

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° :



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Barkat Imane

Intitulé

**Etude du premier principe des propriétés
structurales, électroniques, magnétiques et
élastiques des composés: CoVTiX (X=As, Si)**

Soutenu le 25 / 05 /2017 devant le jury composé de :

Z.CHARIFI	Prof Univ. de M'sila	Président
H.BAAZIZ	Prof Univ. de M'sila	Rapporteur
M.BENHMIDA	MCB Univ. de M'sila	Examineur
S.BOUNEB	MAA Univ. de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements :

Je remercie mon Dieu qui m'a aidé de faire ce modeste travail qui a été réalisé au sein de département de physique de l'université de M'sila.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur **Pr. BAAZIZ HAKIM** qui m'a guidé tout le long de mon projet.

J'exprimer ma profonde reconnaissance à **Mme CHARIFI ZOULIKHA** qui je bénéficié de sa connaissance scientifique approfondis.

J'adresse mes sincères remerciements aux Jury à accepter pour participer a la discussion de mon travail plus précisément **Mme Z.CHARIFI « Président »** de Jury, **Pr. H.BAAZIZ « Rapporteur »** et **M.BENHMIDA avec S.BOUNEB « Examineurs »**.

Je ne peux pas oublier pour remercier **Melle Guendouz Djamaa, Mme Moukhtari Jihad et Mlle GhelabTorkia** pour leurs serviabilités, leurs disponibilités et leurs conseils constructifs.

Je suis très reconnaissant a mes parents mes sœurs et frères a m'a donner le courage pour y accéder a cette étape, Ne pas oublier de mentionner mes amis, mes collègues et tous les professeurs de département de physique.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes chers parents.*
- *A mes sœurs : Houda, Souad et Mouna et mes beaux-frères.*
- *A mes frères : Haroun et Abd Elhalim avec sa femme.*
- *A toute ma famille.*
- *A toutes mes amies.*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*

Imane.

Sommaire.

<i>Remercient</i>	I
<i>Dédicace</i>	II
<i>Sommaire</i>	III
<i>Introduction générale</i>	01

Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction.....	04
I.2. L'équation de Schrödinger	04
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer.....	06
I.4. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	06
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	09
I.5.1. Le modèle de Thomas-Fermi.....	09
I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I.5.3. Les équations de Kohn- Sham.....	10
I.6. L'approximation de la densité locale (LDA).....	11
I.7. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	12
I.8. Les approximation de la de densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation de spin.....	13
I.9. L'approximation mBJ.....	13
I.10. La self consistance dans les calcules de la DFT.....	14

Chapitre II: La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1.Introduction.....	23
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	24
II.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
II.4. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	26
II.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	28
II.6. Constructions des fonctions radiales.....	29
II.6.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	29
II.6.2. Les fonctions radiales relativistes.....	30
II.7. Résolution de l'équation de Poisson.....	32
II.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	34

II.8.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	34
II.8.2. Développement en orbitales locales.....	36
II.8.2.1. La méthode LAPW+LO.....	36
II.8.2.2. La méthode APW+lo.....	37
II.9. Le concept de la méthode FP-LAPW	38
II.10. le code de calcul Wien2k.....	39

Chapitre III: Les Alliages de Heusler

III.1. Introduction.....	25
III.2. L'électronique de spin.....	26
III.3. Polarisation en spin.....	27
III.4. Les demi-métaux.....	27
III.4.1. Définition d'un demi-métal.....	28
III.5. Nomenclature des alliages Heusler	29
III.5.1. Alliages semi-Heusler	29
III.5.2. Alliage Heusler	29
III.5.3. Structure cristalline des alliages d'Heusler.....	30
III.6. Les propriétés magnétique des Heusler	31
III.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques	32
III.7.1. La magnétorésistance géante (GMR).....	32
III.7.2. Exemples d'utilisation de la GMR.....	32
III.7.2.1. Le disque dur.....	32
III.7.2.1.1. Fonctionnement général du disque dur.....	32

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	33
IV.2. La structure cristalline des composés CoVTiX ($\text{X}=\text{As}, \text{Si}$).....	33
IV.3. Détails de calculs.....	35
IV.4. Les propriétés structurales des composés CoVTiX ($\text{X}=\text{As}, \text{Si}$).....	36
IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés MnX ($\text{X}=\text{As}, \text{Si}$)..	36
IV.4.2. La stabilité structurales des des composés CoVTiX ($\text{X}=\text{As}, \text{Si}$).....	39
IV.4.2.a. La stabilité entre les deux cas (spin/non spin)	39
IV.4.2.b. La stabilité entre les types dans le cas magnétique.....	41

IV.5. Propriétés électroniques.....	42
IV.5.1.La structure de la bande d'énergie.....	42
VI.5.1.a. Le composé CoVTiAs.....	43
IV.5.1.b. Le composé CoVTiSi.....	46
IV.5.2 Les densités d'états totales et partielles (DOS).....	50
IV.5.2.a. Le composé CoVTiAs.....	50
IV.5.2.b. Le composé CoVTiSi.....	54
IV.6. Les propriétés magnétiques.....	60
IV.6.1.Rappel de magnétisme.....	60
IV.6. 2.Moment magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si).....	61
IV.7. Les propriétés élastiques de CoVTiX(X=As, Si)	63
IV.7.1. Rappel d'élasticité.....	64
IV.7.2 Les constantes élastiques des alliages CoVTiX(X=As, Si).....	66
Conclusion générale	69
Référence.....	71

Introduction générale.

Introduction Générale:

Le progrès rapide du monde est liée a l'utilisation correcte des matériaux dans les différentes filières de vie, donc il est nécessaire de crée un champ spécialisé a l'étude par la caractérisation et la modélisation de ses matériaux, c'est la physique du solide.

La physique du solide est considérée comme une branche riche et diverse et une partie indissociable du développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier important but de la physique du solide.

Il existe un grand nombre des matériaux avec des propriétés et des comportements divers selon la nature et les conditions ou il existe.

Une classe très important a été découverte dite les Alliages *Heusler*, est un catégorise des alliages comprend de plus de 1000 composés.

Dans le passé, les alliages *Heusler* ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les *Heusler* ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Les Alliages *Heusler* sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après *Friedrich Heusler*, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de *Groot* et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages *Heusler* a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages *Heusler* ont été prédits, par des calculs **ab-initio**, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages *Heusler* à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie [1].

Un matériau peut être classifié selon ses caractéristiques soit physiques, mécaniques ou chimiques...etc. Pour l'étude des propriétés d'un matériau on distingue trois types des méthodes, le premier est la méthode **empirique** (expérimentale), c'est un outil ancien valable consiste à tester par des expériences la validité d'une hypothèse pour lui confirmer ou infirmer, l'expérience permet d'obtenir des données nouvelles, qualitatives ou quantitatives.

La deuxième méthode est la méthode **semi-empirique** qui nécessite à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

La troisième est les méthodes **ab-initio**, elles consistent à étudier les résultats son réaliser de l'expérience réellement mais par des dispositifs (l'ordinateur) et avec des code spéciaux.

Dans se travaille on réalisé les résultats par la deuxième méthode **ab-initio** avec le code **Wien2k**, qui est reposé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (**FP-LAPW**) implémentée dans le code **Wien2k**.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des gradeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [2].

L'objectif de ce travail est une contribution par une étude théorique pour déterminer des propriétés structurales, électroniques, magnétique et mécanique des alliages CoVTiX (X=As, Si), La formule générale de cette famille est $XX'YZ$ ou X, X' et Y sont des métaux de transitions, et Z un élément du group principale. Se sont des composé quaternaire de **Heusler** cristallisent dans le type LiMgPdSb-type avec une symétrie de F-43m, avec un structure cristallin CFC.

Les propriétés de ces alliages ayant un intérêt pour les applications spintroniques et nanoélectroniques qui attire l'attention des chercheurs pour développer des blocs des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique.

Le travail est devisé en quatre chapitres, pour **le premier chapitre** on a présentés la méthode théorique utilisée, c'est une méthode quantique implanté dans le code de nos calculs, ainsi que les approximations de base et l'évolution de la méthode, Dans **le deuxième chapitre** nous exposerons la méthode qui utilise le formalisme de la DFT pour traiter le potentiel, c'est la méthode de tous électron FP- LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP- LAPW). **Le troisième chapitre** contient des informations générales sur la famille d'alliage étudié dans se travail, les alliages de *Heusler* avec un exemple d'application. **Le dernier chapitre (quatrième chapitre)** on a présentés les résultats pour que ce travail a été réaliser, avec des commentaires sur ses donnés.

Finalement tous les étapes de travail a été conclu est justifies par une conclusion générale résumé les résultats.

Chapitre I :
*Théorie de la fonctionnelle de
densité DFT.*

I.1. Introduction:

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « **d'expériences numériques** ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée: en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer) [3].

Les méthodes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation... [4].

La résolution de l'équation de *Schrödinger* multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations [4].

Dans ce chapitre, nous allons exposer les deux méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* (HF et DFT) avec ces différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes de taille important (système complexe).

I.2. Equation de Schrödinger:

L'équation de *Schrödinger* est une équation qui représente un solide (noyaux + électrons) dans un système quantique.

Le point de départ pour étudier les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de *Schrödinger* [4]. Pour un système à N électrons et M noyaux l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps (stationnaire), s'écrit sous la forme :

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

E: est l'énergie totale de système.

Ψ : est la fonction d'onde Independent de temps.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \quad (\text{I.2})$$

\vec{r}_i $i=1\dots N_e$ se sont les coordonnées des électrons.

\vec{R}_α $\alpha=1\dots N_\alpha$ se sont les coordonnées des noyaux.

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{I.3})$$

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \Delta_i \quad (\text{I.4})$$

m: La masse d'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha^{N_\alpha} \Delta_\alpha \quad (\text{I.5})$$

M_α : La masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction électrons-électrons:

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

4- L'énergie d'interaction noyaux-noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\alpha \neq \beta}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I.7})$$

5- L'énergie d'interaction électrons-noyaux :

$$V_{en} = - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I.8})$$

La résolution de l'équation de *Schrödinger* est extrêmement difficile car elle contient N+M corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de

suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de **Born-Oppenheimer**.

I.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer:

L'approximation de **Born-Oppenheimer** [5], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, 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 [6].

Selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_N=0$) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux devient constante, alors on peut simplifier l'Hamiltonien de système ont un Hamiltonien électronique qui s'écrit comme suit :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{I.9})$$

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de **Schrödinger**. Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (I.1) et on peut dire que la résolution de l'équation électronique devient :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.10})$$

$$\left[-\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{I.11})$$

Où \vec{R}_α^0 est le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

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

I.4. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock:

L'équation (I.10) ne peut-elle non plus; être résolue à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule, il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir en compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électron indépendant à un système d'électrons en interaction [7].

