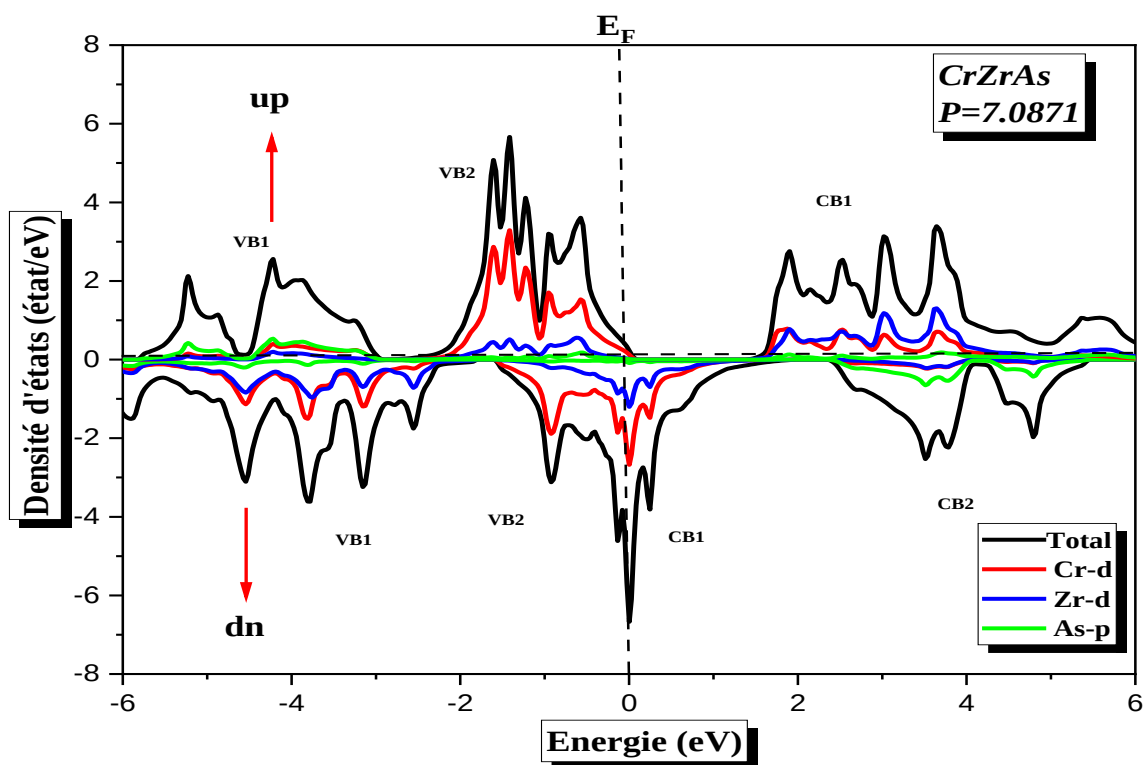


Figure.IV.10.i. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 6.0298$ GPa par l'approximation GGA.

