

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° :.....



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE DES MATERIAUX
OPTION : **PHYSIQUE DES MATERIAUX**

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

Par : MEKKI Houria

Intitulé

**Propriétés structurales, électroniques magnétiques
et thermodynamiques de l'état fondamentale des
composés KCrZ (Z=S, Se, Te)**

Soutenu le 27 /06 /2019 devant le jury composé de :

Z.CHARIFI	Univ. De M'sila	Président
Baaziz Hakim	Univ. De M'sila	Promoteur
Ghellab Torkia	Univ. De M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH l'Élevé le plus Puissant qui m'a offert la volonté et la santé et m'a aidé à réaliser et accomplir ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique et chimie, faculté des sciences, Département de physique, Université de M'sila, Mohamed Boudiaf. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Pr. BAAZIZ Hakim de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et de m'avoir fortement aidé et consacré beaucoup de son précieux temps durant l'élaboration de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme «CHARIFI Zoulikha » qui je bénéficiais de sa connaissance scientifique approfondis.

Je tiens également à remercier, tous les enseignants qui ont participé à notre formation spécialement monsieur Saad essaoud Saber et le docteur Ghellab Torkia.

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

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et amis pour leur soutien, leur présence et leur encouragement.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Mekki Houria

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Ames chers parents.

Ames frères et mon fiancé.

***A toute la famille
spécialement Belbey Nouara.***

***Et à tous ceux qui ont donné une contribution ceux
de réalisation de ce mémoire.***

Mekki Houria

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure.I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	13
Figure.I.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	15
Figure.I.3	Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	22
Figure.I.4	Les fenêtres d'énergies multiples.	31
Figure.I.5	L'organigramme des programmes du code WIEN2K.	34
Figure.II.1	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.	36
Figure.II.2	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre de half-heusler matériaux Peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	37
Figure.II.3	Structure cristalline de Half Heusler alliage XYZ (a) et de Full Heusler alliage X ₂ YZ (b).	38
Figure.II.4	La structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.	39
Figure.II.5	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).	42
Figure.II.6	Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.	45
Figure.III.1	Structure cristalline du composé KCrZ (Z=S, Se, Te) dans les trois types.	51
Figure.III.2	Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction De paramètre de coupure $R_{MT} K_{max}$.	55
Figure.III.3	Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première zone irréductible de Brillouin.	56
Figure.III.4.a	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique de composés KCrS dans les trois types.	58
Figure.III.4.b	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique de composés $KCrSe$ dans les trois types.	59
Figure.III.4.c	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique de composés $KCrS$ dans les trois types.	60

Figure.III.5	La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	63
Figure. III.6	Comparaison des structures de bande électroniques des métaux, semi-conducteurs et isolants.	66
Figure.III.7	La première zone de Brillouin des structures CFC.	66
Figure. III.8.a	La structure de bandes du composé $KCrS$ pour le type1 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ.	67
Figure. III.8.b	La structure de bandes du composé $KCrSe$ pour le type1 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ.	68
Figure. III.8.c	La structure de bandes du composé $KCrTe$ pour le type 3 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ.	69
Figure.III. 9.a	La densité d'états électroniques du $KCrS$ dans le type 1 calculée par GGA et GGA-mBJ.	72
Figure.III.9.b	La densité d'états électroniques du $KCrSe$ dans le type 1 calculée par GGA et GGA-mBJ.	73
Figure.III.9.c	La densité d'états électroniques du $KCrTe$ dans le type 3 calculée par GGA et GGA-mBJ.	74
Figure III.10.a	Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé $KCrS$ dans le plan (110).	78
Figure III.10.b	Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé $KCrSe$ dans le plan (110).	79
Figure III.10.c	Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé $KCrTe$ dans le plan (110).	79
Figure.III.11	Variation du volume de réseau en fonction de la température(a) et la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.	87
Figure .III.12	Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.	89
Figure.III.13	Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la Température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.	89
Figure.III.14	Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.	91
Figure.III.15	Variation de la capacité calorifique à pression constant en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.	91
Figure.III.16	Variation de l'entropie en fonction de la température et la pression pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.	92

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau.II.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.	39
Tableau.II.2	Les différents types de comportement magnétique.	41
Tableau.III.1	Les positions des atomes des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	50
Tableau.III.2	Les valeurs de R_{MT} , K_{point} et $R_{MT} * K_{max}$ des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	54
Tableau.III.3	Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' .	61
Tableau.III.4	Les distances entre proche voisin N-N des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$)	64
Tableau.III.5	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et GGA-mBJ pour Les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	71
Tableau.III.6	Les différents types de polarisation en spin.	76
Tableau.III.7	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi par les deux approximations GGA et GGA-mBJ avec la polarisation P pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	76
Tableau.III.8	Les valeurs théoriques du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (K, Cr, S, Se, Te) calculée par l'approximation GGA et mBJ comparé avec d'autres calculs théoriques.	81

Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence.....	3

Chapitre I : Méthodes de calcul (DFT et FP-LAPW)

I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	4
I.1.3. Approximation de Born Oppenheimer.....	6
I.1.4. Approximation de Hartree –Fock.....	7
I.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
I.1.5.1. Introduction.....	8
I.1.5.2 L'approximation de Thomas-Fermi.....	8
I.1.6. Théorème de Hohenberg et Kohen.....	10
I.1.6.1. Théorème 1.....	10
I.1.6.2. Théorème 2 de Hohenberg et Kohn.....	11
I.1.6.3. Equations de Kohn-Sham.....	11
I.1.6.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	14
I.1.7. Différents types de fonctionnelles.....	16
I.1.7.1. Approximation de la densité locale L(S) DA.....	16
I.1.7.2. Approximation du gradient généralisé GGA.....	17
I.1.7.3. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA.....	17
I.2. Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW).....	21
I.2.1. Introduction.....	21
I.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW.....	21
I.2.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	22
I.2.4. Principe de la méthode LAPW.....	25
I.2.5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	26

I.2.6. Constructions des fonctions radiales.....	26
I.2.6.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	27
I.2.6.2 Les fonctions radiales relativistes.....	28
I.2.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	30
I.2.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples.....	31
I.2.7.2. La méthode LAPW+LO.....	32
I.2.8. Le code Wien2k.....	32
I.2.8.1. L'initialisation.....	32
I.2.8.2. Calcul SCF.....	33
I.2.8.3. Détermination des propriétés.....	33
Référence.....	35

Chapitre II : Généralités sur les alliages Heusler

II.1. Introduction.....	37
II.2. Alliages Heusler.....	37
II.2.1. Alliages Heusler inverses.....	38
II.2.2. Les alliages Heusler quaternaires.....	39
II.2.3. Les alliages Full-Heusler.....	39
II.2.4. Les alliages Half-Heusler.....	39
II.2.5. Structure cristalline.....	40
II.2.5.1. Les alliages half heusler.....	40
II.3. Le Magnétisme et les alliages de Heusler.....	41
II.3.1. Les différentes formes de magnétisme.....	41
II.3.2. Le comportement de Slater-Pauling.....	42
II.4. Les matériaux demi-métallique.....	43
II.4.1. Définition d'un demi-métallicité.....	43
II.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique.....	44

II.5.1. définition de spintronique.....	44
II.5.2. Magnétorésistance Géante(GMR)	45
II.4.3.Magnétorésistance Tunnel.....	46
II.4.4. Les applications.....	47
Références.....	49

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	50
III.2. La structure cristalline des composés KCrZ (Z=S, Se, et Te).....	50
III.3. Détails des calculs.....	52
III.3.1. Convergence de $R_{MT} * K_{max}$ et NK_{point}	53
III.4. Les propriétés structurales du composé KCrZ (Z=S, Se, Te).....	56
III.4.1. Détermination des paramètres structurales des composés KCrZ (Z=S, Se, Te) ..56	
III.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés KCrZ (Z=S, Se et Te).....	62
III.4.3.Les distances interatomiques.....	63
III.5. Les Propriétés électroniques des composés KCrZ (Z=S, Se, Te).....	65
III.5.1. Structure de bandes d'énergie.....	65
III.5.2. Gap énergétique des composés KCrZ (Z=S, Se, Te).....	71
III.5.3. La densité d'états électronique.....	71
III.5.4. La densité de charge électronique.....	77
III.6. Les propriétés magnétiques des KCrZ (Z=S, Se, Te).....	80
III.6.1. Moment magnétique des composés KCrZ (Z=S, Se et Te).....	80
III.7. Propriétés thermodynamiques.....	83
III.7.1. Modèle d'Einstein.....	83
III.7.2. Modèle de Debye.....	83
III.7.3. La loi de Dulong et Petit.....	83
III.7.4. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye.....	84
III.7.5. Effet de la température et de la pression.....	84

III.7.5.1. Volume de réseau et le module de compressibilité.....	87
III.7.5.3. La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_p	90
III.7.5.4. L'entropie du système S.....	92
Références.....	93
Conclusion générale.....	94

Introduction

générale

Introduction générale

La spintronique ou encore électronique de spin est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. C'est une technique, qui contrairement à l'électronique classique, exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations [1].

La découverte de la magnétorésistance géante (Giant magnétorésistance, GMR) par *A. Fert* et *P. Grünberg* a déclenché le développement de la spintronique, par la suite une expansion continue tel que la magnétorésistance tunnel (tunnel magnétorésistance, TMR). Néanmoins, la spintronique est confrontée à plusieurs défis. La principale application est l'exemple le plus connu et le plus répandu : la tête de lecture à effet GMR qui équipe nos disques durs actuels.

Un des défis de la spintronique est la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux (matériaux ferromagnétiques métalliques et les semi-conducteurs). Ce problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

Une technologie clé qui permettrait de résoudre tous ces défis serait basée sur des matériaux avec une très forte polarisation en spin et de faibles paramètres d'amortissement.

Cependant les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent

fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques essentielles de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité »: les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène est d'un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques [2].

La simulation numérique est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique, sans besoin expérimentale à priori des systèmes étudiés. Il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ceci en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, en particulier « *ab-initio* », employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*)

développée par Hohenberg-Kohn [3] et Kohn-Sham [4]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière .

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compression), électroniques (structure de bandes , la densité d'états et la densité de charge électronique), magnétiques et thermodynamiques des alliages half-Heusler $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [5,6].

Le travail présenté dans cette mémoire est organisé comme suit :

Le premier chapitre présente méthodes de calcul qui inclut (DFT et FP-LAPW) [5,6] et [7] la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou *LDA* et celle du gradient généralisé ou *GGA* [8] et encore l'approximation mBJ-GGA[9]. Ensuite nous présentons La méthode ab-initio (*FP-LAPW*) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code Wien2k [10].

Dans le deuxième chapitre nous présentons des informations sur les alliages Heusler et half-Heusler étudiés dans ce travail avec les applications les plus connus.

Le dernier chapitre (troisième chapitre) est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).

Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Référence

- [1] G. A. Prinz, Science, 282 1660(1998).
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett 50, 2024(1983).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **1133**, 140 (1965).
- [5] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [6] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).
- [8] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [9] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).

Chapitre I

Méthodes de calcul

-DFT

-LAPW

I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1.1. Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible.

Dans ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (comme un premier niveau des approximations) consiste à la Séparation des mouvements nucléaires et électroniques. Puis on passe au deuxième niveau des approximations, on montre deux méthodes Hartree -Fock et *DFT*, l'approximation de Hartree Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'ondes multiélectroniques en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, et *DFT* où l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger.

I.1. 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 de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) a partir des lois de la mécanique quantique, a l'aide de l'équation de Schrödinger [1]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{I.1}$$

Dans laquelle :

- \hat{H} : est l'opérateur *Hamiltonien* qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).
- ψ : La fonction d'onde du cristal.

- E : L'énergie totale du système.

L'Hamiltonien \hat{H} est défini par :

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (I.2)$$

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (I.3)$$

Où M_i est la masse du noyau i à distance R_i .

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

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.4)$$

- V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.5)$$

- V_{ee} est l'énergie de répulsion entre les électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.6)$$

- T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (I.7)$$

Telle que m est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i .

Donc Hamiltonienne totale écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.8})$$

I.1.3. Approximation de Born Oppenheimer

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de *Schrödinger* basées, en premier lieu, sur la diminution du nombre de particules du système étudié. La première d'elles est celle de l'approximation de Born – Oppenheimer [2], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, c'est pourquoi elle est qualifiée adiabatique, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes deviendra nouvelle origine des énergies. La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.9})$$

De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à un Hamiltonien électronique :

- L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{e-e} .
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ex}

Soit :

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{ex} \quad (\text{I.10})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.11})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.12})$$

L'équation obtenue (I.10) est plus simple que l'originale (I.2), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

I.1.4. Approximation de Hartree –Fock

L'approximation introduite par Hartree en 1928, L'approximation d'Hartree base sur l'hypothèse d'électron libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ crée par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$\psi = \psi_1(r_1).\psi_2(r_2).....\psi_N(r_N) \quad (\text{I.13})$$

En 1930, Fock a corrigé la méthode de Hartree qui ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [4], c'est-à-dire Cette équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli [5].

L'approximation de Hartree-Fock [4] a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de Slater [6], contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.14})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Est un facteur de normalisation [7].

Ce déterminant qui permet de calculer les fonctions d'onde se minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.15})$$

$V_X(\vec{r})$ Est le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$

$$V_X(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \sum \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.16})$$

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparu pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [8], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) s'avèrent bien plus adaptées.

I.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1.5.1. Introduction

C'est aux débuts de la mécanique quantique et avec les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] qu'avait apparu l'idée d'utiliser la densité électronique au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Thomas et Fermi ont essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les résultats obtenus étaient inférieurs à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange corrélation. En 1930 Dirac [11] a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Le terme de Dirac provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons. Malgré cette amélioration, l'expression de l'énergie totale lui manque un terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique.

Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. L'approche de Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

I.1.5.2 L'approximation 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. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [9,10] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de

l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivant :

$$E_\alpha = \int E_\alpha [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I. 17})$$

$E_\alpha = [\rho(\vec{r})]$ Où représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = L^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0K [12]. Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$ il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi [13] R_f :

$$V = \frac{4}{3} \pi R_f^3 (r) \quad (\text{I. 18})$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3L^3} \pi R_f^3 (r) \quad (\text{I. 19})$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I. 20})$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I.21})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I. 22})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_F = C_K \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{I. 23})$$

Où $C_K = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10} = 2871 u.a$ 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.

Un peu plus tard, Dirac [11] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

I.1.6. Théorème de Hohenberg et Kohen

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohen [12] un système composé de N électrons qui circulent dans un potentiel extérieur fixe V_{ex} .

I.1.6.1. Théorème 1

Hohenberg et Kohen ont représenté V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons $\rho(r)$, par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d(r) \quad (\text{I. 24})$$

Avec :

$$F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{I. 25})$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ Représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohen.

$V_{ext}(r)$ Représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

V_{e-e} Est l'interaction électron-électron.

I.1.6.2. Théorème 2 de Hohenberg et Kohn

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I. 26})$$

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du Système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle.

I.1.6.3. Equations de Kohn-Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [14] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I. 27})$$

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

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{I. 28})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} | \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I. 29})$$

E_H L'énergie d'Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.30})$$

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

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = \xi_i \varphi_i(r) \quad (\text{I. 31})$$

Avec
$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{I. 32})$$

Et $V_{xc}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I. 33})$$

Dans cette expression (I-33) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

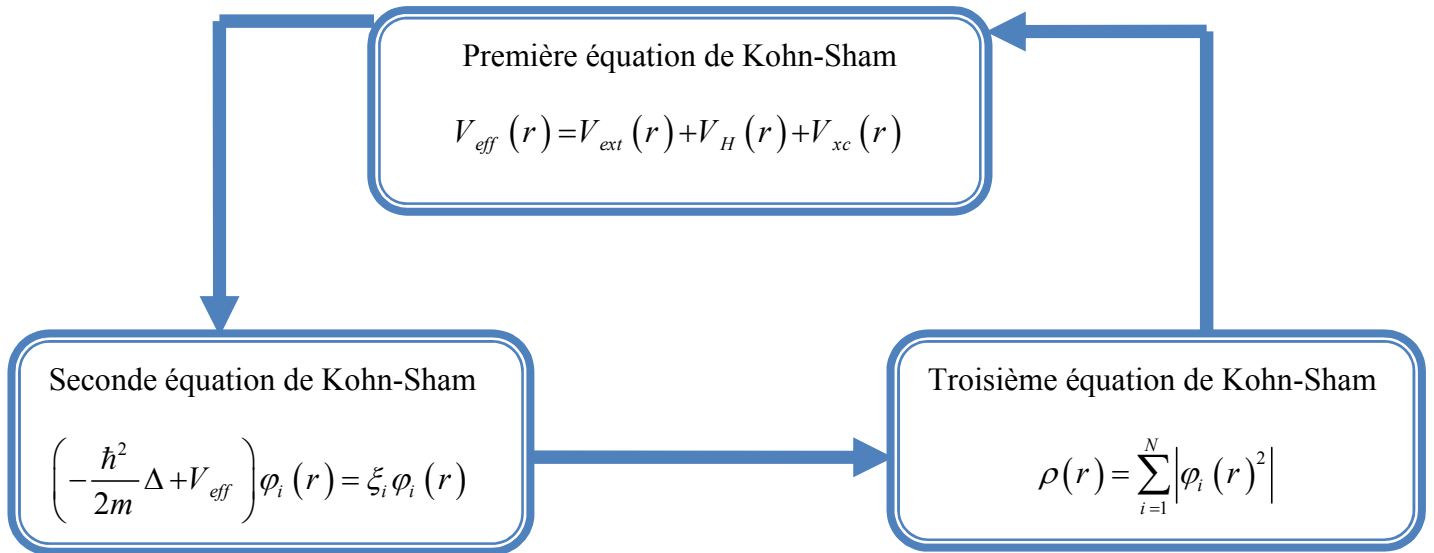


Figure. I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.1.6.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{ji} \phi_i(r) \quad (\text{I. 34})$$

Où les $\phi_i(r)$: sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (*Figure I.1*). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi_i S) C_i = 0 \quad (\text{I. 35})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ 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 (I.27). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