Dans l'approximation de *Hartree* [8], On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, désignant par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [9]:

$$\Psi_e = \prod_{i=1}^n \Psi_i \quad (\text{I.12})$$

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens individuel électronique :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.13})$$

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

L'énergie électronique totale est la somme des énergies de chaque électron :

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I.14})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons s'écrit comme une somme des énergies potentielles :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{I.15})$$

Avec :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = - \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I.16})$$

$V_H(\vec{r}_i)$: C'est le potentiel de *Hartree*.

Le potentiel effectif donne par l'expression suivante :

$$V_{\text{eff}} = V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.17})$$

Donc l'équation de *Schrödinger* va être écrite par le potentiel effectif :

$$\frac{-\nabla_i^2}{2m} \psi_i(\vec{r}_i) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I. 18})$$

L'équation résultant par l'approche de **Hartree** ne satisfait pas le principe de **Pauli**. La correction vient de la part de **Fock** par la considération de spin up et down, donc il donne une nouvelle expression pour la fonction d'onde utilisant le déterminant de **Slater** :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I. 19})$$

Où N est le nombre d'électrons.

$\vec{\sigma}_i$: Représente le spin (s).

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car Ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (I.18) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de **Hartree-Fock** [3]:

$$\frac{-\nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 20})$$

Le seul terme qui fait la différence entre Les équations de **Hartree-Fock** (I.19) et celles de Hartree (I.18) est terme d'échange :

$$V_x = - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{I. 21})$$

L'approximation de **Hartree-Fock** permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, ou chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes du plusieurs électrons le calculs doit être difficiles, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité:

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système.

L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour un système de N électrons, $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique au point de l'espace \mathbf{r} [10].

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par **Hohenberg** et **Kohn** et ensuite étendus par **Kohn** et **Sham** [11, 12].

I.5.1. Le modèle de Thomas-Fermi:

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas** [13] et **Fermi** [14].

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.22})$$

L'avantage de ce modèle que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudié.

Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. **Slater**, **Hohenberg** et **Kohn** ont proposé une théorie exacte et plus élaborée [3], c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La DFT est basée sur les deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** [15] suivants:

Théorème 1 : La densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\mathbf{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I. 23})$$

Avec : $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de **Hohenberg** et **Kohn** s'écrit comme suit :

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{I. 24})$$

Où T: L'énergie cinétique du système électronique.

U: L'interaction inter-particules.

T et U ne dépendent pas du potentiel extérieur.

Théorème 2 : Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I. 25})$$

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham:

Kohn et **Sham** [16] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type *Schrödinger*, appelées équations de **Kohn-Sham**:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 26})$$

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

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

$V_{\text{H}}(\vec{r})$: Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I. 27})$$

Avec :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I. 28)$$

L'expression de la fonctionnelle de la densité V_{XC} et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{XC} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [17].

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations [2].

I.6.Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de la LDA [16] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{XC} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule de ε_{XC}^{LDA} la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I. 29)$$

Avec :

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (I. 30)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I. 31)$$

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène [18], Dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA.

I.7.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [19], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.32)$$

Où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

I.8. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin:

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire sont différentes.

L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [2] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma(\vec{r}), \rho^{-\sigma}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^\sigma(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^{-\sigma}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.33)$$

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LSDA}[[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}](\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.34)$$

I.9.L'approximation mBJ:

mBJ est une approximation améliorée pour le calcul du gap énergétique par la modification du potentiel de *Becke-Johnson*.

La fonctionnelle de *Tran* et *Blaha* [20] 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 [21] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [22].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [23] est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (I.35)$$

Avec:

ρ_σ : La densité électronique.

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (I.36)$$

t_σ : La densité d'énergie cinétique.

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad (I.37)$$

$v_{x;\sigma}^{BR}$: Le potentiel de Becke –Roussel.

$$v_{x;\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[1 - e^{X_\sigma(r)} - \frac{1}{2} X_\sigma(r) e^{-X_\sigma(r)} \right] \quad (I.38)$$

I.10. La self consistence dans les calculs de la DFT :

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante [3] :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.39)$$

Avec :

i: représente $i^{i\text{ème}}$ itération.

α : est un paramètre de mélange (mixage).

Cette procédure reste en calcul jusqu'à la convergence. On peut lui schématiser par le diagramme suivant :

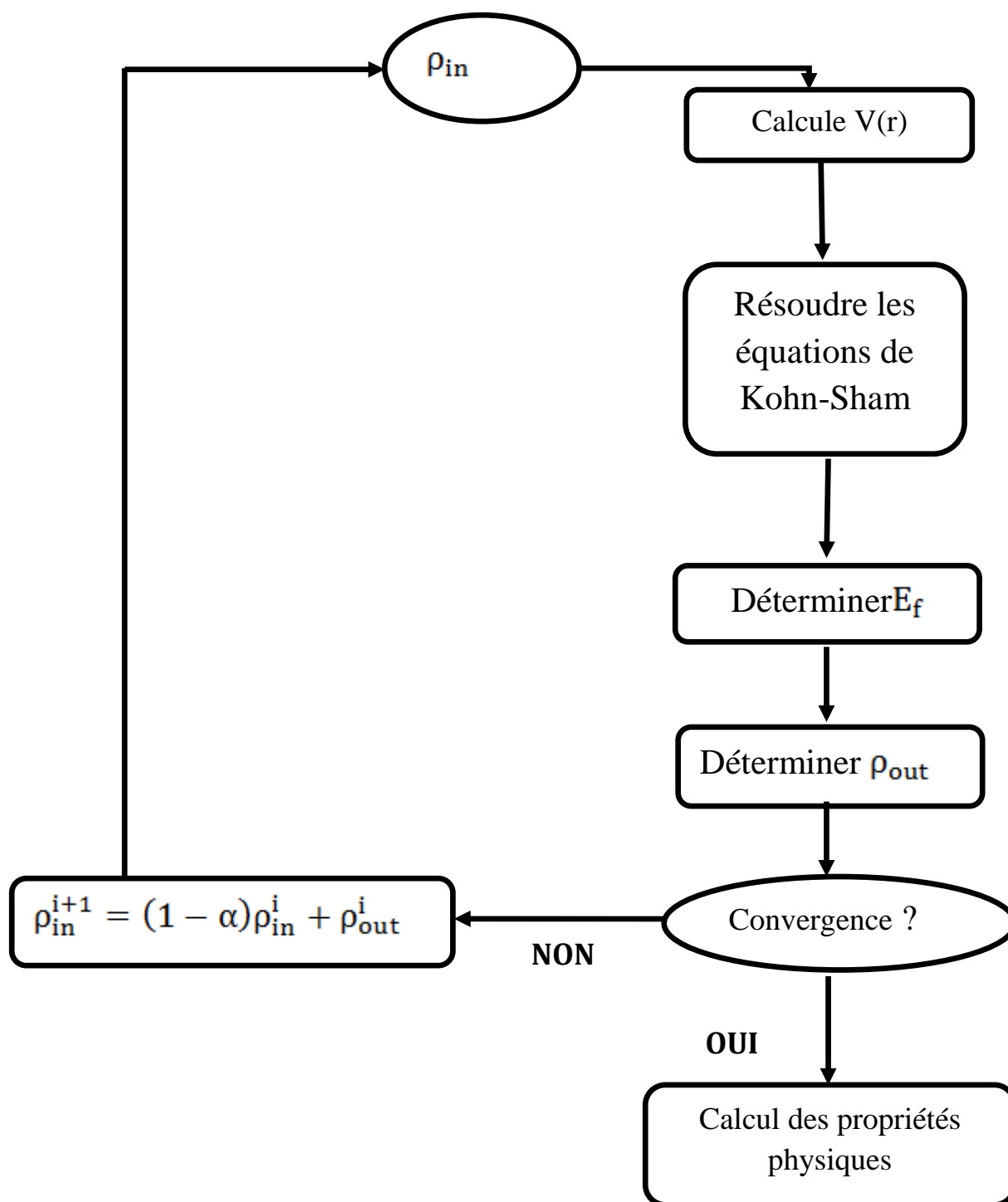


Figure I.1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.

Chapitre II :

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

II.1. Introduction:

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3].

La méthode (FP-LAPW) développée par Andersen [24], représente une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par *Slater* [25], est une procédé destinée à résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les états propre d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adapté au problème. La méthode (FP-LAPW) c'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériau qui ne dépasse pas un certain nombre d'électrons [26].

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

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de *Slater* [25] que:

- A proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaire à ceux d'un atome; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions: (1) des sphères appelées (**muffin-tin**) englobant les atomes et (2) **une région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.1), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées:

- 1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).
- 2- Des ondes planes pour la région interstitielle.

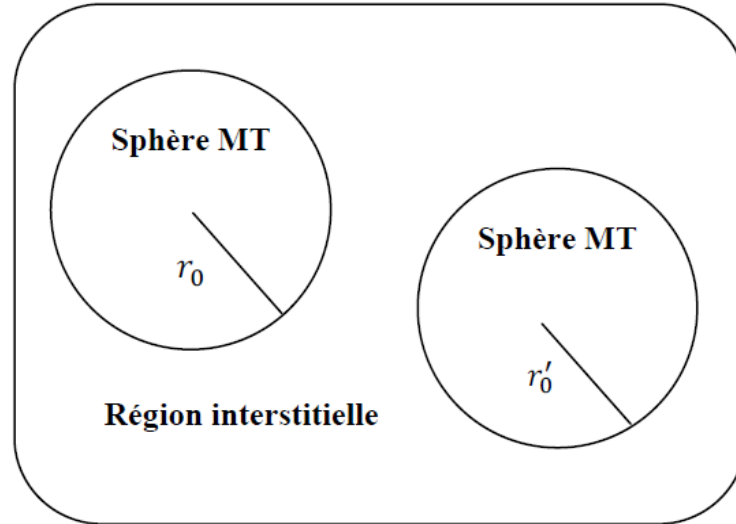


Figure II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Avec:

R_{α} : Rayon de la sphère MT

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\vec{G}}, A_{lm}$: Coefficients de développement.

$U_l(r)$ La solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale donnée par:

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

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_1 est l'énergie de linéarisation [18].

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [24] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2rU_2}{d^2r} \quad (\text{II. 3})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties. *Slater* justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_1 , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-Tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient [18]:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_1(r_1)} \sum_G C_G J_l (|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 4})$$

J_1 : La fonction de Bessel d'ordre 1.

C_G : Sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

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

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions

radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. Les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions doivent satisfaire l'équation suivante [28]:

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

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 6})$$

Où

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

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

Par conséquent, la fonction $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$, et de l'énergie E_l :

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

Où: $(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique énergétique.

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW 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 tous les bandes de valences peut être traité dans une seule fenêtre d'énergie [26].

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans

la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $O(E - E_1)^2$ et $O(E - E_1)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_1 est égal à la valeur propre E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_1 , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_1 et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [29].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_1 , donc la méthode LAPW dépend du choix de E_1 . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [30].

II.5. Constructions des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales 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.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer:

- 1- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- 2- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfirent aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} .

II.6. Amélioration de la méthode FP-LAPW:

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_1 [24]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_1 au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_1 n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [31, 32] et les éléments des métaux de transition [33-34]. C'est le

problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [32]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.2).