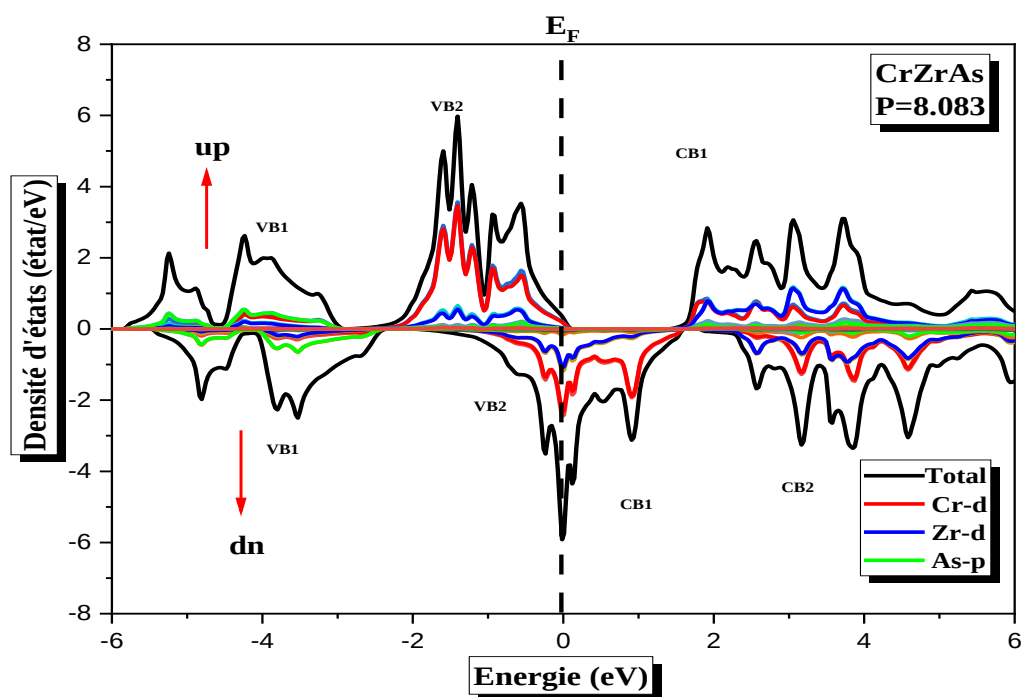


Figure.IV.10.j. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 8.083$ GPa par l'approximation GGA.

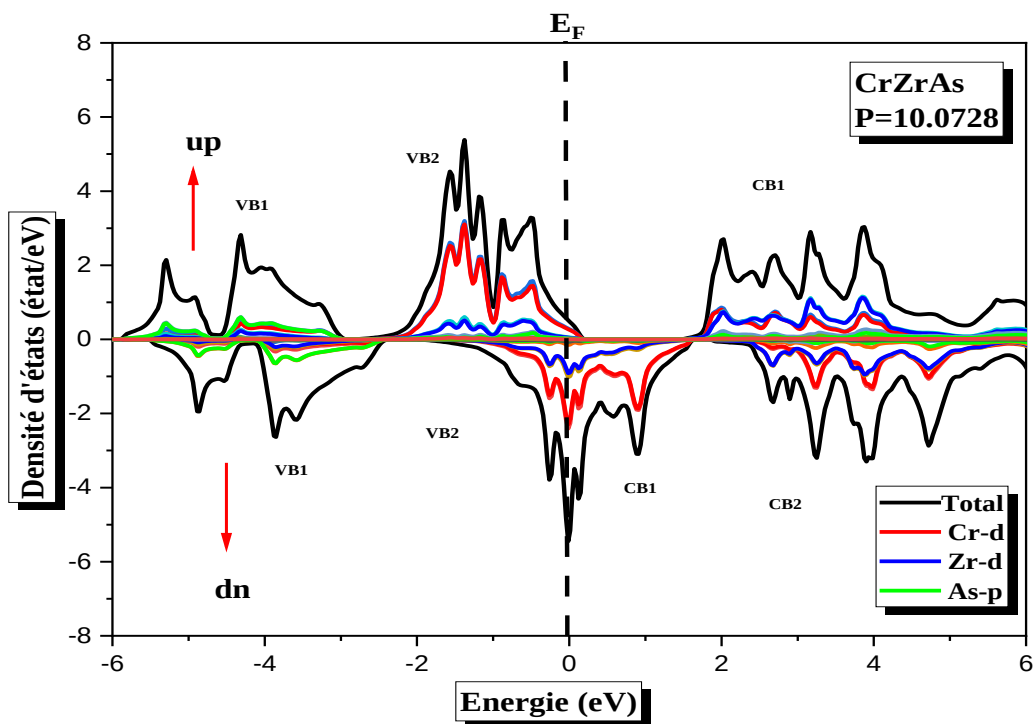


Figure.IV.10.k.la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 10.0728$ GPa par l'approximations GGA.