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

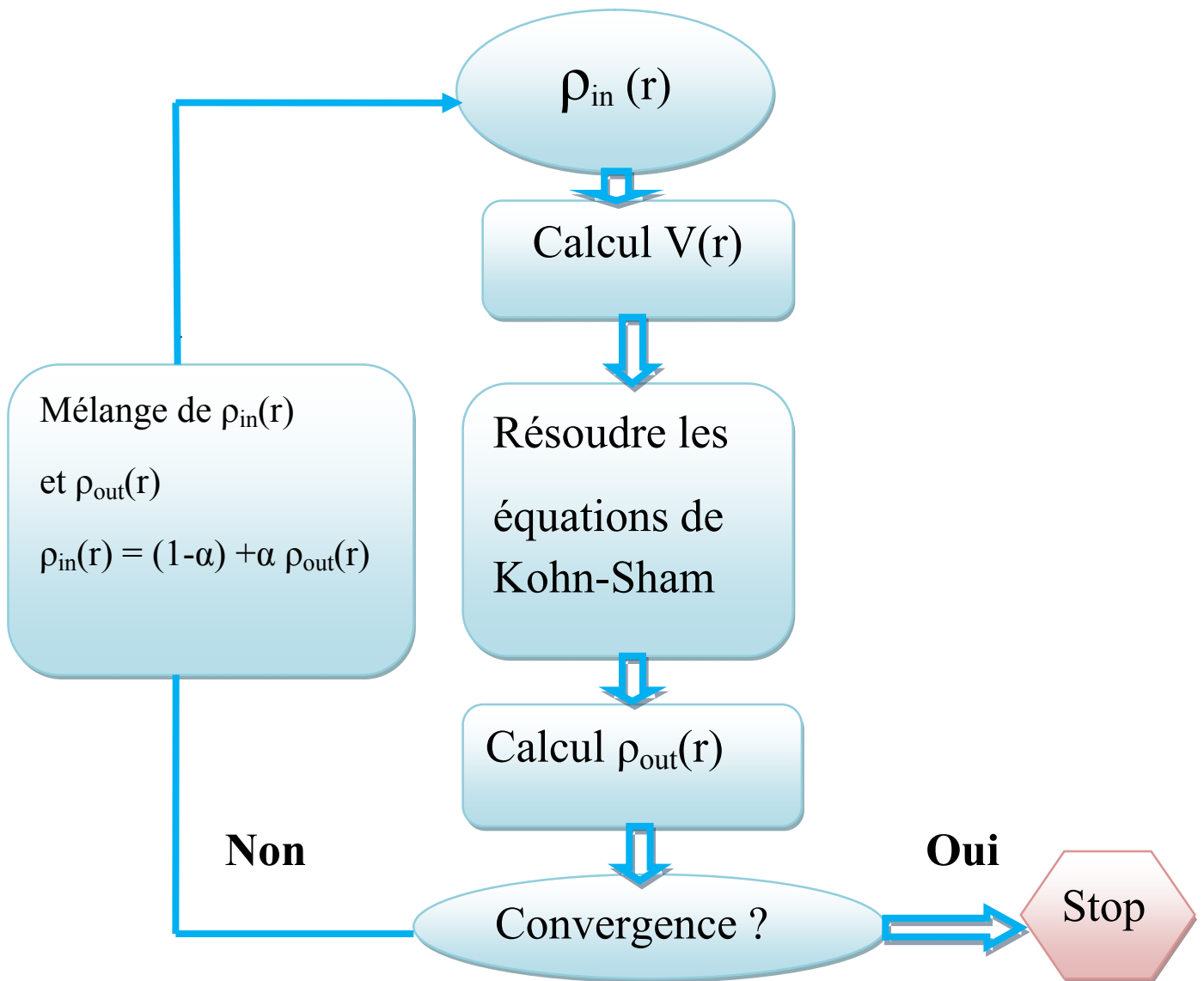


Figure. I.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.1.7. Différents types de fonctionnelles

I.1.7.1. Approximation de la densité locale L(S) DA

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) (LDA), a été introduite par de Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I. 37})$$

Où ξ_{xc} Est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla \rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I.38})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$v_{xc}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right]; \quad (\text{I.39})$$

$$v_{xc} [\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.40})$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (\uparrow et \downarrow), connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}^{\uparrow\downarrow} [\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.41})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{I.42})$$

$$v_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}))\xi_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.43})$$

La L(S) DA est une approximation pratique dans les calculs numériques. Elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules donc raccourcit les distances de liaison, comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donnée naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

I.1.7.2. Approximation du gradient généralisé GGA

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ Rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I.44})$$

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

L'utilisation de la GGA a augmenté la précision des calculs en comparaison avec ceux réalisés par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Elle tend à augmenter le magnétisme, à diminuer les énergies de cohésion et à augmenter les paramètres de maille.

I.1.7.3. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff,\sigma}^{KS} \right] \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \xi_{i,\sigma} \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (I.45)$$

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

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

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (I.46)$$

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

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

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [15] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides).

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [16] est comme suit:

$$V_{x;\sigma}^{mbj}(r) = cV_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I.47)$$

Avec :

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

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

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

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien. $x_\sigma(r)$

Est déterminée par une équation non -linéaire impliquant $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma$ et t_σ

La fonction b_σ est donnée par :

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

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalant au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [16]. 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 [16]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\bar{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.48)$$

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

$\alpha = -0.012$ Et $\beta = 1.023 bohr^{\frac{1}{2}}$

En conclusion, l'approximation mbj fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [17], contrairement aux approximations LDA et les GGAs qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par le mbj couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson(BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code *WIEN 2K* [17,18].

I.2. Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)

I.2.1. Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Sont :

- Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes ab-initio (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*).

I.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [19] correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

I.2.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [20] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes :

- ❖ Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau.
- ❖ Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses (approximation muffin tin).

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : (1) des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} et (2) une région interstitielle (**Figure. I.3**) De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et des ondes planes dans la région interstitielle.

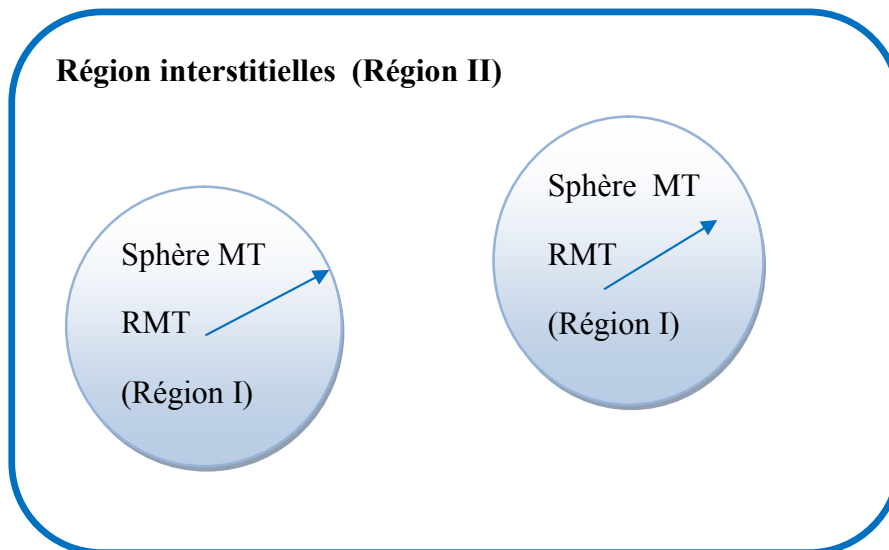


Figure. I.3 : Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode *APW*.

Alors La fonction d'onde $\phi(r)$ est alors de la forme :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r \in S \end{array} \right\} \quad (I.49)$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, A_{lm} et C_G sont des coefficients de développement

En harmoniques sphérique.

$Y_{lm}(r)$ Et la solution régulière de l'équation de $U_{lm}(r)$ *Schrödinger* pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.50)$$

Où est E_l l'énergie de linéarisation.

$V(r)$ Est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin).

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [21] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.51)$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater considère que :

- ❖ Slater considère 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 lorsqu'est

E_l Une valeur propre.

Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l |R_{MT}|} \sum_G C_G j_l (|K + G| R_{MT}) Y_{lm}^* (\vec{K} + \vec{G}) \quad (I.52)$$

j_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*.

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région du cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

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

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation est dépendante de E_l , qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, les plus répandues sont celles de Koelling [22] et Andersen [19].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit :

$$\dot{U}_l(r) = \frac{dU_l}{dE_l} \quad (I.53)$$

Donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

I.2.4. Principe de la méthode *LAPW*

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales. $U_l(r)Y_{lm}(r)$ Et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l Sont définies comme dans la méthode *APW* et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (I.54)$$

La combinaison des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \quad r \in \text{I} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) \quad r \in \text{S} \end{array} \right\} \quad (I.55)$$

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

B_{lm} : Correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*.

A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*, en effet si E diffère un peu de l'énergie propre de bande E_l , la combinaison linéaire de l'équation (II.7) reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs* prises toute seules.

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0 \left((E - E_l)^2 \right) \quad (I.56)$$

Où, $0\left((E - E_l)^2\right)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Le passage vers cette méthode introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E et où la solution sera obtenue séparément [23].

I.2. 5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FPLAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

I.2.6. Constructions des fonctions radiales

Les fonctions de bases dans la méthode (FP-LAPW) sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions U_l et leurs dérivées \dot{U}_l sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. La construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- a) les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.

b) les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tel que $R_{MT}G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergent pour $R_{MT}G_{\max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{\max} = 8$.

I.2.6.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{I.57})$$

Où $V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [24] est:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l = rU_l(r) \quad (\text{I.58})$$

L'orthogonalité de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{I.59})$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\left\| \dot{U} \right\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{I.60})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- a) on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- b) On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- c) On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [25].

I.2.6.2 Les fonctions radiales relativistes

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT . Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (I.57) et (I.58) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [26] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{I.61})$$

Où k est le nombre quantique relativiste donné par l et j .

χ_{kv} Représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [26] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g_k \quad (\text{I.62})$$

Avec :

$$M = m + \frac{1}{2C^2}(E - V) \quad (\text{I.63})$$

g_k' Est la dérivée de g_k . Et m est la masse.

C est la vitesse de la lumière dans le vide.

On réécrit la solution au niveau de l'énergie E , avec les nombres quantiques habituels lm [19] tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\phi_k = \left[\begin{array}{c} g_k Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r \left(-g_k' + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) \end{array} \right] Y_{lm} \chi_s \quad (\text{I.64})$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Définissant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r C \phi_l$ l'équation séculaire relativiste devient :

$$P_l' = 2MQ + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{I.65})$$

$$Q_l' = -\frac{1}{r} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{I.66})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur -correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{C} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{C} \right)} \quad (\text{I.67})$$

Le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (I.65).

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit :

$$P_i^{\bullet'} = 2(\dot{M} Q_i + M \dot{Q}_i) + \frac{1}{r} P_i^{\bullet} \quad (\text{I.68})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

$$Q_i^{\bullet} = -\frac{1}{r} Q_i^{\bullet} \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_i^{\bullet} - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_i^{\bullet} \quad (\text{I.69})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (I.59) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

I.2.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens :

- ✓ l'usage de fenêtres d'énergies multiples.
- ✓ le développement en orbitales locales.

I.2.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [19]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la Figure.I.4).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où 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.

La méthode *FP-LAPW* est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont 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.

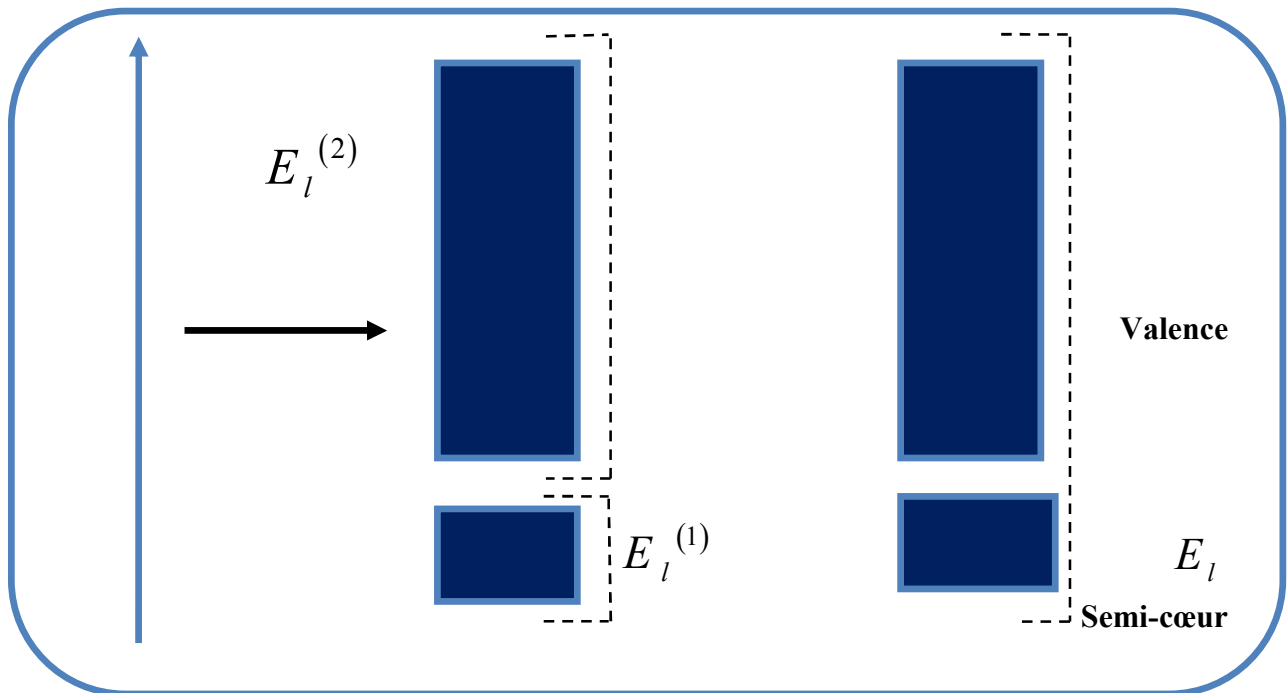


Figure. I.4: Les fenêtres d'énergies multiples.

I.2.7.2. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [27] 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 ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO :

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (I.70)$$

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

I.2.8. Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW, implémentée dans le code Wien2k. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [28]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [29], les minéraux [30], les surfaces des métaux de transition [31], les oxydes non ferromagnétiques [32], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [33]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (*Figure I.5*) qui sont liés par C. Shell Script :

I.2.8.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

- ❖ **NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance 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** : il 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 zone de Brillouin.
- ❖ **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

I.2.8.2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- ❖ **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.
- ❖ **LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)
- ❖ **LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- ❖ **LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.
- ❖ **MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

I.2.8.3. Détermination des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

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

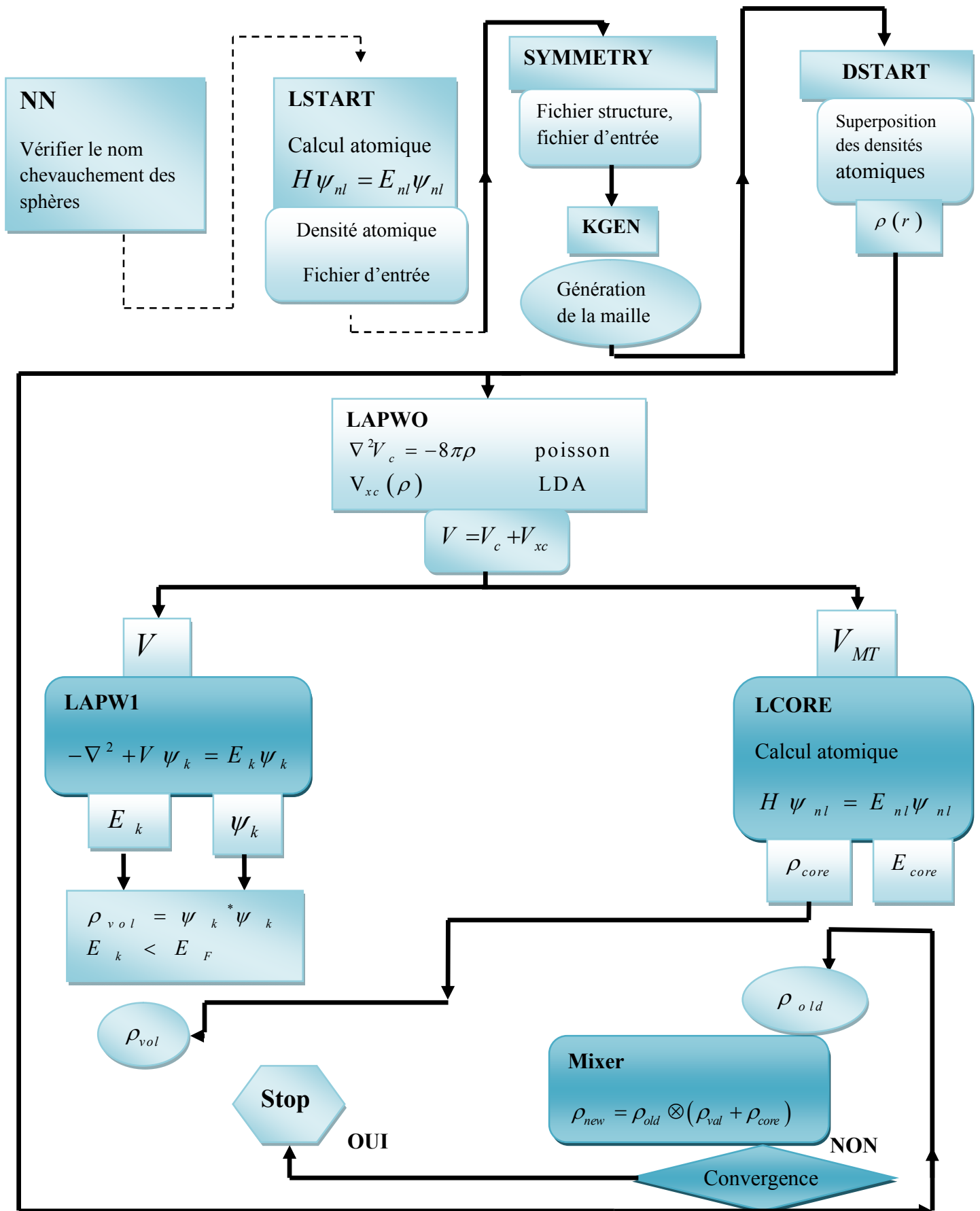


Figure. I.5 : L'organigramme des programmes du code WIEN2K.

Référence

- [1] C.Kittel, introduction à la physique de l'état solide, (1996).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
- [4] V. Fock, Z.Phys., 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [5] W. Pauli Jr., Z. Phys. 31, 765 (1925).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [8] Szabo, A. Ostlund, N. S. Modern Quantum Chemistry. Mineola, New York: Dover Publishing (1996).
- [9] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [10] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).
- [11] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc.26 ,376(1930).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [13] Norman H. March, Electron Density Theory of atoms and Molecules, Elsevier Science& Technology Books, 339 (1997).
- [14] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [15] F. Tran and P. Blaha, phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [16] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [17] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, 196208(2007).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).

- [20] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846(1937).
- [21] J.C. Slater *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35(1964).
- [22] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B.* 42 8858(1990).
- [23] L.F. Matheiss and D.R. Hamann, *Phys.Rev.B*33, 823 (1986).
- [24] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys.Rev.B*16, 1748 (1977).
- [25] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881(1993).
- [26] D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* 10 3107(1977).
- [27] D. Singh, *Phys. Rev. B.* 43 6388(1991).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University (1993).
- [29] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* 42 2051(1990) .
- [30] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist.*81 545(1996).
- [31] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*74 1387(1995).
- [32] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81 1038(1998).
- [33] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*75 3545(1995).

