

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-MSILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : Ph/APP/01/2022



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

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

Par : HADJER ZALAMI

Intitulé

**L'effet de la structure sur les propriétés structurales
et électroniques des alliages d'Heusler de type
 X_2VY (X=Fe, Mn et Y=Al, Ge)**

Soutenu le /06/2022 devant le jury composé de :

H.LATELLI	Prof	Univ. de M'sila	Président
Z.CHARIFI	prof	Univ. de M'sila	Rapporteur
T.GHELLAB	MCA	Univ. de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

Je remercie à tout instant mon dieu (Allah) qui m'a donné de l'espoir et de l'énergie pour finir ce modeste travail.

J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à Professeur CHARIFI ZOULOKHA, qui m'a encadré et de me guider pendant l'élaboration de ce travail, je la remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.

J'adresse mes sincères remerciements aux Jury à accepter pour participer à la discussion de mon travail plus précisément H.LATELLI « Président » de Jury, T.GHELLAB « Examineurs ».

Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants et les doctorants du Département de Physique de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, particulièrement le professeur BAAZIZ HAKIM et MEZRAG FADHILA .

En fin, je remercie sincèrement mes parents, mes amis et mes collègues de m'encourager et de me soutenir et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.

HADJER ZALAMI

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

♥ *Les plus chères personnes dans ma vie : Mes Parents.*

** Allah yahfadhoun ! **

♥ *Mes frères : CHAMES EDDINE ,AKRAM ,NOUR ELISLAM*

♥ *À toute ma famille et tous ceux qui m'ont encouragé.*

♥ *À tous mes ami(e)s.*

♥ *A tous ceux qui me sont chers.*

HADJER ZALAMI

TABLE DES MATIERES

	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Un bref aperçu sur les alliages d'Heusler</i>		
I.1	Introduction	6
I.2	Les alliages d'Heusler	7
I.2.1	Définition	7
I.2.1.1.	Structure cristalline	8
I.2.2.	Nomenclature des alliages d'Heusler	9
I.2.2.1	Les composés Full-Heusler	9
I.2.2.2	Les composés Half-Heusler	9
I.2.3	Structure cristalline des composés d'Heusler	9
I.2.3.1	Structure cristalline Full-Heusler régulière	10
I.2.3. 2	Structure cristalline Full-Heusler inverse	11
I.2.3.3	Structure cristalline demi-Heusler (Half-Heusler)	12
I.2.3.4	Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires	13
I.2.4	Applications des alliages d'Heusler	14
I.3	Le magnétisme et alliages d'Heusler :	15
I.3.1	Magnétisme	15
I.3.2	Les différentes formes de magnétisme	15
I.3.3	La règle Slater-Pauling	20
I.4	Les demi-Métaux	21
I.4.1	Définition d'un demi-métal	21

I.5	Matériaux magnétiques pour la spintronique	22
I.5.1	Définition de la spintronique	23
I.5.2	Magnétorésistance géante (<i>GMR</i>)	24
I.5.3	Magnétorésistance Tunnel (<i>TMR</i>)	25
I.5.4	Domaine d'application de la spintronique	27
	Références	28
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.1	Introduction	31
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	31
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	33
II.4	L'approximation de Hartree-Fock	35
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>DFT</i>)	37
II.5.1	Introduction	37
II.5.2	L'approche de Thomas-Fermi	38
II.6	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	38
II.6.1	Les équations de Kohn-Sham	39
II.6.2	Résolution des équations de Kohn-Sham	41
II.7	Différents types de fonctionnelles	44
II.7.1	L'approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	44
II.7.2	L'approximation de la densité locale de spin (<i>LSDA</i>)	45
II.7.3	L'approximation du gradient généralisée (GGA)	45
II.6.2	L'approximation du potentiel modifié (mBJ-GGA)	46
II.6.3	L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA)	47
	Références	48

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW)

III.1	Introduction	52
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	52
III.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	56
III.3.1	Principe de la méthode LAPW	56
III.4	Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW	57
III.5	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	58
III.6	Détermination des fonctions de base	58
III.7	Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	59
III.7.1	Les fenêtres d'énergie multiple	59
III.7.2	Développement en orbital local (LAPW+LO)	60
III.8	Méthode LAPW+LO :	61
III.8.1	Méthode APW+Lo :	61
III.9	Description générale du code de simulation WIEN2K :	62
III.9.1	L'algorithme de WIEN2K :	63
III.9.2	Le calcul SCF	64
III.9.3	Calcul des propriétés	64
	Références	67

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1	Introduction	70
IV.2	La structure cristalline des alliages d'Heusler	71
IV.3	Détail de calcul	72
IV.4	Les propriétés structurales des composés X_2VY (X=Mn, Fe et Y=Al, Ge)	74

IV.4.1.1	Propriétés structurelles	74
IV.4.2	Etude de la stabilité des phases des composés X_2VY (X=Mn, Fe et Y=Al, Ge)	78
IV.5	Les propriétés électroniques des composés X_2VY (X= Fe, Mn et Y=Al, Ge)	80
IV.5.1	Structure de bandes d'énergie	80
IV.5.2	Gap énergétique des composés X_2VY (X=Fe, Mn et Y=Al, Ge)	89
IV.5.3	La densité d'états électronique	91
IV.6	propriétés magnétiques	94
IV.6.1	Moment magnétique des composés X_2VY (X=Fe, Mn et Y=Al, Ge)	95
	Références	99
<i>Conclusion générale</i>		101

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Figure I.1	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par une combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs .	7
Figure I.2	Représentation Schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur .	8
Figure I.3	Structures $C1_b$ et $L2_1$ adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler.	9
Figure I.4	Représentation schématique des différentes structures des composés d'Heusler .	10
Figure I.5	(a) Structure Zinc-blende (b) Structure de type Cu_2MnAl (Full- Heusler régulière)..	11
Figure I.6	Structure de type $CuHg_2Ti$ (Full-Heusler inverse).	12
Figure I.7.	(a) Structure NaCl (Rock-Salt) (b) Structure zinc-blende (c) Structure de mi-Heusler.	13
Figure I.8	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3 .	14
Figure I.9	Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.	16
Figure I.10	Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi .	18
Figure I.11	Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique (M_s est l'aimantation à saturation et H_c est le champ coercitif).	18
Figure I.12	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence .	21
Figure I.13	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).	22
Figure. I.14	Concept d'applications des composants spinotriques .	24
Figure I.15	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.	25

Figure I.16	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique .	26
Figure II.1	Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.	34
Figure II.1.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	40
Figure III .1	Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	43
Figure. III .1	(a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions .	53
Figure III.1.1	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	54
Figure III.2	Les fenêtres d'énergies multiple.	60
Figure. III.3	L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).	67
Figure. IV.1.1	Représentation schématique de la structure L_{21} pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ .	70
Figure. IV.1.1(a)	Structure cristalline du composé X_2VY dans le type $F\bar{4}3m$ (Hg_2CuTi) .	71
Figure. IV.1.1(b)	Structure cristalline du composé X_2VY dans le type $Fm3m$ (Cu_2MnAl).	72
Figure. IV.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de X_2YV ($X= Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) dans les deux phases structurales Cu_2MnAl ($Fm3m$) et Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$) .	76
Figure. IV.3	La variation de l'énergie en fonction du volume des trois types magnétique des composés (a) Fe_2VAl (b) Mn_2VAl pour deux phases .	79
Figure.IV.4	La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types magnétique des composés Mn_2VGe pour deux phases.	79
Figure.IV.5	Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi.	81
Figure IV.6	Première zone de Brillouin d'un réseau cfc.	82
Figure.IV.7. a	La structure de bandes du composé Fe_2VAl pour la phase [Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$)] dans Ferromagnétique calculée par GGA et EV-GGA.	83
Figure.IV.7. b	La structure de bandes du composé Fe_2VAl pour la phase [Cu_2MnAl ($Fm3m$)] et dans le cas paramagnétique calculée par GGA et EV- GGA.	84
Figure.IV.7. c	La structure de bandes du composé Mn_2VAl pour la phase [Cu_2MnAl ($Fm3m$)] et dans le cas ferromagnétique calculée par GGA et EV-GGA.	85

Figure.IV.7. d	La structure de bandes du composé Mn_2VAl pour la phase Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$) et $[Cu_2MnAl (Fm3m)]$ dans le cas paramagnétique calculée par GGA et EV-GGA.	86
Figure.IV.7.e	La structure de bandes du composé Mn_2VGe pour la phase $[Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)]$ et dans le cas ferrimagnétique calculée par GGA.	87
Figure.IV.7. f	La structure de bandes du composé Mn_2VAl pour la phase $[Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)]$ et dans le cas ferromagnétique calculée par GGA et EV-GGA.	88
Figure.IV.7.g	La structure de bandes du composé Mn_2VGe pour la phase $[Cu_2MnAl (Fm3m)]$ et dans le cas ferromagnétique calculée par GGA et EV-GGA.	89
Figure.IV.8.a	La densité d'états électronique du Fe_2VAl dans le cas paramagnétique calculée par-deux approximations GGA et EV-GGA .	93
Figure.IV.8.b	La densité d'états électronique du Mn_2VAl dans le cas ferromagnétique calculée par les deux approximations GGA et EV-GGA.	93
Figure.IV.8.c	La densité d'états électronique du Mn_2VGe dans le cas ferromagnétique calculée par les deux approximations GGA et EV-GGA.	94
Figure IV.9	Orientation des moments magnétiques dans deux sous réseaux A et B .	94

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler $C1_b$.	13
Tableau I.2	Les différents types du comportement magnétique.	20
Tableau.IV.1	Les valeurs de R_{MT} , K_{points} et $R_{MT} K_{max}$ des composés X_2VY ($X=Mn$, Fe et $Y=Ge$, Al).	73
Tableau IV.2	Le paramètre du réseau $a(\text{Å})$, le module de compressibilité B pour les composés X_2VY ($X=Fe$, Mn et $Y=Al$, Ge) par les approximation GGA.	77
Tableau.IV.3	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et EV-GGA pour les composés X_2VY ($X=Fe$, Mn et $Y=Al$, Ge).	90
Tableau.VI.4	Les valeurs des moments magnétiques (m_0) calculées pour les composés X_2VY ($X = Fe$, Mn et $Y=Al$, Ge) par l' approximation GGA.	96
Tableau.VI.5	Les valeurs des moments magnétiques (m_0) calculées pour les composés X_2VY ($X=Fe$, Mn et $Y=Al$, Ge) par l' approximation EV- GGA.	97

Introduction Générale

Introduction générale :

Toujours l'homme cherche à améliorer ces conditions de vie en créant, à partir de son environnement, des outils. La science des matériaux joue un rôle très important dans ces recherches, et elle lui permet de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomique et moléculaire. Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

Dans ce travail les résultats ont été obtenus par la méthode de simulation avec le code Wien2k, c'est un programme d'informatique écrit par le Fortran. Ce programme permet de faire des calculs sur les solides. Le *Wien2k* [1] repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger selon une méthode théorique dite *DFT* (Théorie de la fonctionnelle de la densité). Les premières méthodes «quantiques» développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont peut-être été contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « *DFT* » qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est la plus utilisable, on cite la méthode des ondes planes augmentée linéarisées (*FP-LAPW*) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode *FP-LAPW* est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Il suffit en effet de connaître la composition des maté-

riaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes.

L'approximation du gradient généralisé *GGA* [2] et l'approximation Engel-Vosko *EV-GGA* [3], ont apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la *DFT*, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [4].

Nécessite le choix d'un potentiel ionique, d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'hamiltonien lors de la résolution du système d'équations. d'électrons en interaction, de ce fait il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages de Heusler par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (*GGA*). Au début des années 90, une nouvelle classe des matériaux est apparue dite les alliages Heusler. Ces alliages ont attiré une attention particulière en raison de la diversité de leurs propriétés physiques et magnétiques, en précisement, la semi-métallicité prédite par de Groot. [5] et Galanakis . [6] en rendant de cette classe des matériaux très prometteuse dans plusieurs applications technologiques en particulier, la spinotriques ou l'électronique de spin qui a connue aujourd'hui une croissance très rapidement dans le domaine de l'information en développant les dispositifs de stockage tels que les disques durs avec destêtes de lecture magnétiques [7].

La spinotriques a vu le jour grâce à la découverte de la Magnétorésistance à effet tunnel « *Tunneling Magneto Résistance découverte* » (*TMR*) par Michel Jullière en 1975 [8] l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, présenté par Mark Johnson et Robert H. Silsbee en 1985 [9], et notamment, la Magnétorésistance géante « *Giant magnéto-Résistance* » (*GMR*), découverte par Fert et al en 1988, et Grünber et al. en 1989 qui ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 pour cette découverte [10].

La découverte des alliages Heusler remonte à 1903 quand le chimiste allemand Friedrich Heusler rapporta que l'ajout d'un élément « *sp* » (*Al, In, Sn, Sb ou Bi*) en alliage Cu-Mn rend ce dernier un matériau ferromagnétique, même s'il ne contient aucun élément magnétique [11]. Mais, la compréhension approfondie de la structure cristalline et les différentes

propriétés de ces alliages est demeurée inconnue pendant très longtemps jusqu'à ce que le physicien Harold Herbert Potter a montré en 1929 [12], que ces alliages s'ordonnent dans un réseau cubique à faces centrées « *c.f.c* » en appliquant des mesures aux rayons *X* sur les alliages *Cu₂MnAl*. Ensuite, Bradley et Rodgers ont étudié le système *Cu₂MnAl* en détail utilisant la diffusion des rayons *X*. Les auteurs ont réussi à établir une relation entre la composition, l'ordre chimique et les propriétés magnétiques [13].

Après ces interprétations de la structure cristalline de ces matériaux, de nombreuses études ont été concentrées sur les Heuslers en montrant que ces alliages sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, de supraconducteurs [14]. Ces alliages peuvent être classés en deux grandes classes selon leur formule chimique: les Heusler complets « *Full-Heuslers* » avec une formule X_2YZ où *X* et *Y* sont des métaux de transitions, et *Z* est un élément appartenant aux colonnes (III, IV et V) du tableau périodique se cristallisent dans des structures cubiques $L2_1$ qui appartient au groupe d'espace ($Fm-3m$ n° 225) [15, 16] dans lequel les atomes *X* occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome *La* occupe le site Y (1/4, 1/4, 1/4), et les atomes *Z* occupent le site D (3/4, 3/4, 3/4) et les semi-Heusler « *Half-Heuslers* » avec une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique $C1b$ qui appartient au groupe d'espace ($F\bar{4}3m$ N° 216) [17] cette structure est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (*c.f.c*), dont chacun est occupée par les atomes *X*, *Y* et *Z*. Les positions occupées sont respectivement (0,0,0), (1/4,1/4,1/4) et (3/4,3/4,3/4).

Ce mémoire est développé en quatre chapitres principaux. Le premier chapitre (I) est consacré à des rappels concernant les différents types de comportement des matériaux vis-à-vis du champ magnétique interne : diamagnétique, paramagnétique, antiferromagnétique, ferromagnétique ainsi que des généralités sur les alliages Heusler. Le deuxième et troisième chapitre (II) décrira une présentation détaillée de l'ensemble des fondements de la *DFT*, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange corrélation ces différentes approximations telles que la *GGA* ainsi que la méthode *FP-LAPW* et le code *Wien2k*[1]. Le quatrième chapitre (IV) résume nos résultats et leurs interprétations et nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [2] Y. Andres, G. Thouand, M. Boualam, M. Mergeay. *Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilization from sand. Appl Microbiol Biotechnol* (2000) 262-7.
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] E. Engel, S. H. Vosko *Phys. Rev.* B47, 20 (1993).
- [5] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54 :225 (1975).
- [6] M. Johnson et R. H. Silsbee, Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection spin magnetization in metals, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1790 (1985).
- [7] G. Ortiz hernandez, Doctorat de l'université de Toulouse, France (2013).
- [8] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, *J Phys D Appl Phys* 42, 195004 (2009).
- [9] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *J Phys D Appl Phys* 42, 084015 (2009).
- [10] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* 94, 142504 (2009).
- [11] F Heusler *Verhandlungen der DeutschenPhysikalischen Gesellschaft* 5, 219 (1903).
- [12] Harold Herbert Potter H H Potter *Proceedings of the Physical Society* 41, 135 (1929).
- [13] A J Bradley and J W Rodgers *Proceedings of the Royal Society A* 144 340 (1934).
- [14] S Ishida, J Ishida, S Asano and J Yamashita *Journal of the Physical Society of Japan* 45, 1239 (1978).
- [15] S Ishida, Y Kubo, J Ishida and S Asano *Journal of the Physical Society of Japan* 48, 814 (1980).
- [16] J. Kubler, A. R. Williams, and C. B. Sommers *Phys. Rev. B*, 28, 4, (1983).
- [17] H. Tuzcuoglu , « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des Couches minces et nanostructures de Co₂FeAl », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII ,Thèse (2014).

Chapitre I

*Un bref aperçu sur les alliages
d'Heusler*

1.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur la classe de la série des alliages étudiés dans ce travail à savoir les alliages Heusler en décrivant leurs différentes structures, les principales propriétés et les domaines d'utilisation. Les alliages Heusler ont été découverts pour la première fois par le chimiste allemand Friedrich Heusler en 1903 [1]. Aujourd'hui, innombrables des composés Heusler sont connus et présentant une grande variété de propriétés différentes magnétiques [2] en plus de ferromagnétisme la plupart des alliages d'Heusler présentent un comportement demi-métallique [3], comme le composé Mn_2VAl qui est ferrimagnétique demi métallique [4], Ru_2MnGe qui est demi-métal antiferromagnétique [5, 6] ainsi que de nombreuses autres propriétés intéressantes ont été trouvées comme la semi conductivité dans l'alliage Fe_2TiSi , la supraconductivité dans Ni_2ZrGa [7].

C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le (Mn) qui contribuent au moment magnétique de spin dans ces alliages. Il est intéressant de relever que le (Mn) pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heulser sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.

Les alliages Heusler sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, de supraconducteurs [8]. Ils se divisent en deux grandes classes selon leur composition chimique : les Heusler complets (*Full-Heusler*) d'une composition X_2YZ et les semi-Heusler (*Half-Heusler*) d'une composition XYZ et se cristallisent généralement dans une structure cristalline cubique. Cette classe des matériaux comporte plus de 3000 composés Heusler avec une variété de propriétés ce qui rend cette classe de matériaux la plus promette uses. En combinant les différents éléments de Tableau périodique tel qu'il est montré dans la Figure (I.1), on pourra avoir un grand nombre d'alliages Heusler.

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure.I.1: Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par une combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

1.2. les alliages d'Heusler:

1.2.1. Définition :

X_2YZ est la formule générale des alliages d'Heusler. Généralement les métaux de transition sont X et Y , et l'élément du groupe III , IV , V dans le tableau périodique représente Z . Rarement, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux [9].

L'emplacement de l'atome double X , se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III , IV , V est placé à la fin de celle-ci par exemple Co_2MnSi [10]. Parfois, il y a des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple $LiCu_2Sb$ et YPD_2Sb [11]. l'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter

une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice (Figure.I.2).

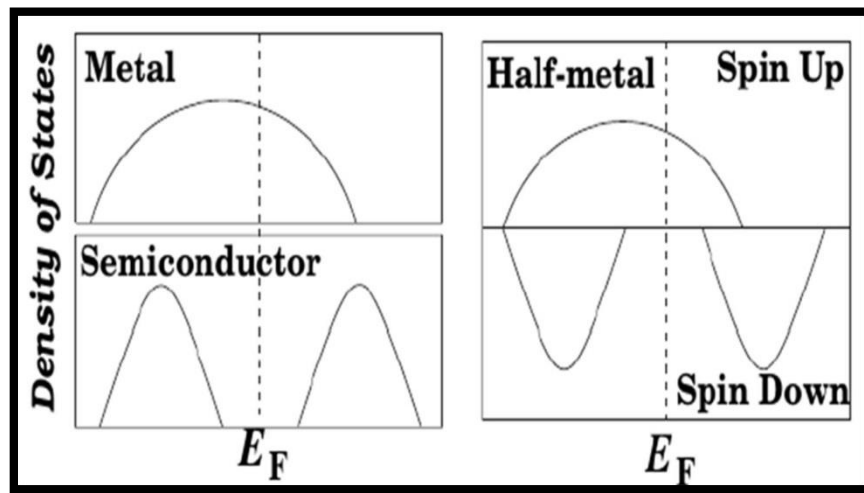


Figure.I.2.:Représentation Schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur [12].