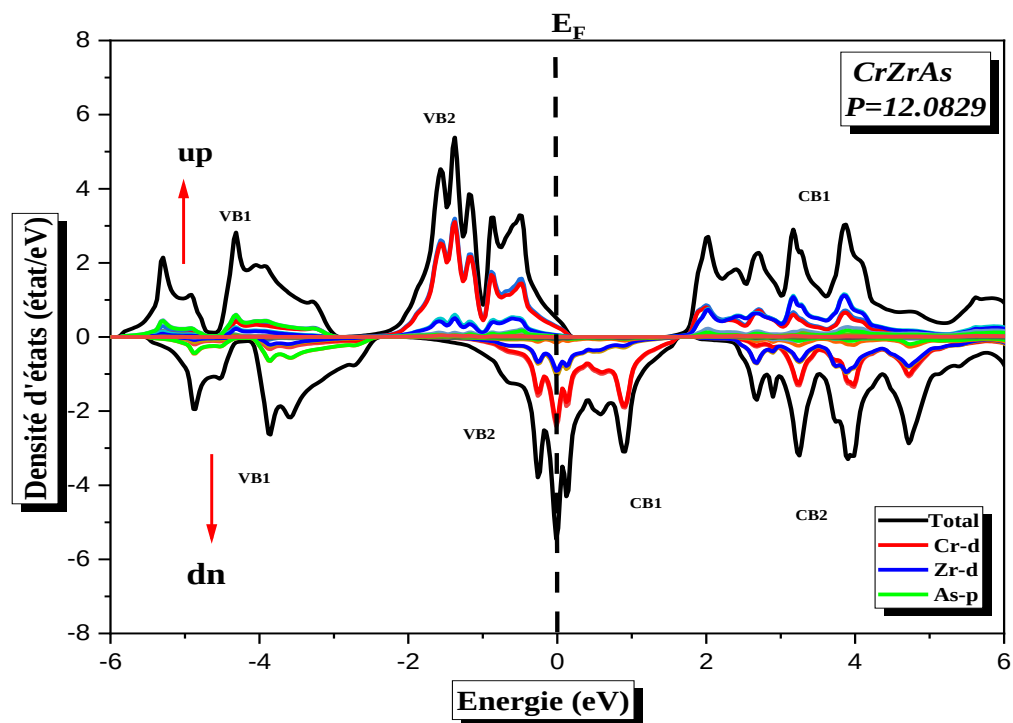


Figure.VI.10.l. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 12.0829$ GPa par l'approximation GGA.

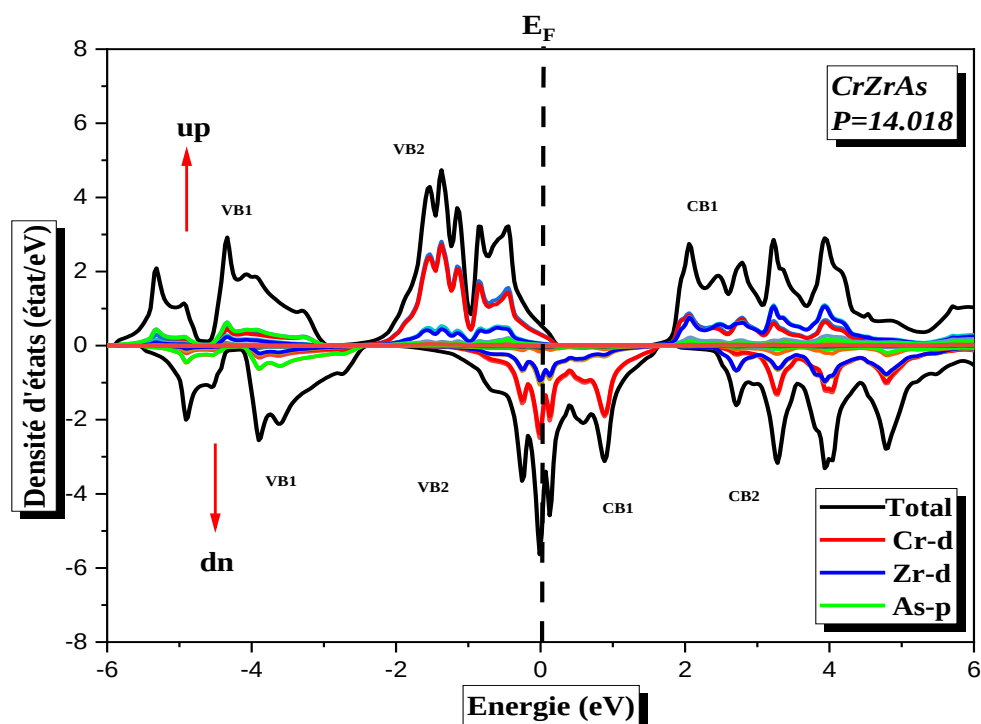


Figure.IV.10.m. la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 14.018$ GPa par l'approximation GGA .