Chapitre II

Généralités sur les alliages

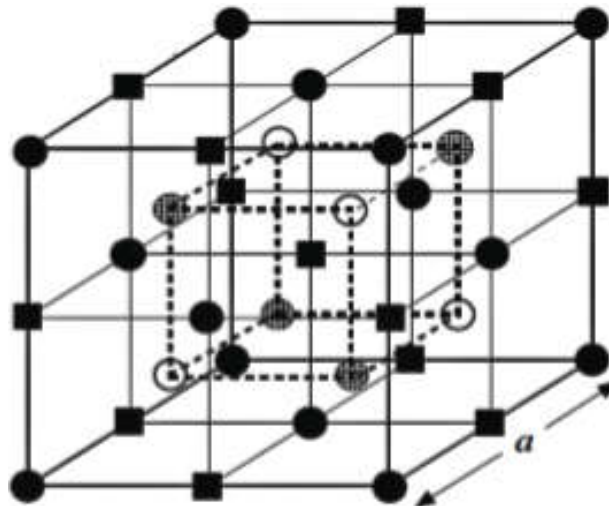
Heusler et half-Heusler

II.1. Introduction

En 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, sans avoir aucun élément ferromagnétique comme Fe, Co, Ni et Gd. Les alliages Heusler ont attiré plus d'attention de la communauté spintronique depuis la première prédiction de la demi-métallicité sur un demi Heusler NiMnSb par Groot et al en 1983. Les alliages Heusler sont donc connus pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques demi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de spin polarisation à température ambiante en raison de leur haute température de curie et de grands moments magnétiques intrinsèques.

II.2. Alliages Heusler

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que *la figure .II.1* représente ces différents types d'alliages :



	●	○	■	⊗
	A	B	C	D
demi-Heusler (C1b) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler (L21) : X2YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire : (XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X2Y	X	X	Y	Z

Figure. II.1 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01. **La figure II.2** montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

XYZ 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. II.2 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre de half-heusler matériaux

Peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

II.2.1. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule où la X_2YZ valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [2].

II.2.2. Les alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom de composés Heusler de type $LiMgPdSb$ [3] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X , X' et Y sont des atomes de métaux de transition.

II.2.3. Les alliages Full-Heusler

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est X_2YZ dont X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. Y étant remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. X_2YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype.

II.2.4. Les alliages Half-Heusler

Alliages demi-Heusler « Half-Heusler » ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Leurs structures cristallographiques est $C1_b$ avec le groupe d'espace cubique $F-\bar{4}3m$ (groupe d'espace N° 216).

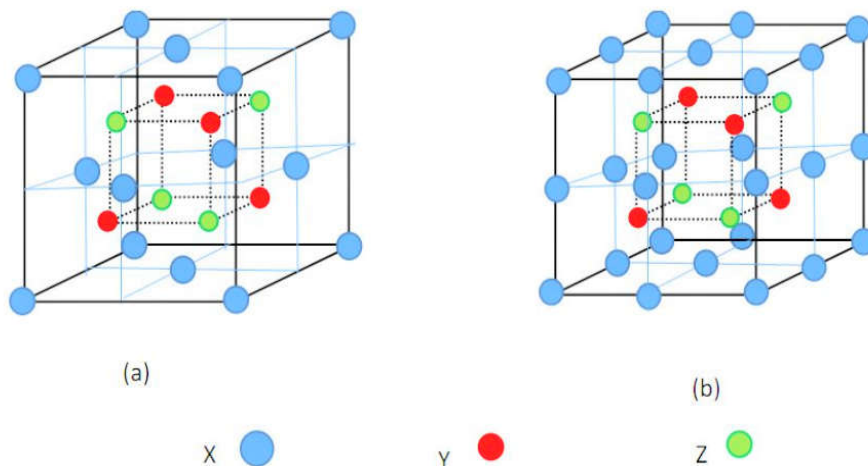


Figure. II.3 : Structure cristalline de Half Heusler alliage XYZ (a) et de Full Heusler alliage X_2YZ (b).

II.2.5. Structure cristalline

II.2.5.1. Les alliages half heusler

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F\bar{4}3m$, $C1_b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (**Figure.II.4**). Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [4]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le **Tableau.II.1**

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
II	Y	Z	X

Tableau. II.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

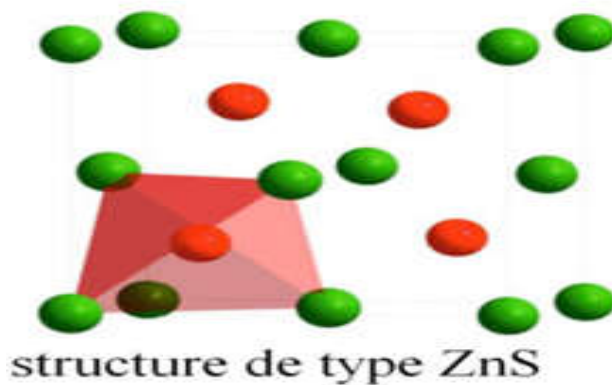


Figure. II.4 : La structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.

II.3. Le Magnétisme et les alliages de Heusler

II.3.1. Les différentes formes de magnétisme

L'état magnétique de la matière dépend de :

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

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 ➤ Distance plus (AFM) ➤ 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 magnétique ayant des M différents $M_{tot} \neq 0$ ➤ Ordonnés antiparallèlement ➤ Existe une interaction. ➤ Distance suffisamment petites. 	

Tableau. II.2 : Les différents types de comportement magnétique.

II.3.2. Le comportement de Slater-Pauling

Les alliages Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient selon le nombre d'électrons de valence (N_v) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé Slater-Pauling [5-6-7].

Le moment total des alliages half Heusler (half métallique) peut être estimé par la règle simple $\mu_{tot} = Z_t - 18$ étant donné que Z_t est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur

est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down $Z_i = N^\uparrow + N^\downarrow$, tandis que le moment total μ_{tot} est la différence $\mu_{tot} = N^\uparrow - N^\downarrow$.

II.4. Les matériaux demi-métallique

II.4.1. Définition d'un demi-métallicité

De Groot et ses collaborateurs [8] ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique dont la définition est relativement simple. C'est un matériau caractérisé par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down"). Alors 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 isolant. 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.II.5*).

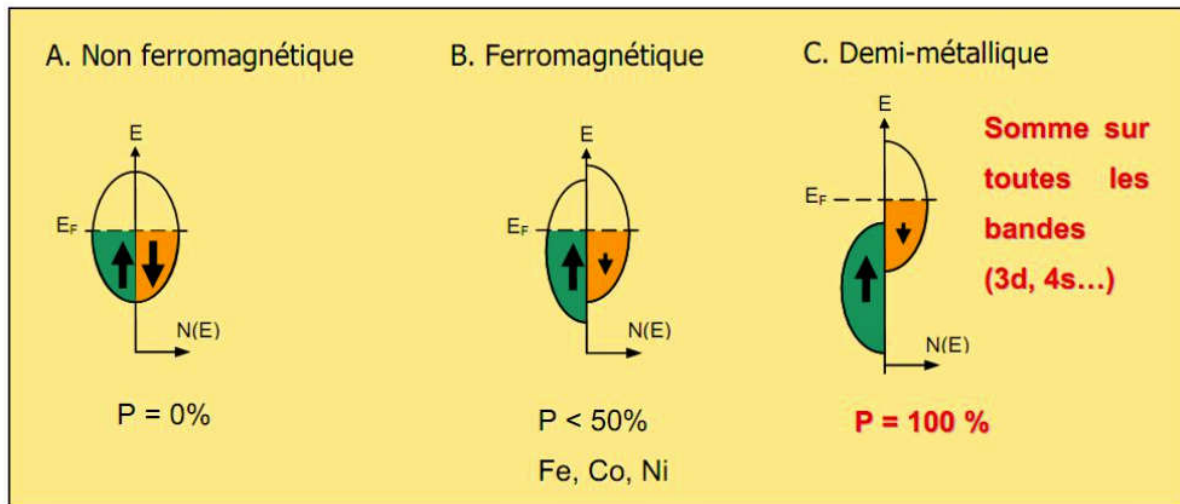


Figure. II.5 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau Demi-métallique (C).

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.

D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires.

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.

II.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique

Ces dernières années, la spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Bien que cette thèse se focalise principalement sur l'étude de matériaux magnétiques pour les hyperfréquences, nous avons décidé de présenter cette section en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

II.5.1. définition de spintronique

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975 [9], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson and Silsbee en 1985 [10], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Giant Magnétorésistance) découvert par Fert.etal.en 1988 [11], et Grünber et al. en 1989 [12].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d , des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spin down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériaux ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

II.5.2. Magnétorésistance Géante(GMR)

La GMR peut être observée dans un empilement de type **Ferro/Métal/Ferro**. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance M_R est donné par la relation suivante :

$$M_R = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}$$

Où $R_{\uparrow\downarrow}$ et $R_{\uparrow\uparrow}$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs (**Figure.II.6**), est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement **Ferro/Métal/Ferro** où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée "douce". Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure". D'une manière générale, des matériaux ferromagnétiques avec des coercitifs plus élevés que

ceux de la couche douce sont utilisés, mais la différence de coercitif peut aussi être obtenue par "durcissement" à l'aide d'un couplage ferro-antiferro, permettant de décaler le cycle d'hystérésis des couches ferromagnétiques.



Figure. II.6: Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.

II.4.3. Magnétorésistance Tunnel

La TMR peut être observé dans les systèmes **Ferro/Isolant/Ferro**. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et pour les spins down, de part et d'autre de la barrière.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou de l' Al_2O_3 . Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [9], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. Sur des empilements Co/ Al_2O_3 /CoFe [13], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métallique), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant

demi-métalliques les plus connus sont le Fe_3O_4 , le CrO_2 ou les alliages Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante [14]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

II.4.4. Les applications

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl [14], et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [15]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [16]. A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

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

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

Références

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016).
- [2] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [3] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009).
- [4] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer;75-184, (1988).
- [5] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. J. Magn. Magn. Mater. 124 305(1993).
- [6] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. J. Magn. Magn. Mater. 70 ,313,(1987).
- [5] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, —Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,|| Phys. Rev. B, vol. 66, no. 17, (2002).
- [6] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel,|| Phys. Rev., vol. 49, no. 7, pp. 537–545, (1936).
- [7] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals,|| Phys. Rev., vol. 54, no. 11, pp. 899–904, (1938).
- [8] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett 50, 2024(1983).
- [9] M. Julliere. Physics Letters A, 54:225 –226, (1975).
- [10] M. Johnson and R. H. Silsbee... Phys. Rev. Lett., 55:1790–1793, (1985).
- [11] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61:2472–2475,(1988).
- [12] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39:4828–4830, (1989).
- [13] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. Applied Physics Letters, 69:708–710, (1996).

[14] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Applied Physics Letters, 95:182502, (2009).

[15] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Journal of Applied Physics, 105:07B110, (2009).

[16] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. Journal of Physics : Condensed Matter, 12 :1827, (2000).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Les méthodes de type ab initio autorisent la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et plus récemment, de prédire de nouveaux effets dans un souci de conception de nouveaux matériaux. L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés thermodynamiques, structurales, électroniques, magnétiques de ces composés de type X YZ Half-Heusler KCrZ (Z=S, Se, et Te).

III.2. La structure cristalline des composés KCrZ (Z=S, Se, et Te)

Les alliages Half- Heusler ont une formule de XYZ. Dans ce travail X est K, Y est Cr et Z appartient au groupe principale S, Se, Te.

Les composés KCrZ(S, Se, Te) se cristallisent dans une structure à face centrée (CFC) $C1_b$, trois arrangements possibles ont été pris en compte :

L'atome	Type I	Type II	Type III
K	(0.25,0.25,0.25)	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)
C	(0.75,0.75,0.75)	(0.75,0.75,0.75)	(0.75,0.75,0.75)
Z (S ,Se ,Te)	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)	(0,0,0)

Tableau .III.1 : Les positions des atomes des composés KCrZ (Z=S, Se, Te).

La représentation de la structure cristalline des composés KCrZ (Z=S, Se, Te) est schématisée dans *la figure .III.1*.

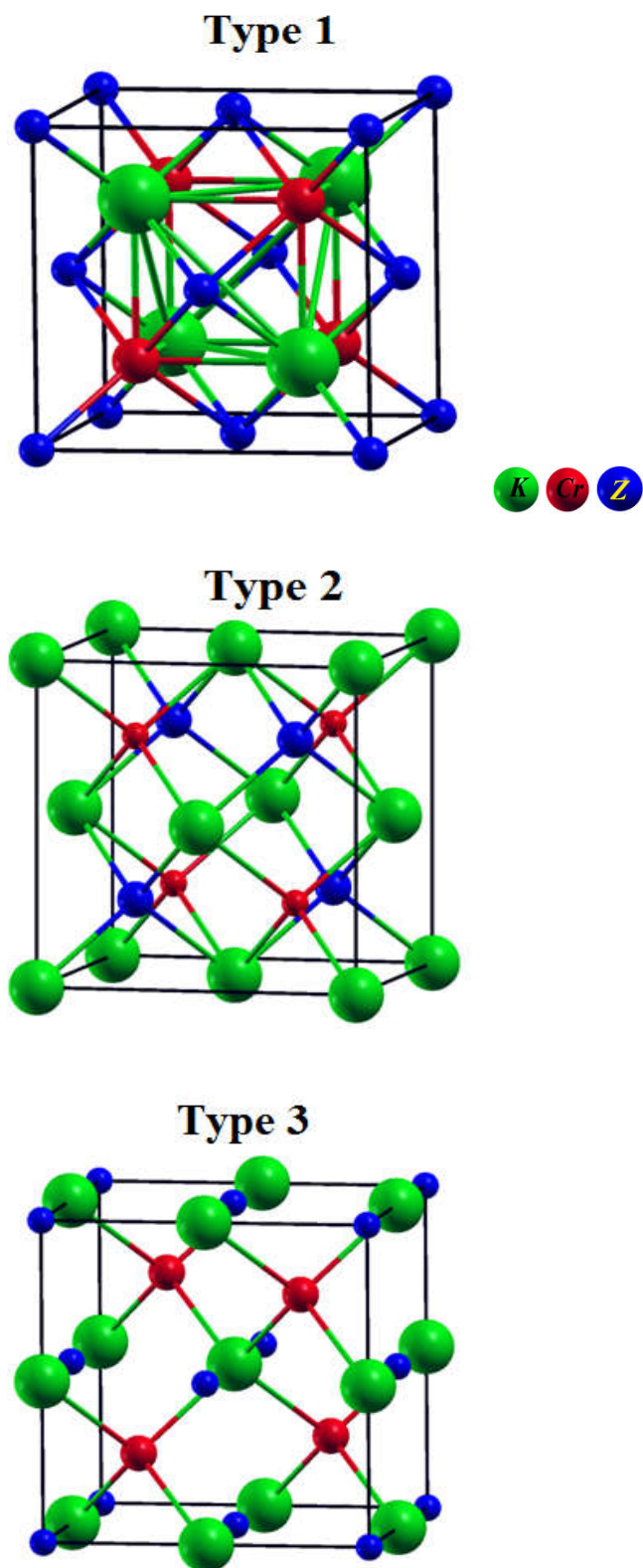


Figure .III.1 : Structure cristalline du composé $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) dans les trois types.

III.3. Détails des calculs

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

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) Paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [4].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ❖ Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- ❖ La région interstitielle (la région qui reste entre les sphères).

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

Les rayons de Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons

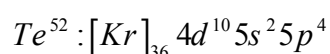
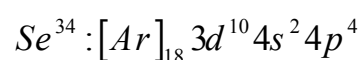
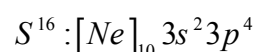
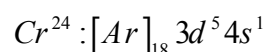
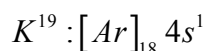
utilisées pour les atomes K, Cr, S, Se et Te (**Tableau (III.2)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Ce choix est basé sur deux critères :

- 1) Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2) Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
 - ❖ Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max}$ avec R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - ❖ G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
 - ❖ Le nombre de points K considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

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

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :



Les configurations des électrons de valence pour les éléments de transition sont : $K (4s^1)$, $Cr (3d^5 4s^1)$, $S (3s^2 3p^4)$, $Se (4s^2 4p^4)$ et $Te (5s^2 5p^4)$. Les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) présentent 13 électrons de valence.

III.3.1. Convergence de $R_{MT} * K_{max}$ et NK_{point}

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure $R_{MT} * K_{max}$ et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin appelée K-points pour chacun des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$). Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT} * K_{max}$ et NK_{points} pour pouvoir fixer la valeur de paramètre de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première zone de Brillouin.

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) dans les trois types en utilisant l'approximation GGA.

<i>L'approximation GGA</i>						
<i>Les composés</i>	<i>Les Types</i>	$R_{MT} K_{max}$	K_{point}	$R_{MT}(K)$	$R_{MT}(Cr)$	$R_{MT}(Z = S, Se, Te)$
<i>KCrS</i>	<i>Type 1</i>	9	1000	2.1	2.2	2.0
<i>KCrSe</i>				2.5	2.5	2.5
<i>KCrTe</i>				2.5	2.5	2.5
<i>KCrS</i>	<i>Type 2</i>	9	1000	2.1	2.2	2.0
<i>KCrSe</i>				2.0	2.0	2.0
<i>KCrTe</i>				2.1	2.2	2.4
<i>KCrS</i>	<i>Type 3</i>	9	1000	2.1	2.2	2.0
<i>KCrSe</i>				2.1	2.2	2.3
<i>KCrTe</i>				2.1	2.2	2.4

Tableau .III.2 : Les valeurs de R_{MT} , K_{point} et $R_{MT} * K_{max}$ des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).

- A titre d'exemple nous montrons sur la **Figure III.2** et **Figure III.3** la variation de l'énergie totale du système à partir d'un nombre de points spéciaux k de l'ordre de 1000 et $R_{MT} K_{max}$ l'ordre de 9.