1.2.1.1. Structure Cristalline :

Selon le groupe d'espace $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) les alliages d'Heusler de type X_2YZ se cristallisent avec Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) comme prototype [13, 14], la position 8c ($1/4,1/4,1/4$) est occupée par les atomes X, quant aux position 4a (0,0,0) et 4b ($1/2,1/2,1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure $L2_1$, se constitue de quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

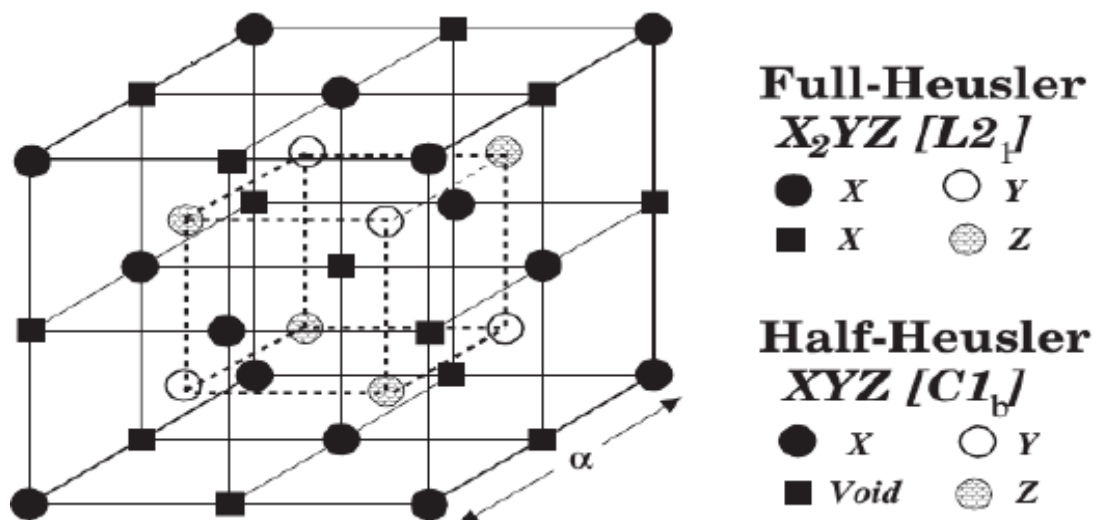


Figure. I.3: Structures $C1_b$ et $L2_1$ adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler [15].

1.2.2. Nomenclature des Alliages Heusler :

Les alliages Heusler ternaires se divisent en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique :

1.2.2.1. Les composés Full-Heusler:

Les alliages Heusler sont souvent connus sous le nom de full-Heusler qui est une classe composés intermétalliques. Ils sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le Tableau périodique. Cela montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé l'extrémité. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

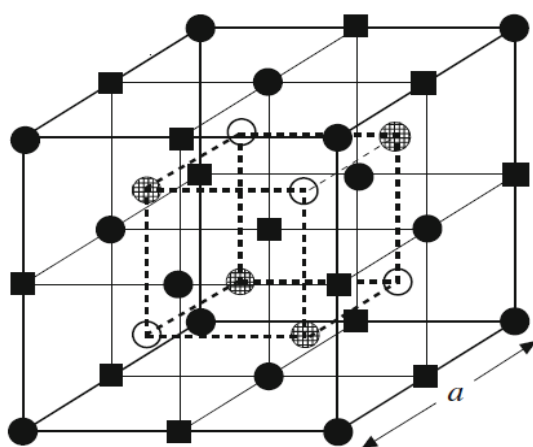
1.2.2.2. Les composés Half-Heusler :

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ (des composés ternaires), ils sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique. Atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent ionique [16,17]. Leurs structures cristallographiques sont $C1_b$ avec le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ (groupe d'espace N° 216). La nomenclature dans la

littérature ne varie pas par l'ordre alphabétique des éléments ou d'une façon aléatoire mais elle varie par leur degré d'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple le cas des $LiAlSi$, $ZrNiSn$, et $LuAuSn$ [18-19].

1.2.3 Structure cristalline des composés d'Heusler :

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler représentés sur la figure I.4.



	●	○	■	⊞
	A	B	C	D
Half-Heusler (C1_b) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler (L2₁) : X₂YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire : (XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X₂YZ	X	X	Y	Z

Figure I.4: Représentation schématique des différentes structures des composés d'Heusler [20].

I.2.3. 1. Structure cristalline Full-Heusler régulière :

Les composés d'Heusler X_2YZ ($X, Y =$ métaux de transition, $Z =$ élément du groupe principal) sont des composés intermétalliques ternaires avec une stoechiométrie 2:1:1 [21, 22]. Ces composés cristallisent dans la structure cubique ($Fm-3m$ groupes spatial n°225) avec Cu_2MnAl comme prototype qui correspond à la phase régulière $L2_1$ [23, 24]. Cette structure peut également être vue comme un sous-réseau de type zinc blende, constitué par un atome X et Z , le second atome X occupe les vides tétraédriques restants et l'atome Y est situé dans les vides octaédriques (voir Figure I.5) La cellule primitive de la structure $L2_1$ contient quatre atomes formant la base de la cellule primitive fcc où les positions de Wyckoff $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et $4a$ ($0, 0, 0$) sont occupés par les atomes X_2, Y et Z , respectivement.

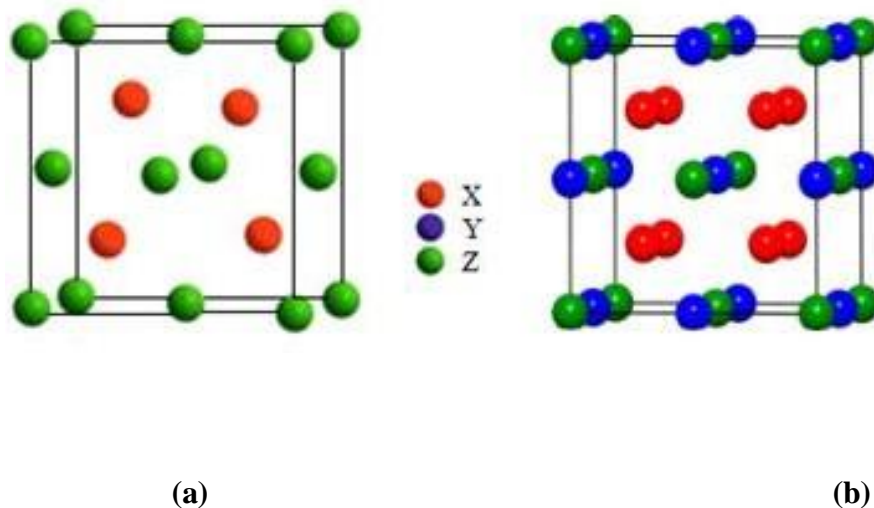


Figure I.5. a) Structure Zinc-blende et b) Structure de type Cu_2MnAl (Full-Heusler régulière).

I.2.3.2. Structure cristalline Full-Heusler inverse :

Dans les composés X_2YZ une structure d'Heusler inverse de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n°216) est observée si le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$). Elle peut également apparaître dans des composés avec des métaux de transition différentes périodes [25]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X avec Le prototype est $CuHg_2Ti$ [26]. L'élément X est plus électropositif que Y. Contrairement à la structure Heusler régulière où tous les atomes X remplissent les sites tétraédriques, dans la structure Heusler inverse, la moitié des atomes X et tous les atomes Z forment un réseau de type $NaCl$ (rock-salt), les atomes X et Y restant occuper les vides tétraédriques. Cette structure est toujours décrite par quatre sous- réseaux fcc interpénétrés, cependant les atomes X ne forment pas un simple réseau cubique. Ils occupent les positions de Wyckoff 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés en 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4a ($0,0,0$) respectivement (voir Figure I.6) La différence avec la structure $L2_1$ est mise en évidence en Heusler inverse comme composé $(X,Y)XZ$.

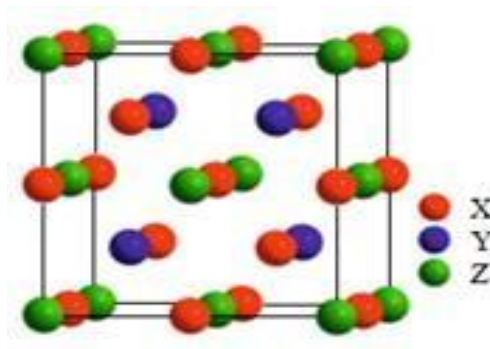


Figure I.6: Structure de type $CuHg_2Ti$ (Full-Heusler inverse).

I.2.3.3. Structure cristalline demi-Heusler (Half-Heusler) :

Les composés Half-Heusler (formule générale : XYZ) cristallisent dans une structure cubique non Centro symétrique (groupe d'espace n°216, $F\bar{4}3m, C1_b$) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure CaF_2 . Les composés $C1_b$ de composition XYZ sont constitués de trois sous- réseaux fcc s'interpénétrant, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [27]. Les positions Wyckoff occupées correspondantes sont 4a ($0,0,0$), 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$). Le Tableau I.1 résume les trois arrangements atomiques inéquivalents possibles pour ce type de structure.

Phase	4a (0, 0,0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)
α	Y	Z	X
β	X	Y	Z
γ	Z	X	Y

Tableau I.1 : Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans La structure demi-Heusler CI_b .

Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous réseau tétraédrique de type ZnS (*Zinc-blende*) ainsi qu'un sous réseau octaédriques de type $NaCl$ (*rock-salt*) est la forme de les atomes à les positions de Wyckoff 4b et 4a. Les deux sous réseaux sont imbriqués pour former la structure de l'alliage demi-Heusler (Figure I.7).

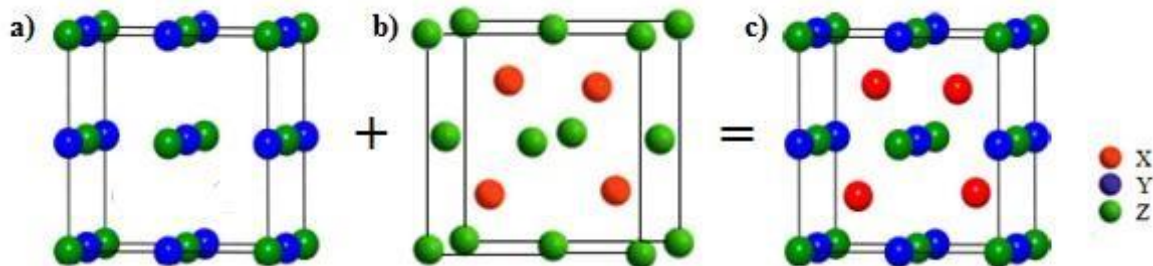


Figure I.7. a) Structure $NaCl$ (*Rock-Salt*), b) Structure zinc-blende et c) Structure demi-Heusler.

1.2.3.4. Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires :

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [28]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $X'XYZ$ peut désigner un Heusler quaternaire, où X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $LiMgPdSn$ cristallise dans $X'XYZ$ (Figure I.8).

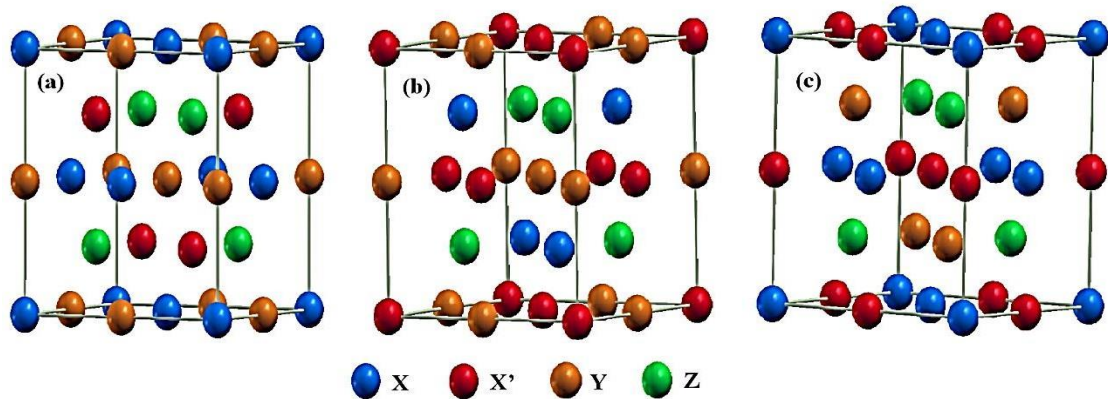


Figure 1.8. Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3 .

1.2.4. Applications des alliages d'Heusler :

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérablement raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semi-métallique. Ils présentent un ferromagnétisme demi-métallique (Half-Metallic Ferromagnetism) et un gap Energétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les Half-Metallic Ferromagnétisme ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques (*Magnetic Random Access Memories*) (*MRAM*) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [29].

Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quant au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique.

l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [30]. parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, la supraconductivité [31], la mémoire à forme magnétique [32].

1.3. Le magnétisme et alliages d'Heusler :

1.3.1. Magnétisme :

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages d'Heusler sont ferromagnétiques et saturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages d'Heusler pose des questions subtiles et son explication est très compliquée. Récemment, Galanakis *et al.* ont discuté ce problème dans le détail.

Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de Mn (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au Mn , le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn . L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn via les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés d'Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes X portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques dont chacune contribue à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Par exemple, les propriétés du composé quaternaire $NiCoMnSb$ avec trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire sont régies par au moins six interactions d'échange différentes.

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

1.3.2. Les différentes formes de magnétisme :

L'état magnétique de la matière dépend de :

- **La nature de chaque atome :**
 - Magnétique c.-à-d. les électrons dans la couche externe non appariés.
 - Non magnétique c.-à-d. les électrons appariés.
- **La nature et les électrons des atomes voisins et les distances interatomiques.**
 - Les interactions entre eux (l'échange « spin » et le coulombien « la charge »).
- **Les arrangements des spins magnétiques des atomes et leurs valeurs (aléatoire, parallèle et antiparallèle).**
- **La température et champ magnétique appliqué.**

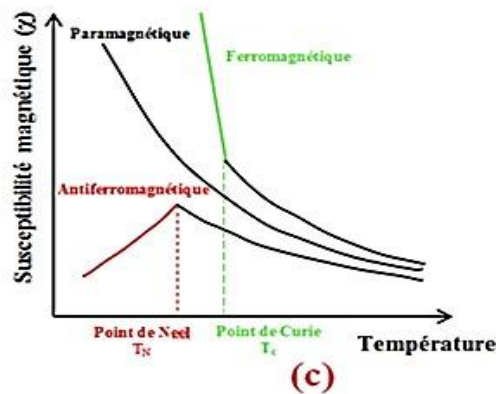
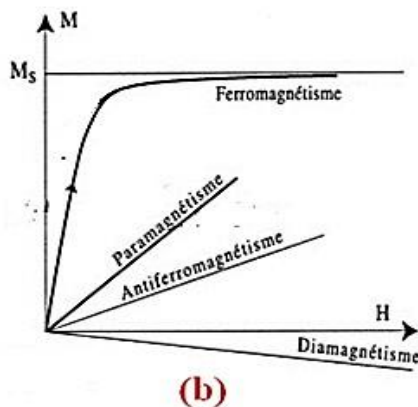
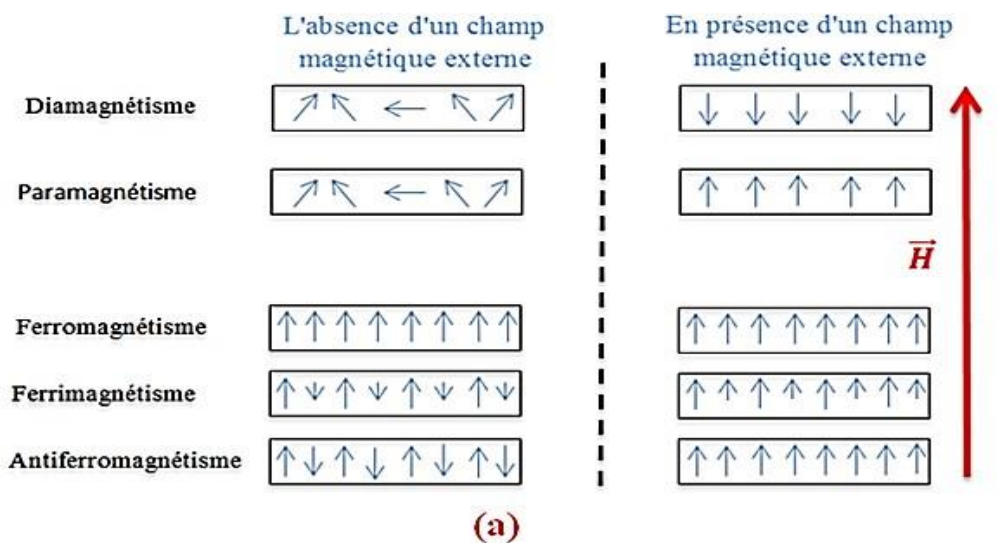


Figure I.9. Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.

Selon ce comportement magnétique des matériaux, ils peuvent être classés dans les cinq principaux groupes suivants :

Diamagnétisme :

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ.

L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

Paramagnétisme :

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

Ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques (figure I.10) Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis (figure I.11) étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs généralement. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur. Ces matériaux sont caractérisés par des cycle d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

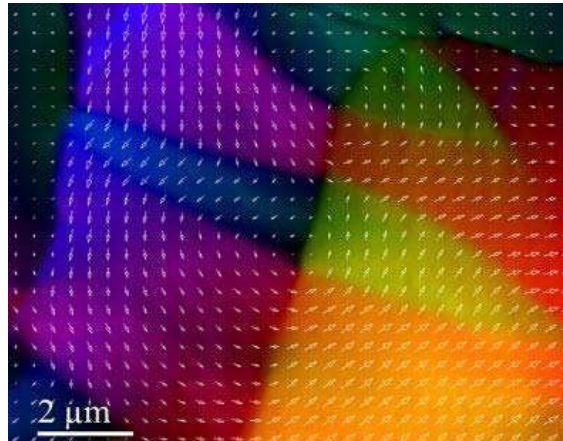


Figure I.10 – Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi .

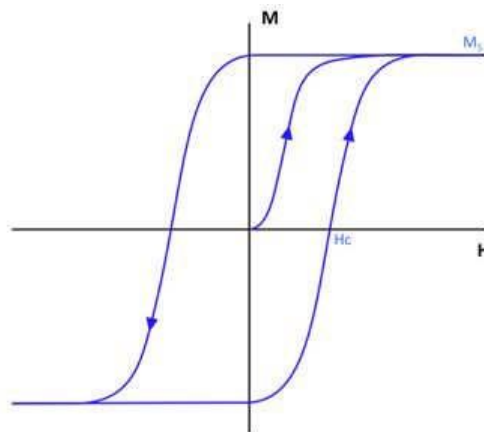


Figure I.11 – Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique. (M_s est l'aimantation à saturation et H_c est le champ coercitif).

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et 10^4 [33].

A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique.

Antiferromagnétisme :

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques.

Ferrimagnétisme :

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

Type	Comportement	Arrangement
Diamagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Non magnétique. ✓ Pas d'interaction. ✓ Lorsqu'on applique un champ H, on obtient un moment magnétique opposé au H. 	
Paramagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Magnétique. ✓ Les moments désordonnés dans toutes les directions. ✓ Pas d'interaction. ✓ Lorsqu'on applique un champ H, on obtient $M_{tot} \neq 0$. 	
Ferromagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Magnétique. ✓ Ordonnés parallèlement. ✓ Existe une interaction. ✓ Moment résultant non nul $M_{tot} \neq 0$ même pour $H=0$. 	
Antiferromagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Magnétique $M_{tot} = 0$. ✓ Ordonnés antiparallèlement. ✓ Existe une interaction. ✓ Distance suffisamment petites. 	
Ferrimagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Atomes magnétiques ayant des M différents $M_{tot} \neq 0$. ✓ Ordonnés antiparallèlement. ✓ Existe une interaction. ✓ Distance suffisamment petites. 	

Tableau.I.2 : Les différents types du comportement magnétique.

I.3.3. La règle Slater-Pauling :

Les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages peuvent être estimés sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (N_V) par atome [34, 35]. Les alliages d'Heusler à base du *Mn* sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinérant. L'explication de l'origine du magnétisme pour ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de la façon régulière en

fonction du nombre d'électrons de valence et en fonction de la structure cristalline. Ce comportement est appelé comportement de Slater-Pauling. Dans cette partie, nous allons étudier le comportement de Slater-Pauling pour les alliages full-Heusler. Pour les composés full-Heusler avec quatre atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m = N_v - 24$$

Où m : le moment magnétique .

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la Figure. I.12.

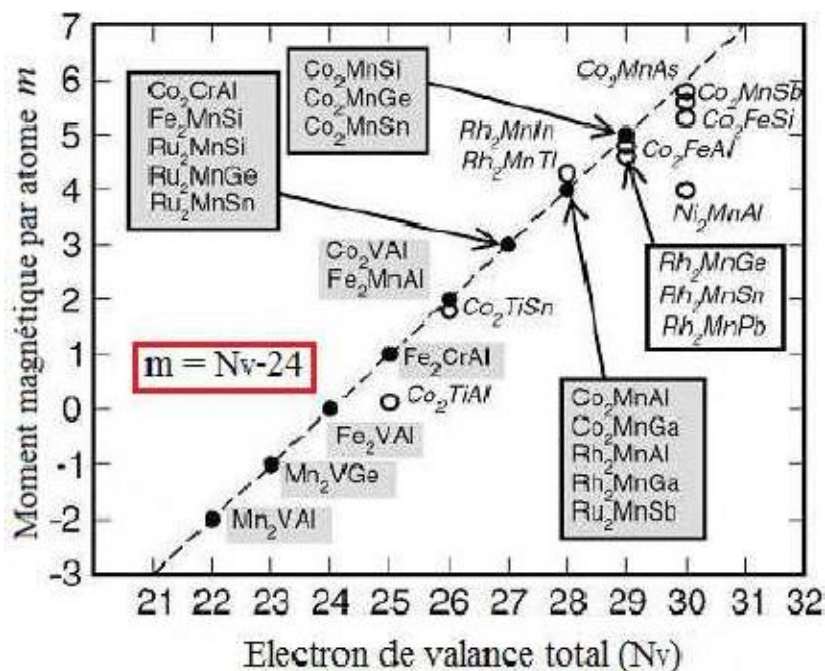


Figure I-12 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence.