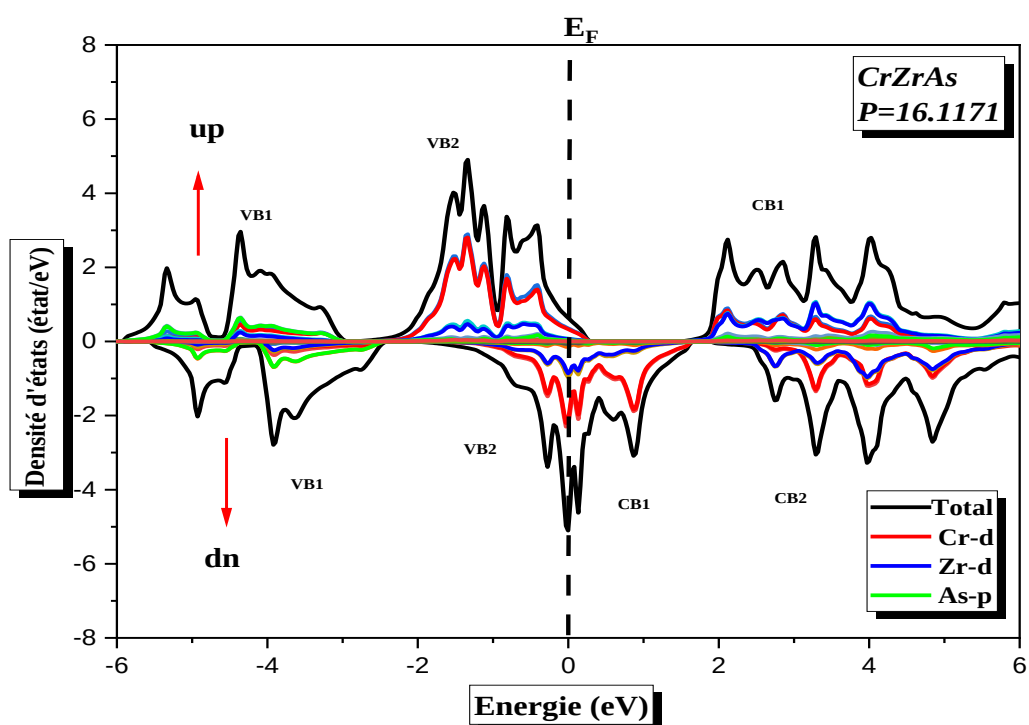


Figure.VI.10.n.la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $p= 16.117$ par l'approximation GGA.

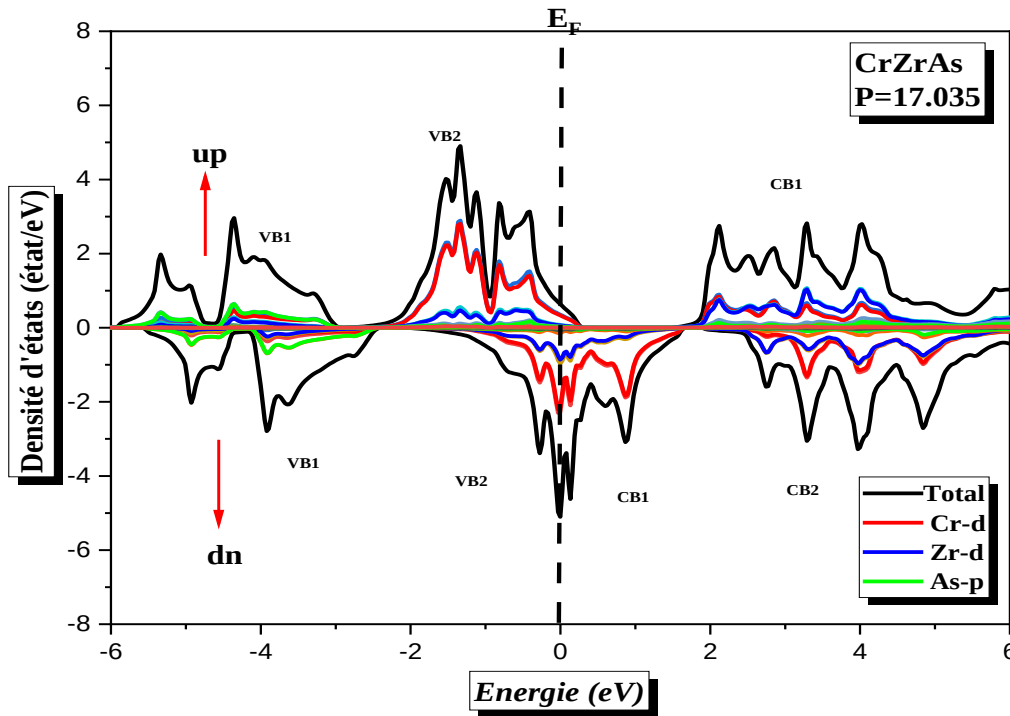


Figure.IV.10.o.la densité d'états électroniques du CrZrAs calculée pour $P= 17.035$ GPa par l'approximation GGA.

