

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° : ...../2025



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

**Par : AKSA OURIDA**

**Intitulé**

**Les propriétés électroniques, élastiques et  
magnétiques des composés CoCrZrAl et  
RuCrZrGa**

**Soutenu le 18 /06 /2025**

**Devant le jury composé de :**

Z. CHARIFI	Université de M'Sila	Président
I. BENSEHIL	Université de M'Sila	Rapporteur
H. BAAZIZ	Université de M'Sila	Examineur

**Année universitaire : 2024/2025**

# Remerciements

*Tout d'abord, je remercie le Bon Dieu ALLAH de m'avoir donné du courage et de la patience pour réaliser ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus profonde à mon encadrante adorable Docteur. BENSEHIL Ilhem pour sa disponibilité, sa patience, son accompagnement rigoureux et les conseils éclairés qui ont été essentiels à la réalisation de ce mémoire.*

*J'adresse également mes vifs remerciements à l'honorable jury pour leurs observations pertinentes et leurs remarques constructives qui ont grandement enrichi ce travail.*

*Un remerciement particulier à tous ceux qui ont levé les obstacles sur mon chemin et facilité pour moi la voie de la réussite.*

*Toute ma famille, mon mari, mes collègues de travail pour leur soutien constant et à celle qui été mon soutien tout au long de ce parcours académique, à toute personne ayant de près ou de loin contribué à l'élaboration de ce présent mémoire, je vous dis que je suis fière de vous avoir dans ma vie.*



# Dédicaces

Je dédie ce travail à l'âme  
pure de mon père, que Dieu  
ait pitié de lui, à ma mère  
que Dieu lui accorde longue  
vie, elle qui ne cesse de me  
soutenir par ses prières, à  
mon mari et mes  
enfants Amine et  
Yasmine, à mes sœurs et  
frères chacune et  
chacun en son nom, à  
tous mes collègues sans  
exception et surtout  
Bahia.



## **Nomenclature:**

Liste des abréviations les plus utilisées dans ce mémoire :

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

**LDA** : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

**GGA** : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

**PP** : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

**PW**: Onde plane (Plane Wave)

**ZB** : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

**B** : Module de compressibilité (Bulk modulus)

**E<sub>F</sub>** : Énergie de Fermi (Fermi energy)

**Eg**: Bande interdite (Energy band gap)

**DOS**: Densité d'états (Density of states)

**TDOS / PDOS** : Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

**GMR** : La magnéto-résistance géante (Giant Magneto-Resistance)

**TMR** : La magnéto-résistance à effet tunnel (Tunnel Magneto-Resistance)

**CASTEP**: Cambridge Serial Total Energy Package

# Table des matières

Remerciements .....	i
Dédicace .....	ii
Nomenclature.....	iii
Table des matières .....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux .....	viii
Introduction générale.....	2

## Chapitre I : Magnétisme Et Alliages Heusler

I.1 Introduction .....	7
I.2 Magnétisme microscopique.....	7
I.3 Classification des matériaux magnétiques.....	8
I.3.1 Matériaux diamagnétiques (DM) .....	9
I.3.2 Matériaux Paramagnétiques : (PM).....	9
I.3.3 Matériaux Ferromagnétiques : (FM) .....	10
I.3.4 Matériaux Antiferromagnétiques : (AFM) .....	10
I.3.5 Matériaux Ferrimagnétiques (FiM).....	10
I.4 Magnétisme macroscopique.....	10
I.5 Anisotropie magnétique.....	12
I.5.1 Anisotropie Magnetocristalline .....	12
I.5.2 Anisotropie de forme : .....	13
I.5.3 Anisotropie magnétoélastique .....	14
I.6 Alliages Heusler .....	14
I.6.1 les types d'alliages Heusler : .....	15
I.6.2 Les alliages full-Heusler (complets) .....	16
I.6.3 Les alliages Half-Heusler (semi-complets).....	16
I.6.4 Les alliages Quaternaires de Heusler .....	16
I.7 Les demi-métaux .....	16
I.8 Les Semi-Conducteurs .....	17

I.9 La spintronique : .....	17
I.9.1 Applications majeures : .....	18
I.10 La courbe de Slater-Pauling : .....	18
Références .....	21

## **Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité**

II.1 Introduction.....	24
II.2 Equation de Schrödinger pour un cristal.....	24
II.2.1 Energie cinétique des électrons.....	24
II.2.2 Energie cinétique des noyaux .....	24
II.2.3 Energie d'interaction entre les électrons .....	25
II.2.4 Energie d'interaction électron-noyau .....	25
II.2.5 Energie d'interaction entre les noyaux.....	25
II.3 Approximation de Born-oppenheimer.....	26
II.4 L'approximation de Hartree : .....	27
II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	28
II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	29
II.5.2 Les équations de Kohn-Sham (K-S).....	30
II.5.3 Les solutions de l'équation de Kohn-Sham : .....	31
II.6 Les approximations de l'échange-corrélation.....	33
II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA) .....	33
II.6.2 Approximations du gradient généralisé (GGA) : .....	33
II.7 Les méthodes de calcul DFT : Pseudo potentiels et base d'ondes planes .....	34
II.7.1 Méthode des pseudo-potentiels.....	34
II.7.2 Base d'ondes planes.....	35
II.8 Code de calcul.....	35
II.9 Description du code CASTEP : .....	35
Références .....	37

## **Chapitre III : Résultats et Discussion**

III.1 Introduction.....	40
-------------------------	----

III.2 Paramètres de calcul .....	40
III.3 Propriétés structurales des composés XCrZrZ .....	41
III.3.1 Structure cristalline : .....	41
III.3.2 L'états d'équilibre .....	43
III.3.3 Énergie totale et paramètres de maille : .....	43
III.3.4 Comparaison et discussion .....	45
III.4 Les propriétés élastiques.....	46
III.4.1 Les propriétés élastiques.....	47
III.4.2 Analyse et comparaison des propriétés élastiques des composés CoCrZrAl et RuCrZrGa .....	49
III.5 Propriétés électroniques :.....	50
III.5.1 La structure de bandes .....	50
III.5.2 Analyse de la structure de bande des composés CoCrZrAl et RuCrZrGa.....	51
III.5.3 Analyse de la densité d'états (DOS).....	52
III.6 Les propriétés magnétiques .....	55
Références .....	58
Conclusion Générale.....	60
Résumé	

## Liste des figures

<b>Figure.I.1</b> Le moment magnétique .....	7
<b>Figure.I.2</b> Comportement magnétique des matériaux .....	9
<b>Figure.I.3</b> Illustration du cycle d'hystérésis.....	12
<b>Figure.I.4</b> Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux de Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	14
<b>Figure.I.5</b> Les différentes structures des composés de Heusler.....	15
<b>Figure.I.6</b> La courbe de Slater-Pauling.....	20
<b>Figure.II.1</b> : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	32
<b>Figure.III.1</b> Zone de Brillouin des composés $XCrZrZ$ .....	41
<b>Figure.III.2</b> Arrangement des atomes $XCrZrZ$ dans les configurations $Y_{\perp}$ , $Y_{\parallel}$ , $Y_{  }$ , .....	42
<b>Figure.III.3</b> la variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois types dans le cas magnétique (Ferro )et non magnétique (Paramag) des composés quaternaires de Heusler $XCrZrZ$ .....	44
<b>Figure.III.4</b> Structures de bande électronique des spins minoritaires (spin down) et majoritaires (spin up) des Alliages Heusler quaternaires $CoCrZrAl$ et $RuCrZrGa$ .....	51
<b>Figure.III.5</b> Les densités d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour les composés $CoCrZrAl$ et $RuCrZrGa$ .....	53

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1</b> les différentes occupations atomiques $Y_I, Y_{II}, Y_{III}$ .....	42
<b>Tableau III.2</b> Valeurs des énergies totales des structures : $Y_I, Y_{II}, Y_{III}$ .....	42
<b>Tableau III.3.</b> Constantes de réseau d'équilibre calculée ( $a_0$ (Å), Volume $V_0$ (Å <sup>3</sup> ), module de Bulk B (GPa), dérivée de pression B', et l'énergie de Formation $E_{For}$ (ev/atom) Pour les alliages Heusler (CoCrZrAl et RuCrZrGa).....	46
<b>Tableau III.4</b> Paramètres élastiques actuellement obtenues pour CoCrZrAl et RuCrZrGa.....	49
<b>Tableau III.5</b> Comparaison de la DOS :.....	54
<b>Tableau III.6</b> Les configurations d'électrons de valence pour les éléments de transition et pour les atomes Z .....	55
<b>Tableau III.7</b> Les moments magnétiques calculés $M_{tot}, m(X), m(Cr), m(Zr), m(Z), E_g$ , et la polarisation P .....	56

# Introduction général

### Introduction générale

La science des matériaux est un domaine de recherche en constante évolution, visant à comprendre les propriétés des matériaux pour différentes applications technologiques, en particulier l'amélioration des fonctionnalités des dispositifs électroniques. Les avancées dans ce domaine ont permis d'explorer divers phénomènes physiques, chimiques et électroniques, une branche émergente et prometteuse de cette science est la spintronique, qui consiste à manipuler à la fois la charge et le spin des électrons dans un même dispositif. Contrairement à l'électronique conventionnelle, qui repose uniquement sur des électrons, la spintronique exploite le degré de liberté supplémentaire qu'est le spin pour concevoir des dispositifs plus performants [1,2].

Les demi-métaux ferromagnétiques (Half-métallique Ferromagnets-HMF) dans lesquels les électrons conducteurs sont entièrement polarisés en spin, jouent un rôle clé dans la spintronique, ils présentent un comportement isolant, au semiconducteur dans une direction de spin, et métallique dans l'autre. Ces matériaux sont essentiels pour les dispositifs magnéto-électroniques tels que l'injection de spin, les valves de spin, la magnétorésistance tunnel (TMR) et la magnétorésistance géante (GMR) [3-5].

La demi-métallicité a été prédite pour la première fois en 1983 par De Groot et ses collaborateurs lors de l'étude de l'alliage NiMnSb [6]. Ce composé métallique présente une structure cristalline de type semi-Heusler. La famille des alliages Heusler a depuis fait l'objet de nombreuses études en raison de leur potentiel pour diverses applications spintronique, en opto électronique et conversion d'énergie. Plusieurs composés Heusler ont été identifiés avec des propriétés intéressantes [7],[8].

Une classe particulière est celle des alliages Heusler quaternaires, représentés par la formule chimique  $XX'YZ$  dans laquelle l'introduction de deux types d'atomes X et X' (métaux de transition) donne la stœchiométrie  $XY_2Z$  propre à la structure Half Heusler. Les éléments X, X' et Y sont des métaux de transition tandis que Z est un élément sp. Ces alliages adoptent une structure de type LiMgPdSb également appelée Y-type(L21), cristallisant dans le groupe d'espace F-43m [9].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de deux composés Heusler quaternaires de formule  $XCuZrZ$  (avec X=Co, Ru et Z=Al, Ga) dans des conditions normales (Pression nulle). Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CASTEP [10] fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation gradient généralisé GGA-PBEsol.

Pour traiter les interactions d'échange et de corrélation [11], le traitement de l'interaction électron-noyau repose sur la théorie des pseudo-potentiels [12], permettant de remplacer le potentiel d'interaction réel par un potentiel simplifié. La DFT s'est révélée être une méthode efficace pour modéliser les solides, car elle simplifie les équations de la mécanique quantique tout

## Introduction générale

---

en fournissant des résultats proches des observations expérimentales. Ce manuscrit est structuré en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente les notions de base sur le magnétisme, les alliages de Heusler et leurs propriétés physiques. Il introduit également les applications des composés ferromagnétiques en spintronique.

Le deuxième chapitre expose les fondements de la DFT et détaille les approximations LDA, GGA, la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes PP-PW, ainsi qu'une présentation succincte du code CASTEP y sont également incluses.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude détaillée des composés CoCrZrAl et RuCrZrGa, incluant les résultats de calculs structuraux, élastiques (les constantes élastiques, module de Young, module de compressibilité et de cisaillement, ...), électroniques (structure de bande, gap, densité d'états) et magnétiques (moment magnétique, polarisation). Des discussions analytiques sont présentées dans un cadre à la fois descriptif et prédictif.

Enfin, une conclusion générale résumera les travaux accomplis et les résultats obtenus.

### Référence:

- [1] X. Wang, X. Ma, E. Liu, Y. Du, G. Liu, and S. Liu, "Spin gapless semiconductors and their applications," *Physica Status Solidi B*, Vol. 245, no. 10, pp. 1817–1822, 2008.
- [2] X. Wang, X. Ma, E. Liu, et al., "Room-temperature spin gapless semiconductor in  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  Heusler compound," *APL Materials*, Vol. 2, no. 5, p. 056106, 2014.
- [3] A. M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Spin gapless semiconductors for future spintronics," *Physical Review Letters*, Vol. 95, p. 017201, 2005.
- [4] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Reviews of Modern Physics*, Vol. 76, no. 2, pp. 323–410, 2004.
- [5] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 39, no. 1, pp. 1–50, 2011.
- [6] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, "New class of materials: Half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, Vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, 1983.
- [7] C. Felser and G. H. Fecher, *Spintronics: From materials to devices*, Springer Series in Materials Science, Vol. 182, Springer, 2013.
- [8] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, Vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, 1983.
- [9] S. Kaprzyk, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, "Search for spin gapless semiconductors: The case of inverse Heusler compounds," *Physical Review B*, Vol. 87, no. 2, p. 024420, 2013.
- [10] S. j. clavik et al., "First principles mathematicians, CASTE", *Zettschrift für Kristallographie-Crystalline Materialistel.* 220, no. 5/6, pp. 567-570, 2005.
- [11] J.P. Perdewe, A. Ru Z. Sims Zky, G.I. Csonka, et al., "Restoring the density gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical Review Letters*, Vol. 100, p. 156406, 2008.
- [12] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudo potentials of in a generalized eigenvalue formulation," *Physical Review B*, Vol. 141, no. 11, pp. 7892-7896, 1990.

## Référence

---

[13] K. BENMOUSSA, BOUTALEB, Z., & DEHBAOUI, M. (2020). Investigation du comportement électrique et magnétique d'un matériau Heusler quaternaire CoFeCrZ (Z= Al, Ga) (Doctoral dissertation).

# CHAPITRE

## Magnétisme Et Alliages Heusler

### Table des matières

---

I.1 Introduction .....	7
I.2 Magnétisme microscopique.....	7
I.3 Classification des matériaux magnétiques.....	8
I.3.1 Matériaux diamagnétiques (DM) .....	9
I.3.2 Matériaux Paramagnétiques : (PM).....	9
I.3.3 Matériaux Ferromagnétiques : (FM).....	10
I.3.4 Matériaux Antiferromagnétiques : (AFM).....	10
I.3.5 Matériaux Ferrimagnétiques (FiM).....	10
I.4 Magnétisme macroscopique.....	10
I.5 Anisotropie magnétique.....	12
I.5.1 Anisotropie Magnetocristalline .....	12
I.5.2 Anisotropie de forme :.....	13
I.5.3 Anisotropie magnétoélastique .....	14
I.6 Alliages Heusler .....	14
I.6.1 les types d'alliages Heusler : .....	15
I.6.2 Les alliages full-Heusler (complets) .....	16
I.6.3 Les alliages Half-Heusler (semi-complets) .....	16
I.6.4 Les alliages Quaternaires de Heusler .....	16
I.7 Les demi-métaux.....	16
I.8 Les Semi-Conducteurs .....	17
I.9 La spintronique .....	17
I.9.1 Applications majeures .....	18
I.10 La courbe de Slater-Pauling .....	18
Références .....	21

---

## I.1 Introduction

La spintronique, branche émergente de la physique de la matière condensée, a suscité un intérêt scientifique croissant au cours des trois dernières décennies [1]. Ce domaine repose sur l'exploitation des propriétés des matériaux dans lesquels les courants polarisés en spin jouent un rôle central, favorisant ainsi le développement de dispositifs électroniques avancés, notamment dans les technologies non-volatiles.