1.4. Les Demi-Métaux :

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par *De.Groot* et ses collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100 % de leur bande de conduction.

1.4.1. Définition d'un demi-métal :

La première apparition du terme « *demi-métal* » date du début des années 1980 [36].

Dans un demi-métal, d'après *De.Groot*, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« *up* » ou « *down* ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « *up* » soit des électrons de spin « *down* » Figure I. 13.

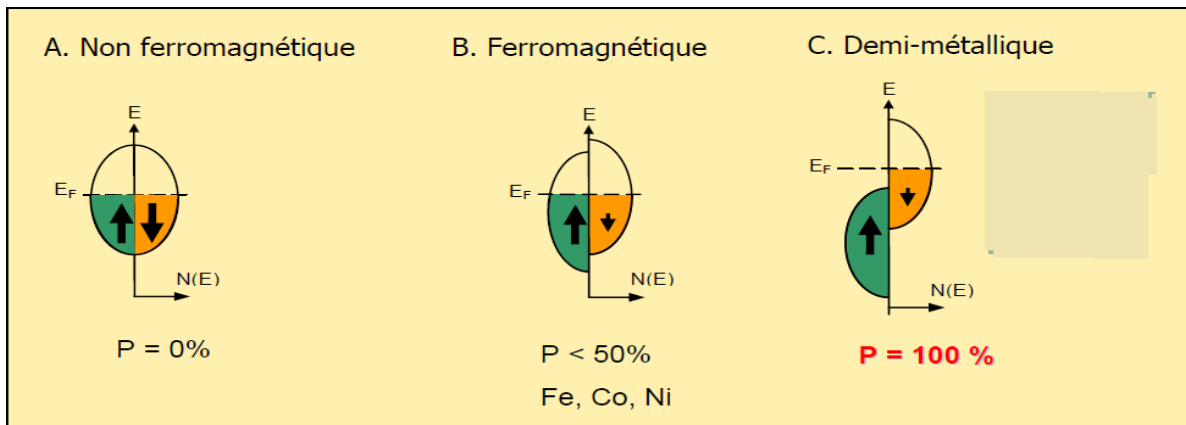


Figure.I.13 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

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

1.5. Matériaux magnétiques pour la Spintronique :

Ces dernières années, la Spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontour-

nable dans le domaine du stockage de l'information. Dans les matériaux ferromagnétiques, les bandes d des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down est différente. On parle alors des spins majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de dilution différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down.

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

1.5.1. Définition de la spintronique :

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. Figure.I.14. [37-38]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et de communication (*TIC*), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

Les développements récents dans le domaine de *TIC* ont besoin de grande capacité du stockage de l'information et la rapidité du traitement des données. Ces deux performances ont été améliorées de 30 % par ans pour le stockage de l'information et de 100 % en 18 mois pour les processeurs à base de silicium, comme par exemple la loi de Moore Figure.I.14. Les possibilités d'atteindre des limites sont annoncées par la combinaison des mémoires à base de matériaux ferromagnétiques et l'électronique des semi-conducteurs appelé la magnéto-électronique, ou en d'autre terme le transport des électrons à spin polarisé [39]. En outre ; le spin de l'électron peut être relié à l'optique par l'intermédiaire de l'hélicité du photon qui permet un transfert beaucoup plus rapide des données.

La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (*GMR*) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin-électron [40-41]. L'effet de *GMR* déjà a été employé pratiquement dans des têtes du lecteur de disque dur (*HDD*). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel

(TMR) était également une étape importante. On l'a découvert plus tôt que l'effet de GMR mais n'a pas été réalisé à la température ambiante que récemment [42-43]. Le futur TIC exigera un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS qui est le premiers DMS utilisé dans les effets magnéto-optiques [44].

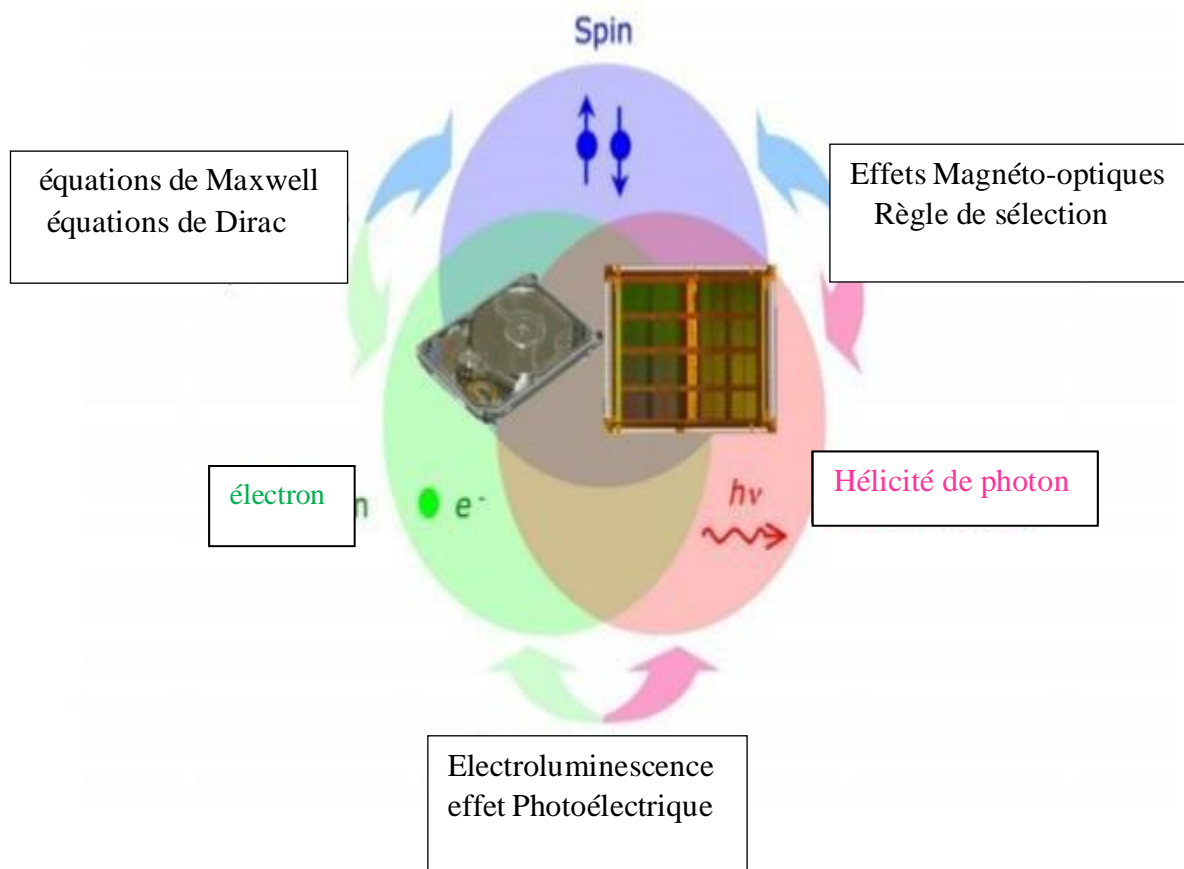


Figure.I.14 : Concept d'applications des composants spintroniques [45].

1.5.2. La magnétorésistance géante (GMR):

La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson, elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et applications relatives à la magnétorésistance, de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte. L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type *Ferro/Métal/Ferro* [46]. Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches

minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le Fer, le Cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique.

L'effet *GMR* correspond à une différence de résistance électrique suivant l'orientation relative des aimantations dans les deux électrodes où la résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle.



Figure I.15 : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

1.5.3. Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [46], ce n'est qu'à partir de 1995, assiste par les travaux de Moodera et *al.* sur des empilements $Co/Al_2O_3/CoFe$, que la TMR a connu un regain d'intérêt. La TMR a une structure semblable à celle des vannes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5 nm) et donc il peut être observer dans les systèmes *Ferro/Isolant/Ferro*. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette barrière ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètre.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux d'Heusler comme des

électrodes dans des *MTJ* (*jonctions magnétiques tunnels*) [47- 49], permettent d'atteindre des valeurs élevées de *TMR*.



Figure I.16: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique

La magnétorésistance géante (*GMR*) et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microinformatique. Cela se reflète évidemment dans le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur moderne basées sur ce principe qui ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs ce qui augmente leurs capacités de manière immense pouvant atteindre le Téraoctet. D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la *MRAM* (*Magnetic Random Access Memory*) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les *MRAM* permet de remplacer les mémoires *DRAM* (*Dynamic Random Access Memory*) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contrairement aux mémoires *DRAM*, l'information dans les *MRAM* n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires *DRAM* actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données grâce aux propriétés des alliages d'Heusler qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité thermique pour leurs applications dans des dispositifs, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, les ordinateurs portables.

1.5.4. Domaine d'application de la spintronique :

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. En prenant les applications principales :

- ✓ Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
- ✓ Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
- ✓ MRAM : (Magnetic Random Access Memory) : c'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires.
- ✓ Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin sera perturbé.
- ✓ effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

Références:

- [1] F Heusler Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5, 219 (1903).
- [2] Tanja Graf, Stuart S. P. Parkin, and Claudia Felser. "Heusler Compounds - A Material Class With Exceptional Properties". IEEE Trans. Magn, 47(02): 367–373, December 2011.
- [3] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki. "Huge Spin-Polarization of L21-Ordered Co₂MnSi Epitaxial Heusler Alloy Film". Japanese Journal of Applied Physics, 44(35): L1100–L1102, August 2005.
- [4] Markus Meinert, Manuel P. Geisler, Jan Schmalhorst, Ulrich Heinzmann, Elke Arenholz, Walid Hetaba, Michael Stöger-Pollach, Andreas Hütten, and Günter Reiss. "Experimental realization of a semiconducting full-Heusler compound: Fe₂TiSi". Physical Review B, 90(08): 085127, March 2014.
- [5] N. Fukutani, K. Inagaki, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano. "Structural and magnetic properties in Heusler-type ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers". Journal of Applied Physics, 113(17C): 103, March 2013.
- [6] Z. Aarizou, S. Bahlouli and M. Elchikh. "Structural, electronic and magnetic properties of Ru₂CrGe and Ru₂MnGe: FP-LAPW calculations". Modern Physics Letters B, 15: 1550093, (2015)
- [7] Jürgen Winterlik, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Martin Jourdan, Kai Grube, Frédéric Hardy, Hilbert von Löhneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava. "Ni-based superconductor: Heusler compound ZrNi₂Ga". Physical Review B, 78(18): 184506, (2008).
- [8] H. Tuzcuoglu, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse (2014).

- [9] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien , M. Zhang, Phys Rev B 68 104330 (2003).
- [10] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys RevLett 79 1909(1997).
- [11] M.Morcrettea,D.Larchera,J.M.Tarascona,K.Edstromb,J.T.Vaugheyc,M.M.Thackerayc, Electrochim Acta 52 5339(2007).
- [12]. Galanakis and p. H Dederichs: Half . Metallicity and Slater Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys Notes Phys.676, 1_39(2005).
- [13] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys RevLett 79 1909(1997).
- [14] M. Morcrettea,D. Larchera ,J. M. Tarascona, K.Edstromb,J.T.Vaugheyc,M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 5339(2007).
- [15] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 413(1975).
- [16] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [17] H. Tuzcuoglu , « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl », Laboratoire des science des procédés et des matériaux(LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII , Thèse de doctorat(2014)
- [18] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [19] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006) 560.
- [20] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [21] F. Heusler. Verh. der Deutsch. Phys. Ges., 5:219, 1903.
- [22] O.Heusler. Ann. Phys., 155:411, 1934.
- [23] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, Verhandlungen Der Dtsch. Phys.

Gesellschaft. 5, 219, 1903.

[24] A. J. Bradley, J. W. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys, Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character. 144, 340-359, 1934.

[25] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, 1969.

[26] E. S. Toberer, C. A. Cox, S. R. Brown, T. Ikeda, A. F. May, S. M. Kauzlarich, G. J. Snyder, Traversing the metal-insulator transition in a Zintl phase: rational enhancement of thermoelectric efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$, Adv. Funct. Mater. 18, 2795-2800, 2008.

[27] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 75 184, 1988.

[28] Yan, P.-L., et al., The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$): a first-principles study. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. 49(25): p. 255002.

[29] Felser, C., C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, HA Dürr, H.-J. Elmers, GH Fecher, S. Wurmehl, T. Block, D. Valdaitsev, SA Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, and W. Eberhardt, J. Phys.: Condens. Matter 15, 7019 (2003). J. Phys.: Condens. Matter, 2003. 15: p. 7019.

[30] Casper, F., et al., Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. semiconductor Science and Technology, 2012. 27(6): p. 063001.

[31] Winterlik, J., J. Winterlik, GH Fecher, C. Felser, M. Jourdan, K. Grube, F. Hardy, H. von Löhneysen, KL Holman, and RJ Cava, Phys. Rev. B 78, 184506 (2008). Phys. Rev. B, 2008. 78: p. 184506.

[32] Blum, C.G., et al., Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn_2NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements. Applied Physics Letters, 2011. 98(25): p. 252501.

- [33] D.C. Jiles. Chapman and Hall, 1998.
- [34] J.C. Slater, Phys. Rev., 49,537 (1936).
- [35] L. Pauling, Phys. Rev., 54,899 (1938).
- [36] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).
- [37] M. Ziese and M. J. Thornton (ed) Spin Electronics (Berlin :Springer).
- [38] G. A. Prinz 1998 Science 282 1660 (2001).
- [39] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmoller, L. L. u Chang and L. Esaki Phys. Rev.Lett. 63 1849 (1989).
- [40] H. C. Torrey Phys. Rev. B 104 563 (1956).
- [41] P. M. Levy Solid State Phys. 47 367 (1994).
- [42] P. Gronberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. D. Brodsky and H. Sowers Phys. Rev. Lett. 57 2442(1986).
- [43] N. F. Mott Proc. Phys. Soc. 47 571 (1935).
- [44] J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien Phys. Rev. Lett. 68 3749 (1992).
- [45] R. J. Jr. Soulen et al Science 282 85 (1998).
- [46] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007), 668.
- [47] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl Phys Lett 85 (2004) 79.
- I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior.
- [48]origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [49]J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, "Co₂MnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 9, Sep. 2002 .

Chapitre II

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Plusieurs méthodes de résolution ont été introduites pour résoudre cette fameuse équation, Toutes ces Méthodes ont dû passer par plusieurs approximations [1]. Parmi les approximations qui ont été introduites, on trouve l'approximation de *Born Oppenheimer* et celle de Hartree–Fock qui permettent la résolution de l'équation de *Schrödinger* mais pas pour un grand nombre de particules. Pour cela, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT* pour *Density Functional Theory*) est désormais devenue un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, pratiquement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électron [2, 3].

II.2. L'équation de *Schrödinger* d'un solide cristallin :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de *Schrödinger* [4]:

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

Tel que :

- E est l'énergie de l'état fondamental du cristal.

- $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction propre, elle contient toute l'information du système.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (\text{II-2})$$

($i = 1 \dots N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et

($i = 1 \dots N_\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre des atomes dans le système.

- H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (*ions, électrons*).

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + U_{e-e} + U_{N-N} + U_{e-N} \quad (\text{II-3})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , U_{e-e} , U_{N-N} , U_{e-N} correspondent respectivement à :

- $T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right)$: est l'énergie cinétique des électrons (m : la masse de l'électron). (II-4)

- $T_N = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right)$: L'énergie cinétique totale des noyaux (M_{α} la masse du noyau). (II-5)

- $U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}$: L'énergie d'interaction des électrons deux par deux. (II-6)

- $U_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}$: L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux (z_{α} et z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β). (II-7)

- $U_{e-N} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha}$: L'énergie d'interaction noyaux-électrons. (II-8)

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

$$\begin{aligned}
& (T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \\
& = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N\alpha})
\end{aligned} \tag{II-9}$$

L'équation de *Schrödinger* (II.1) contient $3(Z+1)N\alpha$ variables, $N\alpha$ étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, En posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations .

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [5]. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. la fonction d'onde nucléaire s'écrit :

Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_{e-e} + U_{e-z} \tag{II-10}$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

U_{e-e} : L'énergie de répulsion entre les électrons.

U_{e-z} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-11})$$

L'équation de *Schrödinger* s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=0}^{N_e} \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{II-12})$$

Où R_α décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

L'équation (II.12) obtenue décrit un problème à N corps dont la résolution ne peut être qu'approximative.

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

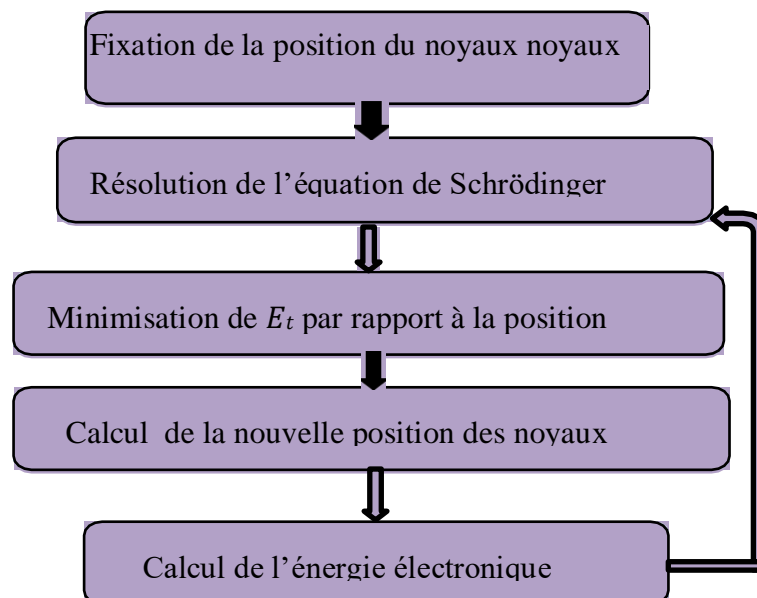


Figure II.1 : Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de *Born-Oppenheimer*.

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes est Ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions (*électron-électron*) ; c'est pour cela, elle est couplée à l'approximation de *Hartree* [6]. Donc, le problème est totalement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à l'approximation le nom de « adiabatique ».

II.4. L'approximation de Hartree-Fock :

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut alors être comme une somme

d'Hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.14})$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II.15})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.16})$$

$V_i(\vec{r}_i)$ est le champ effectif de *Hartree*.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.17})$$

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-18})$$

Avec

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Le système d'équations (II.17) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de *Hartree* permet de ramener l'équation multiple à un système d'équations d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par *Hartree*. Pour corriger ce défaut, *Fock* [7] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_3) & \Psi_2(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_{Ne}) & \Psi_2(\vec{r}_{Ne}) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

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

Cette approximation de *Hartree-Fock* conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [8].

On trouve que la densité d'états d'un métales nulle à la surface de Fermi ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de *Hartree-Fock* : c'est la corrélation électronique. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

II.5.1. Introduction :

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant qu'une fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme dans le cas des deux méthodes de *Hartree* et de *Hartree-Fock*. *La DFT* trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* [9] et *Enrico Fermi* [10, 11, 12]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920.

Ainsi, selon l'expression employée par *Dirac* en 1929 [13] : « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ».

Au milieu des années 1960, les contributions de *P. Hohenberg* et *W.Kohn* [14] d'une part et *W. Kohn* et *L.J. Sham*[15] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, *Walter Khon* fut récompenser du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ». L'objectif principal de *la DFT* est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Donc la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de *Schrödinger* à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(\mathbf{r})$ définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*).

II.5.2. L'approche de Thomas-Fermi:

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de *Thomas-Fermi*. La théorie de *Thomas-Fermi* considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes [16]. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction Coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très radicale et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [17] :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5}}{10m} \quad (\text{II .21})$$

C'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par *Tomas* et *Fermi* par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* dans leur article de 1964 [18].

✓ **Théorème 1 :**

L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à N électrons en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrit comme suit:

$$E = E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d(r) \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$$F_{HK} = T_s[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

Où

- $F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn*.
- $T_s[\rho(r)]$ l'énergie cinétique.
- $V_{e-e}[\rho(r)]$ l'interaction électron-électron.
- $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

✓ **Théorème 2 :**

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

$$E(\rho_{fond}) = \min E(\rho) \quad (\text{II.24})$$

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

Cependant, la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant. Ces deux théorèmes, nous avons recours à des approximations qui correspondent aux équations de *Kohn-Sham*.