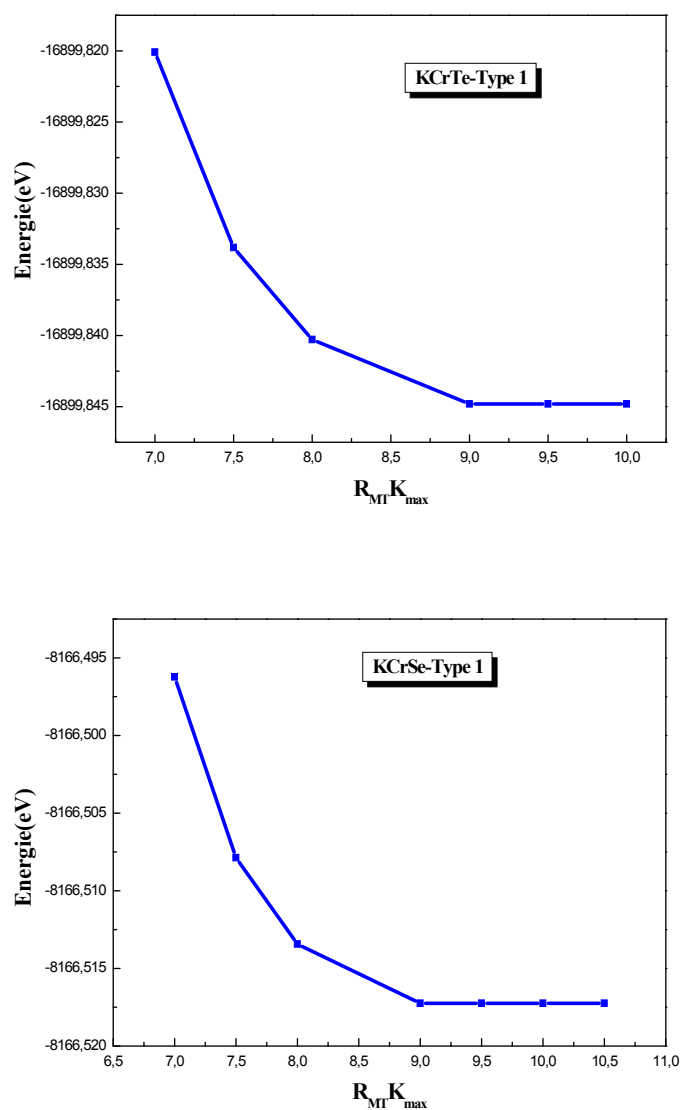


Figure .III.2 : Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction De paramètre de coupure $R_{MT} K_{max}$ des composés KCrZ (Se, Te) pour le type 1.

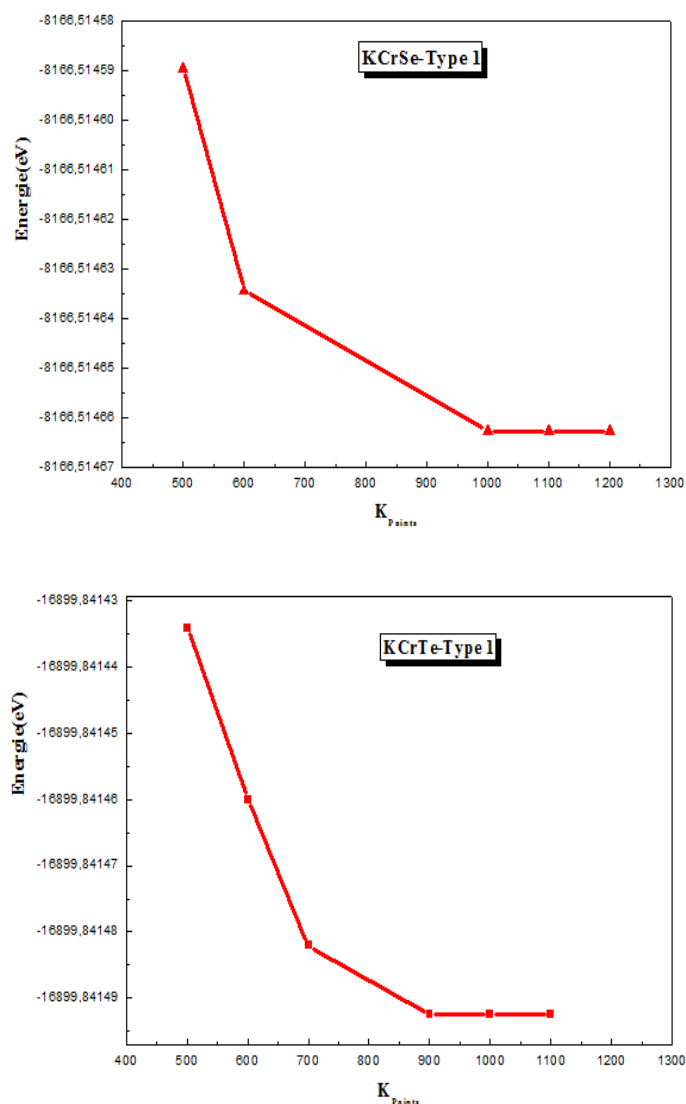


Figure III.3 : Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première zone irréductible de Brillouin.

III.4. Les propriétés structurales du composé KCrZ (Z=S, Se, Te)

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés KCrZ (Z=S, Se, Te)

Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. On commence par le calcul de l'énergie totale d'une façon auto-cohérente.

Pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 voisines de la valeur expérimentale). Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa

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

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

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

$$\text{Où} \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III.3})$$

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

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

Afin d'étudier la stabilité structurale des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$), nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans spin polarisé et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) sans et avec spin polarisé dans les 3 types structurales. A partir de ces figures nous constatons que l'état le plus stable pour tous les composés est l'état ferromagnétique (spin polarisé) pour tous les types. Cela est bon accord avec des études antérieures.

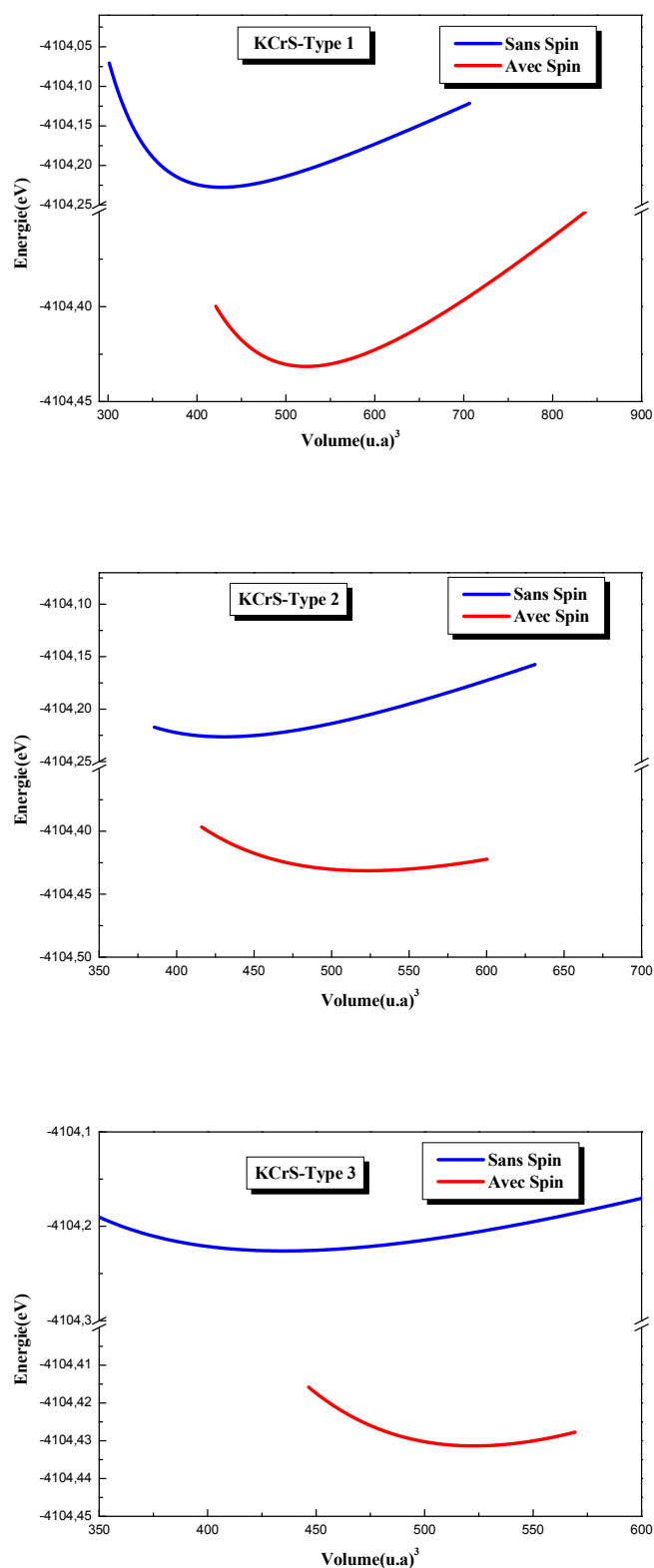


Figure III.4.a : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique de composés *KCrS* dans les trois types.

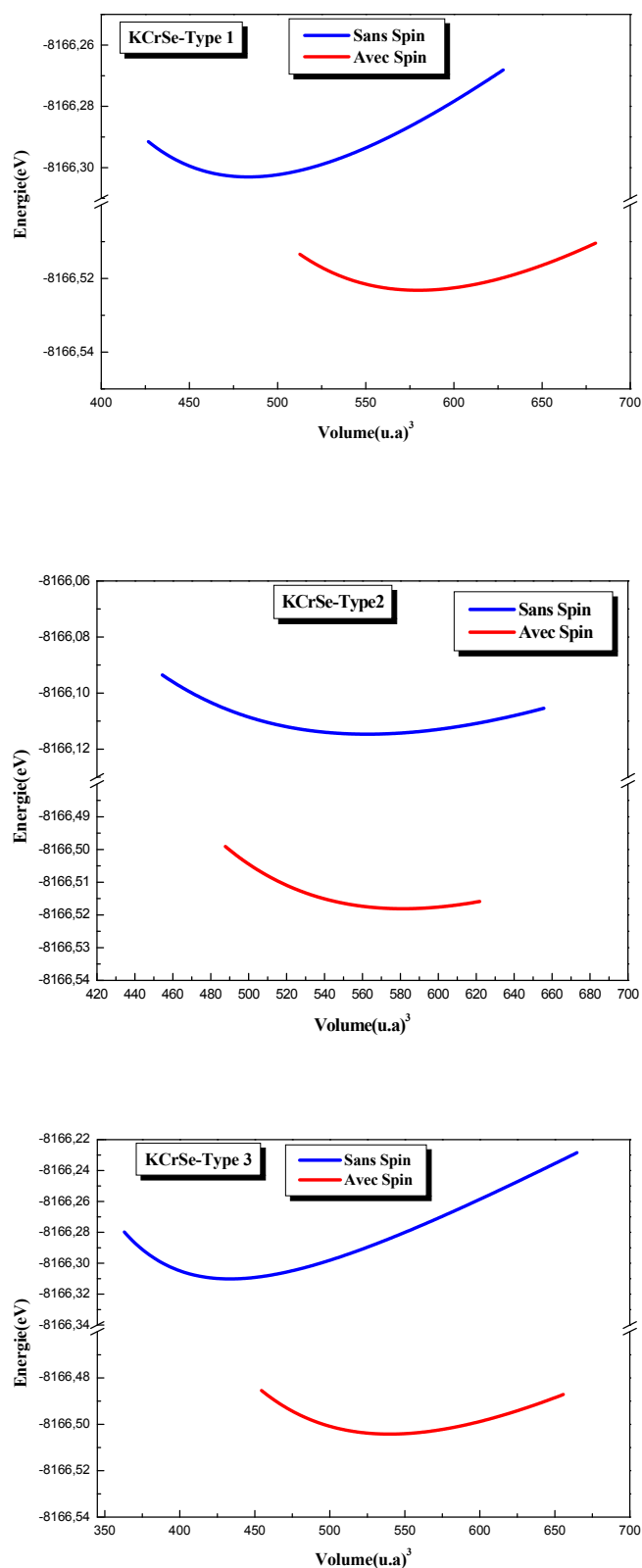


Figure .III.4.b : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique de composés *KCrSe* dans les trois types.

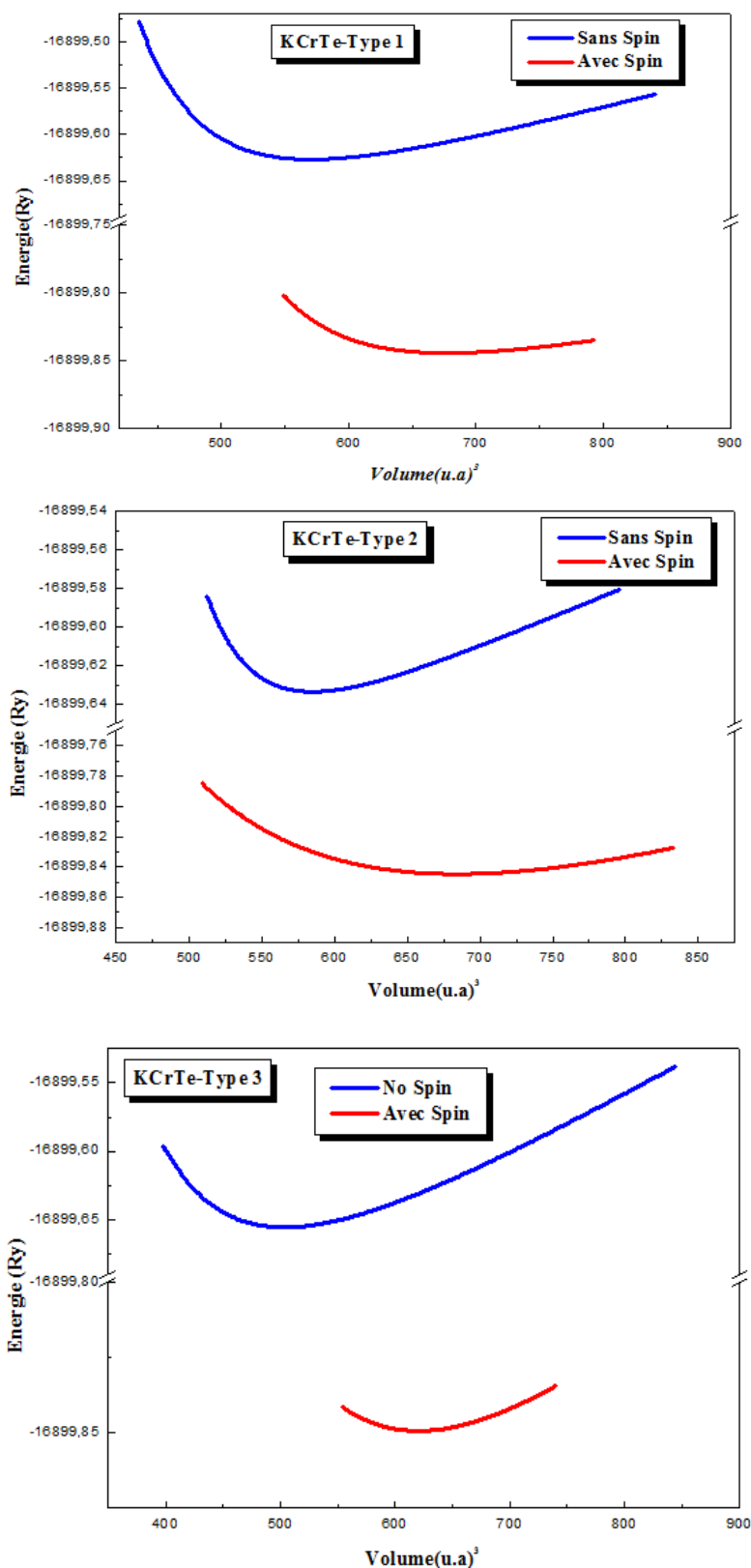


Figure .III.4.c : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique de composés *KCrTe* dans les trois types.

Les composés	Les types	Les grandeurs	GGA		Autre calculs
			Spin	Sans-Spin	
KCrS	Type 1	a (Å)	6.76	6.32	6.71 ^[8]
		B(GPa)	29.68	47.81	
		B	5.07	6.21	
	Type 2	a (Å)	6.76	6.34	6.9 ^[8]
		B(GPa)	30.12	45.25	
		B	4.51	45.40	
	Type 3	a (Å)	6.76	6.36	6.60 ^[8]
		B(GPa)	30.28	43.60	
		B	4.62	4.04	
KCrSe	Type 1	a (Å)	7.00	6.59	6.91 ^[8]
		B(GPa)	29.06	39.20	
		B	4.79	5.15	
	Type 2	a (Å)	7.01	6.93	6.98 ^[8]
		B(GPa)	26.28	21.86	
		B	4.67	3.35	
	Type 3	a (Å)	7.01	6.68	6.75 ^[8]
		B(GPa)	26.53	43.47	
		B	4.54	6.33	
KCrTe	Type 1	a (Å)	7.37	6.96	7.11 ^[8]
		B(GPa)	22.54	46.41	
		B	9.33	9.14	
	Type 2	a (Å)	7.40	6.94	7.41 ^[8]
		B(GPa)	22.14	27.66	
		B	4.41	3.32	
	Type 3	a (Å)	7.16	6.68	7.11 ^[8]
		B(GPa)	26.63	42.68	
		B	4.62	6.17	

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

- Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les trois composés dans différentes types.
- Les valeurs des paramètres de maille pour le composé KCrS ont les mêmes valeurs pour tous les types tels que le module de compressibilité augmente de type 1 vers type 3 respectivement.
- Lorsqu'on remplace l'atome Se par l'atome Te on observe une augmentation du paramètre de maille (a) avec une diminution de module de compressibilité

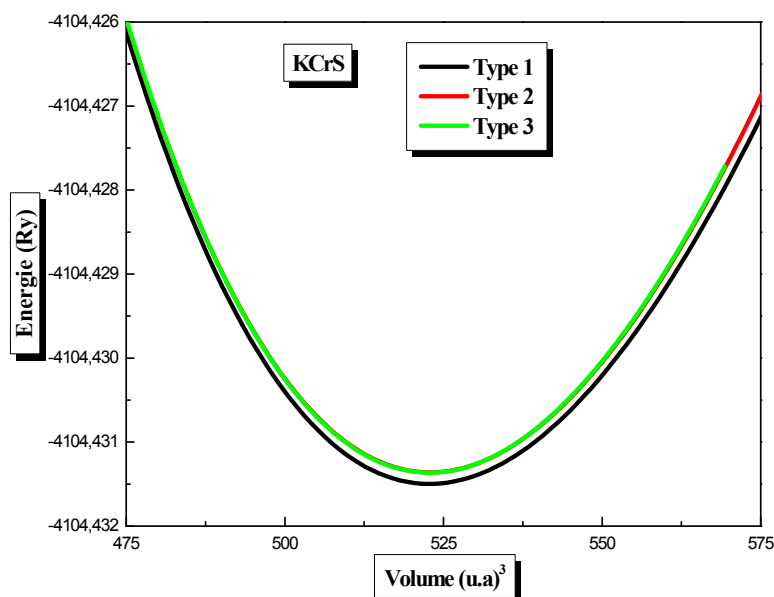
B, tandis que le paramètre de maille diminue de type 2 vers type 3 pour le composé KCrTe avec une augmentation de module de compressibilité.

- La représentation de module de compressibilité dans le tableau.III.3 montre que le composé KCrS a une module de compressibilité supérieure à celle des composés KCrSe et KCrTe dans tous les types ce qui suggère que le composé KCrS est plus durs que les autres composés.
- Notons enfin que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome Z des atomes S, Se, Te. Par contre le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il diminue lorsque le numéro atomique de l'atome Z augmente.

Nos résultats sont donc une cohérence interne et ils sont très comparables avec d'autres résultats issus de la bibliographie.

III.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés KCrZ (Z=S, Se et Te)

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.III.5*.