L'intérêt grandissant pour ces matériaux découle de leur potentiel dans diverses applications, telles que les capteurs magnétiques à haute sensibilité, la lecture et l'écriture de l'information, ainsi que le stockage magnétique. Cette dynamique a été particulièrement stimulée par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et du couplage d'échange inter-couches magnétiques dans des structures multicouches à l'échelle nanométrique, événement clés survenus au début des années 1990 [2].

## I.2 Magnétisme microscopique

Le magnétisme observé dans les solides résulte principalement des électrons tandis que la contribution des noyaux est généralement négligeable, du fait de leur masse bien plus importante [3].

Dans le cadre du modèle de Bohr, Les électrons se déplacent autour du noyau selon des trajectoires orbitales et possèdent un moment angulaire intrinsèque, appelé **Spin**. Ces deux mouvements génèrent respectivement un moment magnétique orbital et un moment magnétique de spin, chacun contribuant au magnétisme global du matériau (Figure I.1)

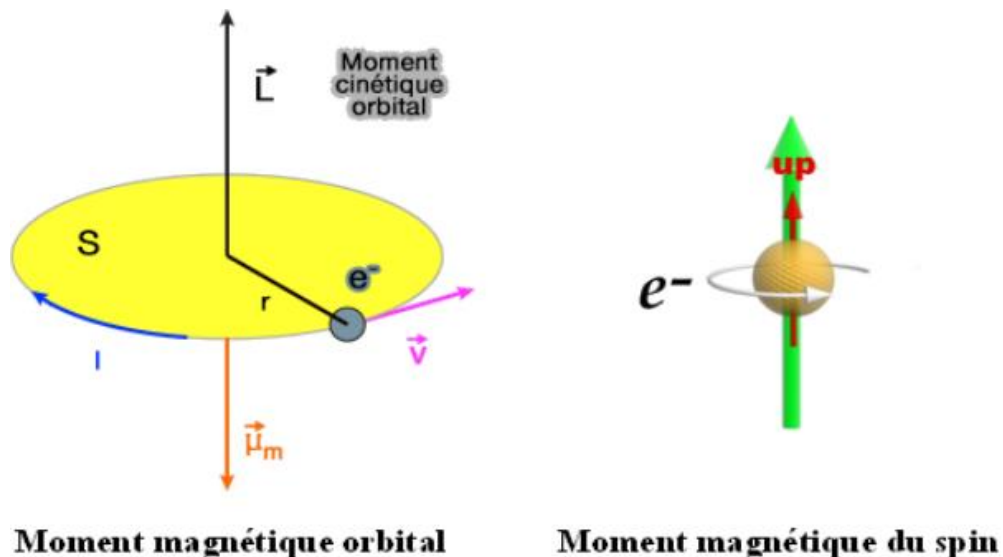


Figure.I.1 Le moment magnétique

Le moment magnétique orbital d'un électron est donné par :

$$\Gamma_L = \frac{e}{2m_e} L \quad (I.1)$$

Et le moment magnétique de spin par :

$$\Gamma_L = -g_s \frac{e}{2ms} S \quad (I.2)$$

Où  $g_s \approx 2$ ,  $e$  : est la charge élémentaire,  $m_e$  la masse de l'électron,  $L$  est le moment cinétique orbital, et  $S$  le moment cinétique de spin.

Le moment magnétique total d'un atome peut ainsi s'exprimer comme la somme vectorielle des contributions orbitales et de spin.

Néanmoins, en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli, deux électrons dans le même orbitale occupent des états de spin opposés, ce qui entraîne l'annulation de leurs moments magnétiques, Par conséquent, seuls les électrons non appariés peuvent contribuer effectivement au magnétisme du matériau [4].

Dans les éléments des terres rares, ou les orbitales internes souvent (4f) sont partiellement remplies, la contribution magnétique est significative. De même, dans les métaux de transition, la présence d'électrons non appariés dans les orbitales 3d ou 4d conduit à une forte aimantation. L'application de la règle de Hund permet de prédire l'orientation des spins de manière à maximiser le moment magnétique total [5].

Pour exemple, dans les alliages Fe-Co, l'aimantation peut atteindre jusqu'à  $2.4\mu_B$  par atome [6].

### 1.3 Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications technologiques, allant des dispositifs électroniques aux systèmes de stockage d'énergie. Leur comportement est déterminé par l'alignement des moments magnétiques à l'échelle atomique.

Selon la littérature, Les matériaux magnétiques peuvent être classés en cinq grandes catégories : [6]

I.3.1 Matériaux diamagnétiques (DM)

Le matériau diamagnétique (Figure I.2) ne possède pas d'électrons célibataires, par conséquent, leurs moments magnétiques intrinsèques sont nuls. Leur réponse magnétique provient uniquement du mouvement orbital des électrons sous l'effet d'un champ magnétique appliqué.

Ce phénomène induit un moment magnétique opposé au champ externe, conformément à la loi de Lenz, ce qui se traduit par une faible susceptibilité magnétique négative [4].

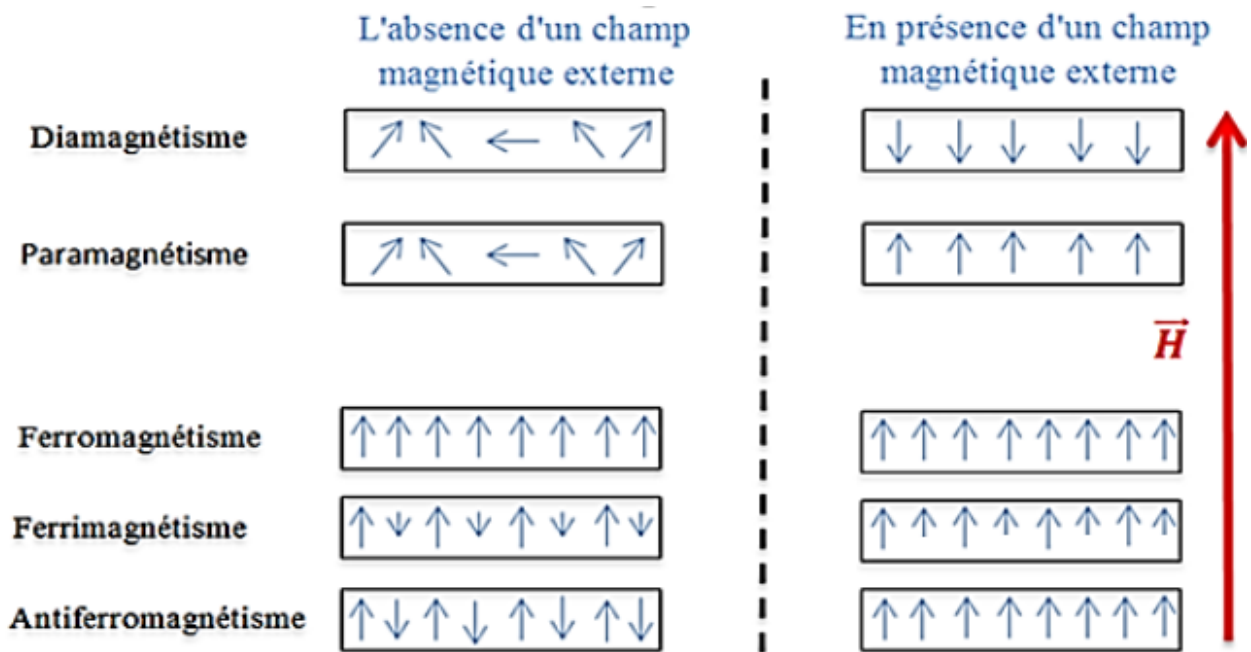


Figure.I.2 Comportement magnétique des matériaux

I.3.2 Matériaux Paramagnétiques : (PM)

Les matériaux paramagnétiques (Figure.I.2) contiennent des électrons célibataires. En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques sont désordonnés en raison de l'agitation thermique. Néanmoins sous l'effet d'un champ magnétique externe, ces moments tendent à s'aligner selon la direction du champ, produisant une faible aimantation proportionnelle à l'intensité du champ. Cette propriété est réversible, et la susceptibilité magnétique est positive mais faible [3].

### I.3.3 Matériaux Ferromagnétiques : (FM)

Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques des électrons s'alignent spontanément, même en l'absence de champ externe. Ce phénomène est dû à une interaction quantique (échange de Heisenberg) qui favorise l'alignement parallèle des spins. Ces matériaux possèdent une aimantation rémanente et une courbe d'hystérésis. Ils présentent également une température critique appelée température de Curie ( $T_c$ ), au-delà de laquelle le comportement devient paramagnétique.

Les exemples typiques sont : le Fer (Fe), le Nickel (Ni) et le Cobalt (Co) [6], [7].

### I.3.4 Matériaux Antiferromagnétiques : (AFM)

Les matériaux antiferromagnétiques (Figure.I.2) sont constitués de sous-réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont alignés de manière antiparallèle entre eux, ce qui donne un moment résultant nul. Ce comportement est stable jusqu'à la température de Néel ( $T_N$ ), au-delà de laquelle le comportement devient paramagnétique [3].

### I.3.5 Matériaux Ferrimagnétiques : (FiM)

Les matériaux ferrimagnétiques (Figure.I.2) sont similaires aux matériaux antiferromagnétiques, mais les moments magnétiques opposés ne sont pas égaux en grandeur, ce qui donne un moment magnétique net. Ce phénomène est observé dans des matériaux tels que le Ferrite ( $Fe_3O_4$ ). Comme les matériaux ferromagnétiques, les ferrimagnétiques présentent une hystérésis mais avec une aimantation plus faible. Leur susceptibilité magnétique décroît rapidement avec l'augmentation de la température [4].

## I.4 Magnétisme macroscopique

Le magnétisme macroscopique peut être modélisé par deux modèles principaux : le magnétisme localisé et le magnétisme itinérant, qui ne sont que des approximations d'une réalité plus complexe [6].

Dans le premier cas, les éléments responsables du magnétisme demeurent fortement localisés autour des noyaux atomiques. Cette configuration se trouve notamment dans les terres rares et certains alliages, où l'interaction intra-atomique favorise d'alignement parallèle de spins.

Selon la règle de Hund [3], en revanche, le modèle itinérant considère que les électrons magnétiques appartiennent aux bandes de conduction et sont totalement délocalisés, ce qui rend difficile la distinction entre le moment magnétique proprement dit et l'interaction entre moments magnétiques atomiques [8]. Ce comportement est typique des métaux de transition (bande d), où

les moments magnétiques sont issus d'orbitales partiellement remplies et sont exprimés en nombre de magnétons de Bohr (RB).

D'un point de vue expérimental, plusieurs grandeurs macroscopiques permettent de caractériser le comportement magnétique d'un matériau :

L'aimantation à saturation ( $M_s$  : moment magnétique par unité de volume), la susceptibilité magnétique ( $\chi$  : représente la réponse de la matière à un champ magnétique appliqué), et l'aimantation rémanente ( $M_r$  : définie comme l'aimantation résiduelle après suppression du champ extérieur) [9].

L'évolution de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique  $H$  pour un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique suit un cycle d'hystérésis, comme illustré à la **Figure.I.3**. Lorsque le champ est annulé ( $H=0$ ), une aimantation résiduelle  $M_r$  subsiste, traduisant une mémoire magnétique du matériau ( $M=M_r$  pour  $H=0$ ).

Pour annuler cette aimantation, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique inverse  $H_c$  (champ coercitif), qui doit être appliqué dans le sens opposé ( $M=0$  lorsque  $H=-H_c$ ).

Ainsi, l'évolution de  $M$  en fonction de  $H$  suit une boucle caractéristique liée aux propriétés intrinsèques du matériau. Ce phénomène d'hystérésis révèle ainsi les propriétés essentielles pour les applications pratiques. Par exemple, les matériaux à faible coercitivité sont privilégiés dans les transformateurs pour minimiser les pertes magnétiques, tandis que ceux à forte coercitivité sont utilisés dans les aimants permanents ou les dispositifs de stockage magnétique [4].

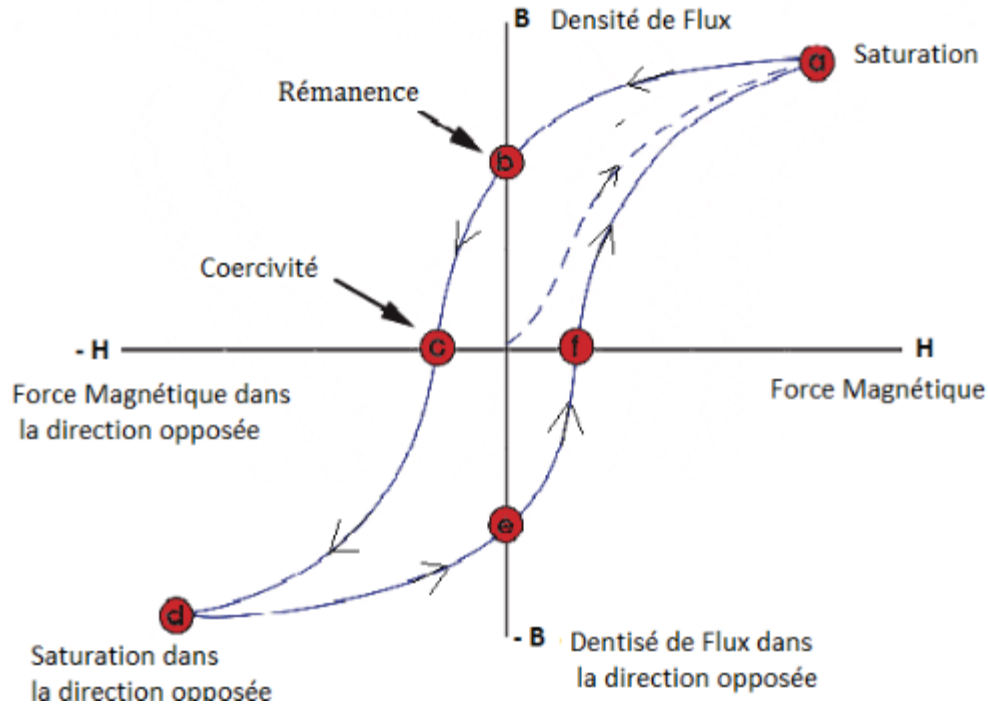


Figure.I.3 Illustration du cycle d'hystérésis

## 1.5 Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique est une propriété essentielle des matériaux cristallins, où l'aimantation privilégie des directions cristallographiques spécifiques. Cette anisotropie résulte du système de l'environnement local des atomes magnétiques, contrairement aux matériaux amorphes ou liquides, où l'anisotropie macroscopique est généralement nulle en raison des configurations aléatoires. Deux interactions principales gouvernent l'anisotropie magnétique [10] :

1. L'interaction spin-orbite, qui couple l'aimantation au réseau cristallin.
2. L'interaction dipolaire à longue portée, responsable de l'anisotropie de forme.

### 1.5.1 Anisotropie Magnetocristalline

Pour un cristal cubique (ex. Fer, nickel), l'énergie libre peut être développée en fonction des cosinus directeurs,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  de l'aimantation par rapport aux axes cristallins. La symétrie impose un développement pair en  $\alpha_i$ , donnant l'énergie d'anisotropie magnétocristalline  $E_{Mc}$  [11].

$$E_{Mc} = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (I.3)$$

Pour les cristaux hexagonaux (ex. cobalt) ou quadratiques l'énergie dépend de l'angle  $\theta$  entre l'aimantation d'axes :

$$E_{Mc} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (I.4)$$

Les coefficients  $K_1$  et  $K_2$  sont respectivement les constantes du premier et du deuxième ordre.