II.6.1. Equation de Kohn-Sham

Kohn et Sham [19] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type *Schrödinger*, appelées équations de *Kohn-Sham*:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II.25)$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de *Hartree* donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (II.26)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (II.27)$$

Alors les équations de *Kohn-Sham* (K-S) s'écrivent sous la forme :

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II.28)$$

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (II.29)$$

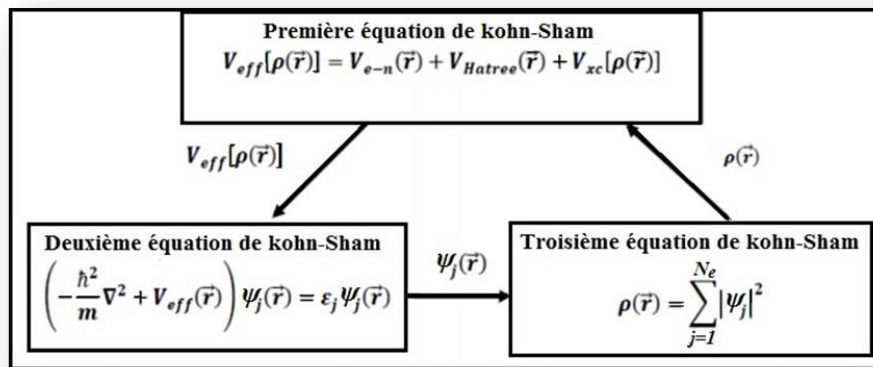


Figure II.1.1 : Interdépendance des équations de *Kohn-Sham*.

II.6.2. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de *Schrödinger* dans le cadre de l'approximation de *Kohn-Sham* est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$H_{k-s} = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II .30})$$

L'équation de Schrödinger s'obtient comme suivant :

$$|H_{k-s}\Psi_i| = |E_i\Psi_i| \quad (\text{II .31})$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et qui sont fondés sur la DFT peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II .32})$$

$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base

C_{ij} : les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de *Schrödinger* dans le cadre de l'approche de *Kohn-Sham* est ramenée les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II .33})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{II .34})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II .35})$$

H : Représente la matrice hamiltonienne.

S_{ij} : La matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction *électron-électron*, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ n'est connu qu'approximativement [20].

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad (\text{II.36})$$

Où

j : Représente la $j^{\text{ème}}$ itération.

α : Un paramètre de mixage.

in : indique une donnée entrante.

out : indique une donnée résultante.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*).

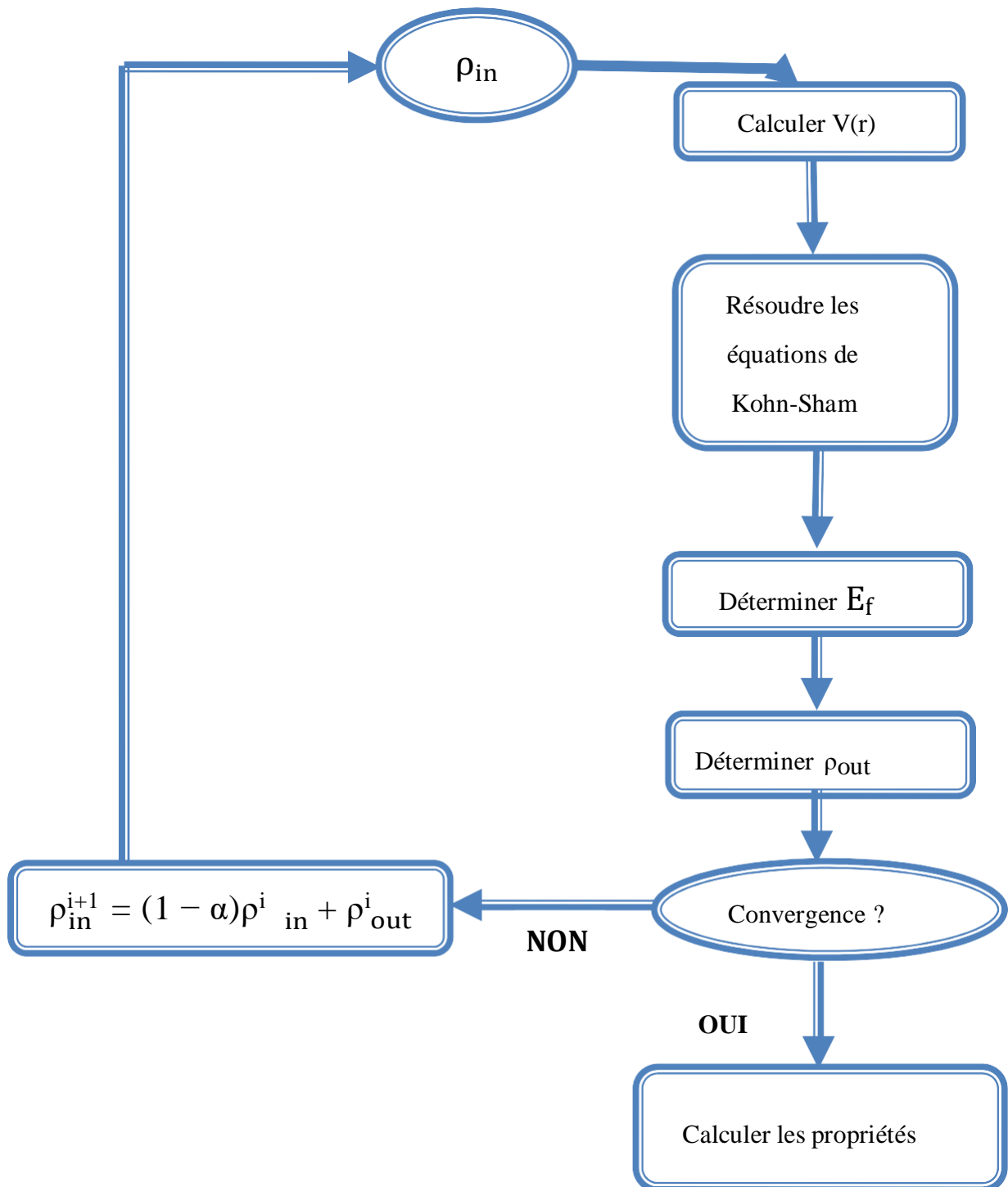


Figure II.1.2 : Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.7. Différents types de fonctionnelles :

II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [21] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [22 ,23]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$ et constitue l'approximation la plus simple pour exprimer le terme d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange et corrélation s'exprime de la manière suivant :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II .37})$$

Dans laquelle $E_{XC} [\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

Système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II .38})$$

La fonction $E_{XC}^{LDA} [\rho]$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho] = \varepsilon_X^{LDA} [\rho] + \varepsilon_C^{LDA} [\rho] \quad (\text{II .39})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [11] :

$$\varepsilon_X^{LDA} [\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II .40})$$

II.7.2.L'approximation de la densité locale de Spin LSDA :

La généralisation de la *LDA* au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la *LSDA* où *S* désigne le spin électronique. Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (*LSDA*). *La LSDA* utilise le même principe que *la LDA* en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA} (\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II .41})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LSDA} (\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

Amélioration, sur l'approximation locale.

II.7.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (*GGA généralise Gradient Approximation*) est une amélioration possible de l'approximation *LDA*, consiste à rendre la fonctionnelle E_{XC} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [24]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{XC} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II .42})$$

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

La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre bien qu'elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), aussi fournissent des bons résultats pour les modules

d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans *la LDA*.

II.7.4. L'approximation du potentiel modifié *mBJ-GGA* :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson, a été récemment publiée par *Tran* et *Blaha*. Il s'agit du potentiel *mBJ* « modified Beck Johnson Potentiel » qui a été implémenté dans la dernière version du-code abinitio *Wien2k*. *Tran* et *Blaha* ont testé le potentiel d'échange proposé par Beck and Johnson qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-d. le potentiel effectif optimisé (*PEO*). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de *la LDA* donne toujours, des énergies de gap sous-estimée, afin d'améliorer ces résultats. *Tran* et *Blaha* ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides et la méthode *GW*. Le potentiel BJ modifié (*mBJ*) proposé par *Tran* et *Blaha* a la forme suivante [25] :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-43})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \psi_{i\sigma}^*(r)|^2 : \text{La densité des électrons.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i\sigma}(r) : \text{La densité de l'énergie cinétique.}$$

$$V_{X\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] : \text{est le potentiel de } \textit{Becke-Roussel (BR)} \text{ [Becke}$$

(1989)] qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme x_{σ} a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$. Tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left(\frac{X_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-44})$$

Le potentiel de *Becke-Roussel* proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans *Beck* et *Johnson* [26]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [26]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$. La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cellule}} \int_{cellule} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-45})$$

α et β sont deux paramètres libres.

$V_{cellule}$: Le volume de la cellule unitaire du système.

$\alpha = -0.012$ Sans dimension.

$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$.

II.7.5. L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA) :

Le point faible majeur et commun entre les deux approximations (*GGA* et *LDA*) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation jugé trop simple. Afin de corriger cette lacune, *Engel* et *Vosko* ont montré [27], que la *GGA* ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé à cause de l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, par le mixage du second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de *Hartree-Fock* est nécessaire. Une nouvelle approximation dite "*approximation Engel-Vosko (EVGGA)*" s'avère plus efficace pour le calcul du gap, mais son point faible est l'estimation de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

Références :

- [1] T. Gouillon, "Thèse de Doctorat," Toulouse, France, 2007.
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many- Body Problem*. 1990.
- [3] R. G. Parr, "W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*," Oxford Univ. Press, vol. 1, 1989.
- [4] Kittel, *introduction à la physique de l'état solide*, (1996).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [7] I. Hernández calderon, *New York*. (2002) 113-170.
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976).
- [9] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930)
- [10] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30: 5390, 1944.
- [12] E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", *Ann. Phys.(Leipzig)* 82 : 265,1927.
- [13] P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, pp. 714-733.
- [14] p.Hohenberg and W.Kohn, *phys.Rev.B*, 136,864 (1964).
- [15] D.L. Mitchell, R.F. Wallis, *Phys. Rev.* 151, 581 (1966).
- [16] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [17] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928)..
- [18] D.Yagoubi. Etude des propriétés structurels élastiques , électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr. Tahar Moulay de Saida.2017
- [19] Kohn,W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review*, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.

-
- [20] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step Introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium)* (2002).
- [21] R. M. Dreizler and J. da Provincia, “Density Functional Methods in Physics“, (Plenum, New York), (1985).
- [22] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior” *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient Approximation for exchange and correlation” *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [25] S. Mamoun. Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stœchiométrique (Doctoral dissertation, Université de Lorraine). (2013)
- [26] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* 124. 221101 (2006).
- [27] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 13164.

Chapitre III

*La méthode des ondes
planes augmentées
linéarisées
(FP-LAPW)*

III.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (*OPW*) [2,3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (*KKR*) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul. La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [8, 9, 10]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode *APW*.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme *WIEN2K* développé par Blaha et Schwarz [11], basé sur la méthode *FP-LAPW*.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (*APW*) :

Slater [12] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions

d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (*MT*) (figure III.1 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont libres et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure III.1 (b)).

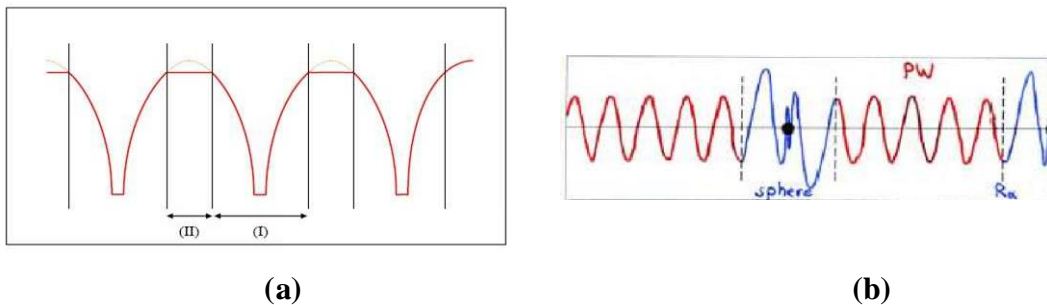


Figure. III.1 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

1. Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon r_0 (*Région I*).
2. Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Voir Fig. III.1.1) (*Région II*).

Dans les quelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (*région I*).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (*région II*).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes et qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

r_0 : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

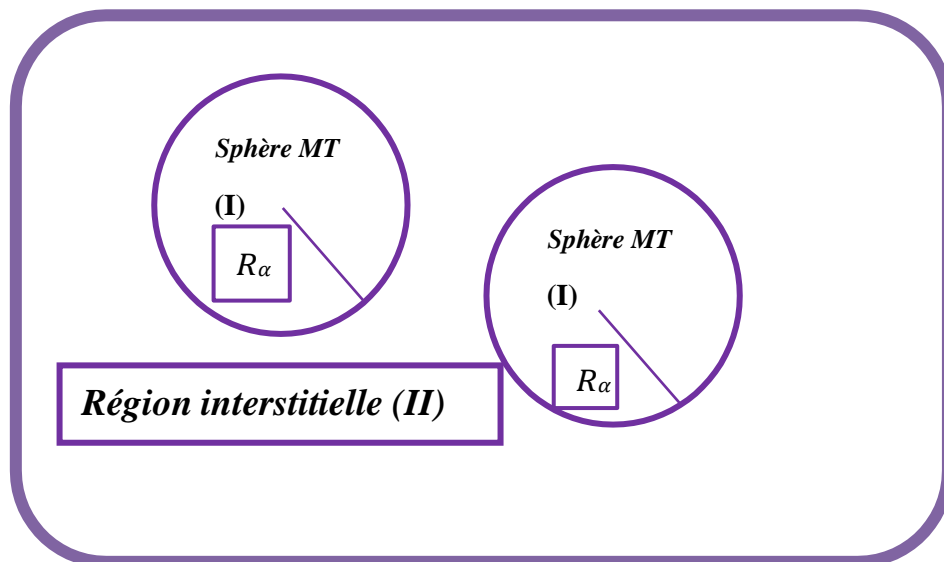


Figure III.1.1 : Répartition de la maille unitaire en sphères *MT* (I) et en région interstitielle (II).

Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [13] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{III-3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [14].

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K + g| R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III-4})$$

J_l : La fonction de *Bessel* et C_G sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variation elles dans la méthode (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule. à ce moment les fonc-

tions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté vibrationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [15] et Anderson [16]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi une naissance à la méthode FP-LAPW.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

III.3.1. Principe de la méthode (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (Equation (III.2)), et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [17] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [18] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{III-7})$$

Avec : $O\left((E - E_l)^2\right)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O\left((E - E_l)^2\right)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O\left((E - E_l)^4\right)$ [17]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de la fenêtre énergétique en deux parties.

III.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

- Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode FP-LAPW, le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découlements des ondes planes avec les fonctions radiales.
- Les fonctions de base de FP-LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle que celle de la méthode APW.

III.5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

On a cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E-E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E-E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas et échouent dans d'autres. Comme mentionné, les fonctions augmentées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

III.6. Détermination des fonctions de base :

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

- 2- La détermination des coefficients A_{lm} et β_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires l_{\max} et pour la représentation du coefficient G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} , tels que : $R_{MT} \cdot G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique [19].

III.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [20]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [21, 22] et les éléments des métaux de transition [23, 24]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergies multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locale [25].

III.7.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie. La procédure de traitement est illustrée dans la figure (III -2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur ou un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants.

Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode *LAPW*, indépendants mais toujours avec le même potentiel. Cette orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère.

Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « Fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [26].

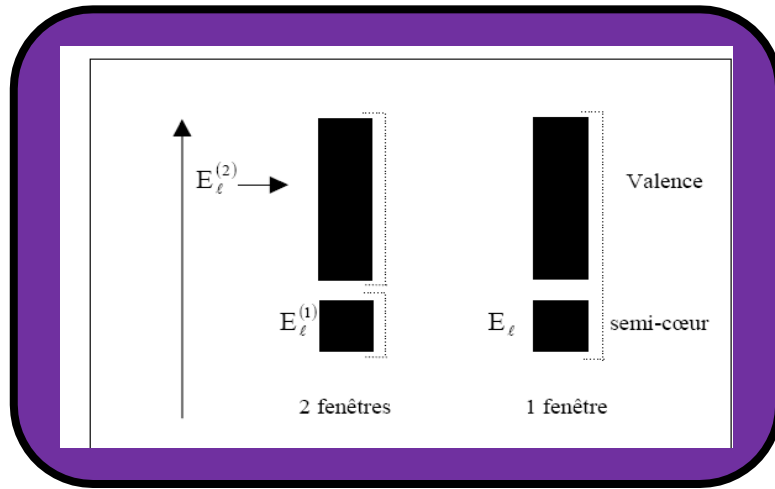


Figure. III.2 : Les fenêtres d'énergies multiples.

III.7.2. Développement en orbital local :

Le développement de la méthode *LAPW* consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulier l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par *Takeda* [27], *Smrcka* [28], *Petru* [29] et *Schughnessy* [30]. Récemment *Singh* [31] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l(r) B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-8})$$

Où C_{lm} : sont des coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

III.8. Méthode LAPW+LO :

Cette approche a été proposée par *Sjöstedet et al.* en 2000 [32] elle est basée sur la possibilité de séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence. Donc, les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère Muffin tin en plus, certains états sont appelés semi-cœur participent faiblement à liaison. La gestion de tous ces états est faite par les orbitales locales. Elles sont appelées locales, car elles sont nulles partout sauf dans la sphère muffin tin. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{M.T} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

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

III.8.1. Méthode APW+Lo :

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante. *Sjösted, Nordström et Singh* [33] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des

orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (*LAPW+LO*) :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+Lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [34].

III.9. Description générale du code de simulation WIEN2K :

Le code de simulation a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par *Blaha P., Schwartz K., Sorintin P., et Trickey S.B.* en 1990 [35, 36].

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code *WIEN* original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, *WIEN93, WIEN95, WIEN97...*).

Le package *WIEN2K* est écrit en *FORTRAN*, il fonctionne sous le système d'exploitation *LINUX*. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par *C-SHELL SCRIPT*. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- ❖ Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- ❖ La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X .
- ❖ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- ❖ La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- ❖ Les spectres d'émissions et d'absorption aux rayons X .
- ❖ Les propriétés optiques.

III.9.1. L'algorithme de WIEN2K :

L'initialisation est la première étape de calcul, et elle consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans `cas.struct`. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- ***NN*** : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- ***LSTART*** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- ***SYMMETRY*** : est un programme permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- ***KGEN*** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.
- ***DSTART*** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme ***LSTART*** .

III.9.2. Le calcul SCF :

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

- **LAPW0** : génère le potentiel (somme du potentiel de coulomb et potentiel d'échange et de corrélation) à partir de la densité d'électron totale. Il divise l'espace en sphère *MT* et région interstitielle, et calcule V_{xc} numériquement.
- **LAPW1** : c'est le sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (il calcule les bandes de valence) par une méthode de diagonalisation. Ce programme consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- **LAPW2** : il calcule l'énergie de Fermi, les densités de valence (à partir des vecteurs propres) constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère *MT* (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel et leurs densités.
- **MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Le fichier *cas-scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

III.9.3. Calcul des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés physiques de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées à l'aide des programmes :

- **OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer les paramètres du réseau, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' .
- **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par *LAPW1*.

- **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.
- **XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

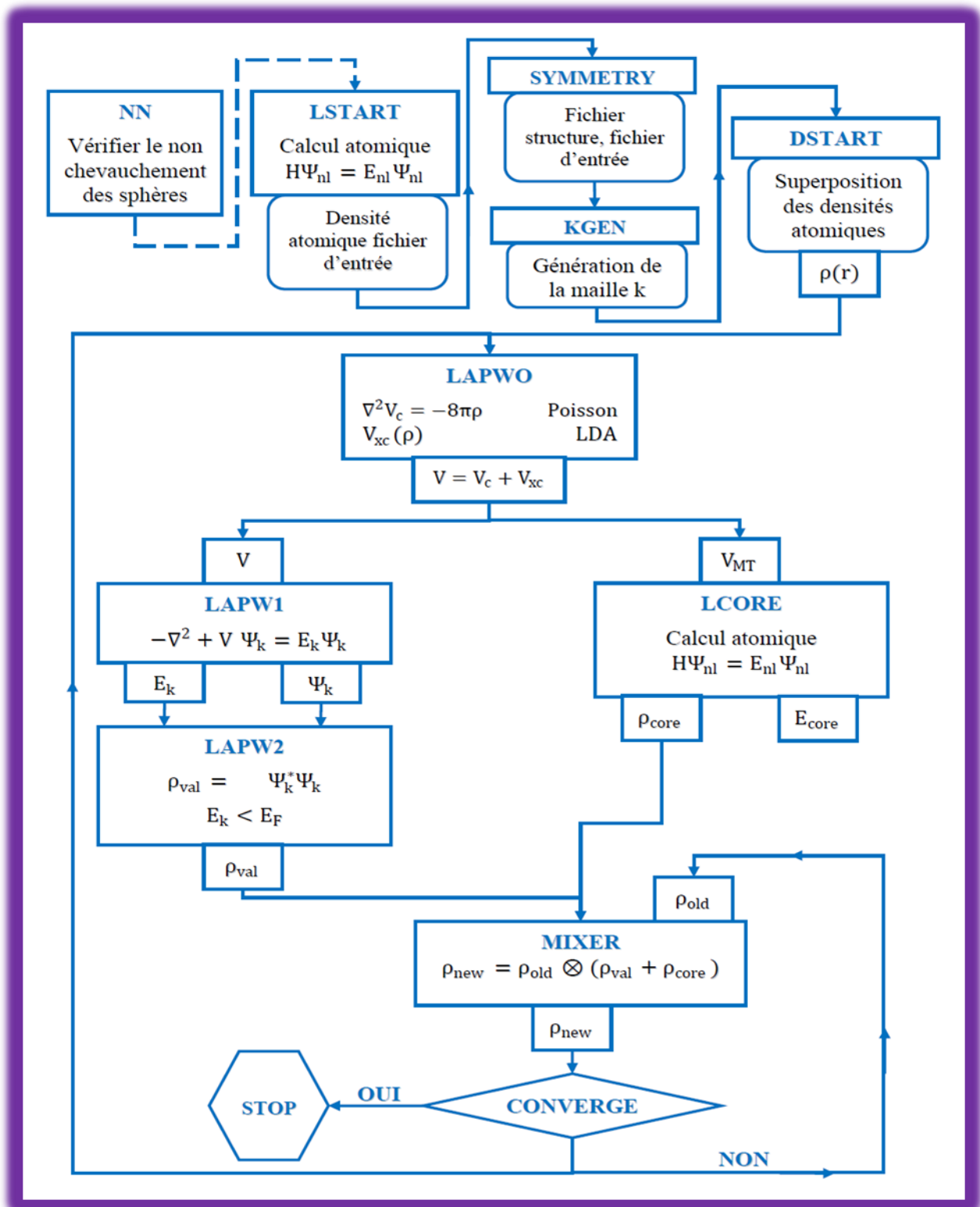


Figure III.3 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K) [37].

Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [9] C. Bowen, G. Supiyama and B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moino, M.Ceperley and G. Senatore, Phys. Rev. Lett.69 (1995).
- [10] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. Comp. Phys. Commun. 59, 399(1990).
- [12] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," Physical Review, vol. 51, p. 846, 1937.
- [13] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [14] M. B. Kanoun. *These de doctorat. Univesité de Tlemcen.* (2004).
- [15] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [16] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J. Phys.F5,2041(1975).
- [17] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [18] S. Cottenier, ISBN 90807215 (2002) 1-4.
- [19] C.SIFI .Thèse Doctorat, Université d'Annaba (2010).
- [20] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," Physical Review B, vol. 12, pp. 3060- 3083, 1975.
- [21] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," Physical ReviewB, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [22] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," Physical Review B, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [23] D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," Physical Review B, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.

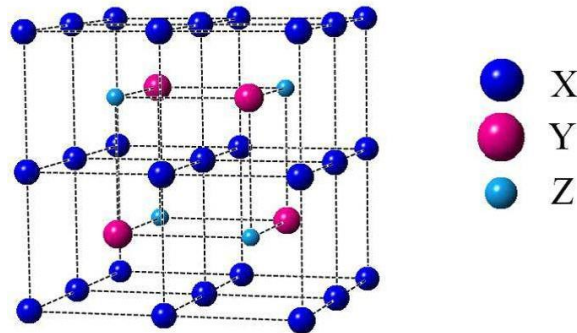
- [24] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [25] D. Singh, L. NORDSTRÖM *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW-method*, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2ème Edition, (2006).
- [26] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979).
- [27] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F* 5 (1979) 661.
- [28] J. Petru, L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35 (1985) 62.
- [29] L. Smrcka, C. zech, *J. Phys. B* 34 (1984) 694.
- [30] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14 (1987) 1671.
- [31] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [32] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, p. 15-20, 2000.
- [33] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* 15 (2000) 114.
- [34] G.H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B*. 64, 195134 (2001).
- [35] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans *Comput. Phys. Commun.* 59,399 (1990).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties* Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [37] Hasni Wassila. These de doctorat en Science des Matériaux. UDL, 2016.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction :

La connaissance des propriétés physiques d'un matériau est importante pour ses caractéristiques pour ses applications fonctionnelles. Dans notre étude actuelle, nous présentons nos calculs sur les propriétés structurales et électroniques des composés (Fe_2VAl , Mn_2VAl , Mn_2VGe) dans leurs phases (Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$) Cu_2MnAl ($Fm3m$)). respectivement pour comprendre profondément leur comportement, Ces alliages avec la formule X_2YZ ou X et Y sont des métaux de transitions, et Z est un élément appartenant aux colonnes (III, IV et V) du Tableau périodiques cristallisent dans des structures cubiques $L21$ qui appartient au groupe d'espace $Fm3m$ (n° 225) [1, 2] dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome occupe le site Y (1/4, 1/4, 1/4), et les atomes Z occupent le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure.



FigureIV.1.1 : Représentation schématique de la structure $L21$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ .

À l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir des bons résultats pour une meilleur compréhension du comportement des matériaux. Et pour cela, la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux, son intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire, et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement [3]. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode $FP-LAPW$ [4-6] implémentée dans le code $Wien2k$ [7].

La configuration électronique de chaque élément est :

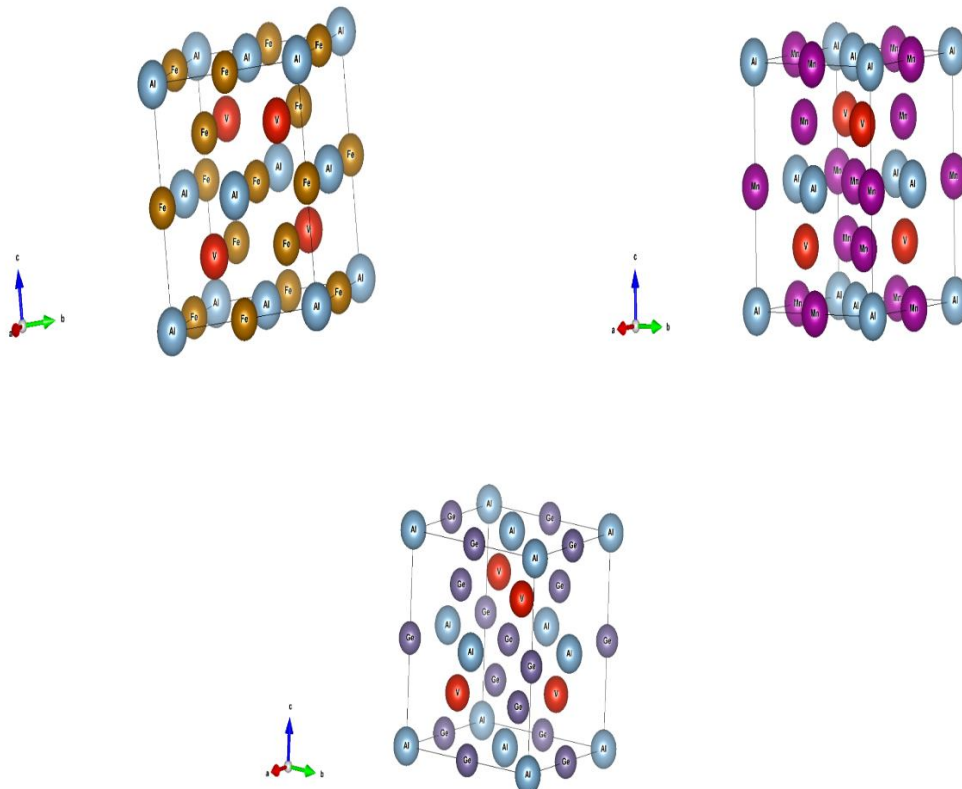
- **[Mn]:** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.
- **[Fe]:** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.
- **[V]:** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.
- **[Al]:** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

- [Ge]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$.

IV.2. La structure cristalline des alliages d'Heusler :

Les alliages d'Heusler X_2VY ($X=Mn, Fe, Y=Al, Ge$) ont la formule X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique. En général, les alliages d'Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées. Selon les positions atomiques on peut distinguer deux types structuraux différents :

- ❖ **Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$):** les atomes occupent les sites X A (0,0,0) et B (1/4, 1/4, 1/4) l'atome Y occupe le site C (1/2, 1/2, 1/2), et l'atome le site D (3/4, 3/4, 3/4) Z comme le montre la Figure IV.1.1 (a).
- ❖ **Cu_2MnAl ($Fm\bar{3}m$):** les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2) l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4), et l'atome Z le site D (3/4, 3/4, 3/4) (voir la figure III.1.1 (b)).



la Figure IV.1.1 (a) : Structure cristalline du composé X_2VY dans le type Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$).



la Figure IV.1.1 (b) : Structure cristalline du composé X_2VY dans le type Cu_2MnAl ($Fm\bar{3}m$).

IV.3. Détails de calculs :

Les calculs de la structure électronique ont été effectués par les ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) implémentée dans le code *Wien2k* [8]. Dans de tels calculs *DFT*, l'énergie d'échange-corrélation d'électrons est traitée selon les méthodes largement répandues et (*GGA*) [9].

Dans la méthode (*FP-LAPW*), la maille élémentaire est divisée en deux régions :

- a) Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT .
- b) La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaison d'harmoniques sphériques centrée autour des sites atomiques avec un cut-off égal à 10 et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons pris le paramètre $R_{mt} \cdot K_{max}$ qui contrôle la taille des bases égal à 9.

Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- ✓ L'approximation du gradient généralisé (*GGA : Generalized Gradient Approximation*) paramétrées par *Perdew, Burke et Ernzerhof* [10].
- ✓ L'approximation d'Engel-Vosko (*EV-GGA*) [11].

Ces deux approximations ont été également utilisées pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap obtenue par les méthodes standards de la *DFT* (*LSDA* et

GGA).

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

Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour Mn , Fe , Al , V et Ge (Tableau (IV.1)) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie. Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
3. Le paramètre de coupure $R_{MTmin} K_{max}$ et le nombre de point K .

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de point K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de *Monkhorst* et *Pack* [12,13].

<i>L'approximation GGA</i>					
<i>Les composés</i>	$R_{MT} K_{max}$	K_{points}	$R_{MT} (Mn, Fe)$	$R_{MT} (V)$	$R_{MT} (Z = Ge, Al)$
$Fe_2VAL(F\bar{4}3m)$	8	1000	2,26	2,2	2,09
$Fe_2VAL(Fm3m)$	8	1000	2,26	2,15	2,04
$Mn_2VAL(F\bar{4}3m)$	8	1000	2,26	2,2	2,09
$Mn_2VAL(Fm3m)$	8	1000	2,26	2,15	2,04
$Mn_2VGe(F\bar{4}3m)$	8	1000	2,38	2,38	2,26
$Mn_2VGe(Fm3m)$	8	1000	2,21	2,32	2,32

Tableau.IV.1 : Les valeurs de R_{MT} , K_{points} et $R_{MT} K_{max}$ des composés $X_2 VY$ ($X = Mn, Fe$ et $Y = Ge, Al$).

- ❖ D'après ce Tableau, nous remarquons que les composantes ont la même valeur de l'ordre 8.
- ❖ Et pour les valeurs de K_{points} Nous remarquons une même valeur égal 1000.

IV.4. Les propriétés structurales des composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$)

IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$):

IV.4.1.1. Propriétés structurales :

Dans cette sous-section, nous avons d'abord calculé les propriétés structurales des alliages Heusler (Fe_2VAl , Mn_2VAl et Mn_2VGe) puis, nous avons examiné les deux phases de structure (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement en déterminant la constante de réseau d'équilibre en utilisant la procédure de minimisation de l'énergie totale (à $T = 0K$). L'optimisation du volume de la cellule unitaire a été effectuée en calculant l'énergie totale en fonction du volume (V). Pour obtenir la constante de réseau en équilibre et le module en volume, la variation de l'énergie totale (E_{tot}) avec le volume (V) est ajustée par l'équation d'état de *Murnaghan* [14] :

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire la constante du réseau correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe E_{tot} . Le module de compressibilité est donné par la formule suivante :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (IV-2)$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (IV-3)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-4})$$

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

Dans l'étude de l'état d'équilibre est l'analyse de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille, on a examiné les composés X_2VY pour déterminer la phase structurale la plus stable parmi les deux types structuraux Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$) et Cu_2MnAl ($Fm3m$) en tenant en compte les trois états magnétiques paramagnétique, ferromagnétique et ferrimagnétique.

Les figures ci-dessous présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée par l'approximation GGA dans trois phases structurales et pour les trois cas magnétiques (*paramagnétique, ferromagnétique et ferrimagnétique*)

La figures (IV. 2) montrent que :

- 1- L'état ferromagnétique est le plus stable pour tous les alliages et dans les deux types de structures Cu_2MnAl ($Fm3m$) et Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$)
- 2- Le type structurale Hg_2CuTi est le plus stable pour les composés Fe_2VAl dans le cas ferromagnétique, Mn_2VAl dans le cas paramagnétique, Mn_2VGe dans le cas ferromagnétique où cette type présente toujours l'énergie totale la plus basse.
- 3- Le type structural Cu_2MnAl est le plus stable pour les composés Fe_2VAl dans le cas paramagnétique, Mn_2VAl dans le cas ferromagnétique, Mn_2VGe dans le cas ferromagnétique où Cette structure présente toujours l'énergie totale la plus basse.

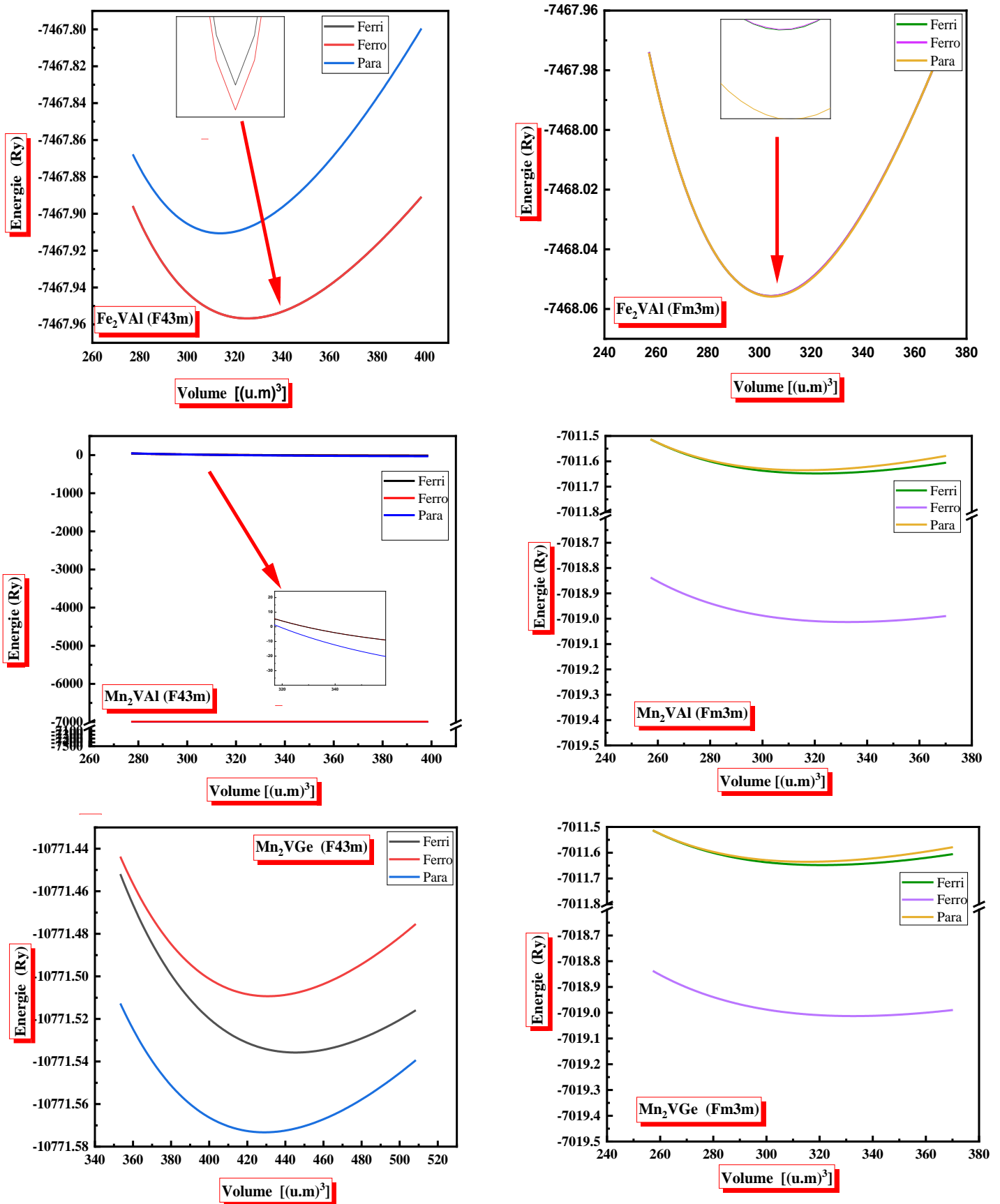


Figure. IV.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de X_2YV ($X= Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) dans les deux phases structurales Cu_2MnAl ($Fm3m$) et Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$).

		Type Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$)			Type Cu_2MnAl ($Fm3m$)		
		GGA			GGA		
		<i>Ferri</i>	<i>Ferro</i>	<i>para</i>	<i>Ferri</i>	<i>Ferro</i>	<i>para</i>
Fe_2VAl	$a(\text{Å})$	5,77	5,77	5,70	5,65	5,65	5,65
	<i>Autre calcul</i>	5,76[15]					
	$B(\text{GPa})$	176,02	176,02	224,54	240,39	240,38	240,43
	$V_0(\text{Å}^3)$	325,22	325,22	313,93	304,28	304,29	304,49
	β	5,37	5,38	5,02	4,48	4,47	4,30
	$E(\text{Ry})$	-7467,95	-7467,95	-7467,91	-7468,05	-7468,05	-7468,05
Mn_2VAl	$a(\text{Å})$	5,79	5,79	5,73	5,75	5,82	5,71
	<i>autre calcul</i>	5,920 [16]					
	$B(\text{GPa})$	134,85	134,91	227,84	210,09	194,47	230,67
	$V_0(\text{Å}^3)$	328,88	328,85	319,00	320,84	332,66	315,33
	β	6,57	6,60	5,07	4,23	3,91	4,30
	$E(\text{Ry})$	-7011,56	-7011,56	-7011,56	-7011,64	-7011,64	-7011,64
Mn_2VGe	$a(\text{Å})$	6,41	6,41	6,34	6,33	6,33	6,26
	<i>autre calcul</i>	5,932 [17]					
	$B(\text{GPa})$	82,83	82,88	95,31	91,79	91,81	110,41
	$V_0(\text{Å}^3)$	445,37	445,36	430,79	429,01	429,01	415,67
	β	4,53	4,52	4,43	4,55	4,54	4,79
	$E(\text{Ry})$	10771,53	-10771,53	-10771,50	-10771,57	-10771,57	-10771,55

Tableau IV.2 : Le paramètre du réseau $a(\text{Å})$, le module de compressibilité B pour les composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) par l'approximations GGA.

D'après les résultats de ce tableau, on a observé que :

- Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les trois composés dans différents prototypes.
- Lorsqu'on remplace l'atome *Fe* par l'atome *Mn* on observe une augmentation du paramètre de maille (*a*) avec une diminution du module de compressibilité *B*, tandis que le paramètre de maille (*a*) diminue de prototype *F43m* pour le composé *Fe₂VAl* avec une augmentation de module de compressibilité *B*.
- Les deux prototypes *Cu₂MnAl* (*Fm3m*) et *Hg₂CuTi* (*F $\bar{4}$ 3m*) donnent des résultats différents dans l'approximation *GGA*.
- D'un autre côté, si on remplace l'atome *Al* par l'atome *Ge*, on constate une augmentation du paramètre de maille (*a*) avec une diminution de module de compressibilité *B*.
- Le module de rigidité volumique (compressibilité) est une mesure de l'énergie requise pour produire d'une déformation donnée, nous avons calculé le module de compressibilité de l'alliage *X₂VY* pour différentes éléments *Y* dans les deux différentes phases structurales *Cu₂MnAl* et *Hg₂CuTi* et dans les deux cas magnétiques en utilisant l'approximation *GGA*.

IV.4.1.1. Etude de la stabilité des phases des composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$):

Pour trouver le type le plus stable entre les trois types pour chaque composé dans le cas magnétique, il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans la Figure IV.3.