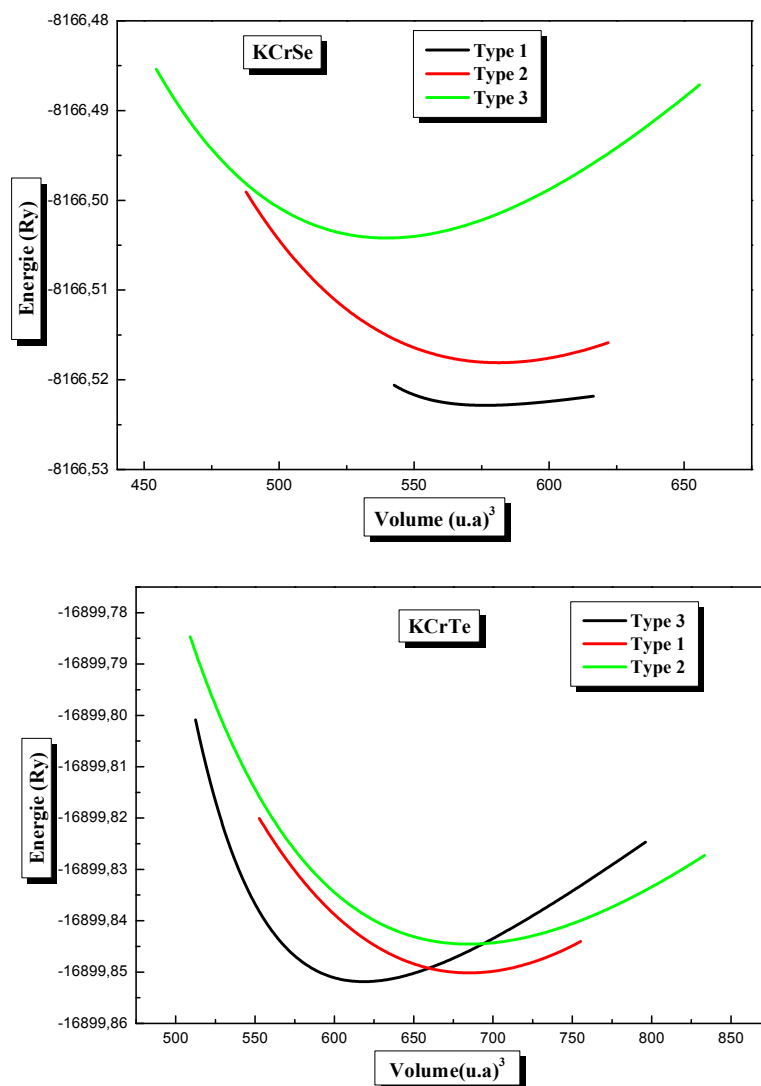


Figure .III.5: La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).

- ❖ La représentation de l'énergie en fonction du volume des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) dans le cas magnétique montre une stabilité de structure pour le type 1 de composé $KCrS$ et $KCrSe$ et type 3 pour le composé $KCrTe$.

III.4.3. Les distances interatomiques

La distance entre deux atomes qui exprime la longueur de la liaison varie selon la nature des deux atomes. Avant de calculer les distances interatomiques, nous allons déterminer la nature des liaisons composantes l'alliage $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) et avec le logiciel Xcrysden [9] nous observons quatre types de liaisons $K-K$, $K-Cr$, $K-Z$ ($Z=S, Se, Te$) et $Cr-Z$ ($Z=S, Se, Te$) dans l'état le plus stable, et les distances

interatomiques dans les trois types structurales et pour les trois phases magnétiques sont calculés à l'aide de l'approximation GGA sont présentées dans le (*Tableau.III.4*).

- ❖ D'après les résultats de ce tableau, on peut simplement observer que :
- ❖ Le remplacement de l'atome S par Se ensuite Te augmente la distance K-Z (S, Se, Te) de 2.3815 Å à 2.99 Å tandis que le remplacement de l'atome Se par Te n'affecte pas sur la distance entre Cr-Z (Se, Te).cette distance augmente lors du remplacement de l'atome S et Se.
- ❖ La distance de K-Cr augmente lors de remplacement de l'atome S par Se tandis que cette distance diminue lors de remplacement de l'atome Se par Te .On note que la distance entre K-K est supérieure de (4.242 – 4.5603 Å) par rapport aux autres liaisons atomiques.

Le composé	Distance N-N (u.a)			
	K-K	K-Cr	K-Z (Z=S, Se, Te)	Cr- Z (Z=S, Se, Te)
KCrS-1	4.5603	2.75	2.3815	2.3185
KCrSe-1	4.242	2.999	2.598	2.598
KCrTe-3	4.2426	2.5980	2.999	2.5980

Tableau .III.4 : Les distances entre proche voisin N-N des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).

III.5. Les Propriétés électroniques des composés KCrZ (Z=S, Se, Te)

La plupart des propriétés physiques du matériau sont liées aux propriétés électroniques, l'étude et l'analyse des propriétés électroniques d'un composé permettent de déterminer son comportement électronique et la nature des liaisons entre les atomes constituant le solide. Afin de mieux comprendre 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.

III.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 les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque.

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement 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.

Pour les conducteurs le spectre est caractérisé par le chevauchement des bandes de valence et de conduction en l'absence du gap énergétique.

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

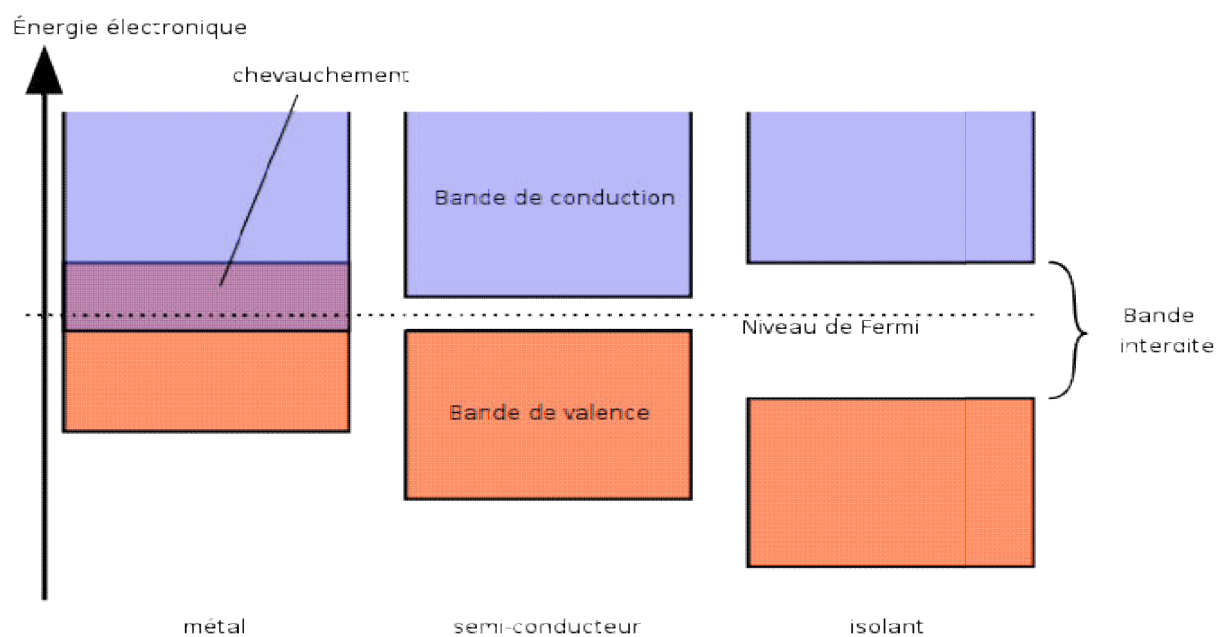


Figure III.6 : Comparaison des structures de bande électroniques des métaux, semi-conducteurs et isolants.

La première zone de Brillouin de la structure CFC est illustrée dans la Figure (III.7).

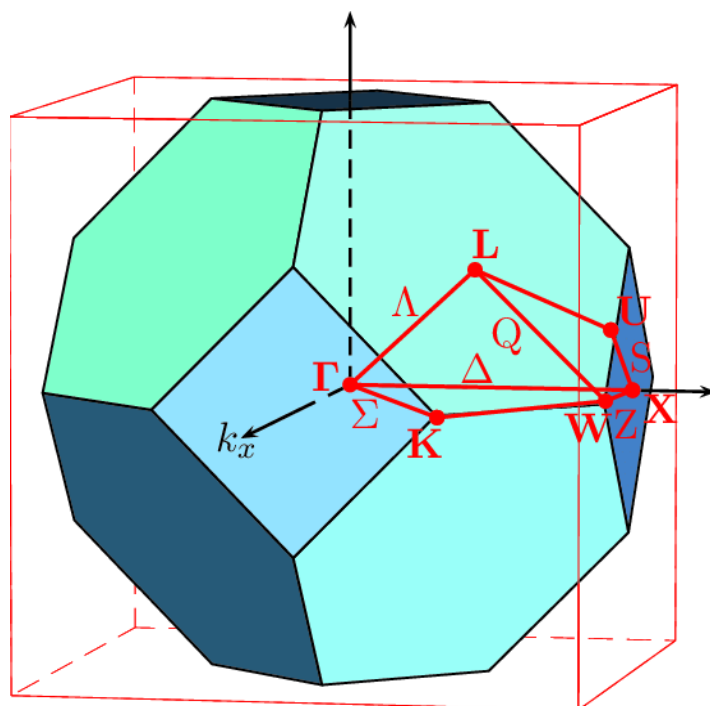


Figure III.7 : La première zone de Brillouin des structures CFC.

Nous avons calculé les bandes d'énergie des composés KCrZ ($Z=S, Se, Te$) le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin, Nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant l'approximation GGA, MBJ-GGA dans le type la plus stable.

Les figures (III.8.a), (III.8.b) et (III.8.c): représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

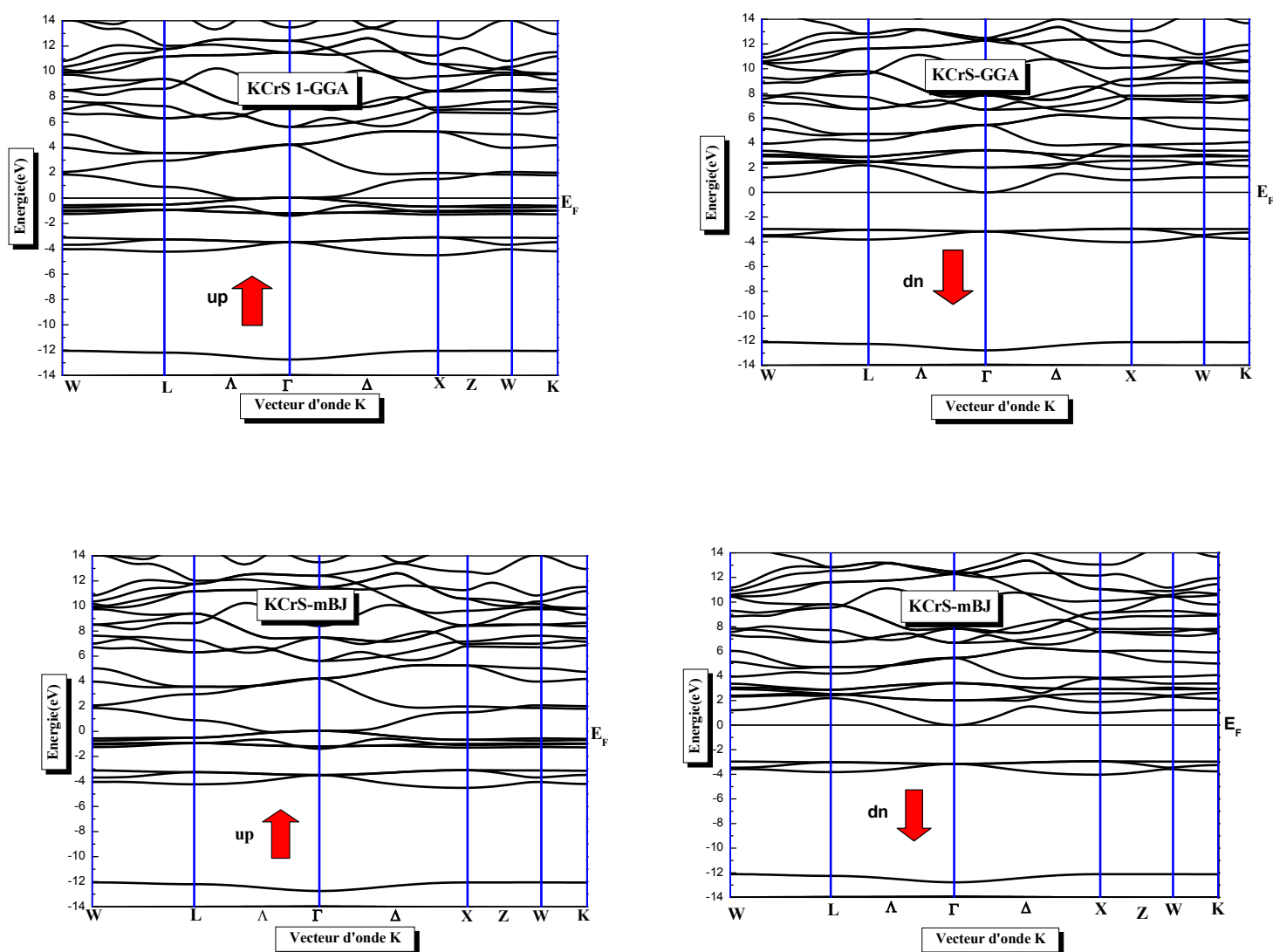


Figure .III.8.a : La structure de bandes du composé KCrS pour le type1 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.

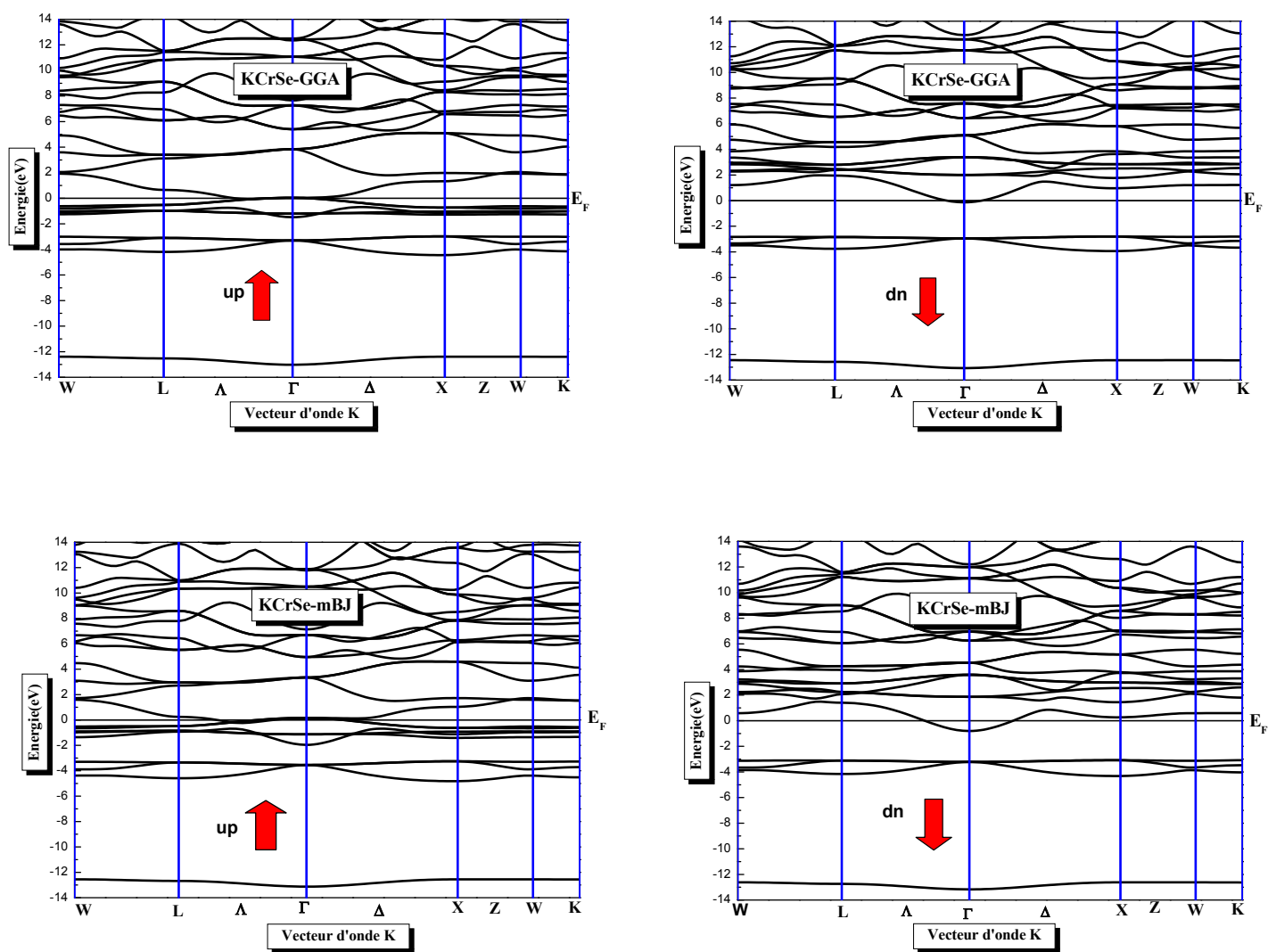


Figure .III.8.b : La structure de bandes du composé KCrSe pour le type1 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.