### I.5.2 Anisotropie de forme

Cette anisotropie dépend de la géométrie du matériau. Pour un ellipsoïde, l'aimantation  $M$ , le champ démagnétisant  $H_d$  s'exprime par [12] :

$$H_d = -\tilde{D}.M \quad (I.5)$$

Où  $\tilde{D}$  est le tenseur démagnétisant.

Exemples : Dans le cas où la forme est spécifique,  $\tilde{D}$  est diagonal et  $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = \frac{1}{3}$  pour une couche mince ( $D_z$  : perpendiculaire à la couche)  $D_{xx} = D_{yy} = 0$  et  $D_{zz} = 1$  l'énergie d'interaction d'un aimant avec son champ démagnétisant est :

$$E = \frac{1}{2} \Gamma_0 M \cdot (\tilde{D}.M) \quad (I.6)$$

Le facteur  $\frac{1}{2}$  introduit pour ne pas compter les interactions entre dipôles sous lois.

Pour une couche mince, cette énergie devient :

$$E_{dip} = \frac{1}{2} \Gamma_0 M^2 \cos^2 \theta \quad (I.7)$$

Où  $\theta$  est l'angle entre  $M$  et la normale à la couche.

I.5.3 Anisotropie magnétoélastique

L'énergie magnétoélastique résulte de l'interaction entre de l'aimantation et les déformations mécaniques de réseau. Pour un cristal cubique, elle s'écrit au premier ordre en déformation  $e_{ij}$  [13] :

$$E_{ME} = B_1(\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + \alpha_3^2 e_{zz}) + B_2(\alpha_1 e_{xx} + \alpha_2 e_{yy} + \alpha_3 e_{zz}) \tag{I.8}$$

Pour un cristal hexagonal :

$$E_{ME} = B_1(\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + 2\alpha_1\alpha_2 e_{xy}) + B_2 e_{zz}(1 - \alpha_3^2) + B_3(e_{xx} + e_{yy})(1 - \alpha_3^2) + B_4(\alpha_2\alpha_3 e_{yz} + \alpha_1\alpha_2 e_{xy}) \tag{I.9}$$

Ou  $B_i$  sont des constantes de couplage magnétoélastique et  $e_{ij}$  les composants du tenseur de déformation, ce couplage est particulièrement important dans les alliages sensibles avec contraintes mécaniques, comme certains Heusler ou les matériaux à mémoire de forme.

I.6 Alliages Heusler

Les alliages de Heusler ont été découverts en 1903 par Friedrich Heusler, qui a observé que le composé  $Cu_2, Mn, Al$  présentait un comportement ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques individuellement. Cette découverte a ouvert la voie à l'étude d'une nouvelle classe de matériaux inter- métalliques, présentant des propriétés magnétiques remarquables (Figure.I.4) [15].

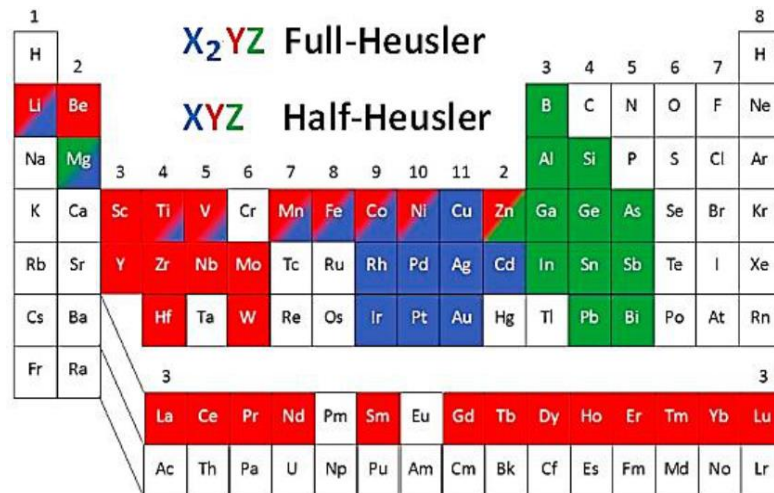


Figure.I.4 Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux de Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

I.6.1 les types d'alliages Heusler

Les matériaux semi-métalliques et notamment les alliages de Heusler, ont suscité un intérêt croissant au cours des deux dernières décennies en raison de leurs applications prometteuses en spintronique. L'intégration du degré de liberté du spin dans les dispositifs électroniques à base de semiconducteurs offre de multiples avantages tels que la préservation de l'information, l'augmentation de vitesse de traitement, la réduction de la consommation énergétique, ainsi qu'une densité d'intégration élevée [16].

Dans ce contexte, les alliages de Heusler se distinguent par leur capacité à présenter une polarisation totale de spin à l'état fondamental, notamment au niveau de Fermi  $E_F$ , où les bandes électroniques de spin opposés montrent un comportement fortement dissymétrique. En particulier, l'une des bandes de spin présente un comportement métallique, tandis que l'autre peut être semi-conducteur, conférant ainsi un caractère semi-métallique polarisé [17].

Cette dissymétrie se traduit par la polarisation de spin P définie comme suit :

$$P(\%) = \left[ \frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)} \right] \cdot 100 \tag{I.10}$$

Où  $D_{\uparrow}(E_F)$  et  $D_{\downarrow}(E_F)$  représentent respectivement la densité d'états pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire au niveau de Fermi [18].

Parmi les différentes familles d'alliage de Heusler, on distingue plusieurs types structuraux comme illustré dans la **Figure.I.5**.

Les alliages de Heusler sont généralement classés en trois catégories principales, basées sur leur composition chimique et leur structure cristalline

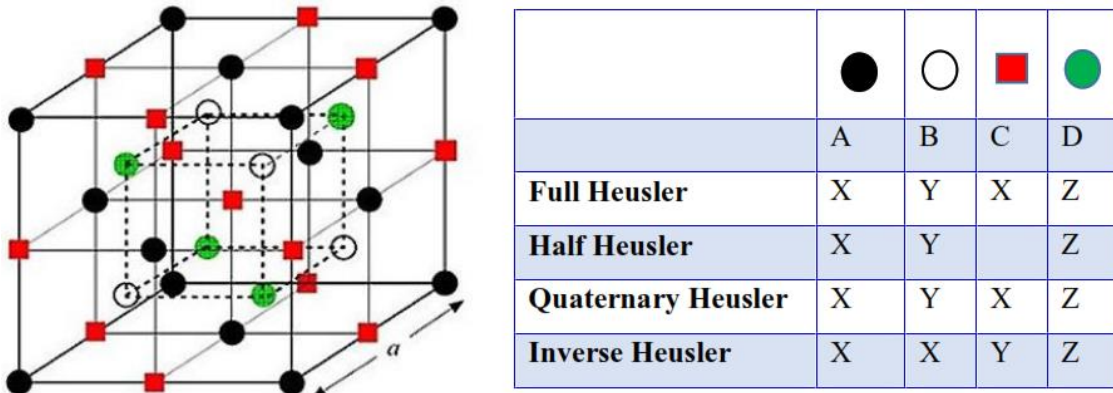


Figure.I.5 Les différentes structures des composés de Heusler

### I.6.2 Les alliages full-Heusler (complets)

Sa formule générale est :  $X_2YZ$ , la structure cristalline cubique de type  $L2_1$  ( groupe d'espace Fm-3m, SG=225), où X et Y sont des métaux de transition ; Z est un élément du groupe principal souvent ferromagnétique.

Exemple :  $Co_2 MnSi$

### I.6.3 Les alliages Half-Heusler (semi-complets)

La formule générale :  $XYZ$ , sa structure cristalline cubique de type  $C1_b$  (groupe d'espace F43m). X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe principal. Ces alliages présentent des propriétés semi-conductrices ou semi-métalliques, avec des applications potentielles en thermoélectricité et électronique de puissance [19].

Exemple : NiMnSb

### I.6.4 Les alliages Quaternaires de Heusler

La structure de Heusler quaternaire ( $XX'YZ$ ) est une structure cubique du groupe d'espace F43m (SG=216), où X, X' et Y sont des métaux de transition, Z est un élément du groupe principal. Ces alliages offrent une flexibilité accrue pour ajuster les propriétés électroniques et magnétiques, ce qui les rendant prometteurs pour des applications avancées en spintronique et en thermoélectricité [20].

## I.7 Les demi-métaux

Les demi-métaux constituent une classe particulière de matériaux caractérisés par une conduction métallique pour un seul canal de spin (par exemple Spin up), tandis que l'autre canal (spin-down) présente un comportement semi-conducteur ou isolant. Ce phénomène engendre une polarisation de spin de 100% au niveau du niveau de Fermi, ce qui les rend très recherchés pour des applications en spintronique et en filtres magnétiques [21].

La découverte de ce comportement a été rapportée pour la première fois dans l'alliage NiMnSb par de Groot et al. Depuis de nombreux composés, tels les alliages de Heusler, ont démontré ce caractère, notamment grâce à leur structure cristalline favorable à la dissociation des états spin. Sur le plan théorique, la densité d'états (DOS) d'un demi-métal montre une densité fine pour un spin et une bande interdite (gap) pour l'autre, ce qui les distingue clairement des métaux conventionnels ou des semi-conducteurs classiques [22].

Enfin, un intérêt croissant est accordé aux semi-conducteurs à gap de spin (spin-gap semiconductors), une catégorie dérivée des demi-métaux, qui présentent des bandes de conduction et de valence se touchant pour un spin, tout en ayant un gap pour l'autre [23].

## I.8 Les Semi-Conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique se situe entre celle des conducteurs (comme les métaux) et celle des isolants. Cette propriété découle de leur structure de bande électronique : à température nulle, la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction est vide, séparées par une petite bande interdite d'énergie (gap énergétique) généralement comprise entre 0,1 et 3 eV [4].

La conductivité des semi-conducteurs dépend fortement de la température et de la présence d'impuretés – c'est-à-dire d'atomes étrangers introduits dans leur réseau cristallin. Ces impuretés transforment le matériau en semi-conducteur de type n (excès d'électrons) ou de type p (excès de trous), permettant ainsi de moduler précisément leur comportement électrique [24].

D'un point de vue fondamental, la théorie des bandes appliquée aux semi-conducteurs est bien décrite par le modèle de l'électron quasi-libre, et leur réponse aux champs électriques et magnétiques est gouvernée par les équations de transport de Boltzmann ou la mécanique quantique dans les dispositifs nanométriques [25].

## I.9 La spintronique

La spintronique ou électronique de spin, est un domaine émergent qui exploite à la fois la charge électrique et le spin des électrons pour développer des dispositifs électroniques innovants. Contrairement à l'électronique classique, qui repose uniquement sur la manipulation de la charge des électrons, la spintronique utilise le spin (une propriété quantique intrinsèque de l'électron) pour contrôler et transmettre l'information.

Le spin de l'électron peut être envisagé comme un moment magnétique intrinsèque, orienté soit "vers le haut" ( $\uparrow$ ) soit "vers le bas" ( $\downarrow$ ). En contrôlant cette orientation, il est possible de coder des informations binaires, offrant ainsi une nouvelle dimension à l'électronique. Ce concept a été concrétisé par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par Albert Fert et Peter Grünberg, une avancée qui a révolutionné le stockage de données en permettant une lecture plus sensible des disques durs [26].

### I.9.1 Applications majeures

La spintronique a conduit au développement de plusieurs technologies avancées :

➤ **MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory)**

Une mémoire non volatile à une haute vitesse et une endurance supérieure aux mémoires traditionnelles.

➤ **Capteurs magnétiques :**

Utilisés dans les têtes de lecture des disques durs et les capteurs de position, avec une sensibilité accrue grâce à la GMR.

➤ **Transistors Spintroniques :**

Des dispositifs en cours de développement visant à remplacer ou compléter les transistors CMOS, avec des avantages en consommation énergétique et vitesse [27].

Les matériaux clés en spintronique incluent notamment les alliages de Heusler et le graphène. Les alliages de Heusler sont des composés inter-métalliques présentant une forte polarisation de spin, ce qui les rend idéaux pour les dispositifs spintroniques. Ils offrent une conduction efficace et une bonne stabilité, utiles pour l'injection et la détection de courants polarisés en spin.

Le graphène, matériau bidimensionnel, se distingue par sa mobilité électronique élevée et ses propriétés de spin favorables aux dispositifs à l'échelle nanométrique [28].

La spintronique est au coeur des recherches en technologies de l'information, notamment pour l'informatique quantique et les dispositifs à faible consommation d'énergie. Elle exploite le spin des électrons en plus de leur charge, ouvrant la voie à des dispositifs plus rapides et compacts. Toutefois, des défis subsistent, comme la préservation de la cohérence du spin sur de longues distances et la compatibilité avec les technologies CMOS [29].

## I.10 La courbe de Slater-Pauling

Slater et Pauling ont établi une corrélation entre le moment magnétique moyen  $m$  (exprimé en  $\mu\text{B}$ ) et le nombre moyen d'électrons de valence  $Z_v$  par atome dans les alliages à base de métaux de transition 3d [30].

Cette relation, appelée courbe de Slater-Pauling (Figure 1.6), met en évidence deux régimes magnétique distincts :

• **Zone I (localisé) :** pour les structures de type bcc (cubic body centered), pour  $Z_v \leq 8$ , le magnétisme présente un caractère localisé, ce régime est typique des métaux ayant un faible nombre d'électrons de valence comme Mn et Cr.

• **Zone II (itinérante)** : pour  $Z_v > 8$ , on observe un magnétisme de type itinérant, souvent dans les structures fcc (cubic face centered) ou hp ce comportement est typique des métaux de transition à valence élevée comme Co et Ni [31]. La frontière entre ces deux régimes est généralement représentée par le fer (Fe), avec  $Z_v = 8$ , qui sert de point de transition.

La courbe de Slater-Pauling permet de prédire les propriétés magnétiques des alliages, notamment ceux de type Heusler, le moment magnétique est donné par :

$$m(\Gamma_B) = Z_v - 2Z_\downarrow \quad (\text{I.11})$$

Où  $Z_\downarrow$  est le nombre d'électrons dans les états minoritaires.

Dans une approximation simplifiée où les électrons des bandes s/p sont négligés, et en considérant un remplissage minimum de la bande d'états minoritaires, cette relation devient :

$$m(\Gamma_B) = Z_v - 6 \quad (\text{I.12})$$

Pour les Semi-Heusler de type XYZ contenant trois atomes par maille primitive, la relation est ajustée à :

$$m(\Gamma_B) = Z_v - 18 \quad (\text{I.13})$$

ET pour les composés  $X_2YZ$  (Full-Heusler) et les composés  $XX'YZ$  (Heusler quaternaires) de type l'équation donne :

$$m(\Gamma_B) = Z_v - 24 \quad (\text{I.14})$$

Ces équations sont largement utilisées dans les prédictions des propriétés magnétiques des alliages Heusler, en particulier dans les travaux basés sur des calculs ab-initio [32].