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.

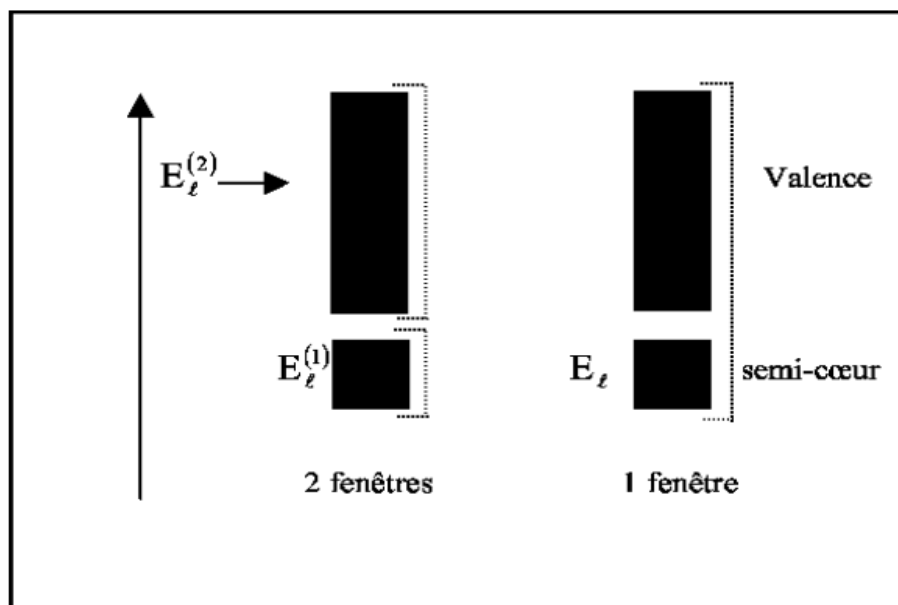


Figure. II.2: Les fenêtres d'énergie multiple.

II.6.2. Le développement en orbitales locales:

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [35] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence [18].

II.7. Le code Wien2k:

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [36]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [37], des minéraux [38], des surfaces des métaux de transition [39] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [40]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [41] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [42]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell (figure II-3).

La procédure de calcul ab-initio (figure II.3) dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).

- **SYMMETRY** 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.

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

- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i - 1$.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

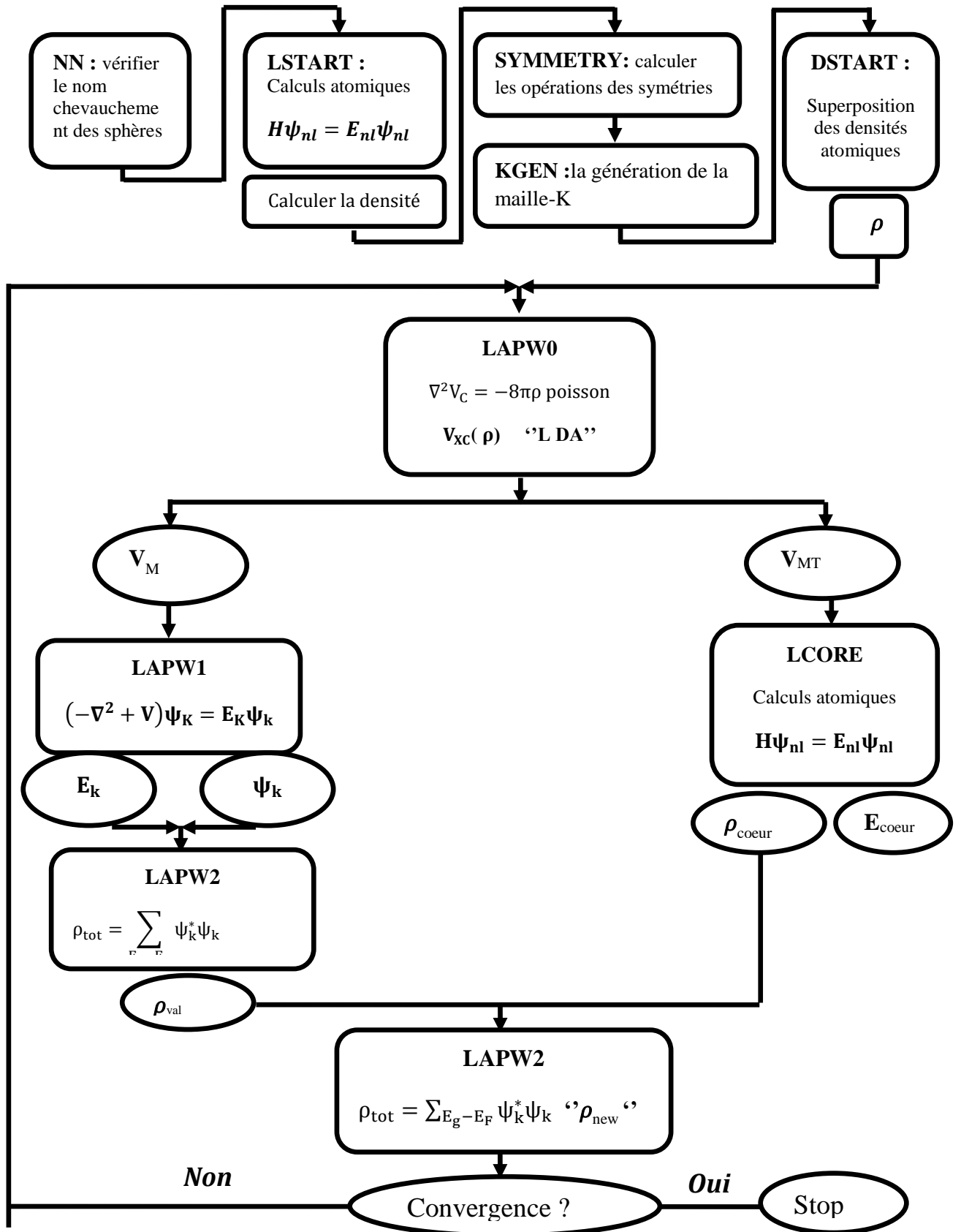


Figure. II.3: l'organigramme des programmes du code Wien2K.

Chapitre III :
Les alliages d'Heusler.

III.1. Introduction:

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, *Fritz Heusler* a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [41,42].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages **Heusler**.

Ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [43]. Le terme alliages **Heusler** est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés.

Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Ils se divisent en deux groupes : les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages **Heusler** complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V.

La **figure III.1** montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X_2YZ Heusler compounds

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

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

III.2. L'électronique de spin:

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnétoélectronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium.

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [44] et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches **Fe/Cr** en 1988 par deux équipes indépendantes, celle *d'Albert Fert* de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de *Peter Grünberg* du Centre de recherche de **Jülich** en Allemagne [45,46]. Une équipe de recherche d'**IBM** menée par *Stuart Parkin* a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industriels ne se sont pas fait attendre. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par **IBM** en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante. de manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm.

III.3. Polarisation en spin:

Les premières expériences d'électronique de spin utilisant l'effet tunnel sont reportées dans les années 1970 par *Tedrow et Meservey* en 1971 [47], Dans ces

expériences, les auteurs utilisent une électrode supraconductrice qui permet de mesurer le taux de polarisation en spin du courant d'électrons provenant du métal ferromagnétique. La polarisation en spin P du courant est définie comme:

$$P = \frac{I^\uparrow - I^\downarrow}{I^\uparrow + I^\downarrow} \quad (\text{III.1})$$

Où I^\uparrow et I^\downarrow sont respectivement les courants d'électrons de spin majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow).

III.4. Les demi-métaux:

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

III.4.1. Définition d'un demi-métal:

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 [48]. Dans un demi-métal, d'après *De.Groot*, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » **Figure III. 2.**

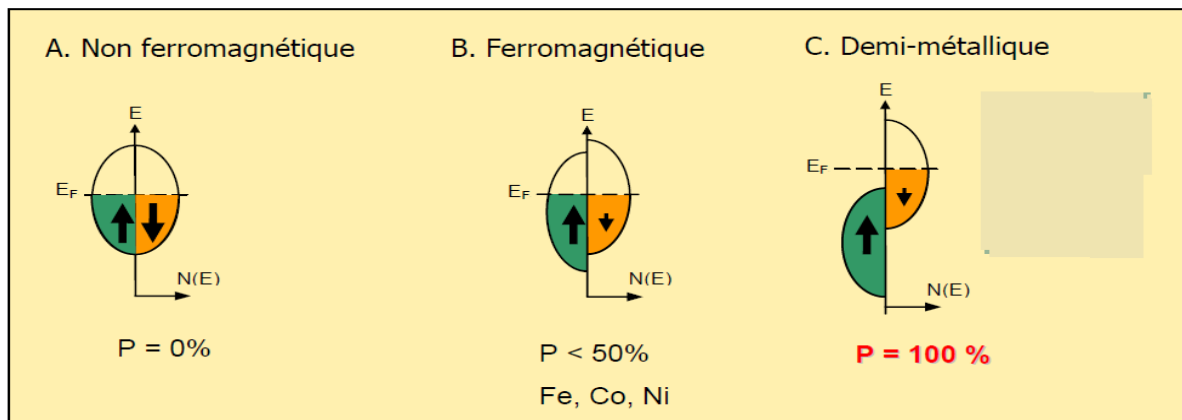


Figure. III.2 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

- On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le **Co** ou le **Ni**. En effet, les bandes 3d du **Co** ou **Ni** sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de **Fermi**, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

III.5. Nomenclature des alliages Heusler:

III.5.1. Alliages semi-Heusler:

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés 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.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares.

L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, **LiAlSi**, **ZrNiSn**, **LuAuSn** [49-50]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit

faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

III.5.2. Alliage Heusler:

Dans le passé, les alliages *Heusler* ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les **Heusler** ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux [4].

III.5.3. Structure cristalline des alliages d'Heusler:

Des alliages d'*Heusler* sont habituellement séparés dans deux catégories différentes semi-Heusler et full-Heusler. Le premier est décrit par la formule XYZ et la seconde par X_2YZ , où le X et Y sont des atomes de métal de transition et le Z est un SP élément de groupe principal. Généralement les composés de formule chimique X_2YZ cristallisent dans la structure cubique $L2_1$, appartenant au groupe d'espace (Fm3m) (225).