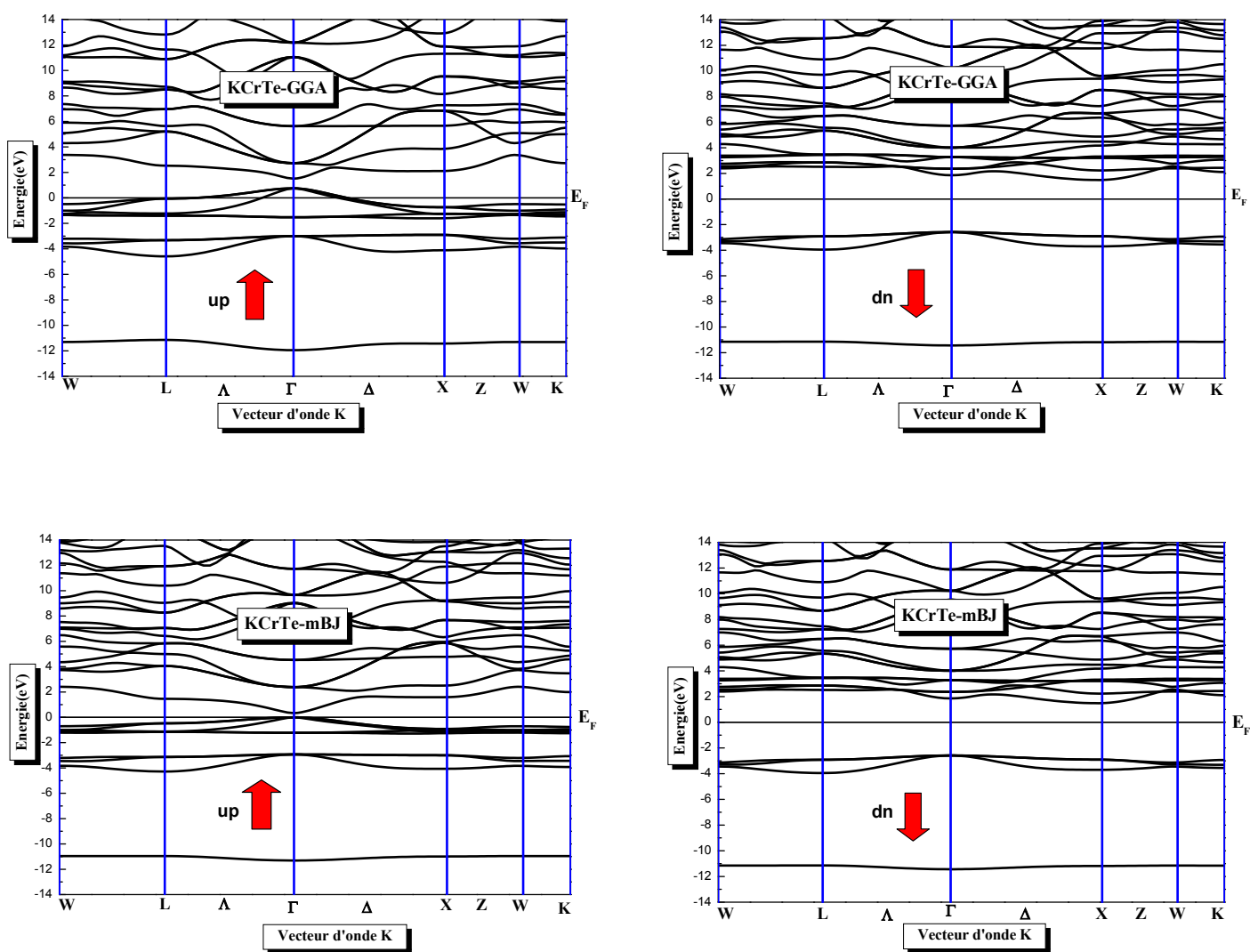


Figure .III.8.c : La structure de bandes du composé KCrTe pour le type 3 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.

Selon *la figure.III.8.a* : de la structure de bande du composé KCrS type 1 dans l'approximation GGA et mBJ-GGA :

✓ Dans le cas spin majoritaires on remarque l'absence du gap énergétique ,mais dans le spin minoritaires on peut observe un décalage des bandes de valence vers le bas avec un décalage vers le haut des bandes de conduction qui crée un gap énergétique directe entre le minimum de la bande du conduction E_C situé au point Γ de la premier zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence E_V situé au point Γ pour les spin minoritaires , donc on peut dire que le composé KCrS est demi-métal avec une gap E^Γ .

❖ Selon *la figure.III.8.b* : de la structure de la bande du composé KCrSe dans l'approximation GGA et mBJ-GGA :

✓ on remarque l'absence du gap énergétique pour les spins majoritaires (up), mais pour les spins minoritaires le niveau de fermi traverse la bande de conduction qui décaler vers le bas avec l'existence d'un gap énergétique indirecte (Γ -X), donc le composé KCrSe est un demi-métal dans les deux approximations GGA et MBJ-GGA

❖ Selon *la figure.III.8.c* : de la structure de bande du composé KCrTe type 3 dans l'approximation GGA et mBJ :

✓ Dans le cas spin majoritaires on remarque l'absence du gap énergétique, mais dans le spin minoritaires on peut observe un décalage des bandes de valence vers le bas avec un décalage vers le haut des bandes de conduction qui crée un gap énergétique indirecte entre le minimum de la bande du conduction E_C situé au point X de la premier zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence E_V situé au point Γ pour les spin minoritaires , donc on peut dire que le composé KCrTe est demi-métal avec une gap E_X^Γ .

III.5.2. Gap énergétique des composés KCrZ (Z=S, Se, Te)

Le composé	Les spins	E _g (eV)		Autre calculs Gap (eV)
		GGA	mBJ	
KCrS	Up	0	0	0
	Down	3.147	3.148	3.15 ^[8]
KCrSe	Up	0	0	0
	Down	2.814	2.41	2.85 ^[8]
KCrTe	Up	0	0	0
	Down	3.79	4.94	2.92 ^[8]

Tableau .III.5 : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés KCrZ (Z=S, Se, Te).

- Les valeurs du gap énergétique calculée pour le composé KCrS sont en d'accord avec les autres calculs [8] pour l'approximation GGA et mBJ-GGA.
- le composé KCrSe a un gap énergétique en d'accord avec autre calculs [8] pour l'approximation GGA, tandis que dans l'approximation mBJ-GGA le gap est sous estimé.
- Le composé KCrTe est surestimé à celle trouvée dans l'autre calcul [8] pour les deux approximations GGA et mBJ- GGA.

III.5.3. La densité d'états électronique

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles. On utilise deux approximations GGA et mBJ pour le calcul de la densité d'états électroniques totale et partielle pour les trois types de chaque composé.

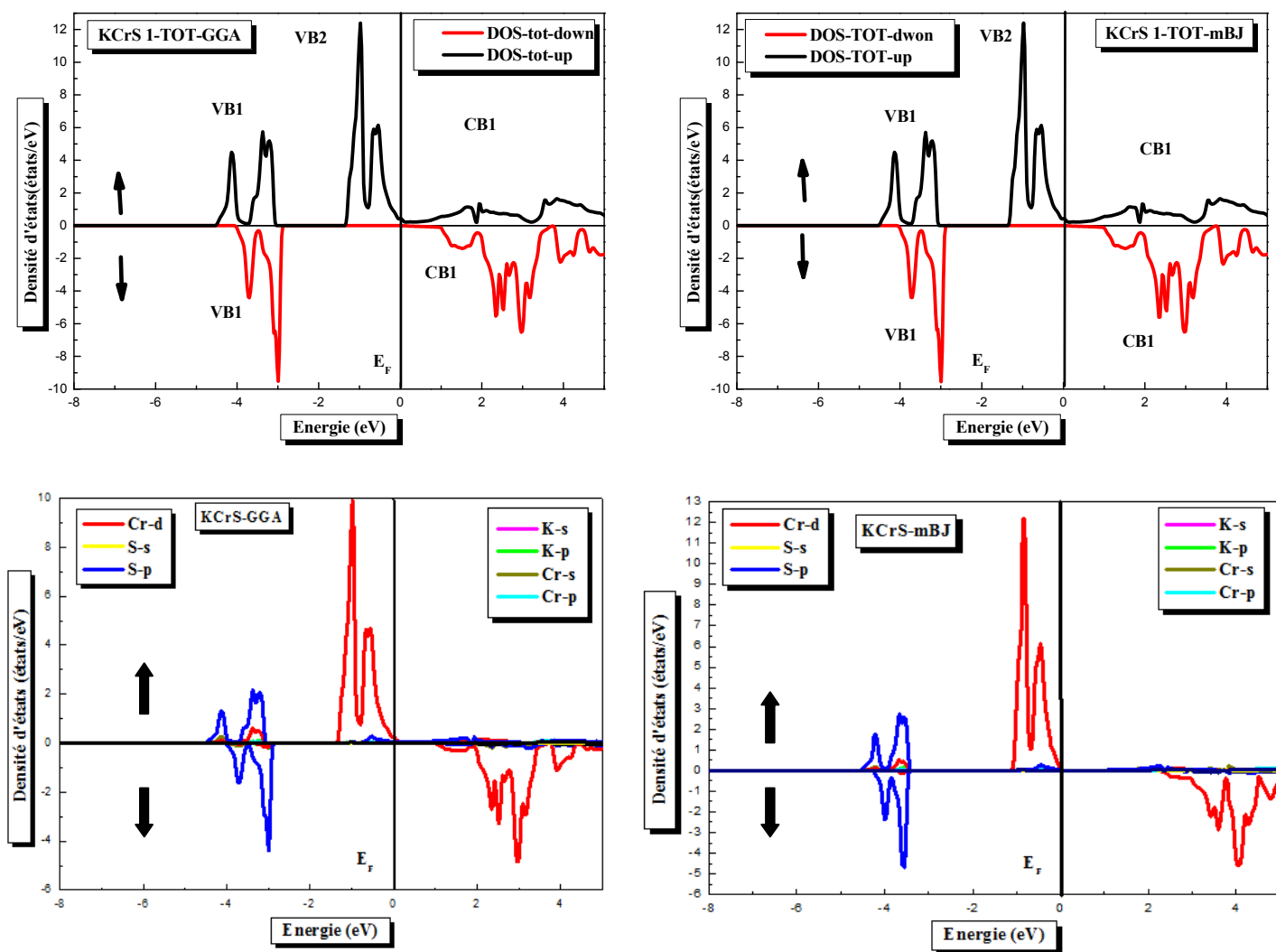


Figure .III.9.a : La densité d'états électroniques du KCrS dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

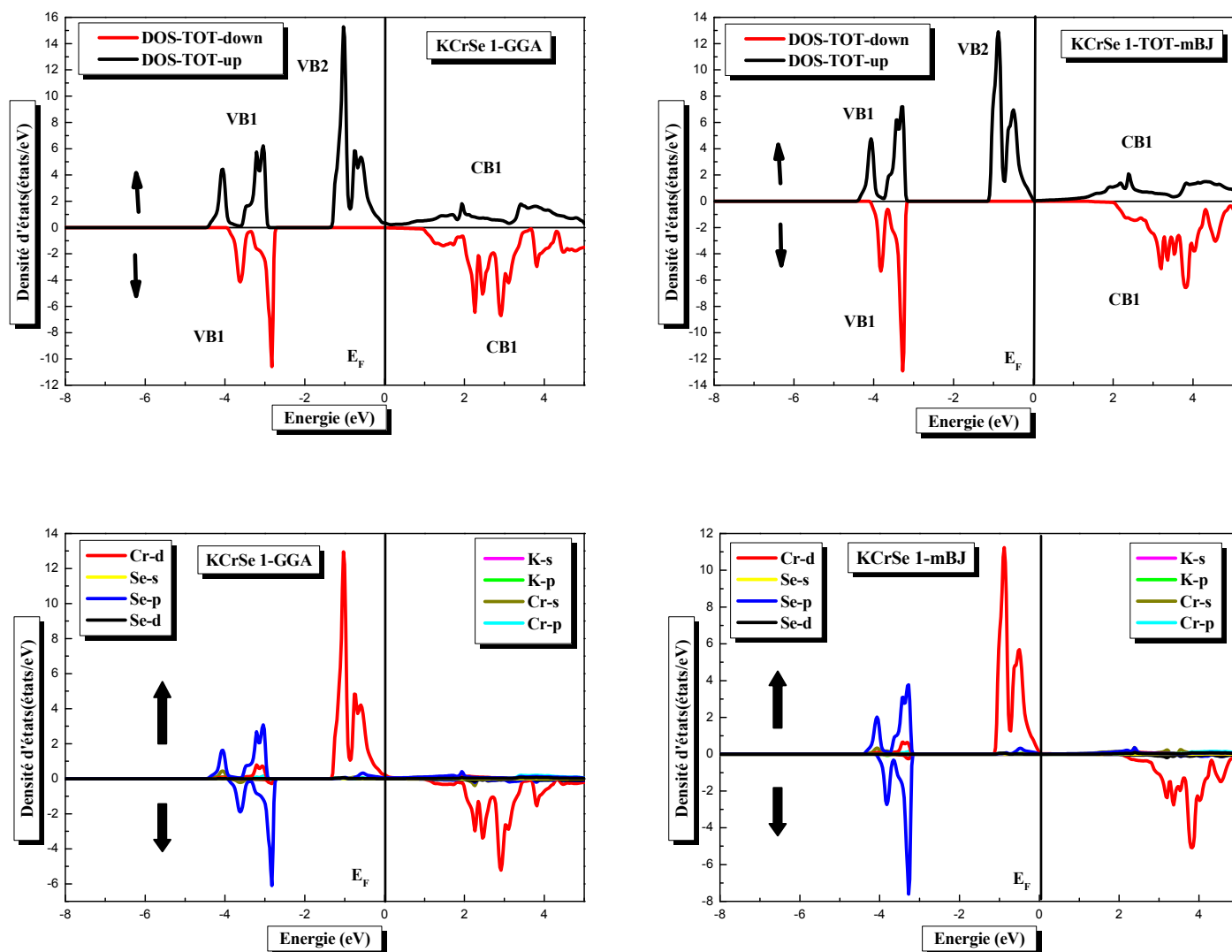


Figure .III.9.b : La densité d'états électroniques du KCrSe dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

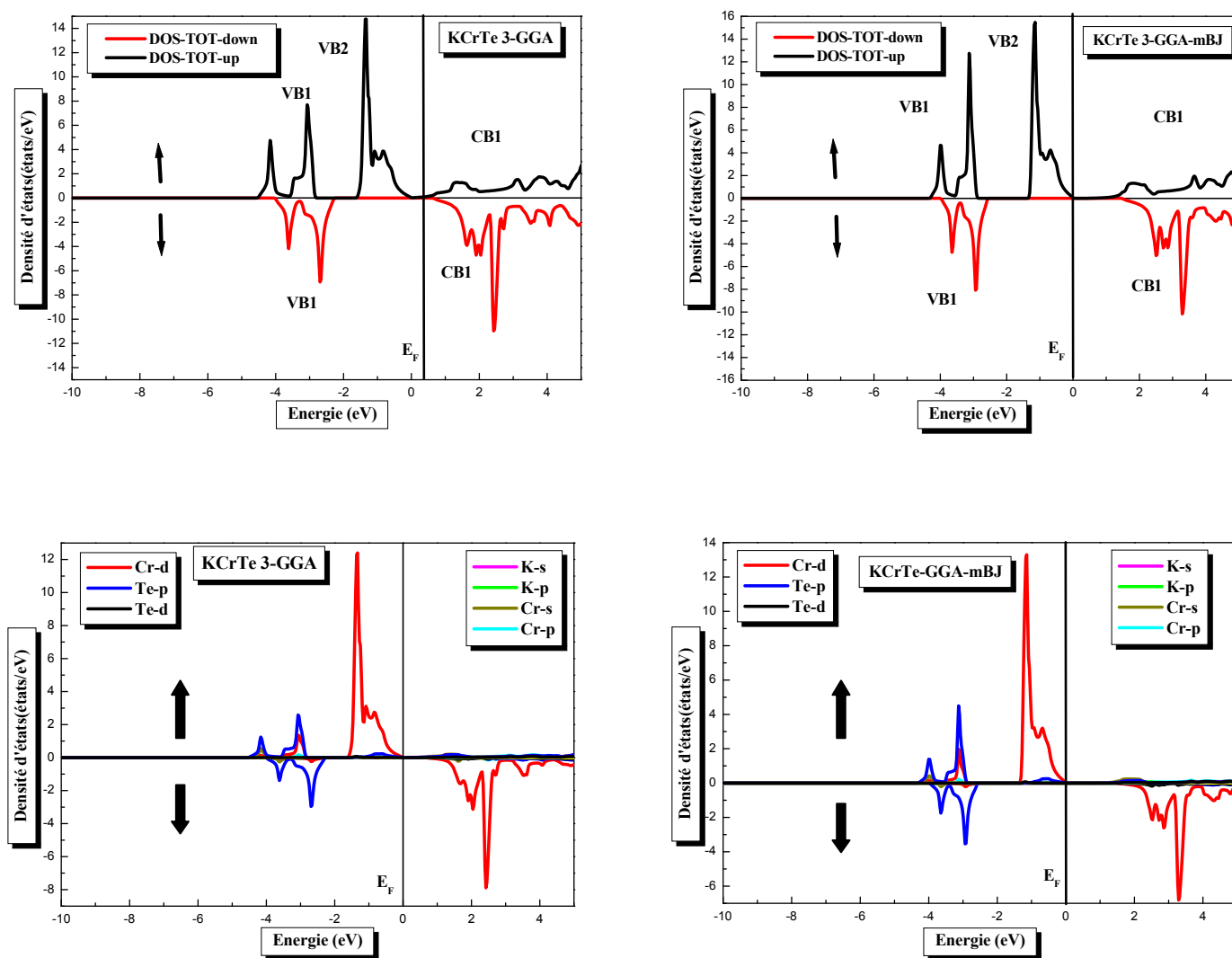


Figure .III.9.C : La densité d'états électroniques du KCrTe dans le type 3 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

Les figures .III.9.a, III.9.b, III.9.c représentent la densité d'états totale et partielle des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) calculées par GGA et mBJ-GGA. On remarque une similarité entre les figures par rapport à la division des régions et aussi aux contributions des orbitales. À partir des figures :

- ❖ ***Le composé $KCrS$ pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.***
 - ***Pour le cas des spins up :***
 - ✓ Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distinctes séparées entre elles par des gaps nous appelons VB1, VB2.
 - ✓ La partie VB1 entre (-4.5 eV et -3 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de l'atome S.
 - ✓ La partie VB2 entre (-1.2 eV et E_F) est dominée par une contribution forte de l'orbitale « d » de l'atome Cr.
 - ***Pour le cas des spins down :***
 - ✓ La bande de valence contient une seule région énergétique VB1 entre (-4eV et -2.9 eV) dominé par une combinaison d'orbitale p de l'atome S avec une intensité moyenne.
 - ✓ Dans CB1 : Pour la bande de conduction on a une contribution forte de l'orbitale d de l'atome Cr.
- ❖ ***On remarque que la contribution des orbitales s, p des atomes Cr, K, S pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) est faible.***

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

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad (\text{III.5})$$

On a trois cas pour la polarisation en spin :

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

Tableau .III.6: Les différents types de polarisation en spin.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour les composés KCrZ (Z=S, Se, Te) dans le cas spin up et spin down sont rassemblées dans le **tableau III.7:**

L'approximation	N(E _F)			
	Composé	N(E _F) ↑	N(E _F) ↓	P
GGA	KCrS	0.421	0.0003	99.85%
	KCrSe	0.354	0.008	100%
	KCrTe	0.029	0	100%
mBJ-GGA	KCrS	0.420	0	100%
	KCrSe	0.039	0	99%
	KCrTe	0.037	0	100%

Tableau .III.7 : La densité électronique totale N(E_F) up et down de Fermi avec les deux approximations GGA et mBJ-GGA avec la polarisation P pour les composés KCrZ (Z=S, Se, Te).

- Selon les valeurs de **Tableau. III.7**, nous constatons que les composés KCrZ (Z=S, Se, Te) ayant une polarisation en spin $P=100\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F) \downarrow$ pour les spins minoritaires (down). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité des composés KCrZ (Z=S, Se, Te).