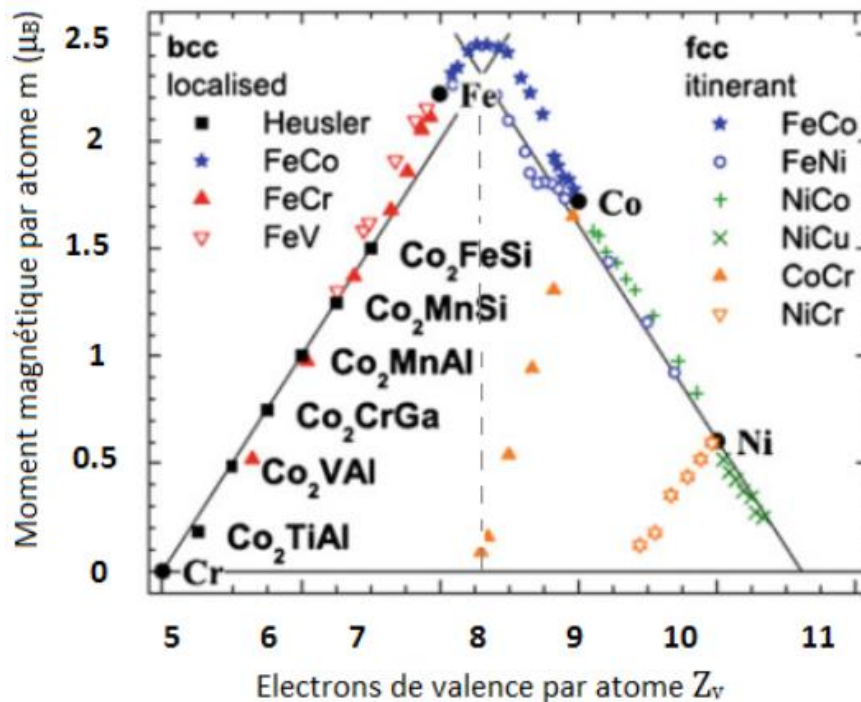


Figure.I.6 La courbe de Slater-Pauling

### Références

- [1] S. A. Wolf et al., "Spintronics: A spin-Based Electronics Vision for the Future," *Science*, Vol. 294, no. 5546, pp. 1488-1495, 2001.
- [2] M. N. Baibich et al., "Giant Magnetoresistance of (001) Fe/Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, no. 21, pp. 2472-2474, 1988.
- [3] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2010.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., Wiley, 2005.
- [5] F. Hund, "Zur Deutung der Molekelspektren. III", *Zeitschrift für Physik*, Vol. 43, pp. 805-826, 1927.
- [6] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed., IEEE Press, 2009.
- [7] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 4th ed., Pearson, 2013.
- [8] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [9] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 3rd ed., CRC Press, 2015.
- [10] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*, Oxford, 2008.
- [11] A. Hubert, *Magnetic Domains*, Springer, 1998.
- [12] J. A. Osborn, "Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid", *Phys. Rev.*, 1945.
- [13] O. Gutfleisch et al., "Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, Lighter and more energy efficient,"
- [14] K. Inomata, *Remove Model*
- [15] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 39, no. 1, pp. 1-50, 2011.
- [16] C. Felser and A. Hirohata, *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, Springer, 2016.
- [17] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Origin and properties of the gap in half-ferromagnetic Heusler Alloys," *Phys. Rev. B*, Vol. 66, no. 13, p. 134428, 2002.

## Références

---

- [18] M. Meinert, "Electronic structure and spin polarization of Heusler compounds," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 48, no. 45, p. 453001, 2015.
- [19] C. Felser and G. H. Fecher, "Spintronics: From materials to devices," *Springer Series in Materials Science*, Vol. 82, pp. 1-39, 2007.
- [20] M. Meinert, "Quaternary Heusler compounds and spintronics," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 51, no. 40, p. 403001, 2018.
- [21] R. A. de Groot et al., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 50, pp. 2024–2027, 1983.
- [22] I. Galanakis et al., *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 174429, 2002.
- [23] X. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, p. 156404, 2008.
- [24] S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. Wiley-Interscience, 2006.
- [25] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [26] J.P. Jan, in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), *Solid State Physics*, Academic Press, New York, Vol. 5, 1957.
- [27] D. Jérôme et J. M. Fabre, "Les supraconducteurs organiques," *Techniques de l'Ingénieur, traité Physique*, réf. K 3150, 2002.
- [28] J.C. Slater and G.F. Koster, "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem," *Phys. Rev.*, Vol. 94, no. 6, pp. 1498–1524, 1954.
- [29] Y. Tokura, "Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides," *Phys. Today*, vol. 56, no. 7, pp. 50-55, 2003.
- [30] J.C. Slater and L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," *J. Chem. Phys.*, vol. 1, pp. 687–697, 1933.
- [31] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, and P.H. Dederichs, "Electronic structure and Slater-Pauling behavior of half-metallic ferromagnets," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 174429, 2002.
- [32] I. Galanakis, "Generalized Slater-Pauling behavior in the inverse Heusler compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 024420, 2013.

# CHAPITRE

# II

## La théorie de la fonctionnelle de la densité

### Table des matières

---

II.1 Introduction.....	24
II.2 Equation de Schrödinger pour un cristal.....	24
II.2.1 Energie cinétique des électrons.....	24
II.2.2 Energie cinétique des noyaux.....	24
II.2.3 Energie d'interaction entre les électrons.....	25
II.2.4 Energie d'interaction électron-noyau.....	25
II.2.5 Energie d'interaction entre les noyaux.....	25
II.3 Approximation de Born-oppenheimer.....	26
II.4 L'approximation de Hartree :.....	27
II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	28
II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	29
II.5.2 Les équations de Kohn-Sham (K-S).....	30
II.5.3 Les solutions de l'équation de Kohn-Sham :.....	31
II.6 Les approximations de l'échange-corrélation.....	33
II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	33
II.6.2 Approximations du gradient généralisé (GGA) :.....	33
II.7 Les méthodes de calcul DFT : Pseudo potentiels et base d'ondes planes.....	34
II.7.1 Méthode des pseudo-potentiels.....	34
II.7.2 Base d'ondes planes.....	35
II.8 Code de calcul.....	35
II.9 Description du code CASTEP :.....	35
Références.....	37

---

---

---

## II.1 Introduction.

L'étude des propriétés physique des matériaux solides nécessite l'analyse du système électronique, composé des électrons et des noyaux, en tenant compte des interactions qui les régissent, notamment l'interaction électron-noyau et l'interaction électron-électron. Pour ce faire, l'équation de Schrödinger est utilisée comme un outil mathématique permettant de déterminer les solutions fondamentales de ces systèmes. Afin de simplifier les calculs, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est adaptée comme une approche efficace pour l'étude des propriétés électroniques des Solides.

## II.2 Equation de Schrödinger pour un cristal

Un cristal peut être considéré comme un système physique composé de particules en interaction, y compris les noyaux et les électrons dans l'état stationnaire. Ce système est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps, donnée par [1] :

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

Dans le contexte des cristaux, l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$H\Psi(r.R) = E\Psi(r.R) \quad (\text{II.2})$$

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde dépendent des coordonnées des électrons et des noyaux, et  $E$  représente l'énergie propre correspondant à l'opérateur hamiltonien  $H$ . Cet hamiltonien exprime l'énergie totale du système et inclut les énergies cinétiques des particules ainsi leurs interactions. En l'absence de champ externe, L'hamiltonien s'écrit :

$$H = V_{ee} + V_{mm} + V_{ne} + T_n + T_e \quad (\text{II.3})$$

### II.2.1 Energie cinétique des électrons

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (\text{II.4})$$

Où  $m_e$  est la masse de l'électron.

II.2.2 Energie cinétique des to noyaux

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (\text{II.5})$$

Où  $M_n$  représente la masse du noyau.

II.2.3 Energie d'interaction entre les électrons

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.6})$$

Où  $r_{ij}$  est la distance entre les électrons i et j.

II.2.4 Energie d'interaction élection-noyau

L'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux est donnée par l'expression suivante :

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{-e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.7})$$

ou  $|r_i - R_\alpha|$  Représente la distance entre l'élection i et le noyau  $\alpha$

II.2.5 Energie d'interaction entre les noyaux.

L'énergie d'interaction entre les noyaux est donnée par :

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II.8})$$

Où  $|R_\alpha - R_\beta|$  est la distance entre le noyau  $\alpha$  et  $\beta$

Ainsi, l'hamitonien du système peut être s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_2} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{-e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.9})$$

---

L'équation de Schrödinger associée contient des variables par mole d'atomes, ce qui rend sa résolution impossible sans approximations, l'une des approximations les plus importantes est l'approximation de Born-Oppenheimer.

### II.3 Approximation de Born-oppen heimer.

L'équation de Schrödinger présentée précédemment est extrêmement complexe sur le plan analytique, nécessitant ainsi une simplification.

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation importante basée sur la séparation des mouvements des électrons et noyaux. Cette simplification repose sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. En effet, la masse d'un électron est bien inférieure à celle d'un noyau, ce qui signifie que la vitesse des électrons est beaucoup plus élevée celle des noyaux [2]. Par conséquent, on suppose que l'énergie cinétique des noyaux est négligeable ( $T_n = 0$ ) et que les noyaux sont considérés comme fixes dans l'espace.

Étant donné que l'interaction entre les noyaux est considérée comme constante dans le temps, nous avons :

$$V_{nn} = Cte \quad (\text{II.10})$$

Cela permet de séparer l'hamiltonien totale en deux parties : un hamiltonien électronique est un hamiltonien nucléaire. L'hamiltonien électronique s'écrit sous la forme :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II.11})$$

En conséquence, l'équation de Schrödinger associée aux électrons devient :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.12})$$

Où  $H_e$  représente l'hamiltonien des électrons. En conséquence, l'équation de Schrödinger associée aux électrons devient :  $H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$

$$H_e \Psi(r,R) = E \Psi(r,R) \quad (\text{II.13})$$

Il n'est pas possible de résoudre l'équation en utilisant les méthodes mathématiques connues, c'est pourquoi nous recourons à une approximation alternative appelée l'approximation de Hartree.

---

---

## II.4 L'approximation de Hartree

En 1928. Douglas Hartree a proposé un modèle approximatif pour l'étude des systèmes électroniques à plusieurs particules, connu sous le nom d'approximation de Hartree [3].

Le modèle repose sur l'hypothèse que chaque électron se déplace dans un potentiel moyen, crée par les autres électrons du système. Grâce à cette hypothèse, l'équation de l'énergie totale du Système s'écrit comme suit :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.14})$$

De plus, la fonction d'onde de l'état total peut être exprimée comme un produit des fonctions des électrons individuels :

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (\text{II.15})$$

Quant à l'énergie totale du système, elle est définie comme la somme des énergies des électrons dans leurs états de mouvement respectifs :

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{II.16})$$

Ainsi, on obtient l'équation suivante pour décrire le système :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta^2 + V_{ext}(r_i) + V_H(r_i) \right] \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II.17})$$

Où :

$V_{ext}(r_i)$  Représente l'énergie d'un électron dans le champ des noyaux, donnée par :

$$V_{ext}(r_i) = - \sum_K \frac{-e^2 Z_K}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_K|} \quad (\text{II.18})$$

$V_H(r_i)$  Est le potentiel électrostatique des électrons, exprimé comme suit :

$$V_H(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II.19})$$

Cependant, le modèle de Hartree ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli, ce qui a conduit Fock en 1930 à développer un modèle amélioré qui considère les statistiques de spin des électrons [4]. Ce modèle repose sur la formulation d'une fonction d'onde symétrique pour les nombres quantiques. Ainsi il existe  $N!$  configurations possibles pour  $N$  électrons occupant  $N$  niveaux différents [5]. La solution peut être représentée à l'aide des déterminants de Slater [6], s'écrivant comme suit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1), \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2), \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(r_N), \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

Le coefficient  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est une constante d'orthonormalité. La détermination du potentiel à l'intérieur du cristal est l'une des difficultés rencontrées dans le calcul de la structure des bandes d'énergie, c'est pourquoi une autre méthode moderne a été formulée : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) est une approche de calcul quantique qui permet de résoudre le problème des systèmes à  $N$  particules en exprimant les équations en termes de la densité électronique exacte du système. Fondée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, la DFT démontre que toutes les propriétés d'un système peuvent être formulées comme des fonctionnelles uniques de la densité de l'état fondamental. Ce concept a été amélioré par Kohn et Sham, qui ont introduit une méthode largement utilisée pour calculer les propriétés électroniques des atomes, molécules, et de la matière condensée. Bien que la DFT partage des similarités avec la théorie de Hartree, elle va plus loin en intégrant la corrélation électronique, ce qui conduit généralement à de meilleurs résultats pour la majorité des systèmes. Elle permet également des calculs plus efficaces et moins coûteux, en particulier pour des systèmes de tailles variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines, ce qui en fait une méthode incontournable en physique de la matière condensée et en chimie quantique.

Les origines de la DFT remontent aux travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi, qui ont abordé les interactions électroniques et l'énergie cinétique en supposant une densité électronique homogène. Ils ont établi que les propriétés électroniques pouvaient être décrites par une fonctionnelle de la densité électronique. Ce modèle a été enrichi par Dirac, qui a ajouté un terme d'échange pour prendre en compte les effets de la symétrie des électrons. En 1964, Kohn et Sham ont mis en place les relations entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique  $E[\rho(\vec{r})]$ , relations désormais fondamentales dans le calcul de diverses propriétés physiques. Les équations de Kohn et Sham sont implémentées dans de nombreux codes de calcul ab initio.

La densité électronique, qui représente la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume donné, dépend de trois coordonnées spatiales (x, y, z) et de l'état de spin des électrons. Elle est définie par une intégrale sur toutes les coordonnées des électrons et tend vers zéro lorsque la distance r devient infinie.

Ainsi, la DFT permet de passer d'un problème quantique à N corps à un problème simplifié à un seul corps, rendant possible le calcul des structures multi-électroniques de manière plus abordable et précise.

### II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, la théorie de la fonctionnelle de la densité, initialement proposée par Fermi, a été reformulée en une théorie précise pour un système à plusieurs particules, grâce à l'approximation de Hohenberg-Kohn, qui repose sur deux théorèmes fondamentaux [7] :

#### a) Premier théorème :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la densité électronique d'un système à N particules dans son état fondamental détermine de manière unique l'ensemble des propriétés du système, y compris le potentiel externe appliqué (qui inclut les interactions avec un champ externe). En d'autres termes, la densité électronique est une fonctionnelle de l'énergie totale du système, et donc, à partir de la densité, on peut déterminer toutes les autres grandeurs physiques du système.

$$V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

#### b) Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn affirme que l'énergie totale d'un système dans son état fondamental est minimisée lorsque la densité électronique correspond à celle de l'état fondamental. Autrement dit, la densité électronique qui minimise l'énergie totale du système est celle qui correspond à l'état fondamental du système. Ce théorème justifie l'utilisation de la

fonctionnelle de la densité pour calculer les propriétés des systèmes quantiques, car la densité optimale d'électrons donne l'énergie minimale.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

### II.5.2 Les équations de Kohn–Sham (K–S)

La densité électronique s'écrit comme la somme des densités des particules, et pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on utilise des approximations donnant la densité :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

$\phi_i$  : est l'état occupé par l'électron.

L'énergie total des électrons  $E_e(\rho)$

$$E_\rho = T + V \quad E_e(\rho) = T + V \quad (\text{II.23})$$

Où T est l'énergie cinétique du système en cas d'interaction,

V : potentiel d'interaction électron–électron.

L'énergie de l'Hartree–Fock  $E_{H-F}(\rho)$ :

$$E_{H-F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (\text{II.24})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique des électrons libres,

$V_H$  : Potentiel de corrélation électronique et  $V_X$  potentiel d'échange [8].

La fonctionnelle  $E_{H-F}$  est :

$$E_{H-F} = T - T_0 + T_0 + V \quad (\text{II.25})$$

$V_C = T - T_0$  Est le potentiel de corrélation électronique.

$$E_{H-F} = (V_C + V_X) + T_0 + E_H \quad (\text{II.26})$$

$V_{xc} = V_C + V_X$  est le potentiel d'échange-corrélation. Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale est :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (\text{II.27})$$

Équation de Kohn-Sham [9]

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{xc})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (\text{II.28})$$

### II.5.3 Les solutions de l'équation de Kohn-Sham

Les différentes méthodes pour calculer la structure des bandes d'énergie se basent principalement sur la DFT. La distribution électronique et la densité du potentiel est obtenue des orbitales de Kohn-Sham [10].