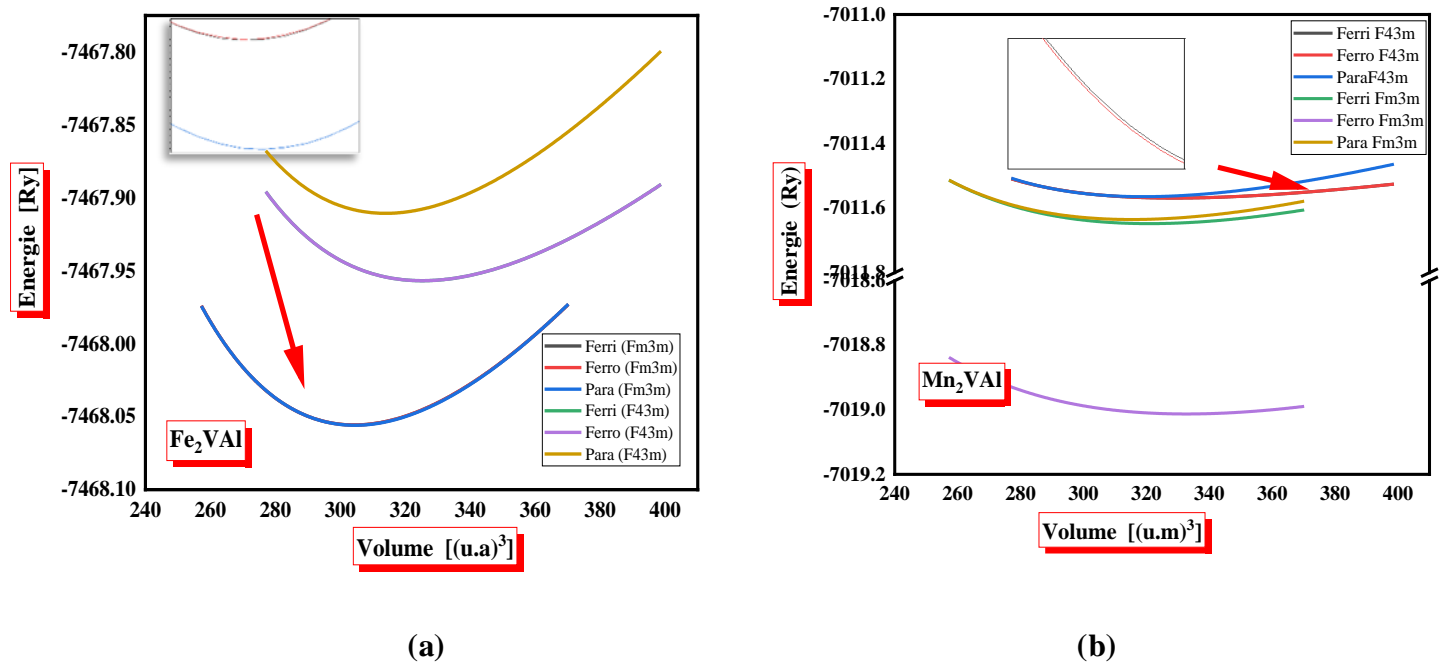


Figure.IV.3 : La variation de l'énergie en fonction du volume des trois types magnétique des composés (a) Fe_2VAL (b) Mn_2VAL pour deux phases .

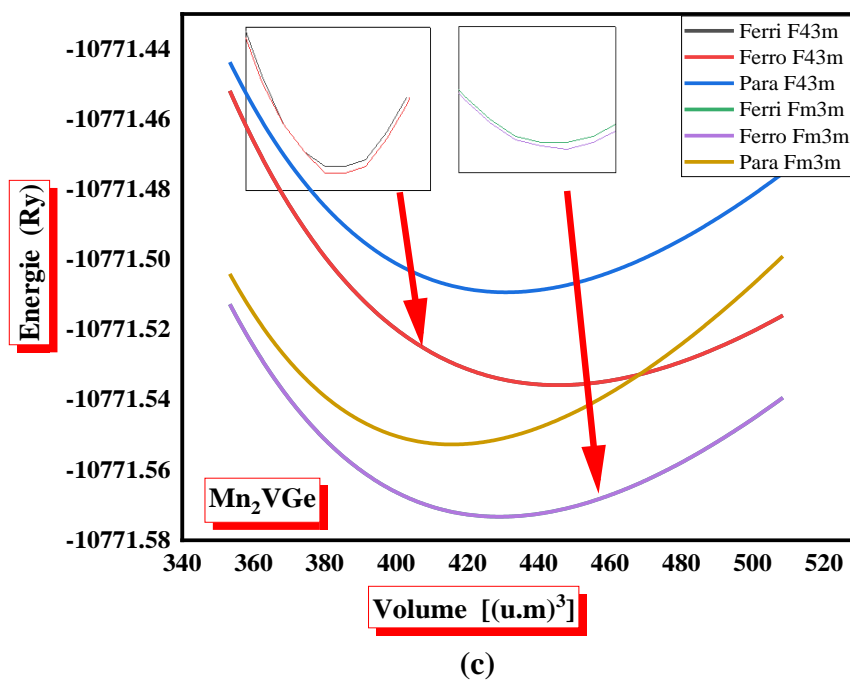


Figure.IV.4: La variation de l'énergie en fonction du volume des trois types magnétique de composé Mn_2VGe pour deux phases.

On remarque que la représentation de l'énergie en fonction du volume des composés $X_2 VY$ ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) dans le cas magnétique, montre que le composé Fe_2VAl est stable dans l'état paramagnétique dans la phase Cu_2MnAl ($Fm\bar{3}m$) tandis que Mn_2VAl et Mn_2VGe sont ferromagnétique dans la phase Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$).

IV.5. Les propriétés électroniques des composés $X_2 VY$ ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$):

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

Dans cette section, on a étudié les propriétés électroniques des composés (Fe_2VAl , Mn_2VAl , Mn_2VGe) dans ces phases stables (Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$), Cu_2MnAl ($Fm\bar{3}m$)), le calcul des résultats obtenu est effectué par les deux approximations *GGA*, *EVGGA*.

IV.5.1 structure de bandes d'énergie :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

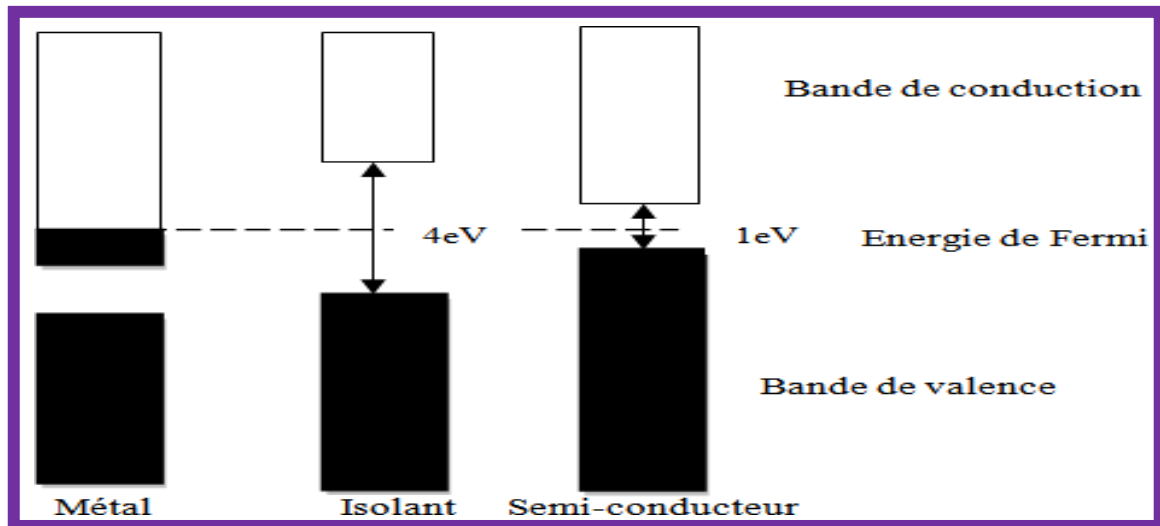


Figure.IV.5: Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi.

Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergie de nos matériaux le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont [100], [110] et [111].

- Direction [100] : Γ - X (Δ)
- Direction [110] : Γ - L (Λ)
- Direction [111] : Γ - K (Σ)

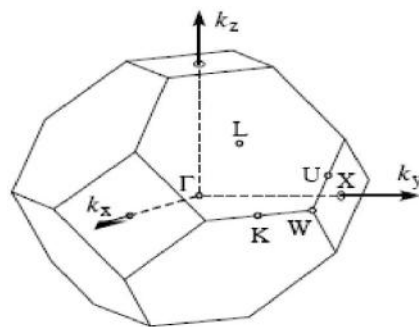


Figure IV.6: Première zone de Brillouin d'un réseau cfc.

- ❖ Les deux approximations donnent des résultats presque similaires pour tous les composés X_2VY et dans les deux directions de spins.

Pour le composé Fe_2VAl (le composé qu'est stable dans la phase $[Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)]$ dans la configuration Ferromagnétique et qu'est stable dans la phase $[Cu_2MnAl (Fm\bar{3}m)]$ dans la forme magnétique Paramagnétique). Nous observons un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction autour du niveau de Fermi, ce qui indique le comportement métallique des deux directions de spins.

- ❖ Pour les deux composés étudiés Mn_2VAl et Mn_2VGe qui sont stables dans la phase structurale $[Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)]$ dans la forme magnétique Paramagnétique pour le composé Mn_2VAl et dans la forme magnétique Ferromagnétique pour le composé Mn_2VGe , Quant à la phase structurale $[Cu_2MnAl (Fm\bar{3}m)]$ pour les composés Mn_2VAl et Mn_2VGe le plus stable est dans la forme magnétique Ferromagnétique des deux composés.
- ❖ Pour le composé $Fe_2VAl (Fm\bar{3}m)$ dans le cas ferrimagnétique et le cas ferromagnétique les structures de bandes pour la direction des spins minoritaire (*down*) on trouve un gap énergétique autour du niveau de Fermi $E_F = 0,128$ states/(eV.unit cell) et $0,135$ states/(eV.unit cell) respectivement calculé par l'approximation *EV-GGA*. donc le composé $Fe_2VAl (Fm\bar{3}m)$ est un demi-métal avec un gap indirect $\Gamma \rightarrow X$. Et dans le cas paramagnétique on trouve un gap énergétique autour du niveau de Fermi $E_f = 0,140$ states/(eV.unit cell).
- ❖ la structure de la bande du composé Mn_2VAl dans les deux phases est l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaire (*up*) et minoritaires (*down*) dans les trois formes magnétiques, pour cette raison le composé Mn_2VAl est un métal.
- ❖ la structure de la bande du composé Mn_2VGe dans les deux phases est l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaire (*up*) et minoritaires (*down*) dans les trois formes magnétiques, pour cette raison le composé Mn_2VGe est un métal.

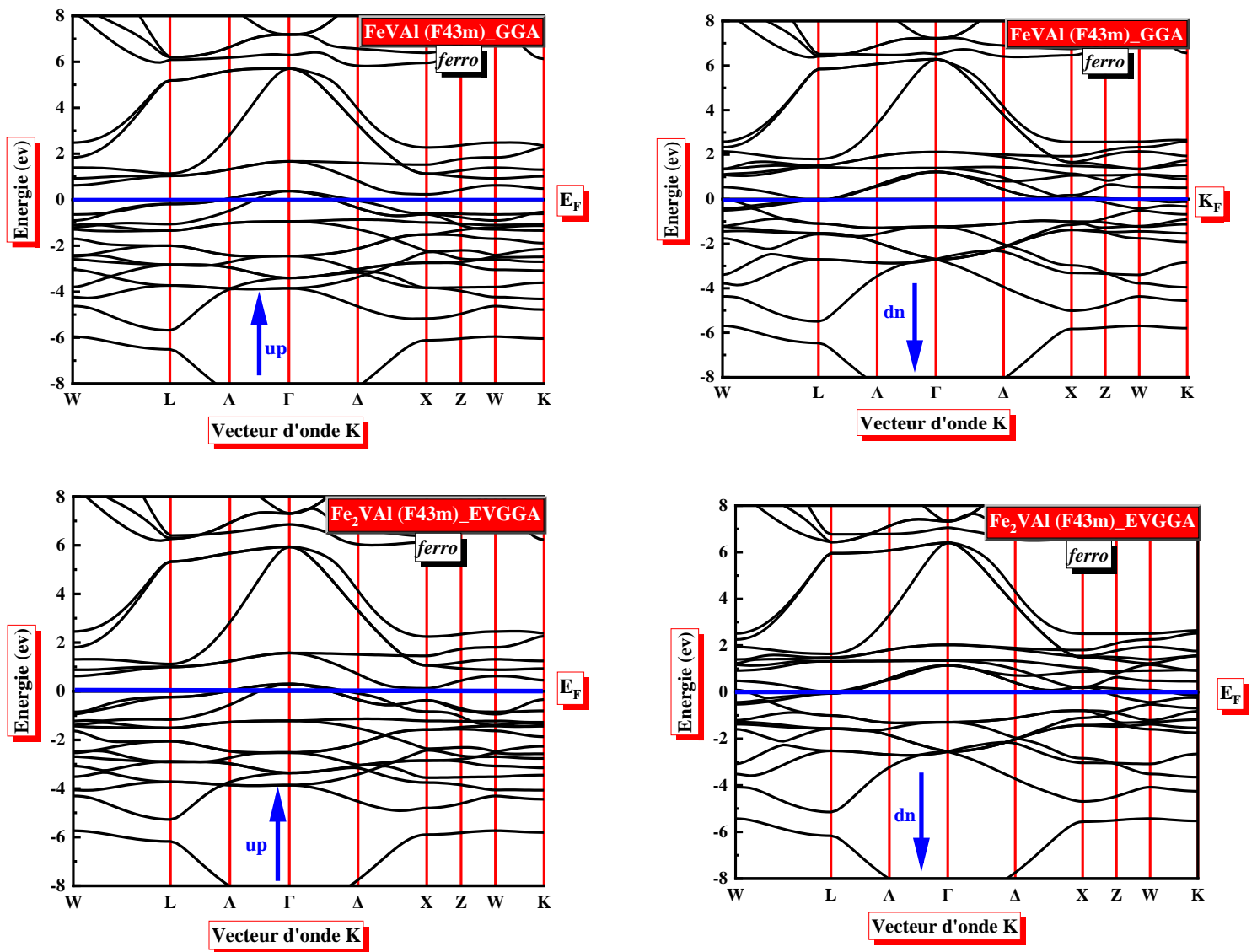


Figure.IV.7. a: La structure de bandes du composé Fe_2VAI pour la phase $[Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)]$ dans ferromagnétique calculée par *GGA* et *EV-GGA*.

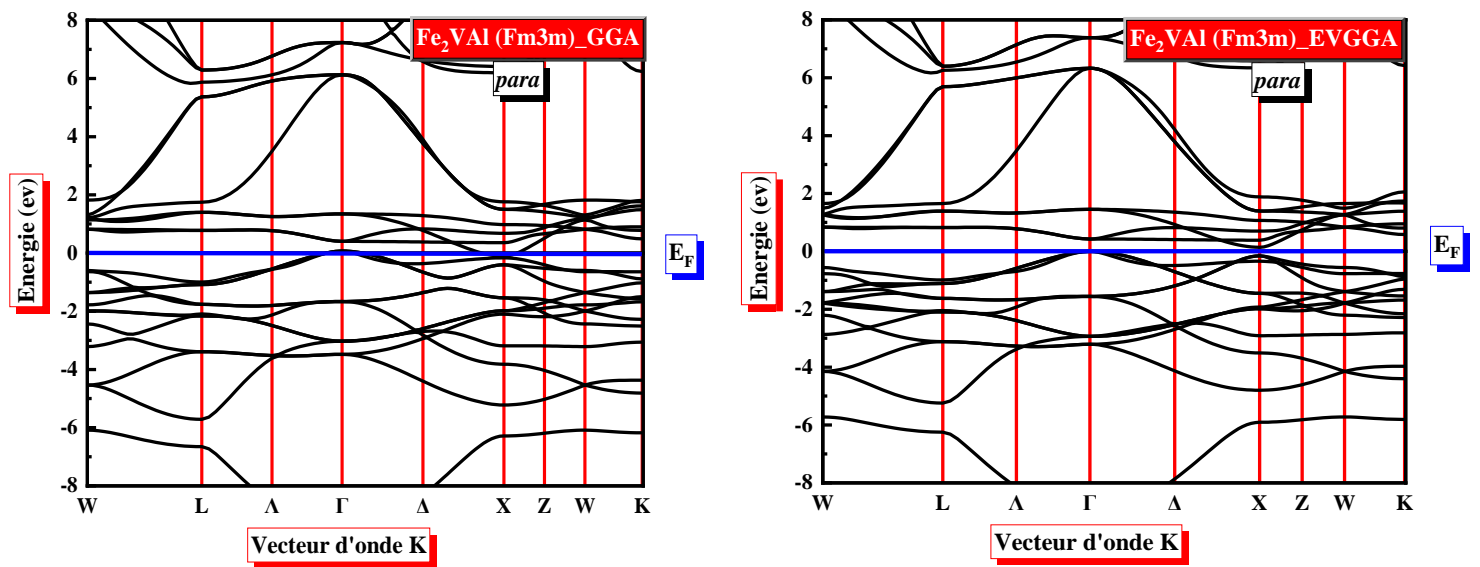


Figure.IV.7. b : La structure de bandes du composé Fe_2VAI pour la phase $[Cu_2MnAl (Fm3m)]$

dans paramagnétique calculée par *GGA* et *EV-GGA*.

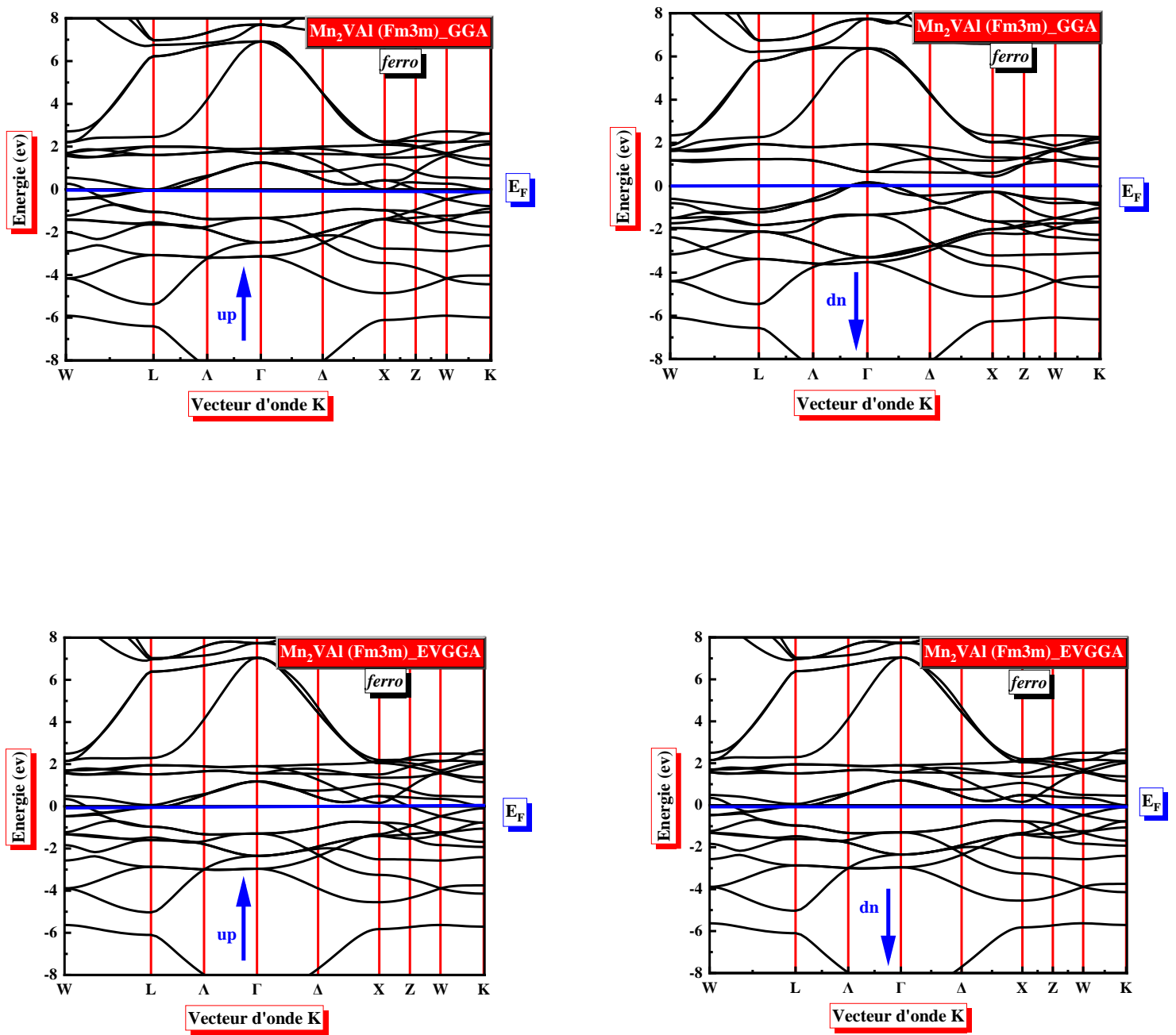


Figure.IV.7. c: La structure de bandes du composé Mn_2VAI pour la phase $[Cu_2MnAl (Fm3m)]$ dans ferromagnétique calculée par *GGA* et *EV-GGA*.