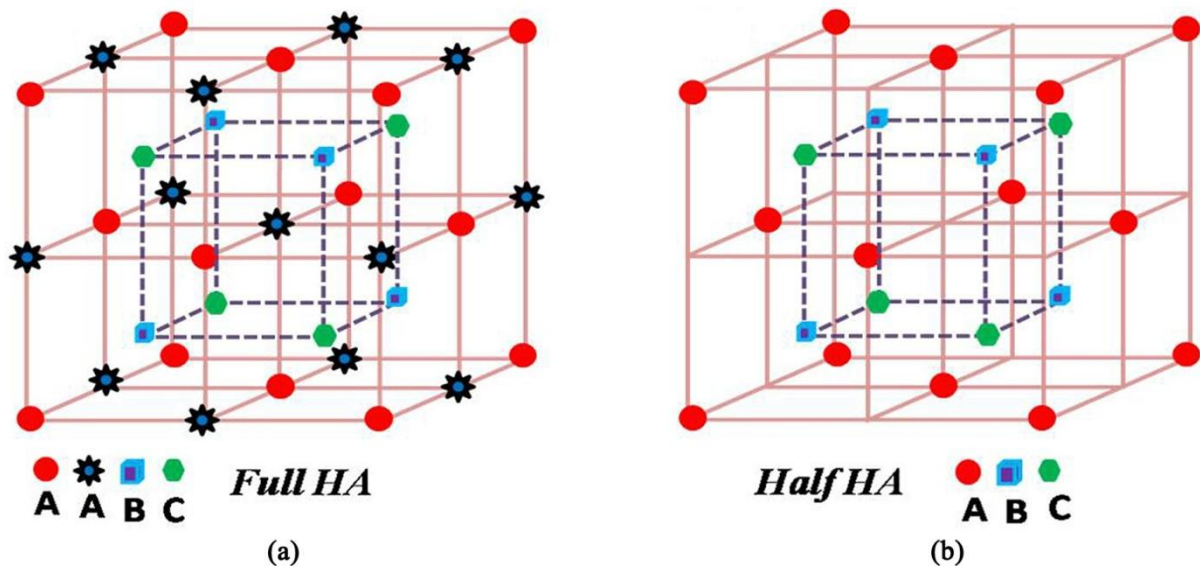


Figure III.3: structure cristalline des alliages Heusler et demi-Heusler

Dans le cas où l'atome X dans la famille X_2YZ est remplacé par un autre élément des métaux de transition, on résulte un alliage quaternaire de *Heusler* par la formule $XX'YZ$ avec un espace de groupe $F\bar{4}3m$ (space group 216).

III.6. Les propriétés magnétique des Heusler:

Les alliages *Heusler* possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages de *Heusler* sont ferromagnétiques etaturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages *Heusler* pose des questions subtiles et son explication est très compliquée. Récemment, *Galanakis et al.* ont discuté ce problème dans le détail [51]. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de **Mn** ($XMnZ$) où le moment magnétique total est confiné au Mn, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn via les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés *Heusler* appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes X portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques dont chacune contribue à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Par exemple, les propriétés magnétiques du composé quaternaire **NiCoMnSb** avec trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire sont régies par au moins six interactions d'échange différentes.

En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages *Heusler* n'est pas véritablement établie. Cependant, dans les études récentes, trois différents mécanismes du couplage [52], [53] ont été pris en compte pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales.

III.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques:

III.7.1. La magnétorésistance géante (GMR):

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par *P. Grünberg* [54] et *A. Fert* [55] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information.

Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 [1].

La magnétorésistance géante (en anglais Giant Magnetoresistance ou GMR) est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste par une importante modification de la résistance de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique. En supposant qu'à champ nul, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont une aimantation antiparallèle, alors, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Si les champs coercitifs des deux électrodes ferromagnétiques sont différents, il est possible de les commuter indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Ce système, appelé vanne de spin ou spin-valve, présente un grand intérêt industriel et commercial car il est utilisé notamment dans les têtes de lecture des disques durs [56].

III.7.2. Exemples d'utilisation de la GMR:

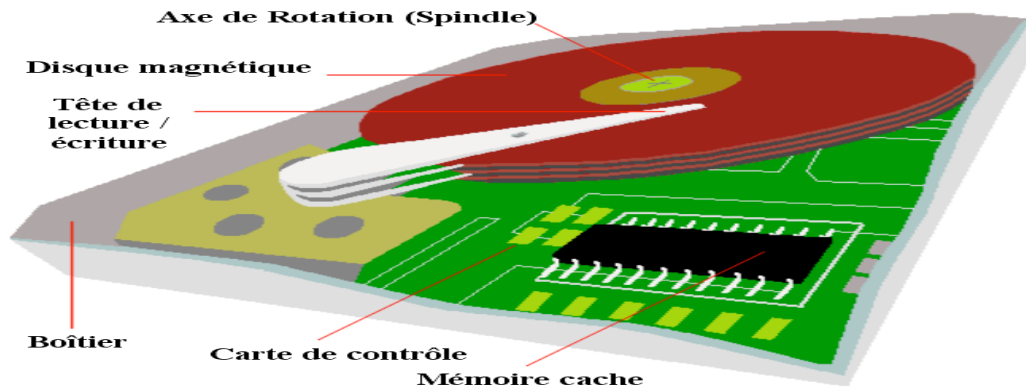
I.7.2.1. Le disque dur:

Le disque dur est actuellement le moyen de stockage réinscriptible le plus utilisé dans le monde. Il permet de sauvegarder des données sur un disque métallique non amovible, ainsi que de les lire. C'est donc un support de stockage informatique compétitif de par l'équilibre entre son faible coût et la rapidité d'accès aux informations.

Récemment, une nouvelle technologie est venue accroître énormément les capacités de stockage des disques dur : la GMR dépassant les données qu'on peut stocker dans un disque dur classique.

III.7.2.1.1. Fonctionnement général du disque dur:

Un disque dur est un composant nécessaire à tout ordinateur actuel, car il contient le système d'exploitation ainsi que les applications installées sur l'ordinateur. Il sert également de stockage pour les données comme les films, les travaux photos, les rapports, etc.



Lors de la lecture, les données sont transmises par la tête de lecture puis traduites en bits par la carte de contrôle. Elles sont ensuite transférées via le bus ATA, S-ATA ou SCSI au reste de l'ordinateur pour être interprétées ou modifiées.

Lors de l'écriture, les données arrivent par le bus de données au disque, sont stockées temporairement dans le cache puis traduites et écrites sur le disque par la tête d'écriture.

Chapitre IV :
Résultats et discussion.

IV.1. Introduction:

Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques et mécaniques des alliages de *Heusler* CoVTiX (X=As, Si).

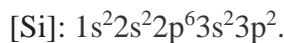
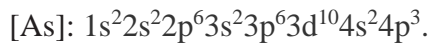
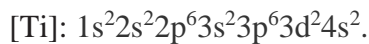
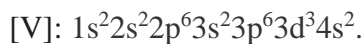
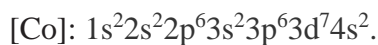
Les résultats sont obtenus dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé deux approximations à savoir l'approximation GGA, l'approximation mBJ (modified *Becke-Johnson*).

IV.2. La structure cristalline des composés CoVTiX (X=As, Si) :

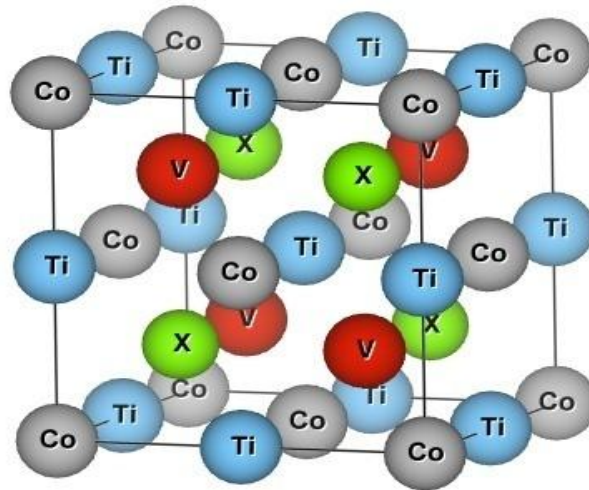
Les composés CoVTiX (X=As, Si) cristallisent dans une structure CFC avec que le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (216). Chaque composé ayant trois types pour les positions des atomes :

- Type 1: Co (0, 0, 0), V (1/4, 1/4, 1/4), Ti (1/2, 1/2, 1/2), X (3/4, 3/4, 3/4).
- Type 2: Co (1/2, 1/2, 1/2). V (0, 0, 0), Ti (1/4, 1/4, 1/4), X (3/4, 3/4, 3/4).
- Type 3: Co (0, 0, 0), V (1/2, 1/2, 1/2), Ti (1/4, 1/4, 1/4), X (3/4, 3/4, 3/4).

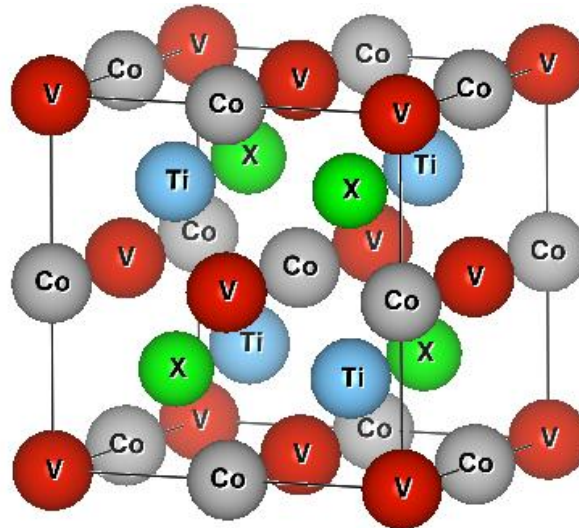
La configuration électronique de chaque élément est:



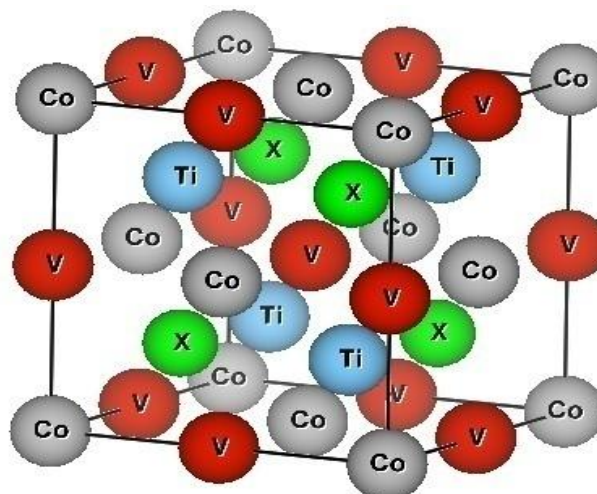
La représentation de la structure cristalline des composés CoVTiX (X=As, Si) est schématisée dans la **figure IV.1**.



Type 1



Type 2



Type 3

Figure.IV.1 : Structure cristalline du composé CoVTiX ($X=\text{As},\text{Si}$) dans les trois types.

IV.3. Détails des calculs:

Les calculs des propriétés dans ce travail ont été effectués dans le cadre de la DFT à l'aide de la méthode FP-LAPW qui est intégrée dans le code WIEN2K.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations :

- L'approximation de gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par *perdew, Burke et Ernzerhof* [57].
- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) paramétrisée par *Tran et Blaha* [58] pour améliorer les gaps énergétiques.

La première étape dans les calculs est la détermination des valeurs précises de grandeurs suivantes :

- Les rayons de Muffin-tin R_{Mt} en unité atomique (u.a). Les valeurs choisies de R_{Mt} pour les atomes Co, V, Ti, As et Si représentent le bon choix pour nos calculs qui est basée sur deux critères :

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

2- Éviter 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} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- Le nombre de points k est le plus petit nombre pour atteindre la convergence.