III.5.4. La densité de charge électronique

Généralement le calcul de la densité de charge électronique est présenté dans un plan, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la liaison dans le matériau, à savoir son caractère ionique ou covalent. La densité de charge présente un intérêt fondamental en sciences des matériaux, elle est d'une grande utilité lorsqu'on s'intéresse aux propriétés chimiques et physiques des semi-conducteurs. La connaissance de la distribution de la charge électronique dans les cristaux, nous donne une vue d'ensemble sur le caractère ionique de la liaison. Elle permet la prédiction du caractère des liaisons.

Pour mieux visualiser la nature des caractères des liaisons et pour expliquer le transfert de charge, nous avons calculé la densité de charge totale pour les composés KCrZ (Z=S, Se, Te) en utilisant l'approximation GGA dans le plan (110) les résultats obtenues sont illustrées dans *la figure. III.9.a*, *la figure. III.9.b* et *la figure. III.9.c*.

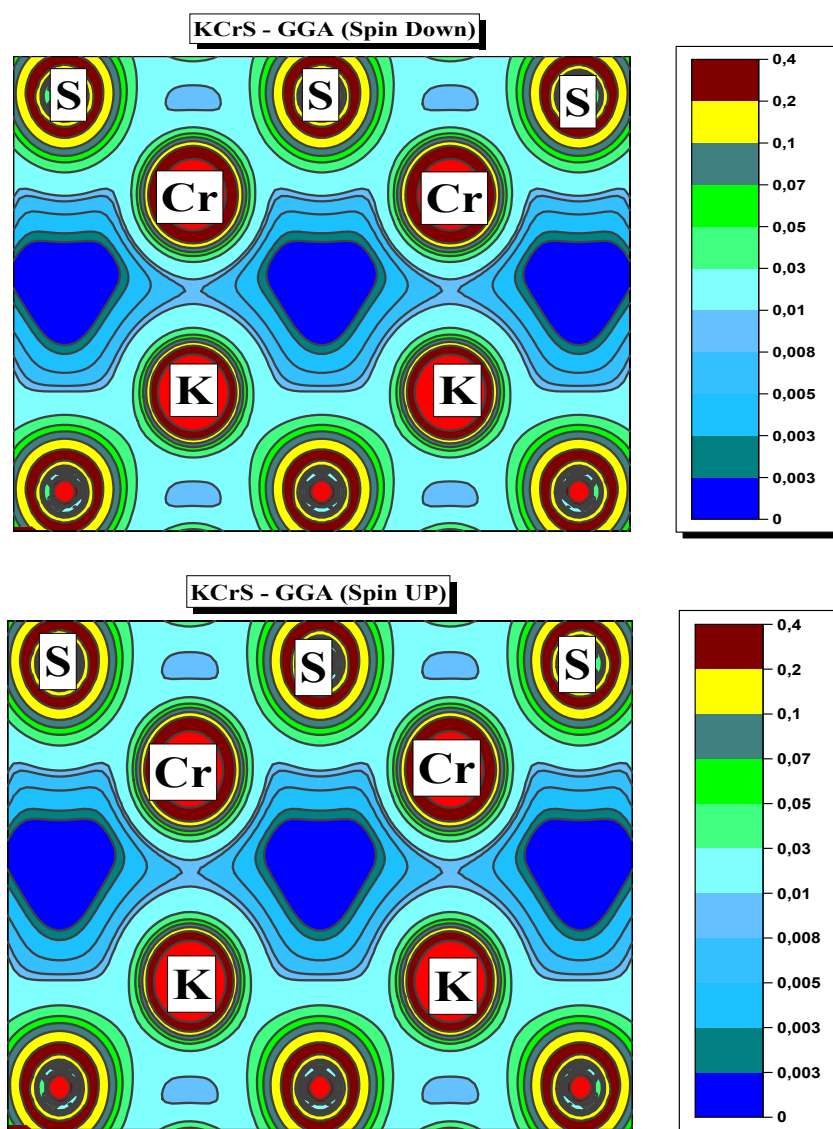


Figure.III.10.a : Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé KCrS dans le plan (110).

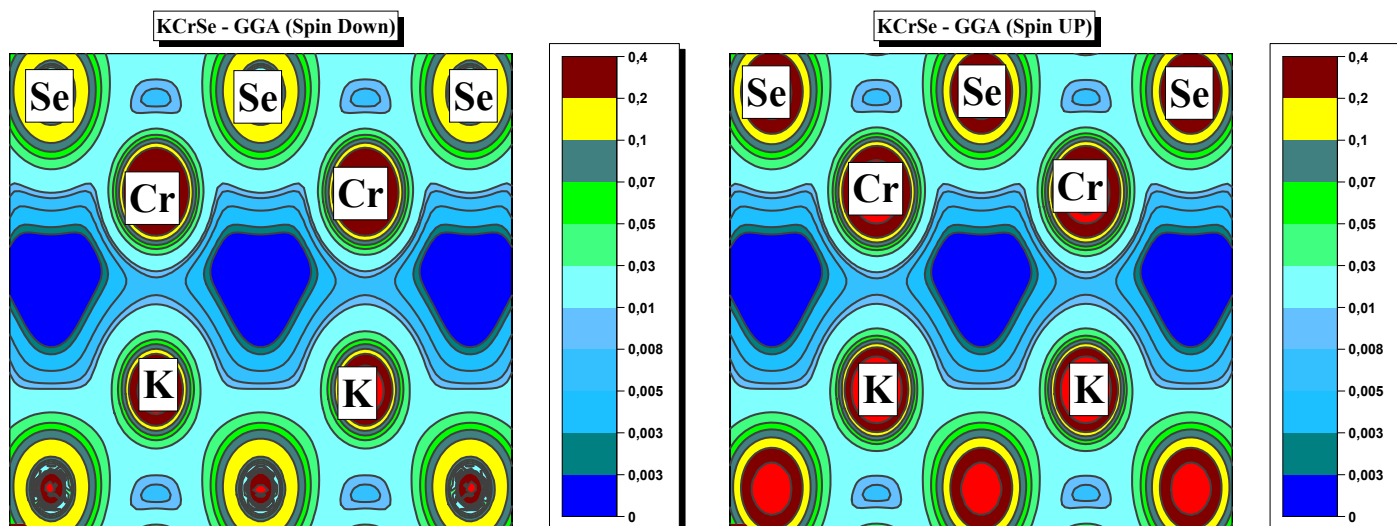


Figure III.10.b : Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé KCrSe dans le plan (110).

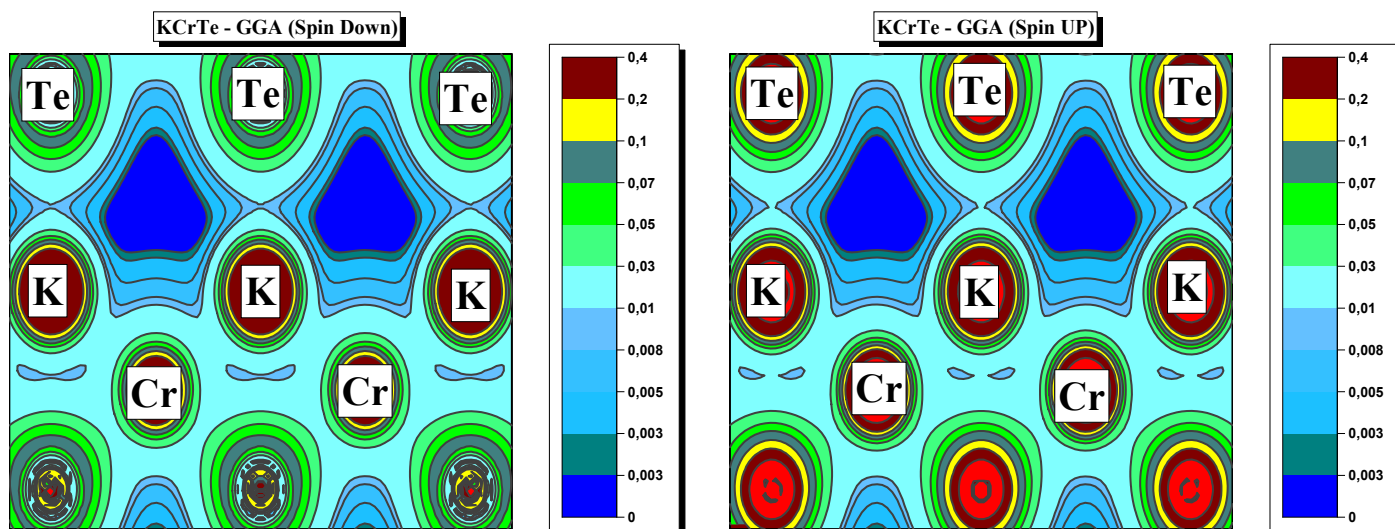


Figure.III.9.c : Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé KCrTe dans le plan (110).

- ❖ Selon les figures .III.9.a, b, c, on remarque que la couleur bleu représente une densité de charge nulle ce qui confirme la nature ionique entre les cations $[K^+Cr^{+3}]$ et les anions $[Z^{-4}]$

III.6. Les propriétés magnétiques des KCrZ (Z=S, Se, Te)

L'origine du magnétisme dans la matière est due au mouvement orbitalaire des électrons autour du noyau, ce mouvement circulaire est associé à un moment cinétique orbitalaire \vec{L} et un moment magnétique dipolaire \vec{m}_{or} et mouvement de l'électron autour de lui-même crée un moment cinétique de spin \vec{S} et un moment dipolaire magnétique de spin \vec{m}_s .

D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbitalaires et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{III.6})$$

III.6.1. Moment magnétique des composés KCrZ (Z=S, Se et Te)

Les valeurs du moment magnétique calculées dans ce travail par les approximations GGA et mBJ-GGA ont été comparées par des résultats théoriques disponibles.

Le tableau.III.8 montre les moments magnétiques calculés pour KCrZ (Z=S, Se et Te).

Le composé	Type	GGA			mBJ
		Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs	
KCrS	Type 1	M (interstitielle)	1.00297	-	0.85179
		M(K) ($\mu_B / atom$)	0.02720	-0.12^[8]	0.01842
		M(Cr) ($\mu_B / atom$)	4.03673	5.34^[8]	4.20517
		M (S) ($\mu_B / atom$)	-0.06727	-0.22^[8]	-0.07534
		M (Tot) ($\mu_B / atom$)	4.9996	5.00^[8]	5.00004
KCrSe	Type 2	M (interstitielle)	0.76181	-	0.65473
		M(K) ($\mu_B / atom$)	0.03198	-0.26^[8]	0.02630
		M(Cr) ($\mu_B / atom$)	4.29257	5.38^[8]	4.41347
		M (Z) (Se) ($\mu_B / atom$)	-0.08864	-0.12^[8]	-0.09450
		M (Tot) ($\mu_B / atom$)	4.99772	5.00^[8]	5.00000
KCrTe	Type 3	M (interstitielle)	0.77228	-	0.62403
		M(K) ($\mu_B / atom$)	0.07239	-0.10^[8]	0.05646
		M(Cr) ($\mu_B / atom$)	4.27741	5.54^[8]	4.38937
		M (Z) (Z=Te) ($\mu_B / atom$)	-0.07097	-0.46^[8]	-0.06983
		M (Tot) ($\mu_B / atom$)	5.00111	5.00^[8]	5.00009

Tableau.III.8: Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (K, Cr, S, Se, Te) calculée par l'approximation GGA et mBJ-GGA comparé avec d'autres calculs théoriques.

Selon *le tableau .III.8* on constate que :

- La contribution la plus dominante est la contribution de l'atome Cr par rapport aux autres atomes pour les composés KCrZ (Z=S, Se, Te).
- On note que le moment magnétique total égal à $5 \mu_B$ pour les composés KCrZ (Z=S, Se, Te), on conclut que l'atome Z n'a aucun effet sur le moment magnétique total.
- Le moment magnétique total $5 \mu_B$ pour les composés KCrZ (Z=S, Se, Te) suit la règle modifiée S-P récemment présentée par Damewood et al **[10]**.

$$M_t = (Z_t - 8)\mu_B \quad (\text{III.7})$$

Ou Z_t est le nombre totale des électrons de valence des composés KCrZ (Z=S, Se, Te).

III.7. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications industrielles. En outre, l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une grande importance afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou température (stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures...).

Le calcul effectué dans cette mémoire a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la température et la pression sont prises égales à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental.

III.7.1. Modèle d'Einstein

En physique statistique et en physique du solide, le modèle d'Einstein est un modèle permettant de décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité calorifique d'un solide cristallin. Il est basé sur les deux hypothèses que chaque atome de la structure est un oscillateur harmonique quantique 3D, et que les atomes vibrent à la même fréquence, contrairement au modèle de Debye. Les vibrations du réseau cristallin sont quantifiées, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode normal de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes. Ce modèle repose donc sur la dualité onde-particule des phonons et sur le fait que les $3N$ oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence, de manière isotrope. Le modèle d'Einstein retrouve la loi de Dulong et Petit, pour les hautes températures, Cependant, à basse température, ce modèle ne concorde pas avec les mesures expérimentales contrairement au modèle de Debye, Cette discordance du modèle d'Einstein avec l'expérience provient de l'hypothèse infondée selon laquelle les oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence *WE*.

III.7.2. Modèle de Debye

De la même manière en physique statistique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Le modèle de Debye rejoint également la Loi de Dulong et Petit à haute température.

III.7.3. La loi de Dulong et Petit

En thermodynamique, La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $(3R \text{ en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

III.7.4. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), le programme *Gibbs2* utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye θ_D et obtenir la fonction de Gibbs hors -équilibre $G^*(V, P, T)$, la minimisation de G^* mène à l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques. La fonction de Gibbs hors équilibre est donnée sous la forme [11, 12].

$$G^*(x, V; P, T) = E_{Sta}(x, V) + PV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{el}^*(x, V; T) \quad (\text{III.8})$$

Où $E_{Sta}(x, V)$ est l'énergie statique.

PV correspond à la condition hydrostatique.

$F_{vib}^*(x, V; T)$ Et $F_{el}^*(x, V; T)$ sont les énergies libres vibrationnelles et électroniques hors-équilibre.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase [13].

$$G^*(P, T) = \min_{x,y} G^*(x, V; P, T) \quad (\text{III.9})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -P_{Sta} + P + P_{Th} \quad (\text{III.10})$$

Où $P_{Sta} = \frac{\partial E_{Sta}}{\partial V}$ Est la pression statique ; $P_{Th} = \frac{\partial E_{Vib}}{\partial V}$ est la pression thermique et P la pression appliquée. La résolution de l'équation (III.9) donne l'équation d'état thermique (EOS).

L'énergie vibrationnelle F_{Vib}^* est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelles) $g(\omega)$.

$$F_{Vib}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + K_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\omega}{K_B T}} \right) \right] g(\omega) \partial \omega \quad (\text{III.11})$$

$$F^*(x, V; T) = E_{Sta}(x, V) + F_{Vib}^*(x, V; T) \quad (\text{III.12})$$

Le modèle de Debye [14] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. il ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} 9n\omega^2 / \omega_D^3 & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

ω_D Est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{K_B} = \frac{1}{K_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_0 \quad (\text{III.14})$$

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, θ_D est en fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen :

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{III.15})$$

L'insertion de $g_{Debye}(\omega)$ ns les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés :

$$F = E_{Sta}(x, V) + \frac{9}{8}nK_B\theta_D + 3nK_B T \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) - nK_B T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (\text{III.16})$$

$$S = -3nK_B \ln\left(1 - e^{-\theta_D/T}\right) + 4nK_B D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (\text{III.17})$$

$$C_V = 12nK_B \ln D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{9nK_B \theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{III.18})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.19})$$

Où B_T est le module de compressibilité isotherme et n est le nombre d'atomes par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye :

$$D(x) = \frac{3}{X^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} \partial y \quad (\text{III.20})$$

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$)

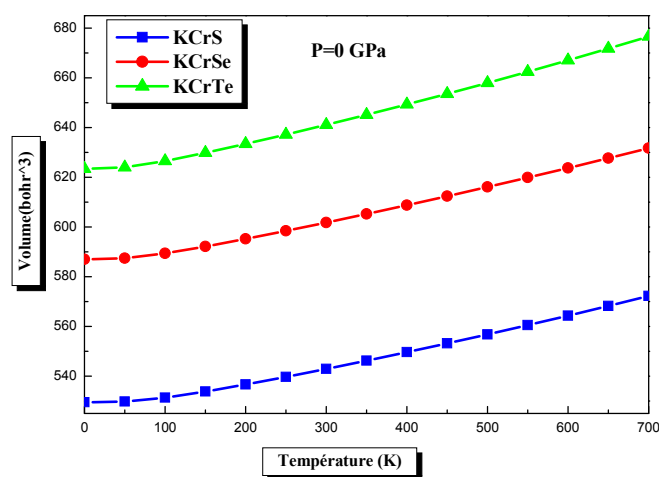
À température et pression constants, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye.

III.7.5. Effet de la température et de la pression

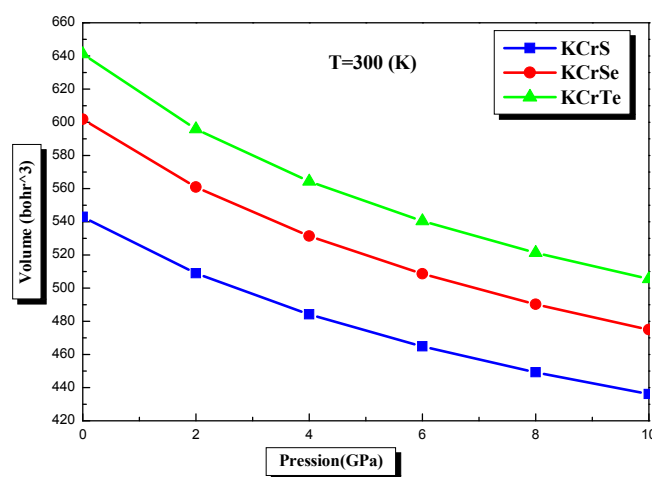
Nous avons présenté nos résultats des paramètres thermiques en fonction de la pression et la température pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$). Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 700 K et de pression 0 à 10 GPa.

III.7.5.1. Volume de réseau et le module de compressibilité

La variation du volume de réseau en fonction de la température et la pression pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) est illustrée dans la Figure .III.11. On remarque que le volume de réseau augmente légèrement quand la température augmente à une pression donnée. De l'autre côté, lorsque la pression augmente le volume décroît c.-à-d. le volume de réseau diminue à une température donnée et par conséquent le taux d'augmentation du volume de réseau avec la température diminue avec la croissance de pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression peuvent supprimer cet effet. Les valeurs calculées du volume de réseau pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) à $T=300$ K et $P=0$ sont égales à 542.89 Bohr^3 , 601.7814 Bohr^3 et 641.1022 Bohr^3 .