La fonction d'onde fondamentale est :

$$\Psi_i(r_i) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (\text{II.29})$$

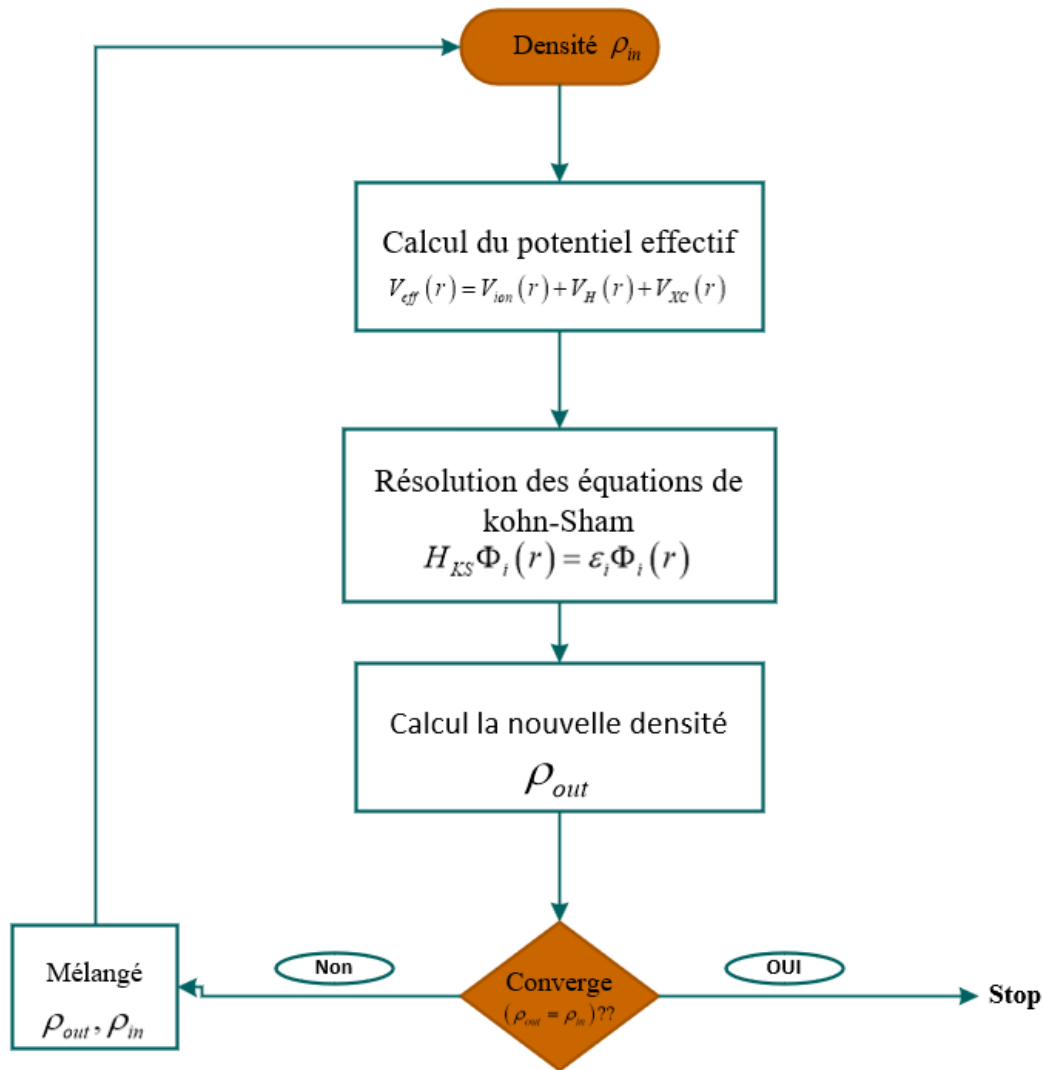
Où :  $\phi_\alpha(r)$  qui est l'équation fondamentale et  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde

- Pour calculer les coefficients  $C_{i\alpha}$  il faut résoudre les équations fondamentale  $\phi_\alpha(r)$ . Par des méthodes sont initialisées. Par des méthodes itératives jusqu'à minimisation de l'énergie totale.
- Les solutions de l'équation de Kohn-Sham donnent [9] :

$$(H - \varepsilon_i O_i)C_i = 0 \quad (\text{II.30})$$

Où : O est la matrice de recouvrement.

- H est l'hamiltonien de Kohn-Sham.
- Pour simplifier les calculs nous résolvons l'équation de Kohn-Sham pour des points de symétrie de la première zone de Brillouin, une boucle discrète est utilisée (figure 1) :  $\rho(r)$



**Figure.II.1** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité

- 1- Si la densité ou l'énergie de charge initiale  $\rho_{in}$  est introduite pour calculer une nouvelle densité  $\rho_{out}$ .
- 2- La densité ou l'énergie change (selon un critère de convergence) on retourne à l'étape 1 en mélangeant les densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.31})$$

Où :  $i$  : Numéro de l'itération  $\alpha$  : coefficient de Mélange

- La boucle se répète jusqu'à atteindre la convergence.

---

### II.6 Les approximations de l'échange-corrélation

En DFT, l'énergie d'échange-corrélation joue un rôle crucial dans la modélisation précise des systèmes électroniques. Leurs approximations principales sont basées pour décrire cette énergie.

#### II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

La LDA suppose que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  varie lentement dans l'espace, ce qui permet d'exprimer l'énergie d'échange-corrélation comme celle d'un gaz d'électrons homogène [10]. La fonctionnelle s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.32})$$

Où  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  l'énergie d'échange-corrélation est connue par paramètre pour un gaz homogène.

#### II.6.2 Approximations du gradient généralisé (GGA)

La LDA présente des limites pour les systèmes inhomogènes (atomes, molécules, solides réels).

La GGA (Generalized Gradient Approximation) améliore la description en introduisant une dépendance au gradient de la densité  $\nabla\rho(\vec{r})$  [11].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int E_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.33})$$

#### Différentes formulations GGA :

Plusieurs formulations existent, développées empiriquement ou à partir de principes théoriques :

- GGA-PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof, 1996) : Optimisée pour les molécules et les solides.
- GGA-WC (Wu et Cohen, 2006) : Améliore la précision pour les énergies de liaison.
- GGA-EV (Engel et Vosko) : Théorie adaptée aux propriétés électroniques excitées.
- GGA-PBE sol (révision de PBE, 2008) : Spécialement conçue pour les solides cristallins [12].

En conclusion :

- La LDA reste utile pour les systèmes à faible inhomogénéité.

- La GGA plus précise pour les systèmes réels et offre différentes fonctionnelles adaptées à des cas spécifiques (PBE)

### II.7 Les méthodes de calcul DFT : Pseudo potentiels et base d'ondes planes

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), deux approches complémentaires sont fondamentales pour réduire la complexité des calculs quantiques : l'utilisation des pseudo-potentiels et la base d'ondes planes. Ces méthodes, introduites respectivement par Hellmann [13] et Bloch [14], Permettent de simplifier la description des électrons de cœur tout en optimisant la représentation des fonctions d'onde, sans compromettre la précision des résultats.

#### II.7.1 Méthode des pseudo-potentiels

Les pseudos potentiels, développés initialement par Hellmann en 1934, reposent sur l'observation suivante :

- Les électrons de valence (électrons externes) sont responsables des propriétés chimiques.
- Les électrons de cœur (électrons internes) restent quasi invariants dans différents environnements atomiques [15].

#### Formalisation mathématique :

La transformation des orbitales électroniques peut être s'exprimée par :

$$\Psi_{pseudo}(r) = \begin{cases} \Psi(r) & \text{pour } r > r_c \\ f_{Lissée}(r) & \text{Pour } r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Où :

$r_c$  : Est le rayon de coupure.

$f_{Lissée}$  : une fonction radiale sans oscillation [16]

L'équation de Schrödinger modifiée devient :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{pseudo} \right] \Psi_{pseudo} = E \Psi_{pseudo} \quad (\text{II.35})$$

#### II.7.2 Base d'ondes planes

### Théorème de Bloch :

Pour un cristal périodique, la fonction d'onde peut être exprimée comme le produit de fonctions périodiques :

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.46})$$

Où  $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$  la partie périodique sur le réseau se décompose ainsi :

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.47})$$

Avec  $\vec{G}$  représentant les vecteurs du réseau réciproque et  $E_{cut}$  étant l'énergie de coupure :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G})^2 \quad (\text{II.48})$$

## II.8 Code de calcul

Plusieurs codes de calcul reposant sur la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP-PW) sont disponibles pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux. Parmi les plus utilisés, on peut citer Wien2K [17], VASP (Kresse et Furthmüller, 1996) [18], GAUSSIAN (GAUSSIAN 03) [19].

Dans le cadre de notre travail, nous avons opté pour le code de calcul CASTEP qui fait partie intégrante de la suite de simulation numérique Materials Studio (MS) [20].

## II.9 Description du code CASTEP

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [21] est un logiciel commercial également accessible dans le milieu académique (dans le milieu académique) qui applique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec une base d'ondes planes afin de calculer les propriétés électroniques de matériaux cristallins, de surfaces, de molécules, de liquides ainsi que de solides amorphes, sur la base des premiers principes.

CASTEP utilise la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP-PW) pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, en s'appuyant sur l'approximation de la densité locale (LDA) [6] ou sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) [22] pour la description de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Ce module permet d'effectuer des calculs de mécanique quantique de premier ordre afin d'explorer.

---

Les propriétés des cristaux et des surfaces à l'état solide Parmi les tâches que CASTEP peut actuellement accomplir, on cite :

- Le calcul de l'énergie en un seul point
- L'optimisation de la géométrie
- La dynamique moléculaire
- Le calcul des constantes élastiques
- Recherche et confirmation d'états de transition
- Le calcul de différentes propriétés physico-chimiques
- Chacun de ces calculs peut être configuré pour générer les propriétés physiques et chimiques spécifiques du système étudié.

## Références

---

### Référence

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Reviews, Vol. 136, no. 3B, PP. B864-B871, 1964.
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, "Self-consistent equations including Exchange and correlation effects", Physical Reviews, Vol. 140, no. 4A, PP A1133 A1138, 1965.
- [3] DR. Hartree, the Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb central Field, Proc. Camb Phil. Soc.,1928.
- [4] V.Fock, Methoden zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik,1930.
- [5] P.A.M. Dirac, The principles of Quantum Mechanics, Oxford university Press,1930.
- [6] J.C. Slater, Quantum Theory of atomic structure, Mc Graw-Hill,1960.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, "In homogeneous electron Gas, Physical Review", Vol. 136, no. 38, pp. 8264-8271, 1964.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-consistent equations including Exchange and correlation effects," Physical Review Vol. 146, no. 44, pp. 4133-4138, 1965.
- [9] P. Perdew et al., "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys Rev. Lett, Vol. 77, no. 12, pp. 3861-3868, 1996.
- [10] E. Runge et E.K.U. Gross, "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems" Phys Rev Lett, Vol. 52, no. 12, pp. 991-1020, 1984.
- [11] G. Kresse et J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," Phys Rev B, Vol. 54, no. 16, pp. 11169-11176, 1996.
- [12] J.M. Soler et al., "the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation," J Phys: Condens. Matter, Vol. 14, no. 11, pp. 2741-2779, 2002.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, (1965) Self-consistent Equations including Exchange and correlation effects.
- [14] Perdew, J.P. Burke, K. Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation made Simple.
- [15] Perdew, J.P. et al. (2008) Restoring the density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces.

## Références

---

- [16] h. Hell mann, Ein führungsweise Quantenchemie. Leipzig: Franz Deuticke, 1937.
- [17] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Electronen in Kristallgittern," Zphys Vol.52 PP 555. 600, 1929.
- [18] D. Vanderbilt, "Soitselkommt" ist pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Phys.Rev.B,Vol. 14, no.11, pp.7892-7895, Apr. 1990.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, 2001.
- [20] G. Kresse et J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", Phys. Rev. B, Vol. 54, no 16, pp. 11169-11186, 1996.
- [21] M. J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian Inc., Pittsburgh, 2003.
- [22] BIOVIA, Materials Studio 2017, Dassault Systèmes, San Diego, 2017.
- [23] S. J. Clark et al., "First principles methods using CASTEP", Z. Kristallogr., Vol. 220, no. 5-6, pp. 567-570, 2005.
- [24] J. P. Perdew et A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", Phys. Rev. B, Vol. 23, no. 10, pp. 5048-5079, 1981.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett., Vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.

# CHAPITRE

# II

## Résultats et Discussion

### Table des matières

---

III.1 Introduction.....	40
III.2 Paramètres de calcul .....	40
III.3 Propriétés structurales des composés $XCrZrZ$ .....	41
III.3.1 Structure cristalline : .....	41
III.3.2 L'états d'équilibre .....	43
III.3.3 Énergie totale et paramètres de maille : .....	43
III.3.4 Comparaison et discussion .....	45
III.4 Les propriétés élastiques.....	46
III.4.1 Les propriétés élastiques.....	47
III.4.2 Analyse Et comparaison des propriétés élastiques des composés $CoCrZrAl$ et $RuCrZrGa$ .....	49
III.5 Propriétés électroniques : .....	50
III.5.1 La structure de bandes .....	50
III.5.2 Analyse de la structure de bande des composés $CoCrZrAl$ et $RuCrZrGa$ .....	51
III.5.3 Analyse de la densité d'états (DOS).....	52
III.6 Les propriétés magnétiques .....	55
Références .....	58

---

### III.1 Introduction

Dans le domaine de la physique de la matière condensée, la simulation numérique est un outil essentiel pour étudier les propriétés des matériaux tout en réduisant les coûts et les contraintes expérimentales. La méthode PP-PW (Pseudo-Potential Plane Wave), utilisée via le code CASTEP, permet d'analyser les alliages de Heusler, connus pour leurs applications en électronique et magnétisme. Cette étude se concentre sur les composés quaternaires  $XCrZrZ$  ( $Z = Al, Ga$  et  $X = Co, Ru$ ). Elle porte sur leurs propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité), électroniques (structure des bandes, densité d'états), élastiques (constantes élastiques, module de compressibilité et module de Young, coefficient de Poisson, ...etc) et magnétiques (moments magnétiques atomiques). Une compréhension fine de leur structure cristalline est indispensable pour exploiter leurs caractéristiques fonctionnelles. Ainsi, cette recherche vise à approfondir les connaissances sur ces matériaux aux potentiels technologiques élevés.

### III.2 Paramètres de calcul

Afin d'étudier les propriétés structurales, électronique et magnétique des composés  $XCrZrZ$  (avec  $X = Co, Ru$  et  $Z=Al, Ga$ ) nous avons utilisés la méthode PP-PW implementée dans le code CASTEP. l'effet de l'échange-correlation à été traité à l'aide de l'approximation GGA-PBE sol en tenant compte des deux états de spin.