Ces grandeurs ont été précisées pour les deux composés CoVTiX (X=As, Si) dans les trois types de chaque alliage en utilisant l'approximation GGA.

Le **tableau. IV.1** rassemble toutes ces grandeurs effectuées par un test de convergence:

CoVTiAs	Type	$R_{Mt} \cdot K_{max}$	k_{point}	$R_{Mt}(\text{Co})$	$R_{Mt}(\text{V})$	$R_{Mt}(\text{Ti})$	$R_{Mt}(\text{As})$
	1	8.5	1000	2.1	2	1.9	2.15
	2	8.5	1000				
	3	8	1000				
CoVTiSi	Type	$R_{Mt} \cdot K_{max}$	R_{Mt}	$R_{Mt}(\text{Co})$	$R_{Mt}(\text{V})$	$R_{Mt}(\text{Ti})$	$R_{Mt}(\text{Si})$
	1	7.5	1000	2.15	2.1	2	1.8
	2	8	1000				
	3	8	1000				

Tableau. IV.1 : Les valeurs des $R_{Mt}(A^\circ)$, k_{point} et $R_{Mt} * K_{max}$ des composés CoVTiX (X=As, Si) pour les trois types calculés par l'approximation GGA.

IV.4. Les propriétés structurales des composés CoVTiX (X=As, Si) :

IV.4.1. Détermination des paramètres structurales:

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages CoVTi (X=As, Si) pour deux états (spin et non spin).

Le calcul a été effectué avec l'approximation GGA. L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V.

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de **Murnaghan** [59] donnée par :

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

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .

Et V_0 : est le volume de l'état fondamental.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

B: le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.2)$$

B' : la dérivée du module de compressibilité:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV.3)$$

Les valeurs de l'optimisation sont représentées dans le tableau **IV.2**.

Les types			GGA		Valeurs théoriques
			Spin	No spin	
CoVTiAs	Type1	a (A°)	6.0147	6.0030	5.97 [60][61]
		B(GPa)	148.0966	159.0138	
		<i>B'</i>	4.1970	3.9257	
		<i>E_{min}(Ry)</i>	-10915.438657	-10915.435292	
	Type2	a (A°)	5.9669	5.9639	
		B(GPa)	162.0954	168.0090	
		<i>B'</i>	4.2653	4.0215	
		<i>E_{min}(Ry)</i>	-10915.480207	-10915.475340	
	Type3	a (A°)	5.9611	5.9669	
		B(GPa)	162.1599	165.9721	
		<i>B'</i>	4.4719	4.0826	
		<i>E_{min}(Ry)</i>	-10915.476781	-10915.471535	
CoVTiSi	Type1	a (A°)	5.9396	5.9141	5.90 [60][61]
		B(GPa)	162.2271	182.4463	
		<i>B'</i>	3.5447	2.8599	
		<i>E_{min}(Ry)</i>	-6973.377449	-6973.3359271	
	Type2	a (A°)	5.9024	5.887	
		B(GPa)	176.9564	182.4008	
		<i>B'</i>	3.6978	2.4221	
		<i>E_{min}(Ry)</i>	-6973.425508	-6973.4080400	
	Type3	a (A°)	5.9024	5.8883	
		B(GPa)	177.5436	182.2918	
		<i>B'</i>	3.6019	2.5414	
		<i>E_{min}(Ry)</i>	-6973.425499	-6973.4080010	

Tableau. IV.2 : Les valeurs de paramètre de maille $a(A^\circ)$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E(\text{Ry})$.

- Les valeurs de paramètre de la maille sont en accord avec les valeurs théoriques pour les deux alliages dans les différents types.
- Lors de la transformation de type 1 au type 2 vers le type 3 pour les deux composés CoVTiX (X=As, Si), on remarque la diminution du paramètre de maille (a), ainsi que l'augmentation de module de compressibilité B avec le même transfert.
- Lorsqu'on remplace l'atome As par l'atome Si, on observe une diminution du paramètre de maille (a) avec une augmentation de module de compressibilité B.
- Le minimum d'énergie le plus bas est apparait dans le cas magnétique (spin) pour les deux alliages avec ses trois types.

IV.4.2. La stabilité structurale des composés CoVTiX (X=As, Si):

IV.4.2.a. La stabilité entre les deux cas (spin et non spin) pour chaque type:

La variation de l'énergie en fonction de volume des composés CoVTiX (X=As, Si) est représentée dans la **figure. IV.2** confirme la stabilité de l'état magnétique pour les deux composés dans les différents types.

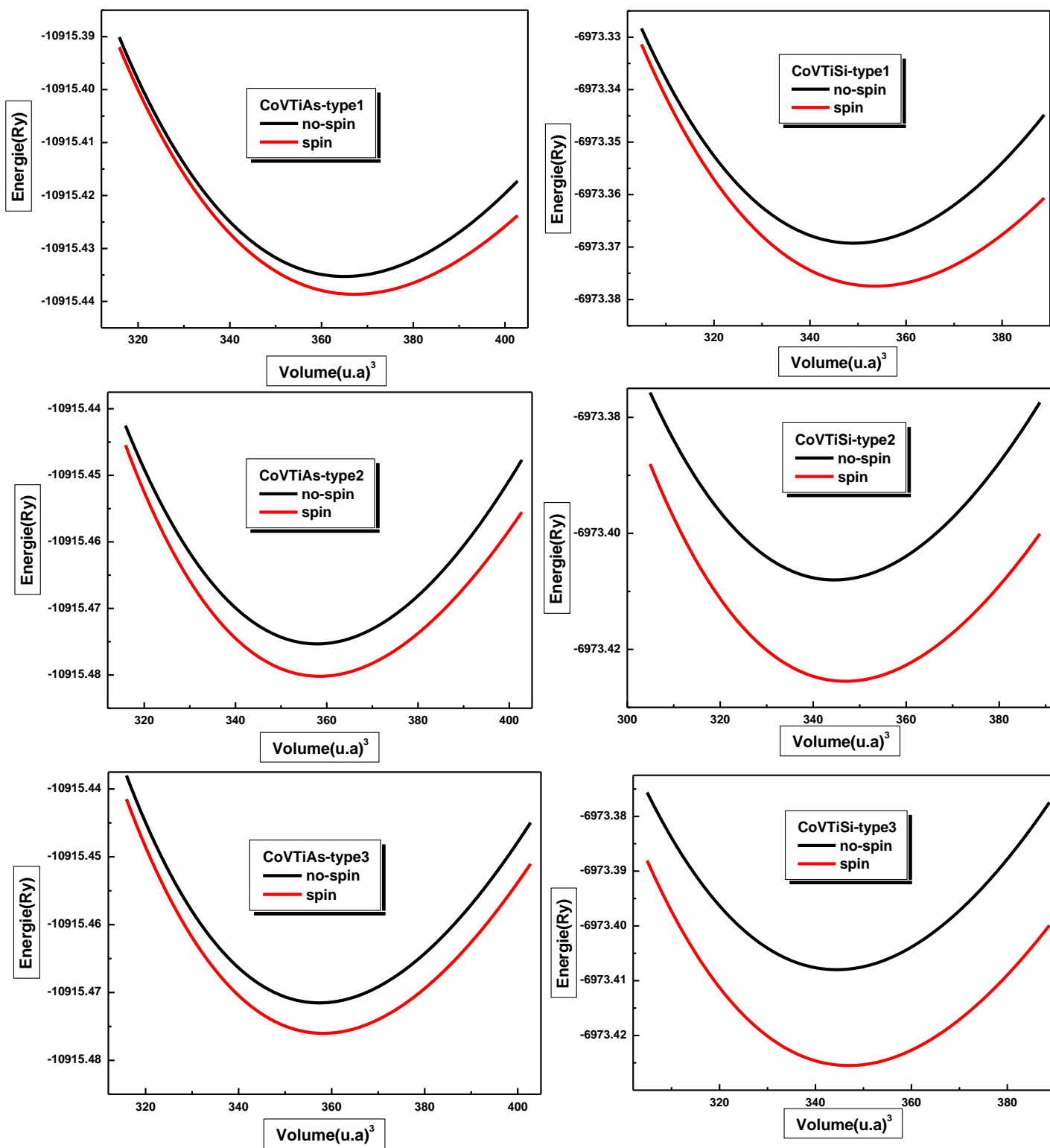


Figure. IV.2: La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si) dans ces trois types.

IV.4.2.b. La stabilité entre les trois types de chaque composé dans le cas magnétique:

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

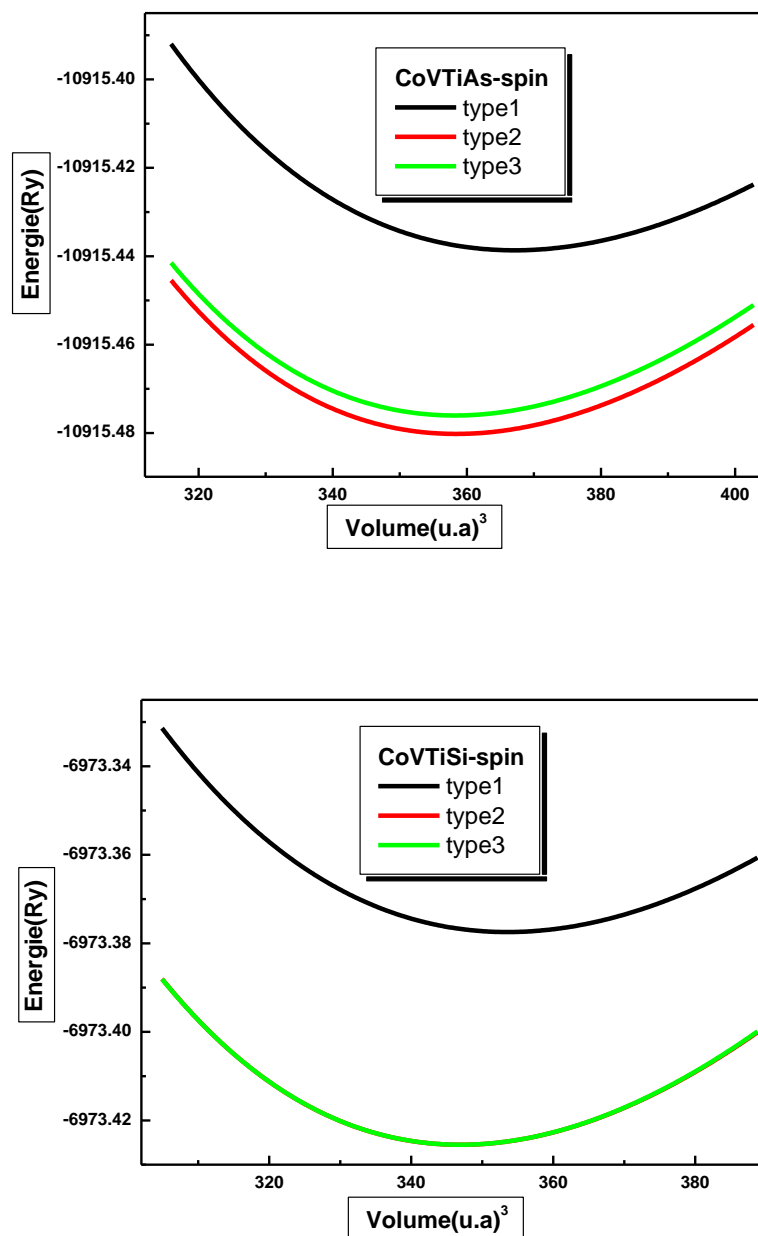


Figure. IV.3: La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si).