(a)



(b)

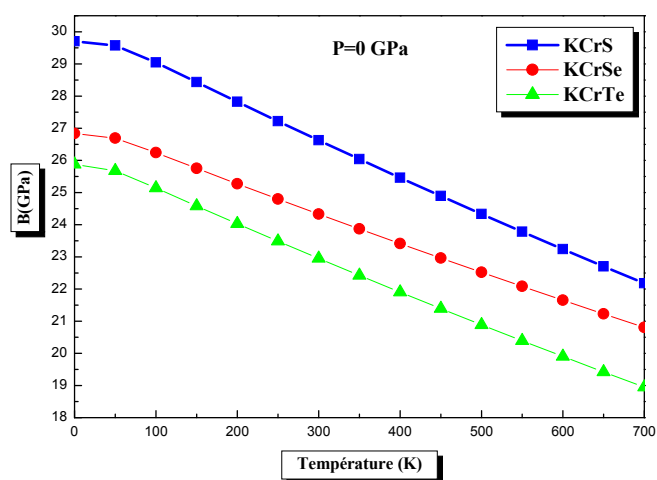
Figure .III.11: Variation du volume de réseau en fonction de la température(a) et la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression est exhibée dans *la figure.III.12*.

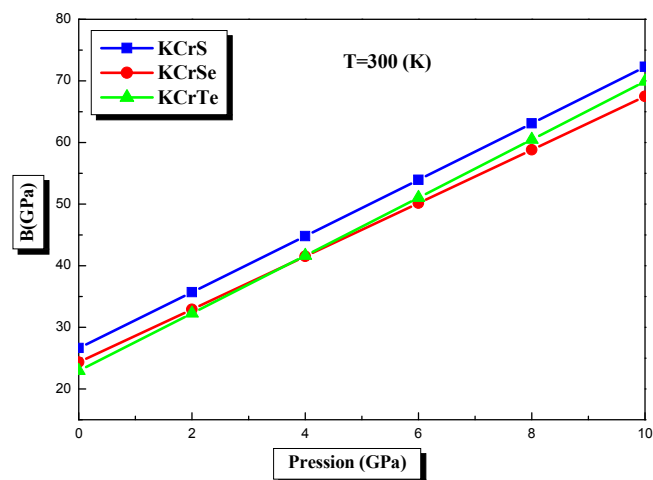
Dans *la figure.III.12* (a), le module de compressibilité diminue considérablement quand la température s'élève. Les effets de la température sur le module de compressibilité apparaissent à valeur de pression égale 0. Selon *la figure .III.12* (b), on voit que le module de compressibilité augmente presque linéairement avec la pression pour une température donnée. Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour les composé $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) égales à 26.6240 GPa ,24.3291 GPa et 22.9509 GPa respectivement.

III.7.5.2. Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique α exprime la correspondance entre le volume du matériau et la température qu'il subi. *La figure.III.13* montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$). D'après Cette figure, nous avons noté qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente linéairement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température 100 K. À partir de $T > 100$ K, la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de la température et devient presque linéaire, alors dans ce cas les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P = 0$ GPa. À une température donnée, le coefficient de dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$). À $T = 300$ K et $P = 0$ GPa sont égales à $1.202719 \cdot 10^{-5} / k$, $1.129420 \cdot 10^{-5} / k$ et $1.241356 \cdot 10^{-5} / k$ respectivement.

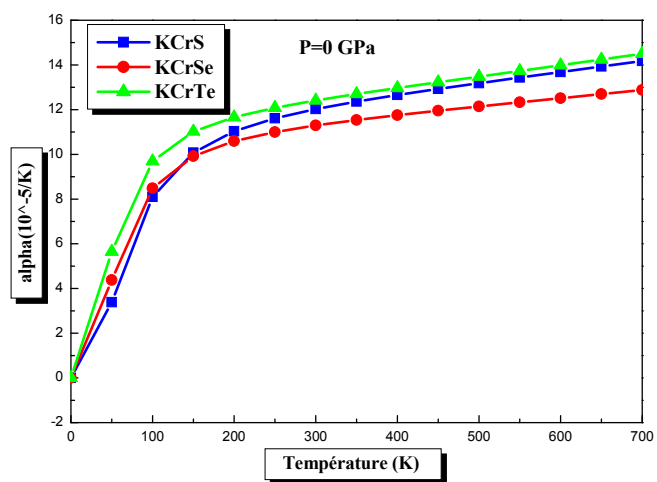


(a)

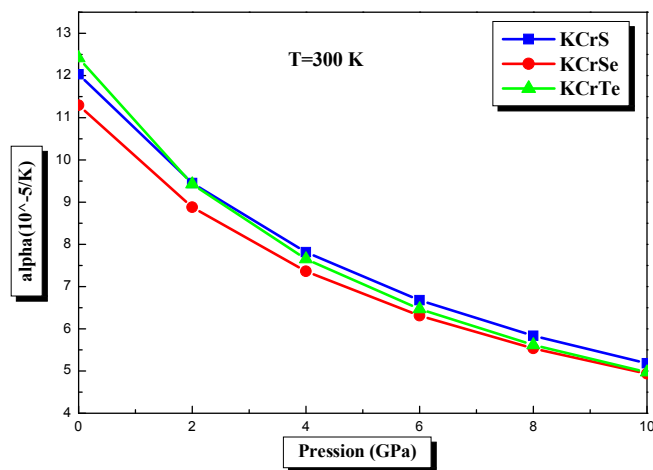


(b)

Figure III.12: Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.



(a)



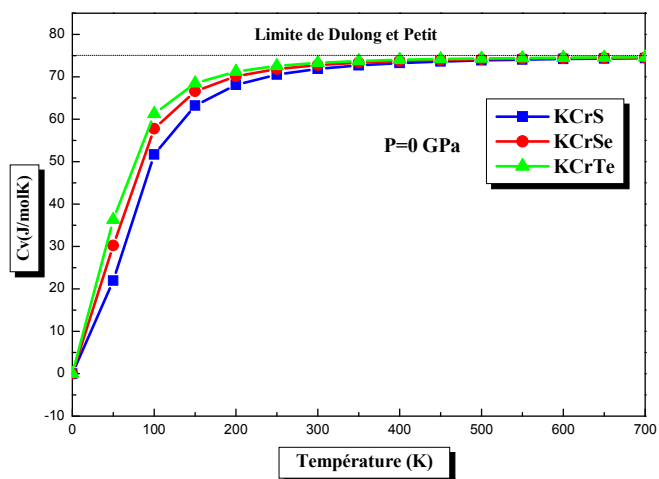
(b)

Figure III.13: Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.

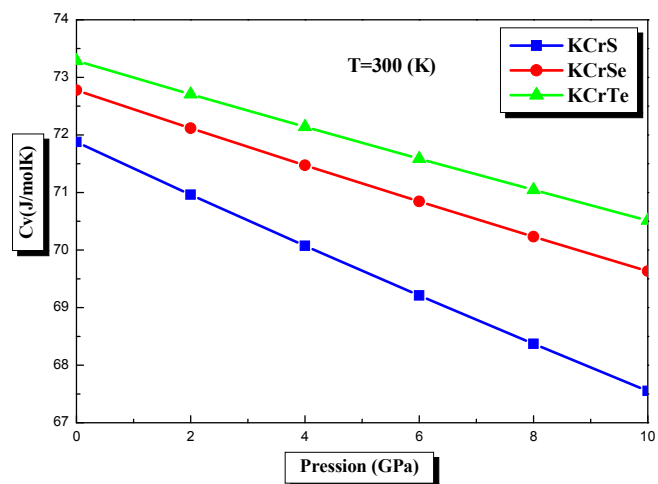
III.7.5.3. La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P

La capacité calorifique des matériaux est un des paramètres thermiques les plus importants qui reflète leurs propriétés vibrationnelles. C'est l'énergie qu'il faut apporter à une mole d'un corps pour augmenter sa température d'un *Kelvin*. Elle est également obligatoire pour de nombreuses applications et est une des propriétés thermiques les plus importantes. L'évolution de la capacité calorifique à volume constant C avec la température à différentes pressions pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) est illustrée sur *la figure.III.14*, Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique C_V est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit. Nous avons observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_V à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour les composé $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) sont égales à 7.187607 J/mol.K, 7.277638 J/mol.K et 7.328802 J/mol.K respectivement.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température pour les composé $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) est illustrée dans *la figure.III.15*, Cette variation de C_P pour le composé étudié présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température Le comportement de variation des valeurs de C_P à plus basse température est similaire à celle de C_V . Cependant, dans le domaine des hautes températures il augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la valeur de C_P décroît en augmentant la pression. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à pression constante C_P à $T = 300$ K et $P = 0$ pour les composé $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) sont égales à 7.747353 J/mol.K, 7.777617 J/mol.K et 7.935813 J/mol.K respectivement.

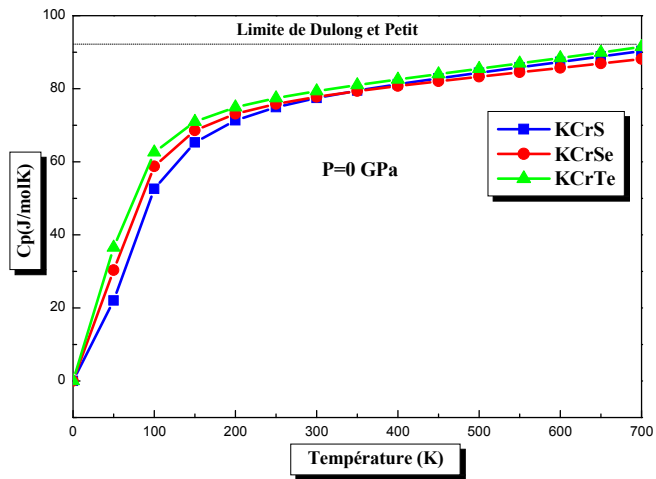


(a)

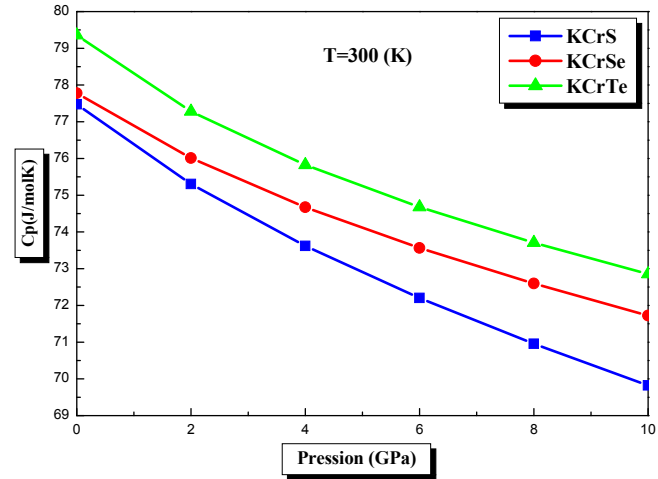


(b)

Figure .III.14 : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.



(a)



(b)

Figure .III.15 : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour les composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.

III.7.5.4. L'entropie du système S

La dispersion d'énergie et de matière est décrite par l'entropie S . À l'échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme la mesure du désordre d'un système. La dépendance de l'entropie S de notre composés KCrZ ($Z=S, Se, Te$) des deux paramètres : la température et la pression est illustrée dans *la figure .III.16*. On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à $T = 300$ K et $P=0$ GPa pour les composé KCrZ ($Z=S, Se, Te$) à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa sont égales à 109.0377 J/ mol.K, 122.5084 J/mol.K et 133.1542J/mol.K respectivement.

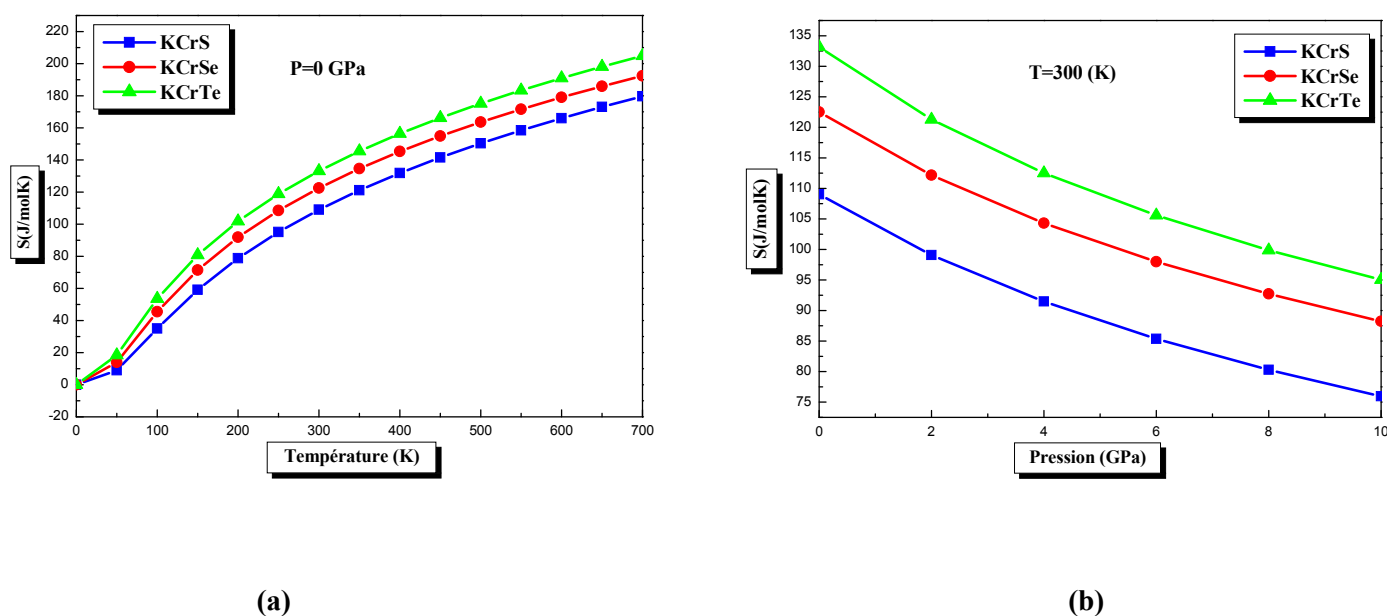


Figure .III.16 : Variation de l'entropie en fonction de la température (a) et la pression (b) pour les composés KCrZ ($Z=S, Se, Te$) avec GGA.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev, B* 13, 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.USA* 30, 244 (1944).
- [8] Wang, Xiaotian, Zhenxiang Cheng, and Guodong Liu. *Materials*, 10.9 ,1078(2017).
- [9] A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.*, 28,155-168(2003).
- [10] L. Damewood, B. Busemeyer, M. Shaughnessy, C.Y. Fong, L.H. Yang, et C. Felser, *Phys. Rev. B* 91, 064409.(2015).
- [11] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182 2232(2011).
- [12] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182. 1708 (2011).
- [13] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Academic Press* (1971).
- [14] L. A. Girifalco, *Oxford University Press* 62. (2000).

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés KCrZ ($Z=\text{S, Se, Te}$) à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : GGA et GGA-mBJ. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité, la stabilité des structures dans le cas magnétique et non magnétique et la stabilité des types des composés KCrZ ($Z=\text{S, Se, Te}$) qui sont obtenus par l'approximation GGA, sont en excellent accord avec les résultats antérieures.

- ❖ Nos résultats montrent une stabilité de structure pour le type 1 des composés KCrS et KCrSe et type 3 pour le composé KCrTe .
- ❖ Notons que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome Z des atomes S, Se, Te. Par contre le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il diminue lorsque le numéro atomique de l'atome Z augmente.
- ❖ Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les trois composés dans différentes types.
- ❖ L'étude des structures de bandes électroniques avec les approximations GGA et GGA- mBJ nous a permis de conclure que les composés KCrZ ($Z=\text{S, Se, Te}$) sont des demi-métaux.
- ❖ Les densités d'états totales et partielles sont presque similaires pour toutes les composés KCrZ ($Z=\text{S, Se, Te}$) tel que l'orbitale d de l'atome Cr a une contribution forte par comparaison des autres orbitales s et p, pour les autres atomes Cr, K, Z ($Z=\text{S, Se, Te}$) qui ont une contribution faible.
- ❖ On a fait une estimation de la polarisation en spin pour chaque composé, les résultats donnent une polarisation complète de 100%, Alors ces résultats confirment la demi-métallicité des composés KCrZ ($Z=\text{S, Se, Te}$).
- ❖ La densité de charge est aussi calculée sur le plan (110), on a conclu également que les composé KCrZ sont caractérisés par liaison ionique.

- ❖ On a utilisé les approximations GGA et GGA-mBJ pour calculer le moment magnétique ou les composés KCrZ (Z=S, Se, Te) ont un moment magnétique grande et est égal à $5\mu_B$, ce dernier est observé obéir à la règle modifié par DameWood et al $M_t = (Z_t - 8)\mu_B$ et on conclu que l'atome Z n'a aucun effet sur le moment magnétique total.
- ❖ Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 10 GPa et de température de 0 à 700 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le volume, le module de compressibilité B, les capacités calorifiques Cv et Cp, le coefficient de dilatation thermique α et l'entropie S.

À partir de tous ces résultats, il est évident que les composés Heuslers ternaires étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les domaines de la spintronique.

ملخص

هذا العمل يتمثل في الدراسة النظرية لخصائص البنيوية, الالكترونية, المغناطيسية و الترموديناميكية لمركبات هسلر $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) التي تمتلك تصرف نصف معدن (demi-métallique) و كذلك عزم مغناطيسي إجمالي كبير $5 \mu_B$ حيث أن لها تطبيقات واسعة في مجال Spintronique, و ذلك باستعمال طرق (ab-initio) المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT). استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل- الارتباط (XC) قمنا بحساب الخواص البنيوية و المغناطيسية و كانت النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة لدينا. و لدراسة الخصائص الالكترونية استخدمنا تقريب mBJ-GGA و لدراسة الخصائص الترموديناميكية استخدمنا برنامج Gibbs2.

الكلمات المفتاحية: سبائك نصف هسلر, نصف معدن, سبينوترونك, ab-initio.

Abstract

This work relates to the theoretical study of the properties structural, electronic, magnetic and thermodynamic of half-Heusler alloys $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) which exhibit half-metallic behaviors and large total magnetic moment of $5 \mu_B$ and also have extensive applications in the spinotronic field. We have used the FP-LAPW based on density functional theory (DFT). We employed generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential to calculate structural proprieties. The results obtained are in agreement with the available theoretical data. We used GGA and mBJ-GGA approximation to calculate the electronic properties. We have implemented the code Gibbs2 to calculate the thermodynamic properties of our compounds.

Keywords: half-Heusler alloys, half-metal, spinotronic, ab-initio.

Résumé

Le présent travail concerne l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de half-Heusler des composés $KCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) qui ont un comportement demi-métallique et un grand moment magnétique total $5 \mu_B$ et encore ont une application extensive dans le domaine spintronique. On a utilisé la méthode (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de calculer les propriétés structurales et les propriétés magnétiques et pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC), nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats théoriques. Pour calculer les propriétés électroniques nous avons utilisé GGA et mBJ-GGA. Nous avons implémenté le code Gibbs2 pour déterminer les propriétés thermodynamiques de nos composés.

Mots clés: les alliages half-Heusler, demi-métal, spintronique, ab-initio.