- Pour la modélisation de l'interaction electron-ion, nous avons rutilisé pour chaque élément un pseudo-potiel ultra doux (ou ntra soft) de Vanderbilt extrait de la bibliothèque de Materials studio.
- Les configurations électroniques considérées dans nos calculs sout :

cobalt [co] : [Ar]  $4s^2 3d^7$

chrome [cr] : [Ar]  $4s^1 3d^5$

Zirconium [Zr] : [Kr]  $5s^2 4d^2$

Aluminium [Al] : [Ne]  $3s^2 3p^1$

Rethenium [RU] : [Kr]  $5s^1 4d^7$

Gallium [Ga] : [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^1$

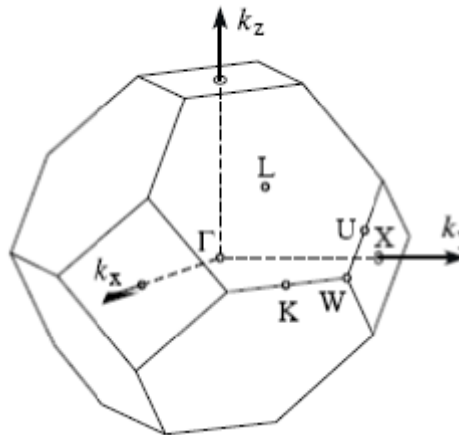
- il convient de noter que l'utilisation des Pseudo potentiels ultra doux permet de réduire l'énergie de calcul nécessaire dans cette étude. les mêmes paramètres-notamment l'énergie de coupure et le nombre de Points K, ont été adoptés pour les deux systèmes étudiés.

Après les tests de convergence, une énergie de coupure de 450 eV a été retenue pour les composés XCrZrZ (X=Co, Ru) (Z=Al, Ga)

Le maillage de la zone de Brillouin (voir la **Figure III.1**) a été réalisé avec un réseau de 8 x 8 x 8 points K concernant les propriétés électroniques, les structures de bandes ont été analysées le long de chemin : W-L-T-X-W-K dans le premier point de haute symétrie de la Zone de Brillouin

- Les densités d'états (TDOS et PDOS) ont été calculées avec un maillage de 20x20x20 points K.
- Les critères de convergence adoptés sont :

Une énergie inférieure à  $5 \cdot 10^{-6}$  eV/atome, une force maximale de 0,01 eV/Å, une contrainte maximale de 0,02 GPa, et un déplacement maximal de  $5 \cdot 10^{-4}$  Å.



**Figure.III.1** Zone de Brillouin des composés XCrZrZ

### III.3 Propriétés structurales des composés XCrZrZ

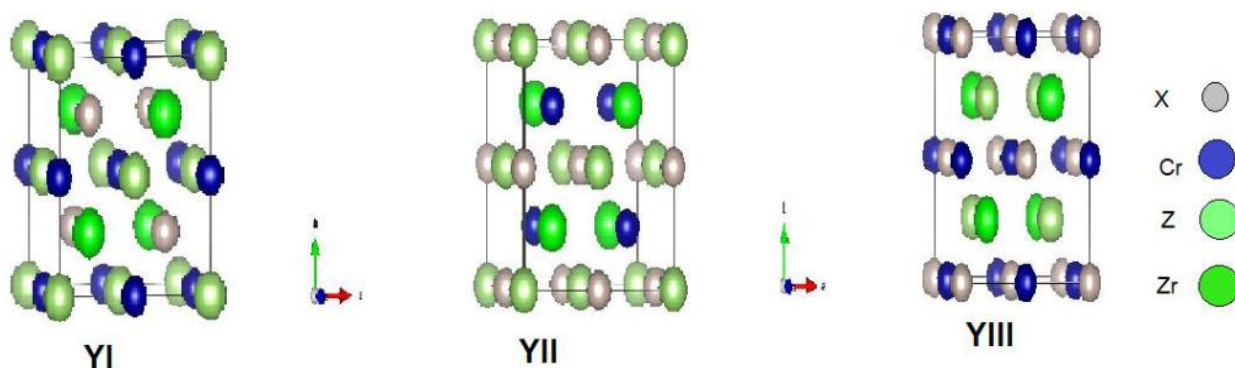
#### III.3.1 Structure cristalline :

Les alliages quaternaires de type Heusler adoptent la formule structurale  $XX'YZ$  ou  $X_2YZ$ , où X, X', Y sont des métaux de transition, tandis que Z est un élément de Type S.P. Les numéros atomiques de X' et Y sont plus faibles que celui de X. Les sites atomiques sont définis selon les positions de Wyckoff ;  $4a(0,0,0)$ ,  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ , et  $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ , ces coordonnées peuvent être occupées par les atomes X, X', Y et Z, trois types d'arrangement

atomiques sont possibles;  $Y_I$ ,  $Y_{II}$ ,  $Y_{III}$ , ils sont reportés sur le tableau III.1 et représentées dans la figure III.2

**Tableau III.1** les différentes occupations atomiques  $Y_I$ ,  $Y_{II}$ ,  $Y_{III}$

	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4d (3/4, 3/4, 3/4)
$Y_I$	Z (Al, Ga)	X (co, Ro)	Cr	Zr
$Y_{II}$	Z (Al, GA)	Cr	X (co, R)	Zr
$Y_{III}$	Z (co, Ru)	Z (Al, Ga)	Cr	Zr



**Figure.III.2** Arrangement des atomes XCrZrZ dans les configurations  $Y_I$ ,  $Y_{II}$ ,  $Y_{III}$ ,

L'énergie totale a été calculé pour chaque configuration ( $Y_I$ ,  $Y_{II}$ ,  $Y_{III}$ ) afin de déterminer l'arrangement atomique qui donne la structure la plus stable.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2, en se basant sur l'énergie minimale. La comparaison des différentes valeurs obtenues nous a permis de constater que  $Y_{III}$  est la structure la plus stable pour les deux composés. Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans la référence [1]

Par conséquent, les propriétés structural, électroniques et magnétiques des composés XCrZrZ seront étudiées en considérant uniquement la configuration  $Y_{III}$ .

**Tableau III.2** Valeurs des énergies totales des structures :  $Y_I$ ,  $Y_{II}$ ,  $Y_{III}$

	E $Y_I$	E $Y_{II}$	E $Y_{III}$
CoCrZrAl	-4839,00031830	-4839,55247211	-4840,31368
RuCrZrGa	-8152,671290479	-8152,97177793	-8153,861840

### III.3.2 L'états d'équilibre

Dans cette section nous avons déterminé les paramètres de l'état d'équilibre ( $P=0$  GPa,  $T=0$  K) notamment l'énergie minimale  $E_0$ , le paramètre de maille  $a_0$  et le module de compressibilité  $B_0$

- ❖ **Paramètre de maille ( $a_0$ )** : il représente les longueurs des cotes de la maille unitaire d'un matériau cristallin ces paramètres décrivent la taille de la maille et sont utilisés pour caractériser la symétrie cristalline et les distances interatomiques.
- ❖ **Module de compressibilité ( $B_0$ )** : il la résistance d'un matériau à la compression Uniform, ce module est une indication de la rigidité du matériau et de sa capacité à résister aux -forces appliquées dans toutes les
- ❖ **Dérivée du module de compressibilité ( $B'$ )** : elle quantifie la variation du module de compression avec la pression appliquée, cette propriété est utilisée pour déterminer le comportement élastique du matériau sous différentes conditions de pression

Les étapes suivies lors de l'optimisation géométrique avec le code CASTEP sont les suivantes :

- Construire une géométrie de départ, s'en basent sur certaines données expérimentales disponibles (paramètres du réseau, l'espace de group et les positions atomiques)
- Choisir le pseudo potentiel et la fonctionnelle, d'échange-corrélation.
- Appliquer des critères de convergence imposés sur : l'énergie par atome et sur les déplacements atomiques maximaux.
- L'échantillonnage de la zone de Brillouin et fixation de l'énergie de coupure.
- Configurer des paramètres de calcul (parallélisation, processeurs ...).
- Lancement de calcul, qui s'arrête lorsque les critères de convergence sont satisfaits.

### III.3.3 Énergie totale et paramètres de maille

Dans le but de déterminer la structure de l'état fondamental et la configuration magnétique la plus stable de nos alliages, des calculs de l'énergie totale en fonction du volume ont été effectués pour trois structures différentes correspondant aux phases non magnétique (NM), et ferromagnétique (FM). Le comportement de l'énergie totale avec le volume est ajusté à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [2] :

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

Où  $E(V)$  représente l'énergie totale en fonction du volume de maille primitive  $V$ ,  $V_0$  étant le volume à pression nulle,  $B$  le module de compressibilité et  $B'$  sa dérivée première. Le module  $B$  est déterminé selon la relation suivante :

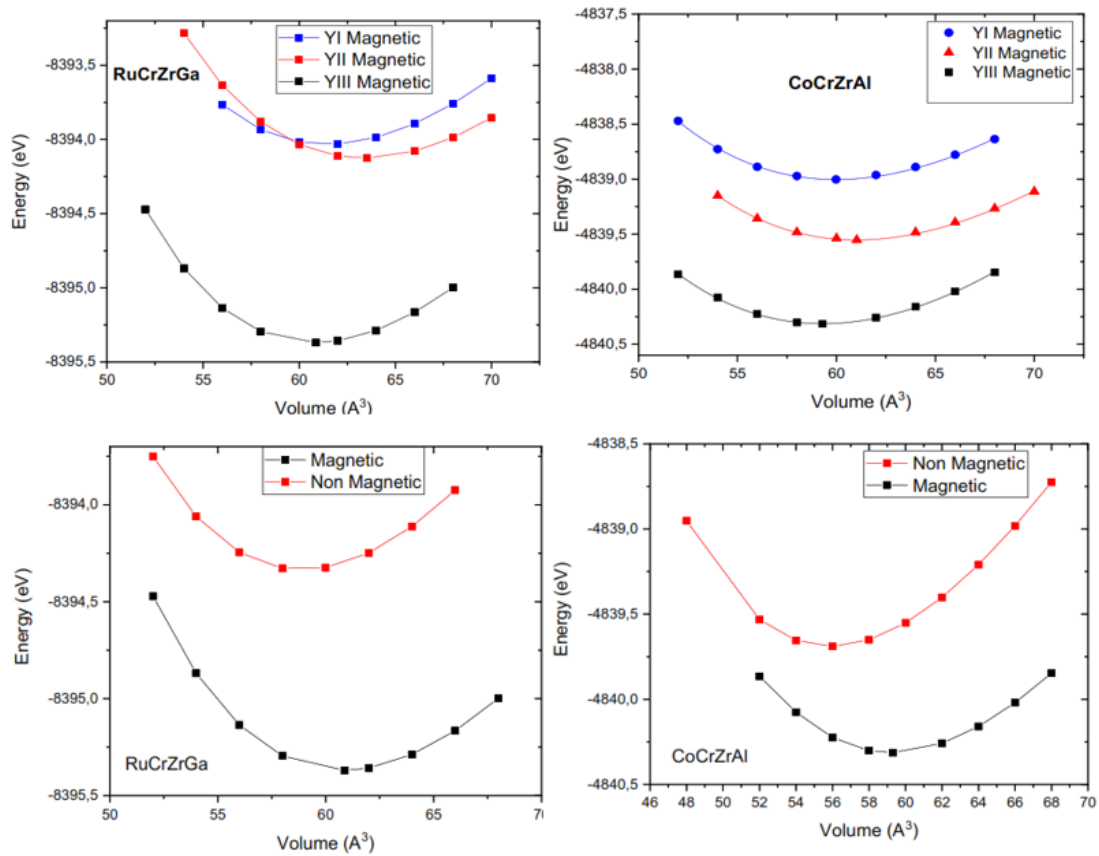
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{III.2}$$

$B'$  Est donné par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \tag{III.3}$$

Les figures (III.3) illustrent la dépendance de l'énergie totale par rapport au volume pour les deux composés  $XCrZrZ$  ( $X = Co, Ru ; Z = Al, Ga$ ).

Les courbes présentées dans les figures montrent clairement que les structures les plus stables pour les deux composés étudiés correspondent à la phase ferromagnétique de type III.



**Figure.III.3** la variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois types dans le cas magnétique (Ferro) et non magnétique (Paramag) des composés quaternaires de Heusler  $XCrZrZ$  ( $X=Co, Ru, Z=Al,Ga$ )

### III.3.4 Comparaison et discussion

D'après les quatre courbes de l'énergie en fonction du volume calculées pour les composés CoCrZrAl et RuCrZrGa, indiquent que l'état magnétique est le plus stable dans les deux cas, avec une préférence marquée pour la configuration  $Y_{III}$ .

Pour CoCrZrAl les énergies totales des trois configurations ( $Y_I$ ,  $Y_{II}$ ,  $Y_{III}$ ) sont très proches, indiquant une flexibilité structurale et magnétique qui permet l'adoption de plusieurs arrangements cristallins avec peu de variation énergétique.

En revanche dans le cas du RuCrZr, la configuration  $Y_{III}$  présente une stabilité énergétique nettement supérieure. Ce qui suggère qu'il s'agit de l'unique structure stable à la fois sur le plan structural et magnétique.

En termes d'application, la flexibilité magnétique de CoCrZrAl en fait un candidat prometteur pour la spintronique, notamment dans les mémoires à résistance magnétique (MRAM) et les capteurs à haute sensibilité. Quant au RuCrZrGa, sa stabilité magnétique unique pourrait être exploitée dans des dispositifs à champ magnétique fixe ou comme source polarisée d'électrons, utile dans la conception de filtres magnétiques ou de composants magnéto-nanoélectroniques [7].

Les paramètres d'équilibre, à savoir la constante de maille  $a_0$ , le volume  $V_0$ , le module de compressibilité  $B$  ainsi que sa dérivée  $B'$ , ont été extraits et résumés dans le tableau III.3.

Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille dans la structure  $Y$  (type III) sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature [3], [4].

Afin d'évaluer la stabilité thermodynamique et la faisabilité expérimentale de la synthèse de ces alliages, l'enthalpie de formation a été calculée selon l'expression suivante [5] :

$$E_f = \left( E_{total}^{XCZrZ} - (E_x^{bulk} + E_{cr}^{bulk} + E_{Zr}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \right) / 4 \quad (III.4)$$

Où  $E_{total}^{XCZrZ}$  est l'énergie totale à l'équilibre du composé sous étude et  $E^{bulk}$  représente l'énergie des atomes purs dans leur état fondamental ( $X = Co, Ru$  ;  $Z = Al, Ga$ ).

Les valeurs calculées d'énergie de formation sont reportées dans le tableau III.3 le signe négatif de cette énergie suggère que les alliages peuvent être synthétisés expérimentalement.

**Tableau III.3.** Constantes de réseau d'équilibre calculée ( $a_0$  (Å), Volume  $V_0$  (Å<sup>3</sup>), module de Bulk  $B$  (GPa), dérivée de pression  $B'$ , et l'énergie de Formation  $E_{For}$  (eV/atom) Pour les alliages Heusler (CoCrZrAl et RuCrZrGa)

Alliages	$a_0$ (Å)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)	$B'$	$E_0$ (eV)	$E_{For}$ (eV/atom)
CoCrZrAl	6,19 <sup>[4]</sup>	59.301	139.51	2.47	-4840.3136	-8.20
RuCrZrGa	6,246 <sup>[4]</sup>	60,87	171,19	3,95	-8395,369	-8.65

À partir des données présentées dans le tableau III.3, on constate que l'énergie de formation du composé RuCrZrGa est plus faible ( $E_{or}^f = -8.61$ ) que celle de CoCrZrAl ( $E_{or}^f = -8.20$ ), ce qui constitue un indicateur d'une meilleure stabilité thermique du premier composé. Par ailleurs, l'énergie totale à l'équilibre est également plus basse ( $E_0 = -8395$  eV) dans le cas de RuCrZrGa, ce qui confirme une stabilité dynamique supérieure par rapport à CoCrZrAl (où  $E_0 = -4840$  eV).

En ce qui concerne les paramètres structuraux, RuCrZrGa présente un volume de maille ( $V = 60.87$  Å<sup>3</sup>) légèrement plus élevé, ce qui reflète l'effet de l'atome Ru plus volumineux que Co. Cette expansion pourrait influencer favorablement les propriétés électroniques.