- **La figure IV.10.a, IV.10.d et IV.10.i:** On remarque une similarité entre les figures par rapport à la division des régions et aussi aux contributions des orbitales.
- La figure IV.10.a représenté la densité d'état totale et partiel du composé CrZrAs calculé par GGA pour la pression $P=0$ GPa.
- **Pour le cas spin up :** on remarque que la bande de valence contient deux régions énergétiques distincts séparées entre elles par des gaps nous appelons VB1, VB2. la partie VB1 entre (-5.6 eV et -2.9 eV) ou la contribution faible de l'orbitale p de l'atome As, La partie VB2 entre (-2.33 eV et E_F) est dominée par une contribution forte de l'orbitale « d » de l'atome Cr avec une intensité forte et encore une contribution claire pour l'orbitale « d » de l'atome Zr. il existe une seule région pour la bande de conduction CB1 entre (1.33eV et 5.77 eV) ou l'orbitale « d » a une contribution moyenne pour les atomes Cr et Zr.
- **Pour le cas spin down :** La bande de valence contient deux régions énergétique VB1 et VB2 entre (-5.3eV et -2.3 eV) dominé par une contribution faible d'orbitale « p » de l'atome As, il apparaitre deux bandes de conduction CB1 ou l'orbitale « d » de l'atome Cr et Zr a une intensité moyenne.

- Pour Confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de Fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau par la relation suivante :

$$P = \frac{N(E_F)^\downarrow - N(E_F)^\uparrow}{N(E_F)^\downarrow + N(E_F)^\uparrow} \quad (\text{IV.8})$$

On a trois cas pour la polarisation en spin :

Non- Ferromagnétique	Ferromagnétique	Demi-métallique
P=0%	P=50%	P=100%

Tableau IV.8 : Les différents types de polarisation en spin.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour le composé CrZrAs dans le cas spin up et spin down sont rassemblées dans **Tableau. IV9** :

Pression	N(E _F)		
	N(E _F) [↑]	N(E _F) [↓]	P
0	0,00012911	6,98638487	99,99%
0,065	0,00012159	6,94813633	99,996%
1,0560	0,00048709	7,20594454	99,998%
2,0083	0,02575865	5,53867245	99,074%
3,0832	0,00619966	6,03955507	99,794%
4,0296	0,00926658	5,87616491	99,685%
5,112	0,07901185	6,69839734	97,665%
6,0298	0,10833308	5,80933046	96,338%
7,0871	0,14415450	5,69417283	95,061%
8,6832	0,27075398	5,41700864	90,479%

10,0728	0,38843554	5,48798418	86,779%
12,0829	0,46324378	5,15922308	83,521%
14,1018	0,52816337	5,07904291	81,161%
16,1171	0,58637744	4,37716103	76,372%
17,0359	0,63562840	5,37822580	78,861%

Tableau. IV.9 : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi avec L'approximation GGA avec la polarisation P pour le composé CrZrAs.

Selon les valeurs de *Tableau. VI.9*, nous constatons que le composé CrZrAs a une polarisation en spin presque $P=100\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F) \uparrow$ pour les spins majoritaires (up) .

Pour une pression $P=0$ GPa jusqu'à $P = 4.0296$ GPa ce qui confirme que le composé est un demi-métal mais La polarisation diminue progressivement jusqu'à atteindre ce valeur $P=78.861\%$.

IV.8. Les propriétés magnétiques du composé CrZrAs :

L'origine magnétisme dans la matière est due au mouvement orbitalaire des électrons autour du noyau, ce mouvement circulaire est associé à un moment cinétique orbitalaire L Et un moment magnétique dipolaire m_{or} et mouvement de l'électron autour de lui-même crée un moment cinétique de spin S et un moment dipolaire magnétique de spin m_s D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbitales et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (IV.9)$$

IV.8.1. Moment magnétique des composés :

Les valeurs du moment magnétique calculées dans ce travail par les approximations GGA.