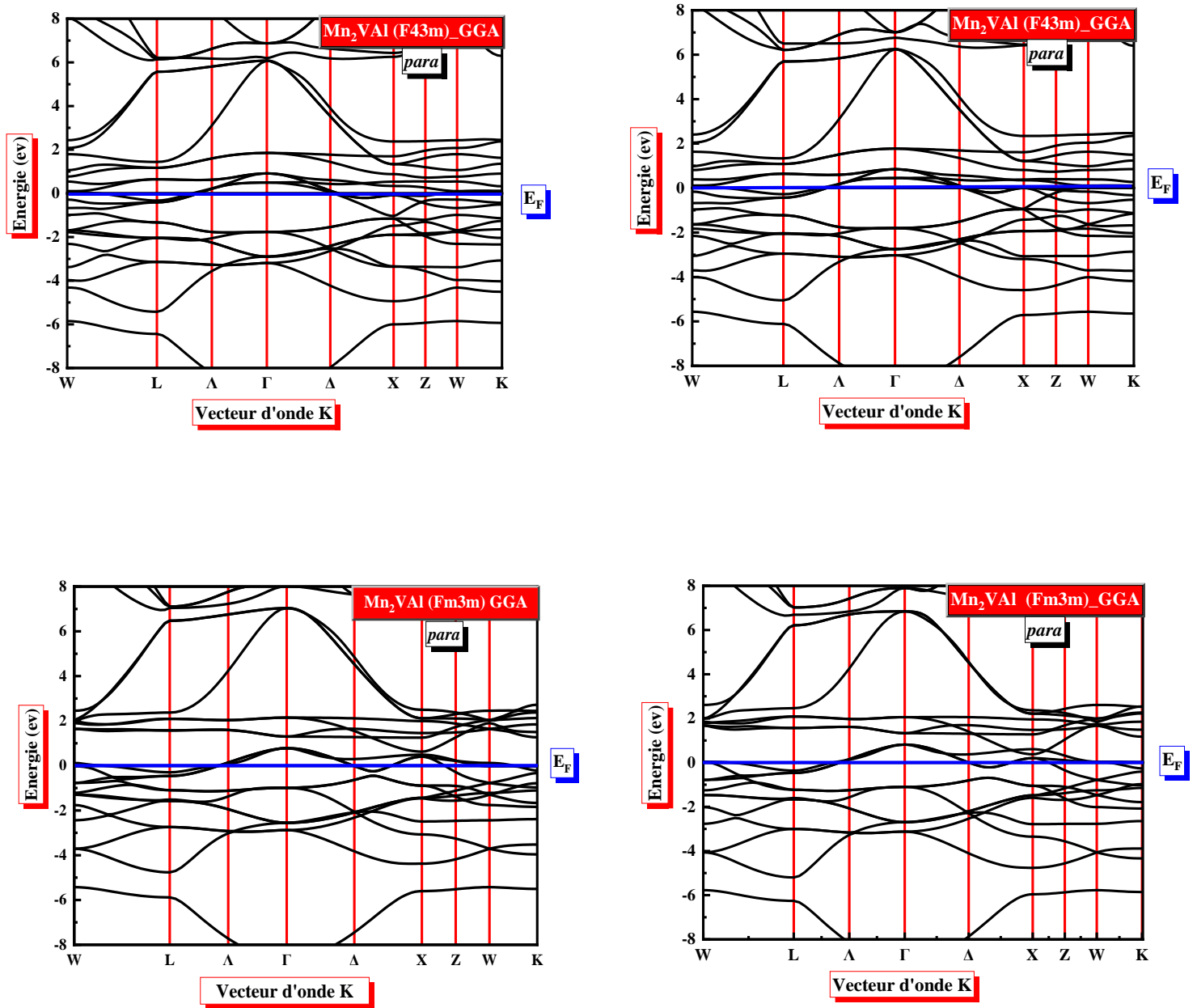


Figure.IV.7.d : La structure de bandes du composé Mn_2VAI pour la phase $[Hg_2CuTi$

$(F\bar{4}3m)]$ et $[Cu_2MnAl (Fm\bar{3}m)]$ dans paramagnétique calculée par GGA et EV-GGA.

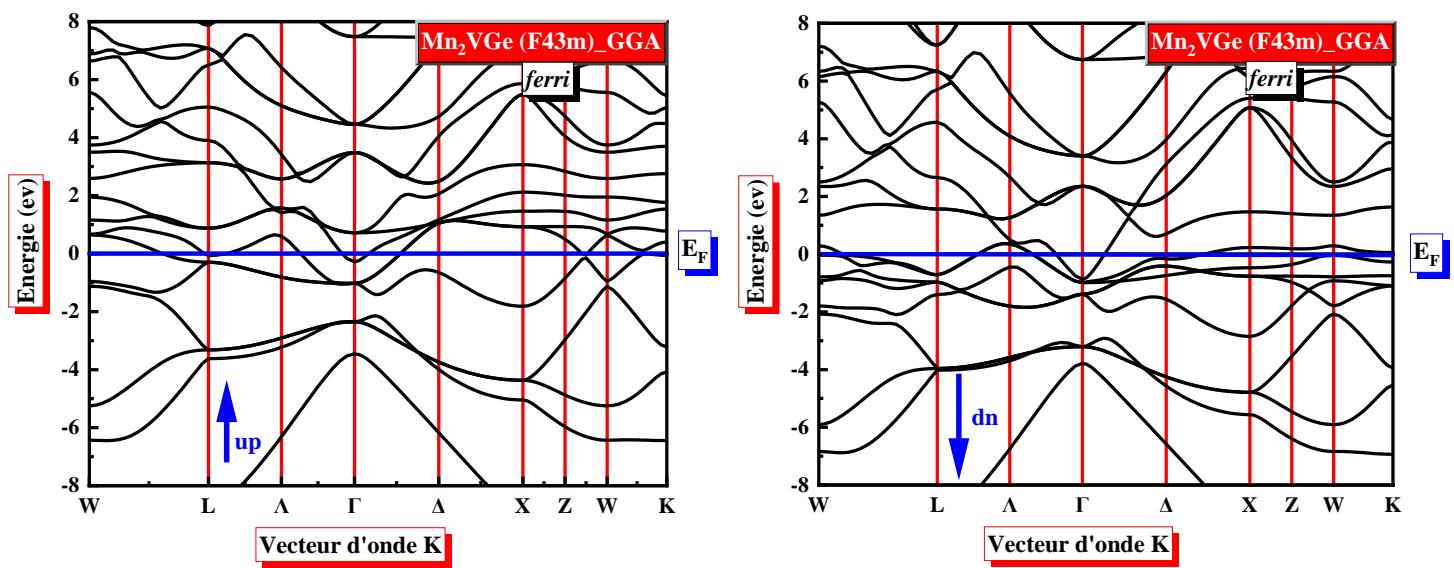


Figure.IV.7.e : La structure de bandes du composé Mn_2VGe pour la phase $[Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)]$ dans ferrimagnétique calculée par GGA.

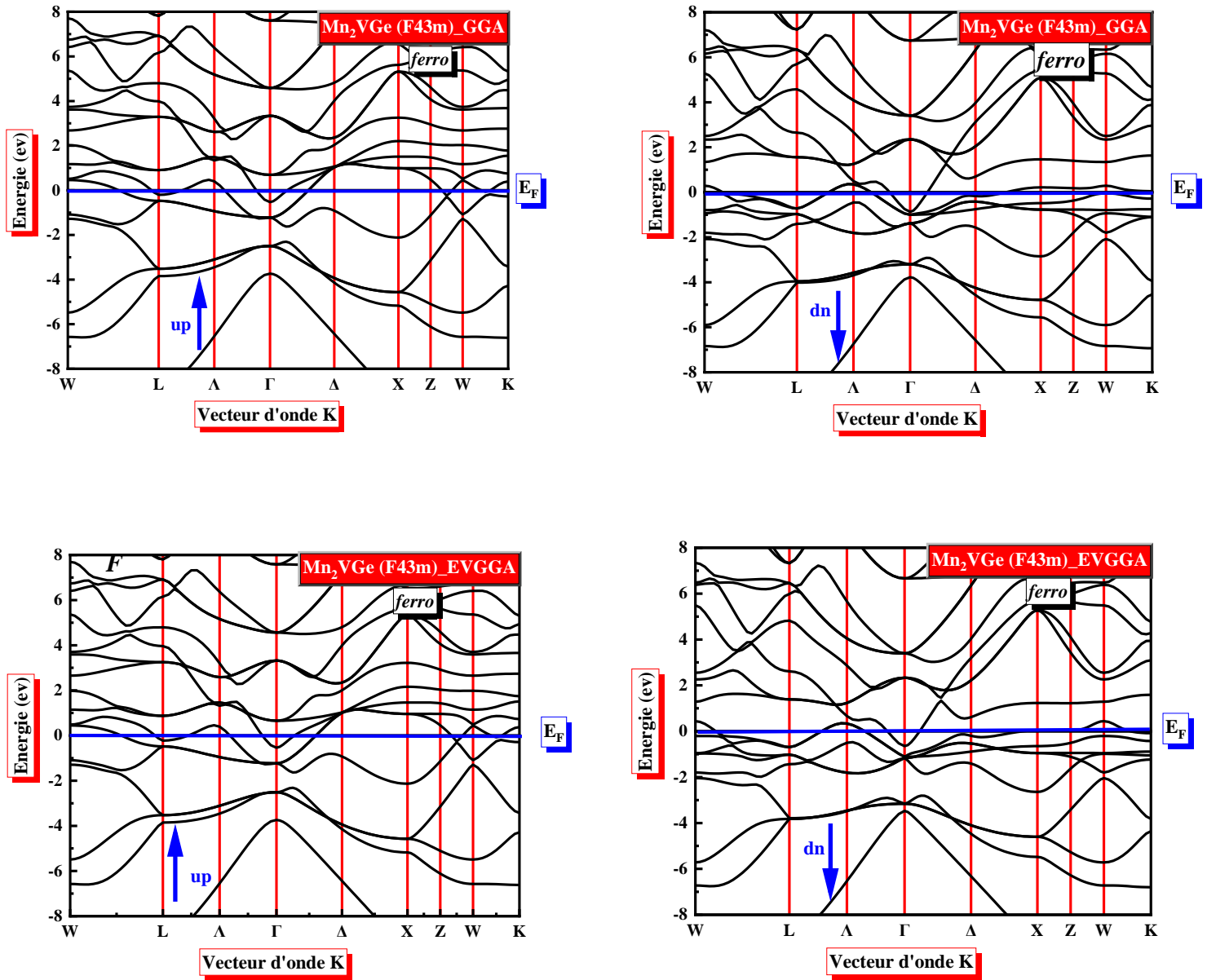


Figure.IV.7.f : La structure de bandes du composé Mn_2VAl pour la phase [$Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)$] dans ferromagnétique calculée par GGA et EV-GGA.

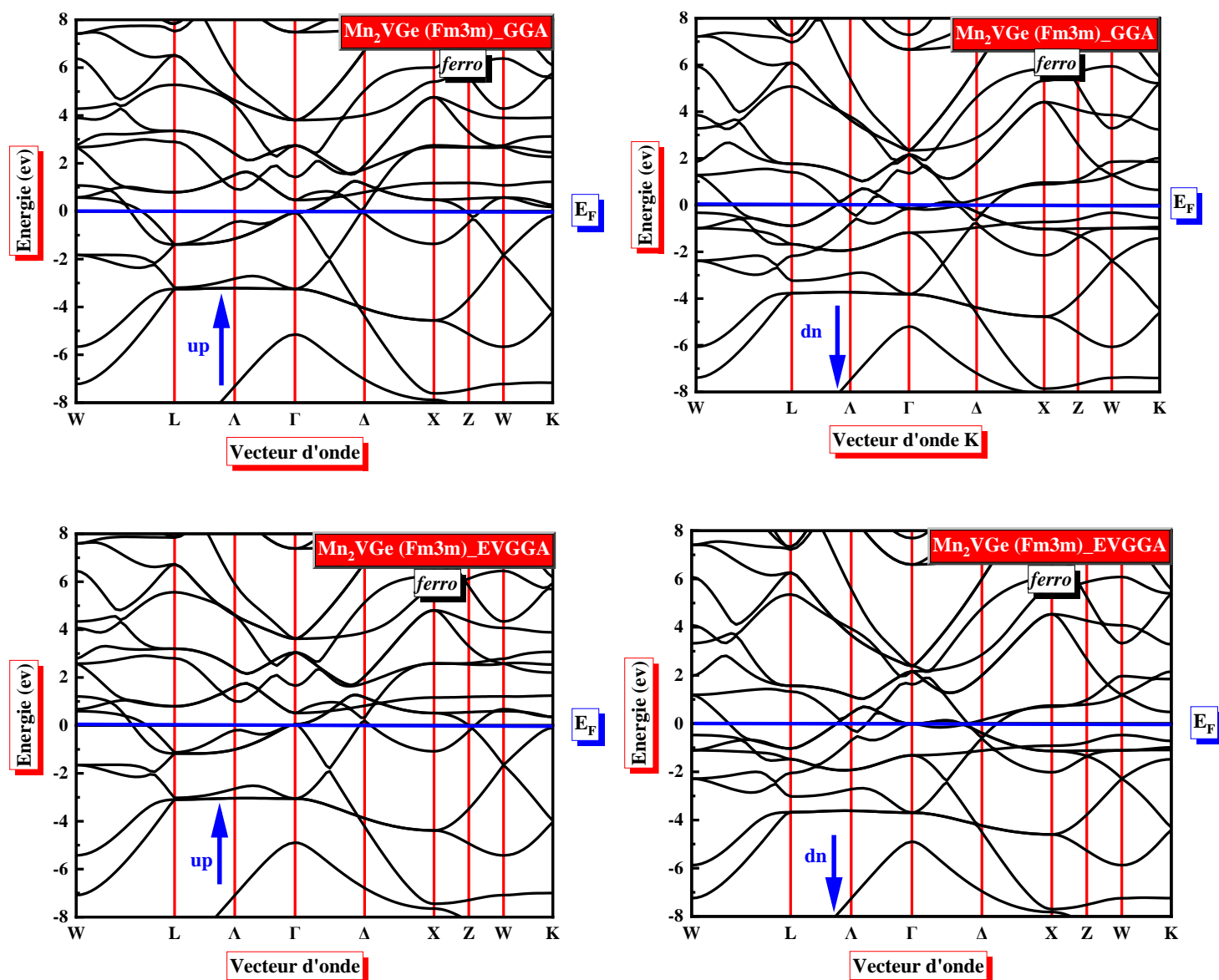


Figure.IV.7.g : La structure de bandes du composé Mn_2VGe pour la phase $[Cu_2MnAl (Fm3m)]$ et dans ferromagnétique calculée par GGA et EV-GGA.

IV.5.2. Gap énergétique des composés $X_2VY (X=Fe, Mn \text{ et } Y=Al, Ge)$:

Les valeurs des gaps énergétiques calculées par deux approximations GGA et EV-GGA pour les composés $X_2VY (X=Fe, Mn \text{ et } Y=Al, Ge)$ sont représentés dans le Tableau IV.3:

Les composés		Gap(eV)			
		GGA		EVGGA	
		down	up	down	up
$Fe_2VAl (F\bar{4}3m)$	Ferri	/	/	/	/
	Ferro	/	/	/	/
	Para	/		/	
$Fe_2VAl (Fm3m)$	Ferri	/	/	0,128 eV	/
	Ferro	/	/	0,135 eV	/
	Para	/		0,140 eV	
$Mn_2VAl (F\bar{4}3m)$	Ferri	/	/	/	/
	Ferro	/	/	/	/
	Para	/		/	
$Mn_2VAl (Fm3m)$	Ferri	/	/	/	/
	Ferro	/	/	/	/
	Para	/		/	
$Mn_2VGe (F\bar{4}3m)$	Ferri	/	/	/	/
	Ferro	/	/	/	/
	Para	/		/	
$Mn_2VGe (Fm3m)$	Ferri	/	/	/	/
	Ferro	/	/	/	/
	Para	/		/	

Tableau.IV.3 : Valeurs des gaps énergétiques calculées par deux approximations *GGA* et *EV-GGA* pour les composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$).

D'après le tableau on observe facilement que :

Nos résultats du gap énergétique montrent pour les spins up l'absence de la bande interdite autour de niveau de Fermi, et ce qui indique un caractère métallique du composé X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) à cette direction.

❖ Pour l'approximation *GGA* :

On remarque l'absence du gap énergétique pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans les trois cas magnétiques.

❖ l'approximation *EV-GGA*:

On remarque l'absence du gap énergétique pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans les trois cas magnétiques sauf le composé Fe_2VAl présence le gap énergétique dans la phase $[Cu_2MnAl (Fm3m)]$ dans les trois cas magnétiques.

Donc les composés $Fe_2VAl (F\bar{4}3m)$, $Mn_2VAl (F\bar{4}3m)$, $Mn_2VAl (Fm3m)$, $Mn_2VGe (F\bar{4}3m)$, $Mn_2VGe (Fm3m)$ sont des métaux, mais le composé $Fe_2VAl (Fm3m)$ est un demi-métal non idéal.

IV.5.3. La densité d'états électronique :

L'étude des propriétés électroniques est très importante car elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liens qui se forment entre les différents atomes du matériau. En outre, la densité d'état (*DOS*) est une grande quantité physique importante pour comprendre les propriétés physiques d'un matériau. Il est capable de fournir l'accès aux propriétés électroniques et de transport d'un matériau et peut donner une estimation du nombre de la population des états contraignant et anti-liant ayant une énergie donnée. Nous avons calculé la densité d'états (*DOS*) totale et partielle du composé X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) en utilisant les approximations *GGA* et *EV-GGA*. Les figures.IV.7.a, IV.7.b et IV.7.c représentent la densité d'états totale et partielle des composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) calculée par *GGA* et *EV-GGA*.

Pour les deux directions de spins majoritaire et minoritaire. Nous remarquons pour tous les composé X_2VY une contribution faible de l'atome *V* par l'orbitale *p* et *s* dans la région (-10 eV et 6 eV).

➤ ***Le composé Fe_2VAl dans la phase $Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)$ et $Cu_2MnAl (Fm3m)$ dans paramagnétique pour deux approximations *GGA* et *EV-GGA* :***

❖ ***Pour le cas Paramagnétique :***

- Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distincts séparées entre elles par des gaps.
- La partie entre (-6 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale *d* de l'atome *V* et *d* de l'atome *Fe* (intensité fort) et la contribution faible de l'orbitale *p* de l'atome *Fe* et *p* de l'atome *Al* (intensité faible)
- La partie entre (0 eV et 7) est dominée par une contribution forte de l'orbitale *d* de l'atome *V* et *d* de l'atome *Fe* (intensité fort) *d*.

➤ ***Le composé Mn_2VAl dans la phase $Hg_2CuTi (F\bar{4}3m)$ et $Cu_2MnAl (Fm3m)$ dans ferromagnétique pour deux approximations *GGA* et *EV-GGA* :***

❖ *Pour le cas des spins up :*

- On observe que la bande de valence entre (-5 eV et -0.5 eV) a une contribution de l'orbitale d de l'atome Mn et l'orbitale d de l'atome V .
- Et pour la zone énergétique (E_F et 3 eV et), on trouve qu'une contribution forte de l'orbitale d de l'atome Mn et l'orbitale d de l'atome V .
- La partie entre (3 eV et 7 eV), on trouve qu'une contribution mixte entre les orbitales d des atomes Mn et V (une intensité faible).

❖ *Pour le cas des spins down :*

- On a une zone énergétique (-5 eV et E_F) formé par une contribution de l'orbitale d de l'atome V et d de l'atome Mn avec une moyenne intensité.
- On remarque aussi une autre zone énergétique entre (E_F et 3 eV) est dominée par une contribution forte de l'orbitale d de l'atome V et d de l'atome Mn .
- La partie entre (3 et 7 eV) , on trouve qu'une contribution mixte entre les orbitales d des atomes Mn et V (une intensité Faible) .

➤ ***Le composé Mn_2VGe dans la phase $F\bar{4}3m$ et $Fm3m$ dans le cas ferromagnétique pour deux approximations GGA et EV-GGA:***

❖ *Pour le cas des spins up :*

- on observe dans la zone énergétique (-10 et -3 eV) on a une contribution de l'orbitale p et s de l'atome Mn avec une intensité faible.
- Ainsi pour la zone énergétique (-3 eV et E_F) nous remarquons une contribution forte de l'orbitale d de l'atome V .
- On remarque aussi une autre zone énergétique entre (E_F et 6 eV) est dominée par une contribution moyenne de l'orbitale d de l'atome V .

❖ *Pour le cas des spins down :*

- On observe qu'entre (-10 et -3 eV) une contribution de l'orbitale p et s de l'atome Mn avec une intensité faible.
- La partie de la zone énergétique (-3 eV et E_F), nous remarquons une contribution forte de l'orbitale d de l'atome V .
- On note aussi une autre zone énergétique entre (E_F et 6 eV) est dominée par une contribution moyenne de l'orbitale d de l'atome V .

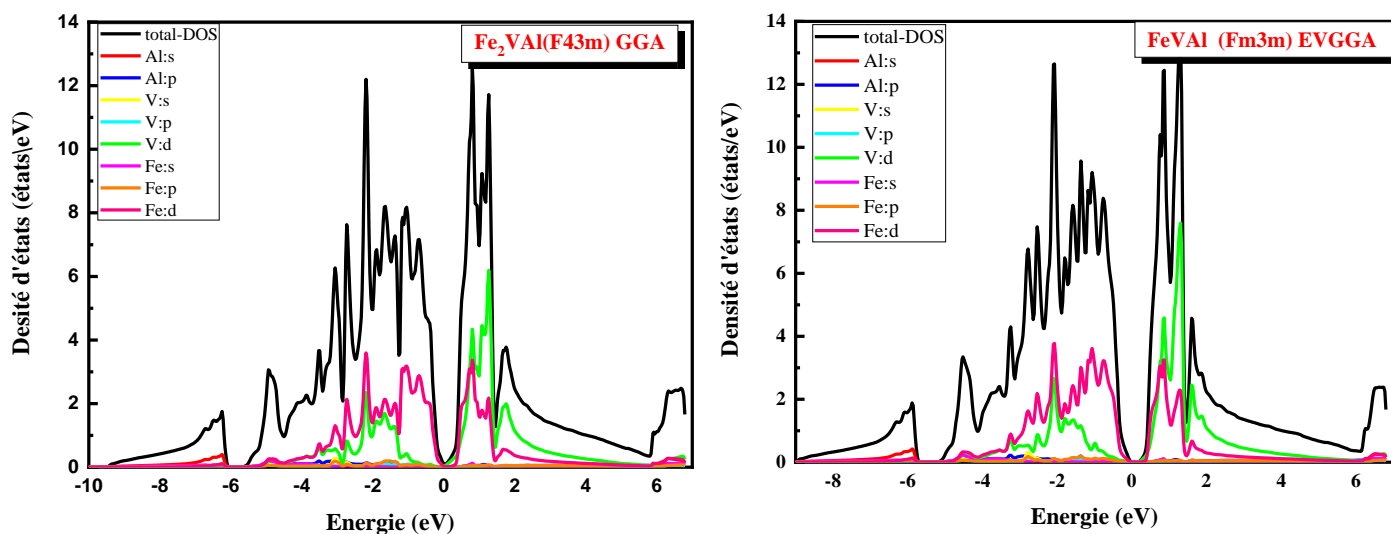


Figure.IV.8.a : La densité d'états électroniques du Fe_2VAI dans calculée par deux approximations *GGA* et *EV-GGA*.