Du point de vue mécanique, le module de compressibilité  $B_0(\text{RuCrZrGa}) > B_0(\text{CoCrZrAl}) \Leftrightarrow 171.19 > 139.51$  indique une rigidité accrue (une plus grande résistance au changement de volume), tandis que la valeur similaire de sa dérivée ( $B'$ ) suggère un comportement compressif comparable pour les deux composés.

### III.4 Les propriétés élastiques

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Les propriétés élastiques à l'état solide constituent l'un des aspects fondamentaux des matériaux, car elles fournissent des informations essentielles sur l'équation d'état (EOS), la capacité thermique, la pression externe, et la température (Debye). Elles permettent également de déduire la nature des liaisons interatomiques, la stabilité mécanique, la dureté, la rigidité et la ductilité des matériaux.

### III.4.1 Les propriétés élastiques

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives.

L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang [8], qui ont formulé le critère de la stabilité exprimé en termes de constantes d'élasticité  $C_{ij}$ .

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} > B > C_{12}$$

Il est bien connu qu'un cristal cubique possède seulement trois constants élastiques indépendants, qui sont :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$

$C_{11}$  offre une résistance à la compression unidirectionnelle.

$C_{12}$  est le module de dilatation lors de la compression.

$C_{44}$  reflète la résistance à la déformation de cisaillement.

Ces constantes permettent de calculer plusieurs modules mécaniques à l'aide des relations suivantes :

#### 1. Module de compressibilité, cisaillement et élasticité.

##### a. Module de compressibilité. (BULK. Modulos) B

Pour les structures cubique, B est donné par ;

$$B = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (\text{III.5})$$

Ce module exprime la résistance du matériau à la compression isotrope.

##### b. Module de cisaillement G

Le module de cisaillement G mesure la résistance au glissement des plans parallèles à l'intérieur du solide. Il est calculé en moyennant les formules de Voigt et Reuss selon Hill :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.6})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.7})$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.8})$$

### c. Module d'élasticité (Young's Modulus) E :

Qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur

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

## 2. Critères de ductilité :

### a. Rapport de Pugh B/G [9]

- Si  $\frac{B}{G} > 1,75 \Rightarrow$  Le compose ductile.
- Si  $\frac{B}{G} < 1,75 \Rightarrow$  Le compose est fragile.

### b. Coefficient de Poisson $\nu$ :

Pour définir la ductilité ou la fragilité du matériau, on calcule le coefficient de Poisson :

- Si  $\nu$  est inférieur à 0,26 le matériau est fragile.
- Sinon, le matériau est ductile

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.10})$$

## 3. Température de Debye $\theta_D$ :

Bassée sur la vitesse moyenne des ondes acoustiques  $v_m$ , qui dépend de la densité et des modules élastiques.

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left( \frac{3n}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.11})$$

Ou n est le nombre d'atomes par unité de volume, V le volume molaire, h la constante de Planck et  $K_B$  celle de Boltzmann.

Une température de Debye plus élevée indique une liaison plus forte entre les atomes et une meilleure conductivité thermique [10].

#### 4. Facteur d'anisotropie élastique A :

Pour les cristaux cubiques :

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

- Si  $A = 1 \Rightarrow$  Le cristal est isotrope.
- Si  $A \neq 1 \Rightarrow$  Le cristal est anisotrope.

### III.4.2 Analyse Et comparaison des propriétés élastiques des composés XCrZrZ

Pour qu'un cristal cubique soit mécaniquement stable, ses constantes élastiques doivent satisfaire les conditions de stabilité de Born cité précédemment. Ces conditions assurent que l'énergie élastique, du cristal est positive sous toute petite déformation, ce qui est une condition nécessaire de stabilité thermodynamique. D'après le tableau III. 4, il est clair que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques.

Les valeurs obtenues des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ainsi que les paramètres  $E$ ,  $B$ ,  $G$ ,  $\sigma$ ,  $A$  et le rapport  $B/G$  de nos composés sont listées dans le tableau III.4

**Tableau III.4** Paramètres élastiques actuellement obtenus pour CoCrZrAl et RuCrZrGa

Paramètres	CoCrZrAl	RuCrZrGa
$C_{11}$	165.36	246.32
$C_{12}$	106.12	122.28
$C_{44}$	84.10	106.05
$B$	125.87	163.62
$G$	55.38	85.52
$B/G$	2.27	1.91
$E$	144.88	218.48
$\sigma$	0.31	0.28
$\Theta_D$	391.04	420.77
$A$	1.43	0.35

- Le composé RuCrZrGa présente une meilleure résistance aux déformations volumétriques avec un module  $B = 163,62$  GPa comparé à  $125,87$  GPa pour CoCrZrAl.
- Le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$  sont également plus élevés pour RuCrZrGa, révélant une rigidité et une dureté accrues.
- Les deux matériaux ont un rapport  $B/G > 1,75$  ce qui confirme leur comportement ductile. Cependant CoCrZrAl est plus ductile que RuCrZrGa
- Le facteur d'anisotropie de Zener  $A$  est plus élevé dans CoCrZrAl, indiquant un comportement élastique plus anisotrope que celui de RuCrZrGa.
- Une température de Debye plus élevée dans RuCrZrGa ( $\theta_D = 420,77$  K) indique des liaisons interatomiques plus fortes.

On conclut que le composé CoCrZrAl est plus ductile et élastiquement plus anisotrope, ce qui le rend adapté à des applications nécessitant une certaine flexibilité, tandis que le composé RuCrZrGa est plus rigide, thermiquement stable et mécaniquement robuste, convenant aux applications à haute performance.

### III.5 Propriétés électroniques

Les composés Heusler quaternaires tels que CoRuZrAl et RuCrZnGa suscitent un intérêt croissant dans le domaine de la spintronique en raison de leurs propriétés électroniques remarquables. L'étude des structures de bandes et des densités d'états (DOS) permet d'identifier leurs comportements métallique, semi-conducteur ou semi-métallique ainsi que leur aptitude à l'injection de spin. Elle permet également d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés incluent les structures de bandes d'énergie, la densité d'états totale et partielle.

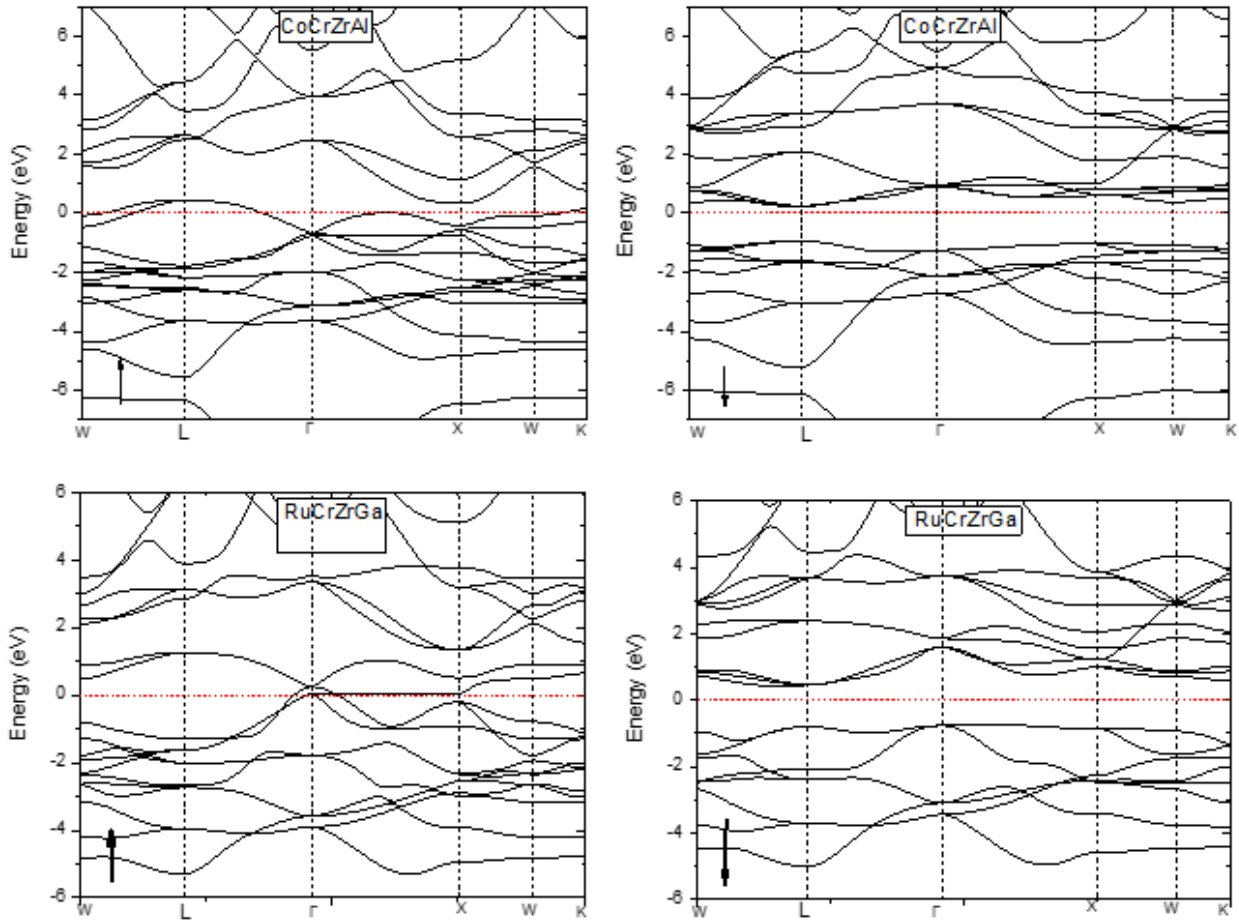
#### III.5.1 La structure de bandes

La structure de bande illustre la relation entre l'énergie des électrons et leur vecteur d'onde  $\vec{k}$  (le long de directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin), dans un solide cristallin. Elle est obtenue par des calculs ab-initio, comme ceux réalisés avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle permet de déterminer :

- La nature du matériau : conducteur, semi-conducteur ou isolant.
- Le niveau de Fermi (NF) (niveau de référence à  $T = 0$  K), qui est un indicateur clé.
- L'écart de bande (gap d'énergie) ou bien la bande interdite.
- Les bandes de valence (VB) et de conduction (CB).
- **Gap d'énergie  $E_g$**  : est la différence d'énergie entre le sommet de bande de valence (VBM) et le bas de la bande de conduction (CBM). Il est par la relation :

$$E_g = E_{CBM} - E_{VBM} \quad (\text{III.13})$$

- Si cet écart (gap) est nul le matériau est métallique.
- S'il existe une bande interdite pour les deux spins le matériau est semi-conducteur.
- S'il existe un gap uniquement pour l'un des canaux de spin, il est qualifié de semi-métal (half métal)
- **Type de gap :**
- **Gap direct :** le maxima de la bande de valence (VB) et le minima de la bande de conduction (CB) se trouvent au même vecteur d'onde (même point K).



**Figure.III.4** Structures de bande électronique des spins minoritaires (spin down) et majoritaires (spin up) des Alliages Heusler quaternaires CoCrZrAl et RuCrZrGa

### III.5.2 Analyse de la structure de bande des composés CoCrZrAl et RuCrZrGa

La figure III.4 présente les structures de bandes électroniques pour les composés quaternaires CoCrZrAl et RuCrZrGa, pour les deux canaux de spin : spin-up(↑) et spin-down(↓). L'axe vertical représente l'énergie (en eV), centrée autour du niveau de Fermi ( $E=0$ ), tandis que l'axe horizontal correspond aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

La structure de bandes du composé CoCrZrAl révèle un comportement métallique dans le canal spin-up, car plusieurs bandes traversent clairement le niveau de Fermi  $E_F$ , en revanche, dans le canal spin-down ( $\downarrow$ ), une bande interdite (gap énergétique d'environ  $E_g = 1.18$  eV) est observée autour du point  $\Gamma$ , sans aucune bande traversant  $E_F$ , ce qui indique un comportement semi-conducteur.

Cette dissymétrie entre les deux canaux de spin implique une polarisation complète du spin à l'énergie de Fermi, confirmant que le composé CoCrZrAl présente une nature demi-métallique ferromagnétique.

Cette dissymétrie entre les deux canaux de spin implique une polarisation complète du spin à l'énergie de Fermi, confirmant que le composé CoCrZrAl présente une nature demi-métallique.

Ce type de matériau est particulièrement recherché pour les applications en spintronique, telles que l'injection de spin et les valves de spin.

De manière similaire, l'étude de la structure de bande du composé RuCrZrGa (voir figure III.4) met en évidence un comportement électronique asymétrique entre les deux canaux de spin. Pour le canal de spin  $\uparrow$  (Spin-up), on note que le niveau de Fermi est traversé par plusieurs bandes électroniques, témoignant d'un caractère métallique. A l'inverse, pour le canal de spin  $\downarrow$  (spin down), aucune bande ne coupe le niveau de Fermi, une bande interdite (gap d'environ  $E_g=1,19$ eV) est bien visible, indiquant un comportement semi-conducteur dans ce canal, ce qui indique que le composé RuCrZrGa présente également une nature demi-métallique (half métal) avec une polarisation de spin complète à l'énergie de Fermi  $E_f$ . Ces propriétés électroniques en font un candidat très prometteur pour les technologies spintroniques avancées.

### III.5.3 Analyse de la densité d'états (DOS)

#### a. Principe de la DOS

La densité d'états (DOS) permet de visualiser le nombre d'états disponibles à chaque niveau d'énergie.

- Un pic de DOS au niveau de Fermi indique une forte densité d'électrons mobiles (conduction).
- Une absence de DOS à ce niveau implique une bande interdite.

La DOS fournit des informations précieuses sur :

- La nature métallique ou semi-conductrice du matériau :  
Si la DOS à l'énergie de Fermi est non nulle, le matériau est conducteur (métal).

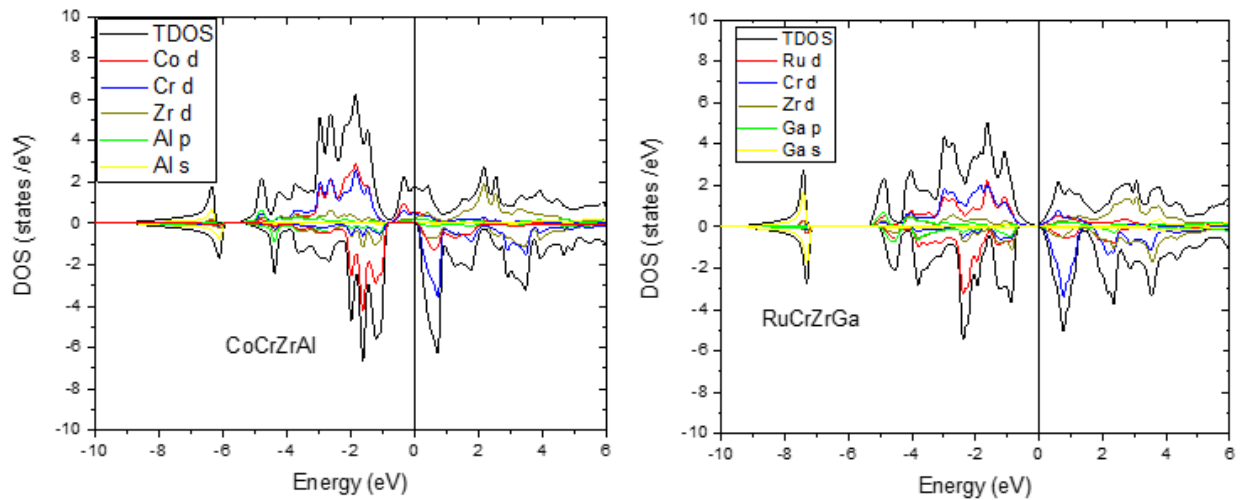
S'il existe une zone d'énergie sans états disponibles (gap), le matériau est un isolant ou un semi-conducteur.