Le tableau.IV.10 montre les moments magnétiques calculés pour CrZrAs de type 4.

Le moment magnétique de CrZrAs est exactement un nombre entier comme prévu pour alliages semi-métallique. Le moment magnétique total dans les alliages full Heusler et demi Heusler est soumis à la règle de Slater-Pauling. Pour l'alliage full Heusler, il sera soit égal à $M_T = Z_T - 24$ et pour l'alliage demi-Heusler, ce sera $M_T = Z_T - 18$, où M_T est le total moment magnétique par cellule unitaire et Z_T est le nombre total d'électrons de valence. Le composé CrZrAs a 18 électrons de valences. Selon la règle de Slater–Pauling, Le

moment magnétique total de l'alliage CrZrAs obtenu est de 3,00 μB ce qui est en excellent accord avec la valeur de la règle de Slater-Pauling, alors que la contribution la plus dominante est la contribution de l'atome Cr par rapport aux autres atomes. Les atomes Zr et As ont un moment magnétique local de signe opposé négligeable par rapport au Cr.

D'après la **figure IV.10** le moment magnétique totale et les moments partiels sont presque constantes dans la gamme de pression de $P=0$ à $P=17.0359$ GPa, le moment magnétique totale prend une valeur maximale 3,00 μB après l'atome chrome tandis que les atomes Zr et As sont négligeables.

Pression (GPa)	M_{int}	M_{Cr} (μ_B/atom)	M_{Zr} (μ_B/atom)	M_{As} (μ_B/atom)	M_{tot} (μ_B/atom)
0	0,61181	2,22985	0,17563	-0,01664	3,00066
0.065	0,61199	2,22860	0,17614	-0,17614	3,00020
1,0560	0,61472	2,21943	0,18303	-0,01524	3,00194
2,0083	0,61726	2,20978	0,18953	-0,01408	3,00249
3,0832	0,61983	2,19924	0,19639	-0,01260	3,00280
4,0296	0,62107	2,18817	0,20165	-0,01120	2,99964
5,0112	0,62233	2,17797	0,20707	-0,0989	2,99748
6,0298	0,62317	2,16545	0,21259	-0,0855	2,99267
7,0871	0,62345	2,15160	0,21798	-0,00735	2,98568
8,0832	0,62274	2,13550	0,22285	-0,00631	2,97478
10,0728	0,61940	2,09461	0,23229	-0,00456	2,94174
12,0829	0,61577	2,04731	0,24171	-0,00247	2,90231
14,1018	0,60954	1,99875	0,24930	-0,00061	2,75699
16,1171	0,60047	1,94933	0,25470	0,00102	2,80553
17,0359	0,59606	1,92436	0,25718	0,00219	2,77979

Le tableau.IV.10 : Les valeurs du moments magnétiques total et le moment magnétique partielles des atomes (Cr, Zr, As) calculés par l'approximation GGA.