- La représentation de l'énergie en fonction du volume des composés CoVTiX (X=As, Si) dans le cas magnétique montre une stabilité de structure pour le type 2 de composé CoVTiAs, par contre le composé CoVTiSi montre une coexistence de la stabilité structurale pour les deux types 2 et 3 avec une différence de l'énergie égale à : $\Delta E = 10^{-5}$ Ry.

IV.5. Les propriétés électroniques des composés CoVTiX (X=As, Si):

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes [18].

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques des composés CoVTiX (X=As, Si). Le calcul des résultats obtenus par les deux approximations GGA avec l'approximation mBJ (modified *Becke–Johnson*). Cette dernière est pour le but d'améliorer le gap énergétique.

IV.5.1. La structure de bande:

La bande d'énergie est une représentation des valeurs d'énergie pour un électron en fonction de vecteur d'onde k dans l'espace réciproque.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence en un point précis et le minimum de la bande de conduction au même point ou un autre.

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

La première apparition du terme <half-metal> date du début des années 1980 [62]. 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 $\langle \text{up} \rangle$ soit des électrons de spin $\langle \text{down} \rangle$.

IV.5.1.a. Le composé CoVTiAs:

Les bandes d'énergies des composés CoVTiAs sont représentées dans les figures IV.4, IV.5, IV.6.

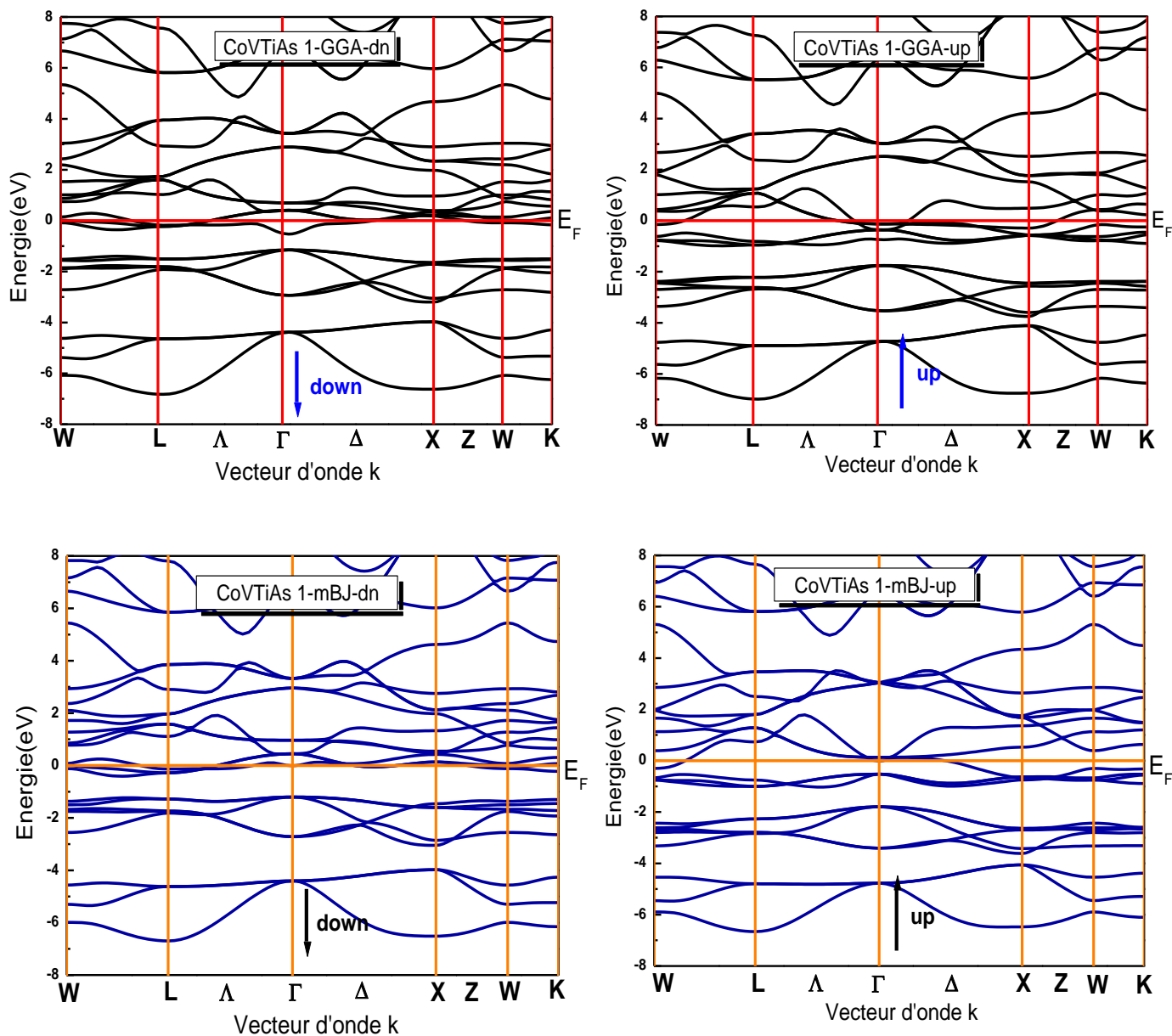


Figure. IV.4: La structure de la bande de CoVTiAs pour le types 1 dans les deux cas spin (up et down) par les approxim

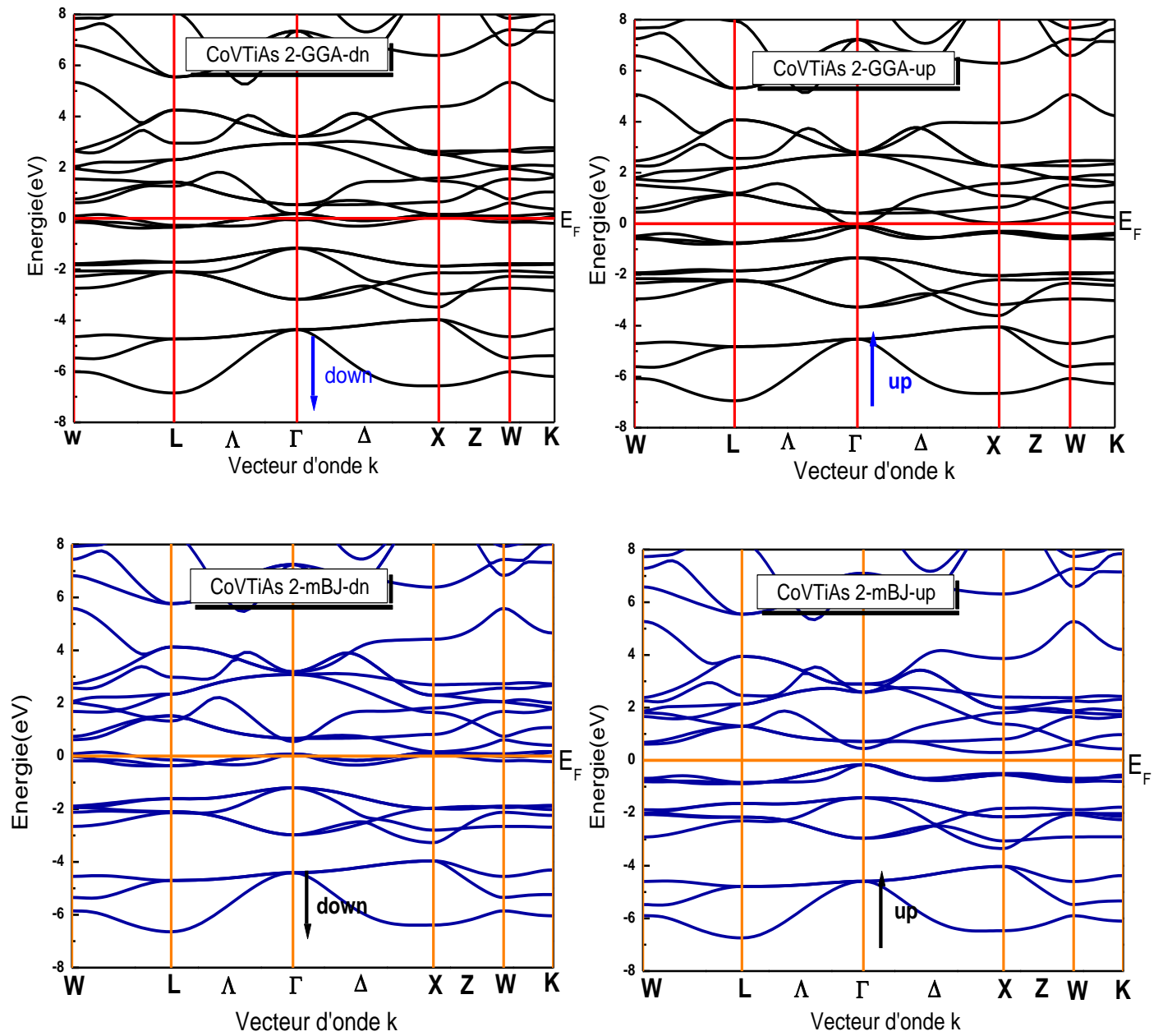


Figure.IV.5 : La structure de la bande de CoVTiAs pour le types 2 dans les deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