- Les orbitales atomiques contributives (s, p, d),
- Le comportement magnétique via la différence entre les canaux de spin.

### b. Analyse de la densité d'états (TDOS - PDOS)

L'analyse de la densité d'états totale (TDOS) et projetée (PDOS) permet de comprendre l'origine des comportements observés dans les structures de bandes.

Les courbes TDOS (densité d'états totale) et PDOS (densité d'états partielle) ont été analysées pour les deux matériaux dans les deux canaux de spin. Voir la figure III.5.



**Figure.III.5** Les densités d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour les composés CoCrZrAl et RuCrZrGa.

Dans le composé CoCrZrAl (voir **Figure III.5**), le canal de spin up (spin majoritaire) présente un comportement métallique avec une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, tandis que le canal minoritaire montre une bande interdite de largeur  $E_g = 1,10$  eV caractéristique d'un comportement half-métallique. La densité au niveau de Fermi chute brusquement indiquant un gap électronique, ce qui est cohérent avec la structure de bandes. L'analyse PDOS révèle que :

- Les orbitales Cr-3d dominent près du niveau de Fermi, confirmant leur rôle central dans les propriétés électroniques et magnétiques.
- Les états Co-3d contribuent fortement dans la région voisine de Fermi surtout dans le canal de spin majoritaire.

Un fort chevauchement entre les états Co-d et Cr-d est observé, indiquant une hybridation d-d significative responsable de l'ouverture de la bande interdite dans le canal (spin down) minoritaire.

Les orbitales Zr-d contribuent à des énergies plus élevées tandis que Al-p reste faiblement impliquée, principalement dans les niveaux profonds. La TDOS de RuCrZrGa montre une faible densité au niveau de Fermi dans les deux canaux mais particulièrement égale à 0 dans le canal de spin down, cette caractéristique indique également le comportement demi-métallique (Half-metal) du composé RuCrZrGa.

➤ L'analyse PDOS met en évidence :

La prédominance des états Cr-3d avec une forte polarisation de spin,

- Les états Ru-4d sont faiblement polarisés et situés plus loin du niveau de Fermi ce qui explique la faible contribution magnétique de l'atome de Ru.
- Une hybridation partielle entre Cr-d et Ru-d est observée mais moins marquée que dans le cas de CoCrZrAl
- Le gap est principalement contribué par les états de valence profonds, tandis que Zr-d est encore situé à des énergies plus hautes.

### c. Rôle des orbitales d à l'hybridation

Dans les deux composés, la proximité des états **d** reflète une forte hybridation (d-d) entre les atomes de transition (Co–Cr) ou (Ru–Cr) et dans une moindre mesure avec les atomes de Zr et Al / Ga.

Cette hybridation gouverne la largeur du gap, la dispersion des bandes et le magnétisme résultant. L'effet d'hybridation est plus marqué dans CoCrZrAl, ce qui explique une densité d'états plus concentrée près du niveau Fermi dans le canal conducteur.

**Tableau III.5** Comparaison de la DOS :

Propriété	CoCrZrAl	RuCrZrGa
Niveau de Fermi (spin up)	DOS élevée métallique	Modérée
Niveau de Fermi (spin down)	Gap clair (0 DOS)	Gap clair
Orbitales dominantes	dCo , dCr	dRu & dCr
Hybridation d–d	Forte	Moyenne
Polarisation de spin	complète	complète

Comme conclusion, l'étude conjointe des courbes de structure de bandes et de la densité d'états met en évidence deux comportements électroniques contrastés :

Les composés CoCrZrAl et RuCrZrGa présentent des comportements de demi-métal avec un gap dans un seul canal de spin, ce qui les rend des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques. Ces propriétés résultent principalement de l'interaction entre les orbitales d, modulée par l'hybridation et la symétrie cristalline.

### III.6 Les propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des alliages de Heusler quaternaires présente une grande importance dans le domaine de la spintronique, car elle permet d'identifier les matériaux présentant un fort degré de polarisation de spin voire un comportement demi-métallique.

L'objectif est d'analyser les moments magnétiques locaux et totaux  $M_{tot}$ , la polarisation de spin (P) ainsi que la largeur de la bande interdite  $E_g$ , qui sont considérés comme des critères clés et essentiels dans l'évaluation des matériaux magnétiques, pour les composés CoCrZrAl et RuCrZrAl.

Pour ce faire, nous utilisons la règle de Slater-Pauling [7], qui relie le moment magnétique total ( $M_{tot}$ ) au nombre total d'électrons de valence ( $Z_v$ ), définie par la relation :

$$M_{tot} = Z_v - 18 (\mu B) \quad (\text{III.14})$$

Les configurations d'électrons de valence pour les éléments de transition et pour les éléments s/p sont présentés dans le tableau III.6

**Tableau III.6** Les configurations d'électrons de valence pour les éléments de transition et pour les atomes Z

Élément	Symbole	Z (numéro atomique)	Configuration électronique (abrégée)	Électrons de valence
<b>Cobalt</b>	Co	27	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	9 (2s + 7d)
<b>Chrome</b>	Cr	24	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	6 (1s + 5d)
<b>Zirconium</b>	Zr	40	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	4 (2s + 2d)
<b>Ruthénium</b>	Ru	44	[Kr] 5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	8 (1s + 7d)
<b>Aluminium</b>	Al	13	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3 (2s + 1p)
<b>Gallium</b>	Ga	31	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	3 (2s + 1p)

Pour le composé CoCrZrAl le nombre total d'électrons de valence est : Co (9), Cr (6), Zr (4), Al (3), Soit :

Soit :

$$Z_t = 9 + 6 + 4 + 3 = 22$$

$$M_{tot} = 22 - 18(\mu_B) = 4$$

Le tableau III .7 montre un moment magnétique total de 4 ( $\mu_B$ ), ce qui est en accord parfait avec la prédiction théorique.

Pour RuCrZrGa, les électrons de valence sont : Ru (8), Cr (6), Zr (4), Ga (3).

Donc :

$$Z_t = 8 + 6 + 4 + 3 = 21$$

$$M_{tot}^h = 22 - 18 = 3(\mu_B)$$

Le résultat obtenu est également 3  $\mu_B$ , validant ainsi la règle de Slater–Pauling.

Analyse des moments magnétiques atomiques (locaux) voir tableau III.7 montre que :

- Dans CoCrZrAl, l'atome Cr contribue le plus avec 3,04  $\mu_B$  suivi de Co avec 0,91  $\mu_B$ , tandis que Zr et Al ont des contributions très faibles (0,08 et 0,07  $\mu_B$ ).
- Dans RuCrZrGa, le Cr reste dominant avec 2.89  $\mu_B$ , alors que Ru contribue très peu (0.05  $\mu_B$ ), et les autres éléments (Zr et Ga) sont négligeables. Ces résultats confirment que l'élément Cr est le principal porteur de moment magnétique dans ces composés.

**Tableau III.7** Les moments magnétiques calculés  $M_{tot}, m(X), m(Cr), m(Zr), m(Z), E_g$ , et la polarisation P

Alliages	m(X)	m(Cr)	m(Zr)	m(Z)	M(Tot)	$E_g$	P
CoCrZrAl	M(co)=0.81	3.04	0.08	0.07	4.00	1.18	100%
RuCrZrGa	M(Ru)=0.05	2.89	0.04	0.02	3.00	1.19	100%

Concernant la polarisation de spin P, elle est donnée par la formule suivante :

$$P = \frac{N \uparrow(E_F) - N \downarrow(E_F)}{N \uparrow(E_F) + N \downarrow(E_F)} \times 100 \quad (\text{III.15})$$

Où  $N \uparrow(E_F)$  et  $N \downarrow(E_F)$  représentent les densités d'états (DOS) au niveau de Fermi pour les spins majoritaires et minoritaires respectivement. Dans les deux cas  $P = 100$  ce qui indique une polarisation complète du courant de spin caractéristique des matériaux semi-métalliques

Bien que nous ayons noté, c'est de l'analyse électronique que les deux composés présentent un comportement de half-métal avec  $E_g = 1.18$  eV pour le composé CoCrZrAl tandis que RuCrZrGa présente un gap de 1.19eV dans un seul spin.

En résumé, les résultats magnétiques sont parfaitement cohérents avec la règle de Slater-Pauling et le moment magnétique localisé soulignent le rôle central de l'élément Cr. Le niveau élevé de polarisation rend ces matériaux particulièrement intéressants pour les applications spintroniques

### Référence

- [1] Esselimani Kamza. Étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques des composés  $\text{CoXMnSi}$  ( $X = \text{Ru, Rh}$ ). Mémoire de Master, 2006/2007, Université de Yaoundé I.
- [2] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 30, pp. 244–247, 1944.
- [3] G. Gavardi et al., Properties of quaternary Heusler compounds, Phys. Rev. B, Vol. 84, no. 15, p. 155122, 2011.
- [4] P. Blaha et al., WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, Vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., Vol. 77, p. 3865, 1996.
- [7] T. Graf, C. Felser, and S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 39, no. 1, pp. 1–50, 2011.
- [8] Born Max, Huang Kun, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press (reissue 1998).
- [9] F.J. Pugh, Relation between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, Philos. Mag., Vol. 45, no. 367, pp. 823–843, 1954.
- [10] M. Anderson, J. Ledbetter, and C.A. Fortunko, Elastic constants of cubic crystals, J. Appl. Phys., Vol. 59, no. 11, pp. 1613–1621, 1981.
- [11] I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Slater–Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, Phys. Rev. B, Vol. 66, no. 17, p. 174429, 2002.

# Conclusion générale

## Conclusion Générale

---

Ce travail nous a permis de mieux appréhender les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de deux composés quaternaire CoCrZrAl et RuCrZrGa appartenant à la famille des alliages de Heusler. Les simulations ab-initio se sont révélées complémentaires aux données expérimentales. En effet, les calculs théoriques ont permis de corroborer les résultats expérimentaux en fournissant une interprétation rationnelle des phénomènes observés.

L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume réalisée pour les deux composés CoCrZrAl et RuCrZrGa dans leur configuration ferromagnétique en utilisant l'approximation GGA, a montré que la structure de type III est la plus stable.

Par ailleurs, la comparaison de l'énergie totale entre les états non-ferromagnétique (NF) et ferromagnétique (FM) a révélé que la phase FM est thermodynamiquement plus favorable dans les deux composés. Cela permet d'affirmer que l'état fondamental de ces matériaux est l'état ferromagnétique.

Les paramètres structuraux obtenus, tels que la constante de maille ( $a$ ) et le module de compressibilité ( $B$ ), sont en bon accord avec les valeurs théoriques rapportées dans la littérature.

Les modules élastiques calculés selon le modèle de Born respectent les critères de stabilité des phases cubiques de deux composés (CoCrZrAl et RuCrZrGa). Ces résultats sont également compatibles avec ceux trouvés pour des alliages similaires.

Les propriétés électroniques ont été examinées à travers l'étude de la structure de bande et la densité d'états, ce qui a permis de déterminer la contribution des atomes aux états électroniques proches du niveau de Fermi (NF).

La présence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin, combinée à un comportement métallique dans l'autre direction, indique que ces alliages présentent un caractère de demi-métallicité, caractéristique essentielle pour des applications spintroniques.

Ce résultat est en bon accord avec d'autres calculs théoriques faits sur ce matériau.

L'origine du magnétisme dans nos alliages Heusler provient principalement de l'élément Cr. Le résultat du moment magnétique pour les deux matériaux a révélé que le moment magnétique vaut  $4 \mu_B$  et  $3 \mu_B$ , ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater-Pauling. Ces alliages ont une polarisation de spin au niveau de Fermi de 100 %. Ceci permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de nouveaux composés quaternaires de type Heusler, des composés  $\text{CoCrZrAl}$  et  $\text{RuCrZrGa}$ , dans le but d'explorer leurs différentes caractéristiques physiques. Pour prédire ces différentes propriétés, nous avons effectué des simulations en appliquant des méthodes ab-initio. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW). Le code de calcul CASTEP a été utilisé pour effectuer les simulations numériques. Nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE sol) proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof, pour traiter les interactions d'échange et de corrélation, en tenant compte des deux configurations de spin (up et down). Les résultats obtenus confirment dans l'état d'équilibre la stabilité structurale ainsi que les propriétés élastiques il a été constaté que nos matériaux est mécaniquement stable, la nature énergétique des bandes, en plus de la densité d'états totale et partielle, il a été prouvé que les deux composés  $\text{CoCrZrAl}$  et  $\text{RuCrZrGa}$  ont des comportements demi-métallique, et le moment magnétique des alliages obéit à la règle de Slater-Pauling avec une polarisation absolue de 100% au niveau de Fermi. Le nouvelle discipline prometteuse de la spintronique.

**Mots-clés :** DFT, (PP.PW), Polarisation, règle de Slater, Pauling, niveau de fermi, spintronique

## Abstract

In this work, we studied the structural, elastic, electronic, and magnetic properties of new quaternary Heusler-type compounds,  $\text{CoCrZrAl}$  and  $\text{RuCrZrGa}$  with the aim of exploring their various physical characteristics. To predict these different properties, we carried out simulations using ab-initio methods. The calculations were performed within the framework of Density Functional Theory (DFT) using the pseudopotential and plane-wave method (PP-PW). The CASTEP code was used to carry out the numerical simulations. We adopted the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBEsol) proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof to treat exchange and correlation interactions, taking into account both spin configurations (up and down). The results obtained confirm the equilibrium structural stability and elastic properties of our materials, which were found to be mechanically stable, the energetic nature of the bands, in addition to the total and partial density of states was found that the two compounds  $\text{CoCrZrAl}$  and  $\text{RuCrZrGa}$  exhibit half-metallic behavior, and the magnetic moment of the alloys follows the Slater–Pauling rule, with a full 100% spin polarization at the Fermi level. The promising new discipline of spintronics.

**Keywords:** DFT, PP-PW, Polarization, Slater–Pauling rule, Fermi level, Spintronics

## ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الميكانيكية، الإلكترونية والمغناطيسية لفئة جديدة من سبائك هوسلر الرباعية للمركبين  $\text{CoCrZrAl}$  و  $\text{RuCrZrGa}$  للتحقيق بهذه الخصائص المختلفة اجرينا المحاكاة من خلال تطبيق اساليب  $ab-initio$  في إطار نظرية دالية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة اشباه الكمونات للموجات المستوية (PP. PW) تم تنفيذها في برنامج حساب CASTEP ، تم التعامل مع تأثير التبادل والترابط باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA: PBE sol) الذي طوره (RedeW-Burke- Ennzerhof) لمعالجة معامل التبادل والارتباط، مع الأخذ بعين الاعتبار حالتى السبين. تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها في حال توازن للبنية الطباقية الطاقوية والكثافة الكلية والجزئية للحالات، أن المركبين  $\text{CoCrZrAl}$  و  $\text{RuCrZrGa}$  مستقرين ميكانيكيا و لهما سلوكات انصاف المعادن، العزم المغناطيسي للسبائك يخضع لقاعدة Slater-Pauling باستقطاب كلي بنسبة 100% عند مستوى Fermi. المجال الرئيسي لتطبيق هذه السبائك هو الاختصاص الواعد لSpintronic.

الكلمات المفتاحية: DFT ، PP.PW ، استقطاب كلي مطلق، الكثافة (الكلية، الجزئية)، spintronique، قاعدة slater-pauling.