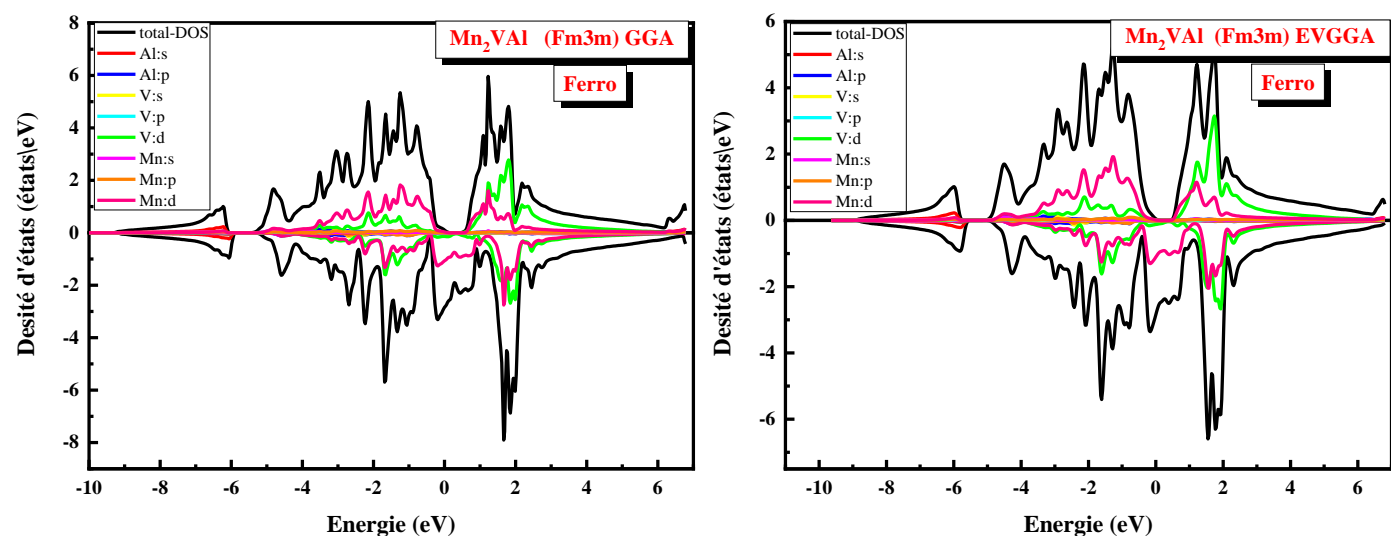


Figure.IV.8.b : La densité d'états électroniques du Mn_2VAI dans le cas Ferromagnétique calculée par les deux approximations *GGA* et *EV-GGA*.

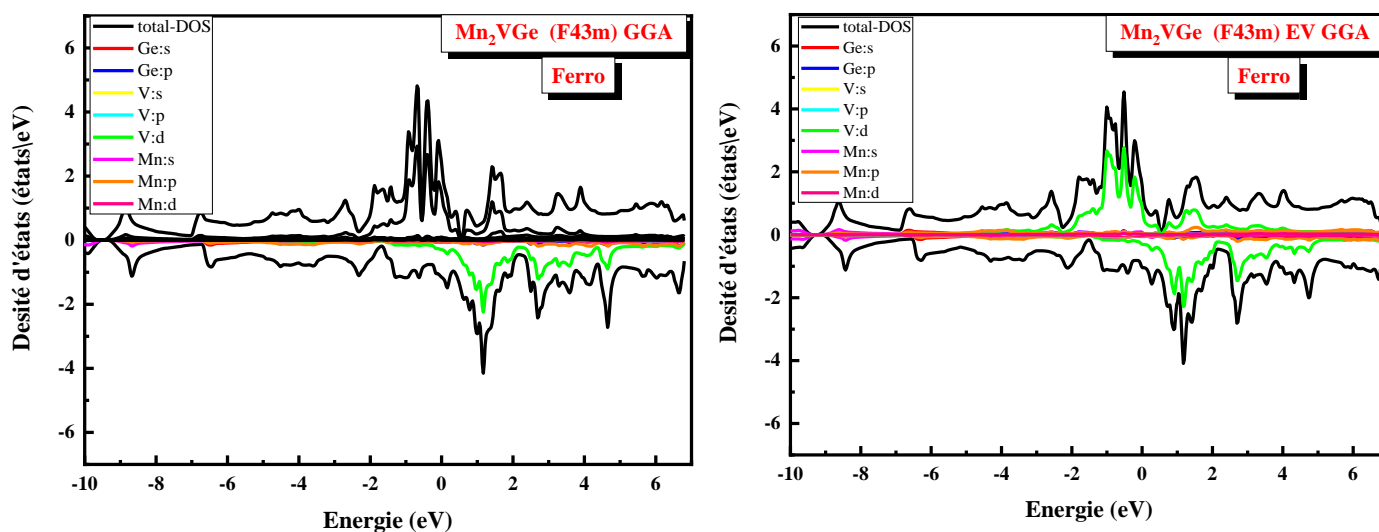


Figure.IV.8.c : La densité d'états électronique du Mn_2VGe dans le cas Ferromagnétique calculée par deux approximations *GGA* et *EV-GGA*.

IV.6. Les propriétés magnétiques :

Le ferrimagnétisme est seulement observable dans des composés qui ont des structures cristallines complexes. Il existe de nombreux ferrimagnétiques ayant une structure spinelle, c'est-à-dire de la forme AB_2O_4 où A est un cation en site tétraédrique et B , deux cations en sites octaédriques. On peut citer comme exemples le $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ ou encore $CuFe_2O_4$.

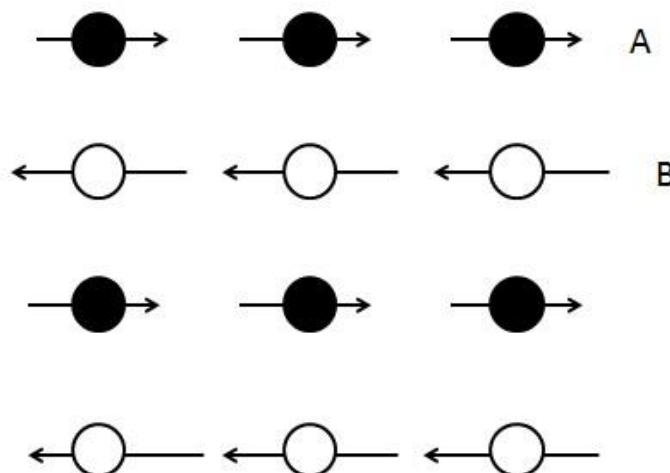


Figure IV.9 : Orientation des moments magnétiques dans deux sous réseaux A et B .

Certaines des propriétés magnétiques peuvent être résumées comme suit :

- **Propriété diamagnétique :**

Cette caractéristique magnétique permanente, et lorsqu'on applique un champ extérieur H , on obtient un moment magnétique opposé à ce champ. Il se retrouve dans les matériaux qui ont tendance à s'éloigner du champ magnétique quelle que soit sa direction. Les atomes de ces matériaux n'ont pas de moments.

- **Propriété paramagnétique :**

Cette caractéristique se trouve dans le matériau qui est attiré par l'aimant, et l'effet de ces matériaux disparaît lors de la suppression du champ affectant. Ce phénomène est généré par l'alignement des moments magnétiques individuels des atomes ou des molécules dans le champ magnétique extérieur.

- **Propriété ferromagnétique :**

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Ces matériaux ont la capacité de conserver une petite aimantation résiduelle même lors du retrait d'un aimant. Les atomes des matériaux ferromagnétiques ont des moments magnétiques permanents.

IV.6.1. Moment magnétique des composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) :

Les valeurs du moment magnétique calculé dans ce travail par deux approximations

GGA et $EV-GGA$ ont été rassemblées dans le tableau IV.5 et le tableau IV.6:

GGA	Fe ₂ VAL (F $\bar{4}3m$)	/	$m_o(\mu_B/f.u)$ Interstitial	$m_o(\mu_B/f.u)$ (Al)	$m_o(\mu_B/f.u)$ V	$m_o(\mu_B/f.u)$ Fe(1)	$m_o(\mu_B/f.u)$ Fe(2)	Total
		Ferri	0,148	0,033	0,44	-1,99	-2,42	-3,42
		Ferro	-0,11	-0,03	-0,30	2,10	2,00	3,58
GGA	Fe ₂ VAL (Fm3m)	Ferri	-0,01	-0,001	0,004	0,001	0,001	0,01
		Ferro	-0,0006	-0,0004	-0,01	0,01	0,01	0,02
GGA	Mn ₂ VAL (F $\bar{4}3m$)	/	$m_o(\mu_B/f.u)$ Interstitial	$m_o(\mu_B/f.u)$ (Al)	$m_o(\mu_B/f.u)$ V	$m_o(\mu_B/f.u)$ Mn(1)	$m_o(\mu_B/f.u)$ Mn(2)	Total
		Ferri	0,03	0,02	0,15	-1,24	-0,57	-1,62
		Ferro	-0,01	-0,01	-0,58	1,29	1,29	1,99
GGA	Mn ₂ VAL (Fm3m)	Ferri	0,007	0,008	0,58	-1,29	-1,29	-1,98
		Ferro	0,014	-0,01	-0,59	1,30	1,30	1,98
GGA	Mn ₂ VGe (F $\bar{4}3m$)	/	$m_o(\mu_B/f.u)$ Interstitial	$m_o(\mu_B/f.u)$ (Ge)	$m_o(\mu_B/f.u)$ V	$m_o(\mu_B/f.u)$ Mn(1)	$m_o(\mu_B/f.u)$ Mn(2)	Total
		Ferri	0,57	0,056	2,34	0,02	0,01	3,00
		Ferro	0,55	0,05	2,29	0,02	0,01	2,94
GGA	Mn ₂ VGe (Fm3m)	Ferri	0,53	-0,009	2,28	0,02	0,02	2,85
		Ferro	0,52	-0,002	2,17	0,02	0,02	2,73

Tableau IV.4 : Les valeurs des moments magnétiques (m_o) calculées pour les

Composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) par l'approximation GGA .

EVGGA	Fe_2VAL ($F\bar{4}3m$)		$m_o(\mu_B/f.u)$ Interstitial	$m_o(\mu_B/f.u)$ (Al)	$m_o(\mu_B/f.u)$ V	$m_o(\mu_B/f.u)$ Fe(1)	$m_o(\mu_B/f.u)$ Fe(2)	Total
		Ferri	0,12	0,03	0,30	-1,98	-2,03	-3,56
		Ferro	-0,11	-0,03	-0,30	2,02	2,00	3,58
EVGGA	Fe_2VAL ($Fm3m$)	Ferri	0,008	0,00125	0,01241	-0,00502	-0,005	0,01
		Ferro	-0,002	-0,0004	-0,004	0,006	0,006	0,006
EVGGA	Mn_2VAL ($F\bar{4}3m$)		$m_o(\mu_B/f.u)$ Interstitial	$m_o(\mu_B/f.u)$ (Al)	$m_o(\mu_B/f.u)$ V	$m_o(\mu_B/f.u)$ Mn(1)	$m_o(\mu_B/f.u)$ Mn(2)	Total
		Ferri	-0,14	0,02	-0,83	-2,66	0,30	-3,32
		Ferro	0,15	-0,03	-0,77	2,78	0,30	3,97
EVGGA	Mn_2VAL ($Fm3m$)	Ferri	0,01	0,01	0,58	-1,30	-1,30	-1,99
		Ferro	-0,01	-0,01	-0,009	0,59	-0,59	1,30
EVGGA	Mn_2VGe ($F\bar{4}3m$)		$m_o(\mu_B/f.u)$ Interstitial	$m_o(\mu_B/f.u)$ (Ge)	$m_o(\mu_B/f.u)$ V	$m_o(\mu_B/f.u)$ Fe(1)	$m_o(\mu_B/f.u)$ Fe(2)	Total
		Ferri	0,56	0,05	2,31	0,02	0,001	2,97
		Ferro	0,57	0,06	2,32	0,02	0,02	2,98
EVGGA	Mn_2VGe ($Fm3m$)	Ferri	0,49	-0,007	2,07	0,01	0,01	2,58
		Ferro	0,52	-0,008	-2,18	0,02	0,02	2,73

Tableau IV.5: Les valeurs des moments magnétiques (m_o) calculées pour les composés

X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) par l'approximation EV -GGA.

- On note que le moment magnétique total est égal à $3,42 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($F\bar{4}3m$) dans Ferrimagnétique et égal à $3,58 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($F\bar{4}3m$) dans Ferromagnétique dans l'approximation GGA.
- Et le moment magnétique total est égal à $0,014 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($Fm3m$) dans Ferrimagnétique et égal à $0,01 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($Fm3m$) dans Ferromagnétique dans l'approximation GGA.
- La valeur le moment magnétique total (m_0) de Mn_2VAl est proche de $2 \mu_B$ dans l'approximation GGA.
- Et La valeur le moment magnétique total (m_0) de Mn_2VGe prototype est presque de $3 \mu_B$ dans l'approximation GGA.
- On remarque que le moment magnétique total est égal à $3,42 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($F\bar{4}3m$) dans Ferrimagnétique et égal à $3,58 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($F\bar{4}3m$) dans Ferromagnétique dans l'approximation EV-GG.
- Et On remarque que le moment magnétique total est égal à $0,011 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($Fm3m$) dans Ferrimagnétique et égal à $0,006 \mu_B$ pour le composé Fe_2VAl prototype ($Fm3m$) dans Ferromagnétique dans l'approximation EV-GG.
- La valeur le moment magnétique total (m_0) de Mn_2VAl est proche de $3 \mu_B$ dans l'approximation EV-GGA.
- Et La valeur le moment magnétique total (m_0) de Mn_2VGe prototype est presque de $3 \mu_B$ dans l'approximation EV-GGA.
- On note que le moment magnétique total égal presque à $3\mu_B$ pour les composés X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$), on conclut que l'atome Z n'a aucun effet sur le moment magnétique total. C'est-à-dire la contribution magnétique de l'atome Fe et Mn l'atome Al et Ge est négligeable devant le moment magnétique de l'atome .
- On constate toujours du tableau IV.6 il Ya une différence dans la valeur de moment magnétique total entre les deux phases [Cu_2MnAl ($Fm3m$)] et [Hg_2CuTi ($F\bar{4}3m$)] pour le chaque composé.

Références:

- [1] M. Belkhouane *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 211 (2015).
- [2] F. Dahmaneet *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, 167 (2016).
- [3] Z. QBOUB , « *Etude ab-intio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr, La)(Ti, Ni)O₃* », Université Kasdi Merbah , Ouargla, Mémoire de Magister, (2012).
- [4] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [5] K. Schwarz , P. Blaha, *Lecture notes chemistry*, 67, 139 (1996).
- [6] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* 32, 7792 (1985).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [11] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 ,13164(1993).
- [12] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [14] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944)
- [15] E. Popiel, M. Tuszynski, W. Zarek, T. Rendecki, *J. Less-Common Met.* 146 (1989) 127.
- [16] K.H.J. Buschow, P.G. Van Engen, *J. Magn. Mater.* 25 (1981) 90.
- [17] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2*, edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c(Springer, Berlin, 1988), pp. 75-184.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Le But de ce travail, l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Heusler X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code WIEN2K.

les approches Engel- Vosko (EV-GGA) et GGA sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques. Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques, magnétiques; telles que : l'optimisation structurale, la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles, le moment magnétique, pour deux phases de type-Cu₂MnAl et type-Hg₂CuTi des alliages d'Heusler X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$)

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

Nous avons trouvé à partir des calculs effectués sur nos alliages, pour deux composés Fe_2VAL dans le cas paramagnétique et ferromagnétique que la structure la plus stable est la phase de type-Cu₂MnAl ($Fm\bar{3}m$) et la phase de type-Hg₂CuTi ($F\bar{4}3m$) respectivement et pour le composé Mn₂Val dans le cas paramagnétique et ferromagnétique, la structure la plus stable est la phase la de type-Hg₂CuTi ($F\bar{4}3m$) et la phase de type-Cu₂MnAl ($Fm\bar{3}m$) respectivement, pour le composé Mn₂VGe dans le cas ferromagnétique par apport les deux phases est plus stable ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus à l'étude des propriétés structurales de ces alliages ont montré que le paramètre de réseau et le module de compressibilité pour les composés Fe_2VAL , Mn_2VAL , Mn_2VGe sont généralement comparables avec des valeurs trouvées par d'autres travaux.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit :

✓ Pour les propriétés structurales :

Nos résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, cependant nos résultats de *la EVGGA* sont plus proche des valeurs expérimentales que celles de nos résultats de la GGA par rapport aux paramètres de maille

✓ Pour les propriétés électroniques:

Nos calculs montrent que Fe_2VAL et Mn_2VAL et Mn_2VGe ont un gap direct au point (Γ) qui sont calculées avec les approximations GGA, EVGGA . Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant EV-GGA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

✓ Les propriétés électroniques et magnétiques :

Nous avons également étudié les densités d'états totales et *partielles (DOS)* des composés X_2VY ($X= Fe, Mn$ et $Y= Al, Ge$) nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composé.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calcul choisies et dépendront aussi des orientations.

Résumé :

Le travail de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages full-Heusler X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$). Le comportement proche de la demi-métallicité avec une présence significative de la densité d'état des spins minoritaires au niveau de Fermi. ca dépend de la phase du composé Cu_2MnAl ($Fm3m$) ou Hg_2CuTi ($F43m$) et le cas magnétique (ferromagnétique, ferri-magnétique et paramagnétique) avec une absence de densité d'états pour les spins minoritaires au niveau de Fermi.

Les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés ont un gap indirect. Ces caractères permis au composé d'être un bon candidat pour les applications spintroniques. Nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarités à Potentiel Total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k en employant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour décrire le potentiel d'échange-corrélation .

ملخص :

يتعلق عمل هذه الأطروحة بدراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية لسبائك *Heusler* الكامل للمركبات X_2VY ($X = Fe, Mn, Y = Al, Ge$). سلوك قريب من نصف فلزية مع وجود هام ل كثافة حالة الأقلية تدور على مستوى فيرمي. يعتمد ذلك على مرحلة المركب Cu_2MnAl ($Fm3$) أو Hg_2CuTi ($F43m$) والحالة المغناطيسية (حديد مغناطيسي حرارة مغناطيسية وعازل مغناطيسي) مع عدم وجود كثافة الحالات لدوران الأقلية على مستوى فيرمي تتوافق الخصائص الهيكلية ، مثل المعامل الشبكي a_0 ، ومعامل الانضغاط B_0 ومشتقاته B بشكل جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها لهيكل النطاق وكثافة الحالات (DOS) أن المركبات لها فجوة غير مباشرة. هذه الخصائص تجعل المركب مرشحًا جيدًا للتطبيقات الإلكترونية. استخدمنا موجات المستوى المعزز الخطي مع طريقة الإمكانات الإجمالية (FP-LAPW) المطبقة في رمز WIEN2k باستخدام تقريب يدرج المعمم (GGA) الذي تم استخدامه لوصف إمكانية الارتباط التبادلي.

Abstract:

The work of this thesis concerns the study of the structural and electronic properties for full-Heusler alloy of compounds X_2VY ($X=Fe, Mn$ et $Y=Al, Ge$) the behavior close to half-metallicity with a significant presence of the density of state of minority spins at the Fermi level. it depends on the phase of compound Cu_2MnAl ($Fm3m$) or Hg_2CuTi ($F43m$) and the magnetic case (ferromagnetic, ferromagnetic and paramagnetic) with an absence of density of states for the minority spins at the Fermi The structural properties, such as the lattice parameter a_0 , the compressibility modulus B_0 and its derivative B' are in good agreement with the available experimental and theoretical results.

The results obtained for the band structure and the densities of states (DOS) show that the compounds have an indirect gap. Level These characters allow the compound to be a good candidate for spintronic applications. we used the Linear Augmented Plane Waves with Total Potential (FP-LAPW) method implemented in the WIEN2k code using the Generalized Gradient Approximation (GGA) was used to describe the exchange-correlation potential .