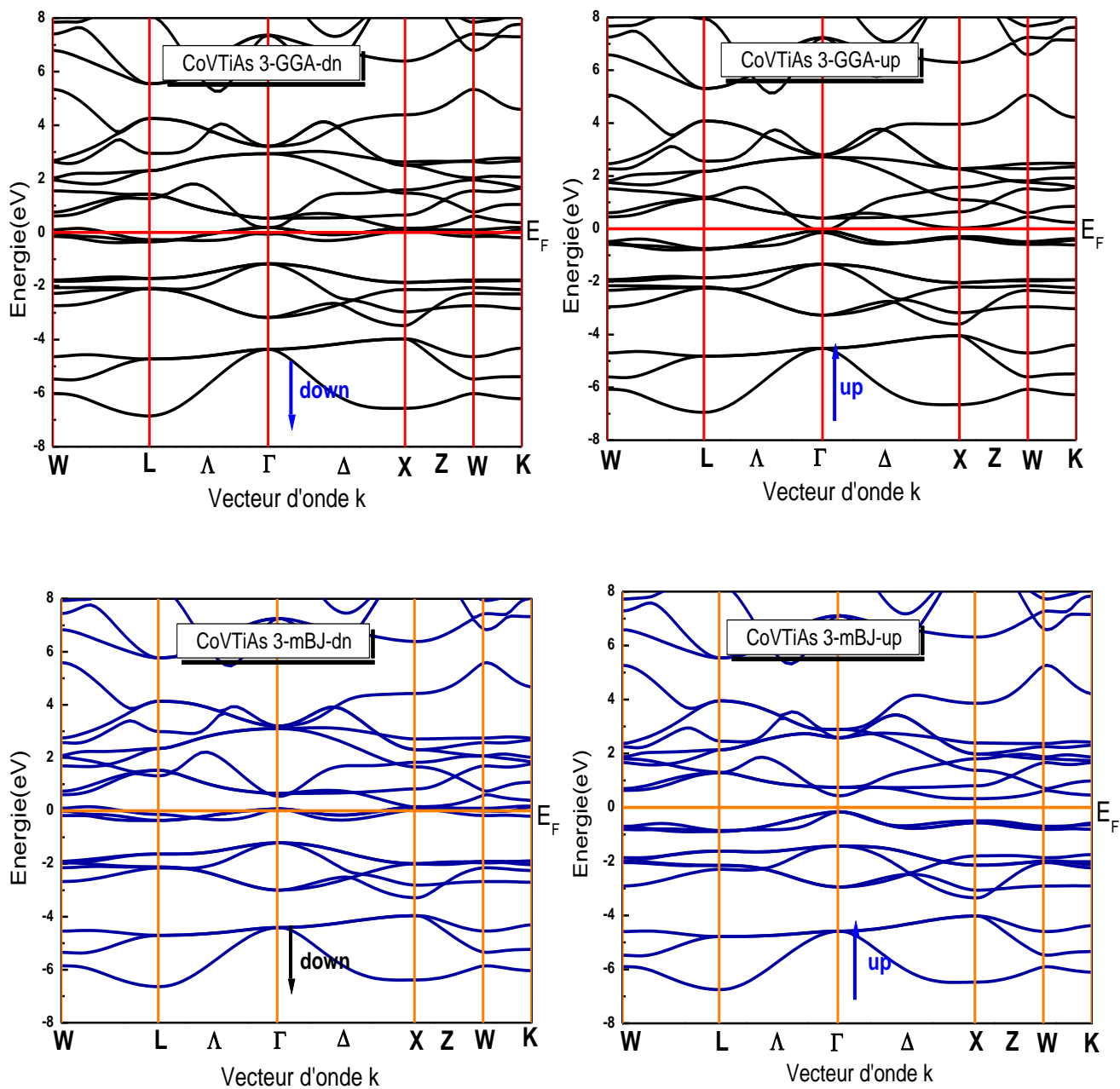


Figure. IV.6: La structure de la bande de CoVTiAs pour le types 2 dans les deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

IV.5.1.b. Le composé CoVTiSi :

Les structures des bandes d'énergie du composé CoVTiSi pour ces trois types calculées par GGA et mBJ sont représentées dans les **figures (IV.7, IV.8, IV.9)**.

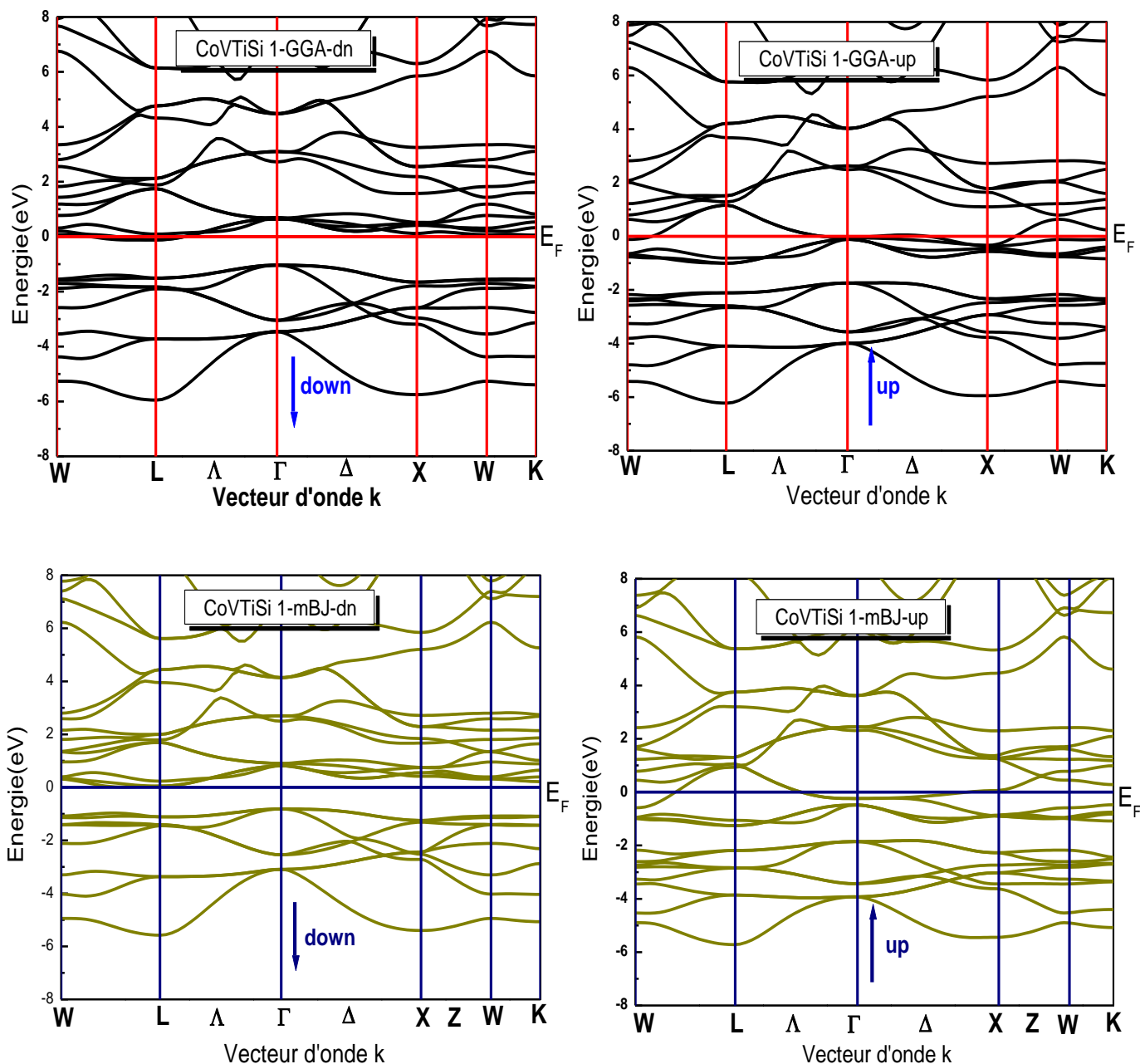


Figure. IV.7: La structure de la bande de CoVTiSi pour le types 1 dans les deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

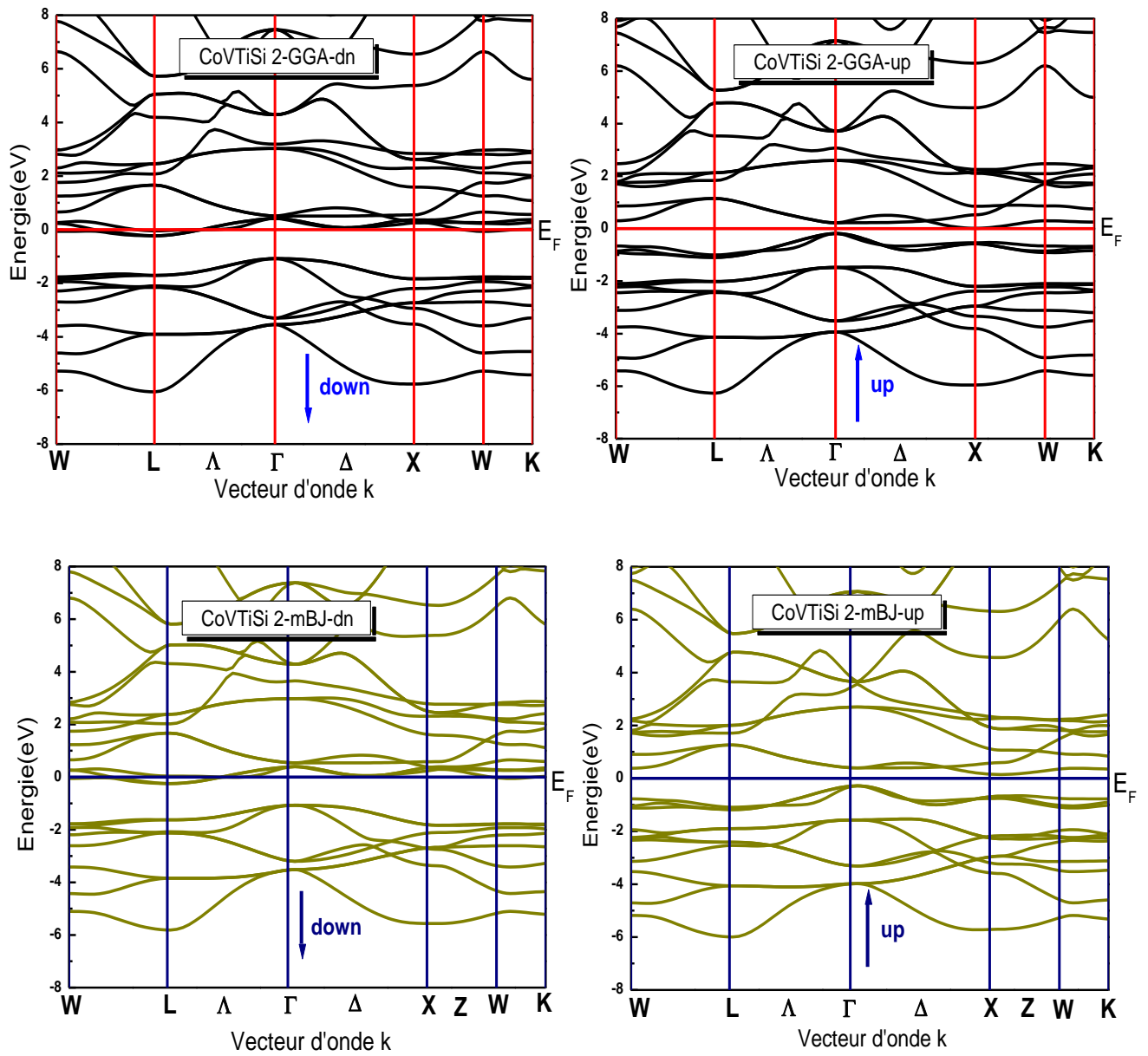


Figure. IV.8: La structure de la bande de CoVTiSi pour le types 2 dans les deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