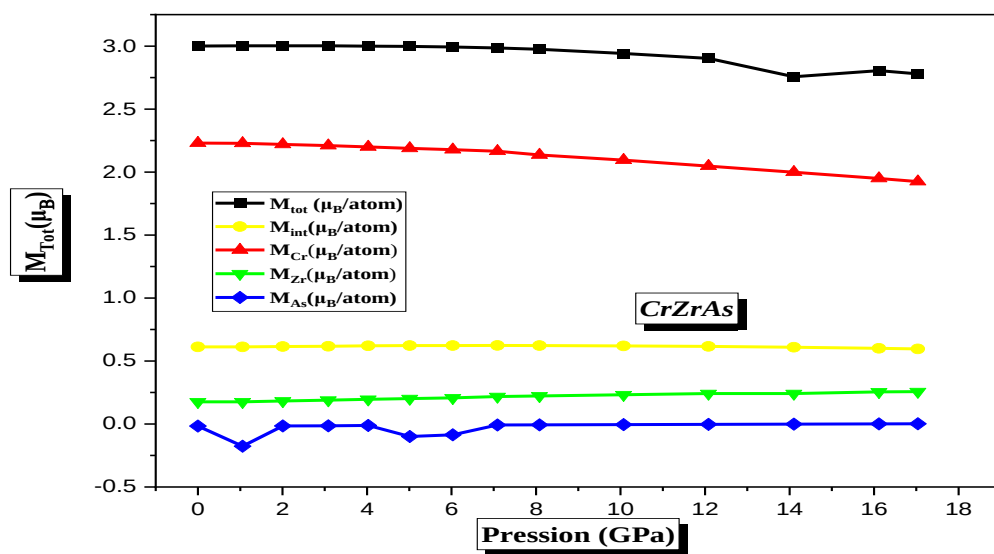


Figure IV.10. L'effet de pression sur le moment magnétique totale et les moments magnétiques partielles des atomes (Cr, Zr, As).

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).
- [8] H. MOKHTARI, L. BOUMIA, M. MOKHTARI, F. DAHMANE, D. MANSOUR, R. KHENATA
- [9] K. Momma and F. Izumi J. Appl. Crystallogr., 41, 653-658 (2008).
- [10] A.Akriche, Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X_2MnY ($X=Co$, Ni , $Y=Sn$, Al , Ge) par la méthode FP-LMTO, thèse de doctorat en Physique, Oran (2016).

Conclusion Générale

Nous avons fait une étude des propriétés structurales telles que la constante du réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, les propriétés électroniques telles que (structure de bandes, densité d'états du composé du Ca_3PN). Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémentée dans le code **WIEN2K**, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation **GGA** pour le calcul de l'énergie totale, les principaux résultats obtenus sont :

Nous avons calculé les propriétés structurales du matériau CrZrAs , où on a déterminé le paramètre du réseau a et le module de compressibilité (B) et la dérivée du module compressibilité (B') et de l'énergie totale en fonction de la pression pour les cinq types et dans les cas spin et non spin en utilisant l'approximation GGA. Ces résultats sont des prédictions et peuvent être utilisés ou exploités.

Nous avons étudié la variation de l'énergie totale en fonction de la pression pour le matériau CrZrAs , et on a trouvé que le type 4 est le plus stable.

Les effets de la pression sur le volume de la cellule unitaire ont été étudiés et on a trouvé que le volume diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression. Cela est dû au fait que la pression appliquée rapproche les atomes les uns des autres et réduit ainsi le paramètre de maille, ce qui entraîne à son tour une variation de l'énergie de Fermi du CrZrAs en fonction de la pression. On remarque que la variation E_F avec l'augmentation de la pression, pour toutes les pressions considérées. Alors On peut ainsi conclure que le matériau étudié devient plus dur avec une pression croissante diminution de la taille.

Enfin, l'étude des alliages Half Heusler, notamment l'alliage CrZrAs , laisse les portes de la recherche grandes ouvertes du fait de ses propriétés physiques distinctives.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الضغط على لخصائص البنيوية, الإلكترونية و المغناطيسية للمركب CrZrAs و الذي له تصرف نصف معدن (demi-métallique) و كذلك له عزم مغناطيسي إجمالي كبير يصل الى $3\mu B$ حيث أن لها تطبيقات واسعة في مجال السبين الإلكتروني (Spintronique), و ذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تركز على النظرية الدالية للكثافة (DFT) استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل- الارتباط (XC). قمنا بحساب الخواص البنيوية و المغناطيسية و كانت النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة لدينا.

الكلمات المفتاحية: سبائك نصف هسلر, نصف معدن, (FP-LAPW), النظرية الدالية للكثافة (DFT), ab-initio.

Abstract

This work aims to study the effect of pressure on the structural, electronic, and magnetic properties of CrZrAs. Our half-Heusler alloy exhibits half-metallic behaviors and a large total magnetic moment of $3\mu B$ and also has extensive applications in the spintronic field. We have used the FP-LAPW based on density functional theory (DFT) and employed generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential to calculate structural and electronic properties. The results obtained are in agreement with the available theoretical data.

Keywords: half-Heusler alloys, (FP-LAPW), half-metal, density functional theory (DFT), ab-initio.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé CrZrAs. Ce composé half-Heusler qui ont un comportement demi-métallique et un grand moment magnétique total $3\mu B$ et encore ont une application extensive dans le domaine spintronique. On a utilisé la méthode (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques et pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC), nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats théoriques.

Mots clés : les alliages half-Heusler, demi-métal, (FP-LAPW), la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ab-initio.