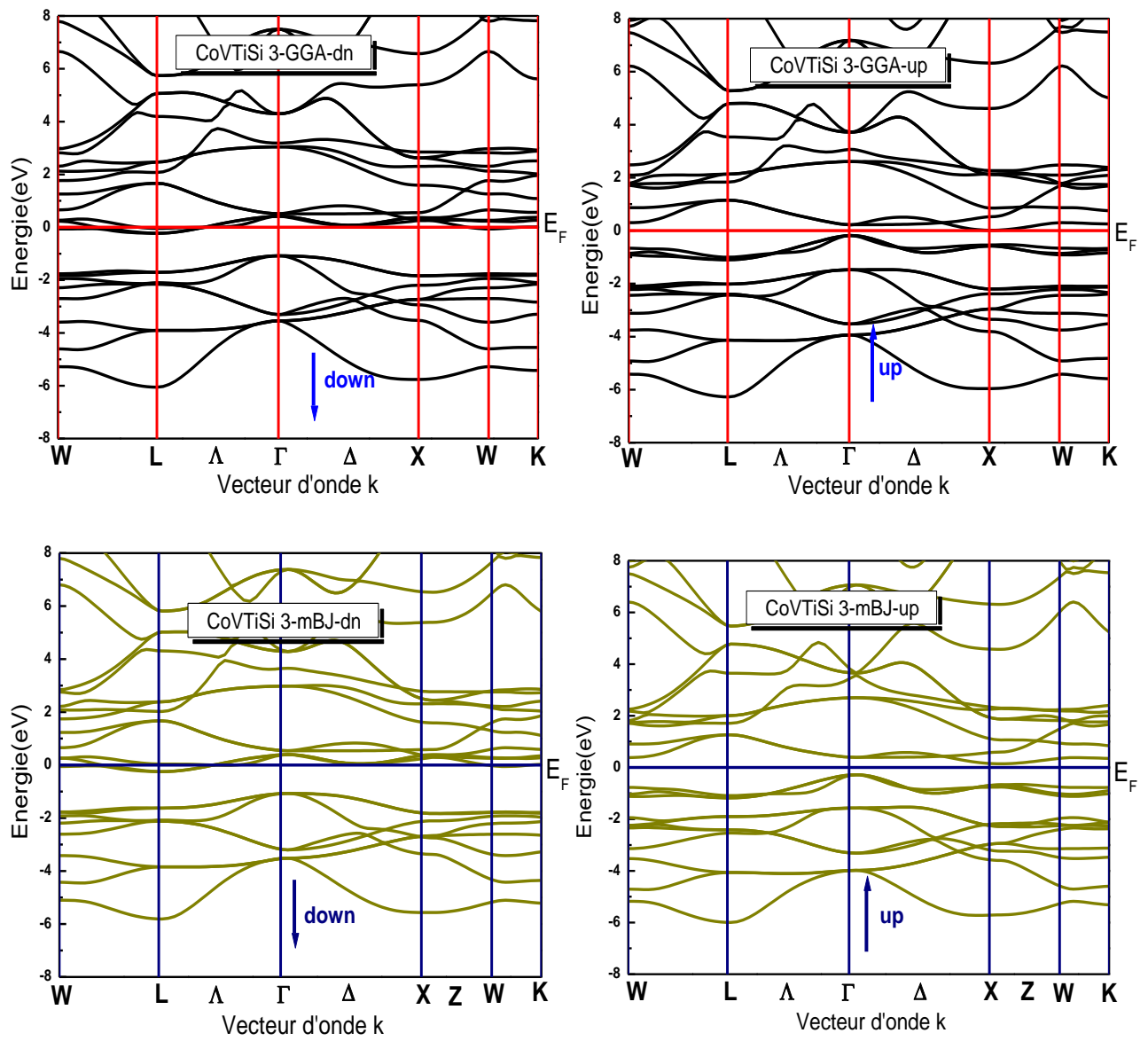


Figure. IV.9: La structure de la bande de CoVTiSi pour le types 3 dans les deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

- Selon la figure **IV.4** de la structure de la bande de type 1 du composé CoVTiAs dans l'approximation GGA et mBJ on remarque l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaires (up) et minoritaires (down), pour cette raison le composé CoVTiAs est un métal dans le type 1.
- Pour la structure de la bande de type 2 et 3 représenté dans les figures **IV.5** et **IV.6** le composé CoVTiAs reste métallique dans les deux cas spin majoritaire ou bien minoritaire dans l'approximation GGA, par contre sa structure de bande calculé par l'mBJ montre une absence du gap énergétique dans le cas spin minoritaire, mais dans le spin majoritaires on peut observer un décalage des bandes de valence vers le bas avec un décalage vers le haut des bandes de conduction qui crée un gap énergétique indirect entre le minimum de la bande de conduction (E_C) située au point X de la première zone de Brillouin, avec le maximum de la bande valence (E_V) située au point Γ pour le cas spin majoritaire (up), donc on peut dire que le composé CoVTiAs est un demi-métal pour les types 2 et 3 avec un gap indirect $E_g^{\Gamma X}$.
- Pour la structure de bande de type 1 représenté dans la figure **IV.7** de composé CoVTiSi on remarque dans les deux approximations GGA ou mBJ pour les spins minoritaires (down) le niveau de Fermi traverse la bande de conduction qui est décaler vers le bas avec l'existence d'un gap énergétique, mais les spins majoritaires on n'a pas un gap énergétique, donc le composé CoVTiSi est presque un demi-métal dans le type 1, ou on peut dire un demi-métal non idéal .
- La représentation de la structure de bande des types 2 et 3 de composé CoVTiSi dans les Figures **IV.8** et **IV.9** par GGA et mBJ montre un gap indirecte dans le cas de spin majoritaire (up) déterminé par un minimum de la bande de conduction (E_C) située au point X de la première zone de Brillouin, avec un maximum de la bande de valence (E_V) située au point Γ , par contre on remarque l'absence du gap pour le cas de spin minoritaire (down). Donc le composé CoVTiSi est un demi-métal dans le type 2 avec un gap indirect $E_g^{\Gamma X}$.

Les valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ pour le deux composés CoVTiX (X=As, Si) sont représentés dans le **Tableau. IV.3**:

	Approximation	CoVTiAs		CoVTiSi	
		Type 2	Type 3	Type 2	Type 3
Gap (eV)	GGA	/	/	$E_g=0.19730$	$E_g=0.19627$
	mBJ	$E_g=0.45902$	$E_g=0.49$	$E_g=0.42786$	$E_g=0.42470$

Tableau. IV.3: Les valeurs des gaps énergétiques pour les composés CoVTiX (X=As, Si) dans les types 2 et 3 en eV par les approximations mBJ et GGA.

- Les valeurs des gaps énergétiques calculées pour les types 2 et 3 sont sous-estimées par l'approximation GGA par rapport à celles trouvées dans l'mBJ.

IV.5.2. La densité d'états électroniques des composés CoVTiX(X=As, Si) :

Le calcul de la densité électronique permet de comprendre la structure de bande est son origine. On a utilisé deux approximations GGA et mBJ pour le calcul de la densité d'états électroniques totale et partielle pour les trois types de chaque composé.

IV.5.2.a. Le composé CoVTiAs:

La densité d'états totale et partielle de CoVTiAs pour les types 1, 2 et 3 calculé par GGA et mBJ est représentés dans les figures **IV.10**, **IV.11** et **IV.12**.

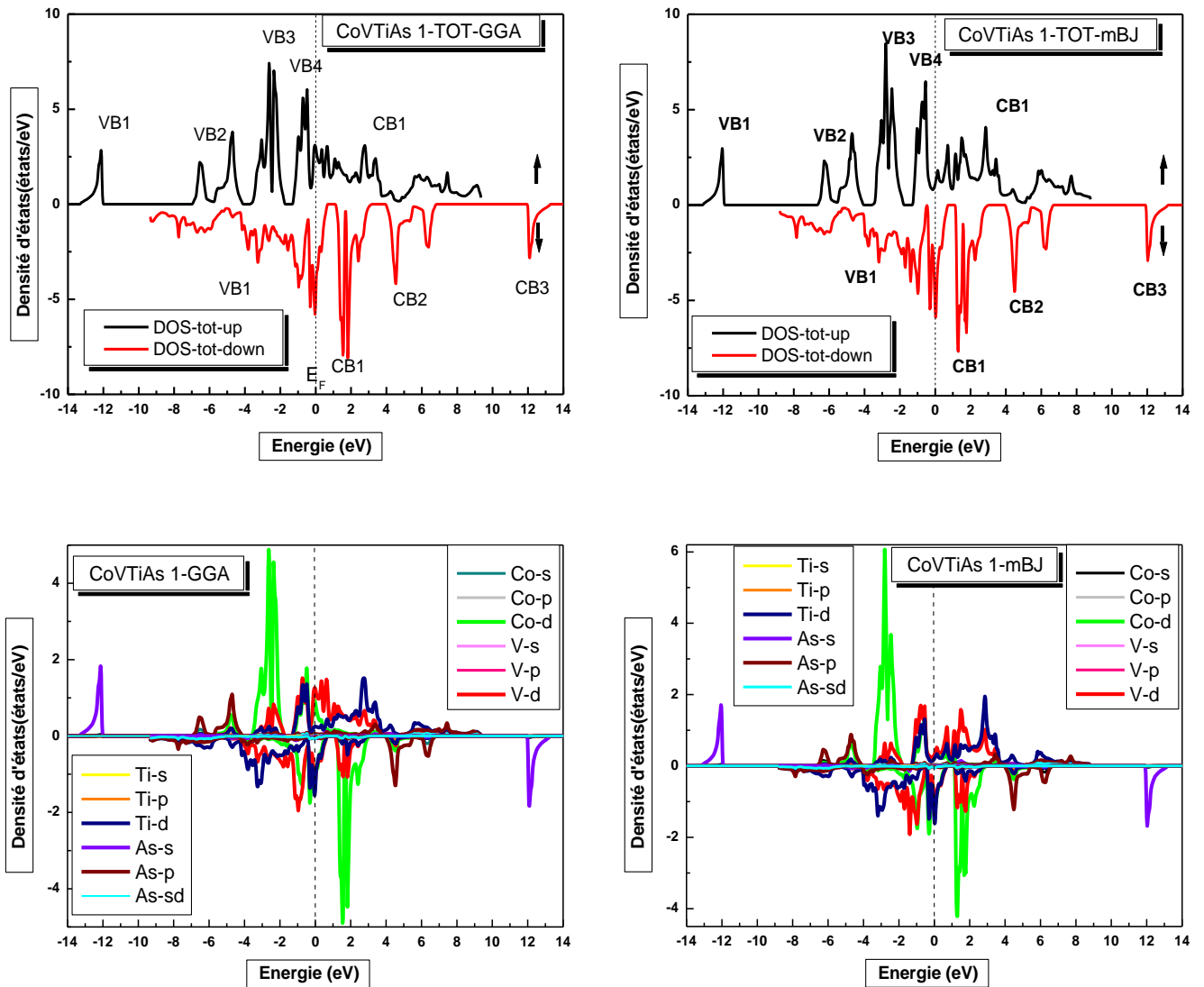


Figure. IV.10: La densité d'états électroniques du CoVTiAs dans le type 1 calculée par GGA et mBJ.

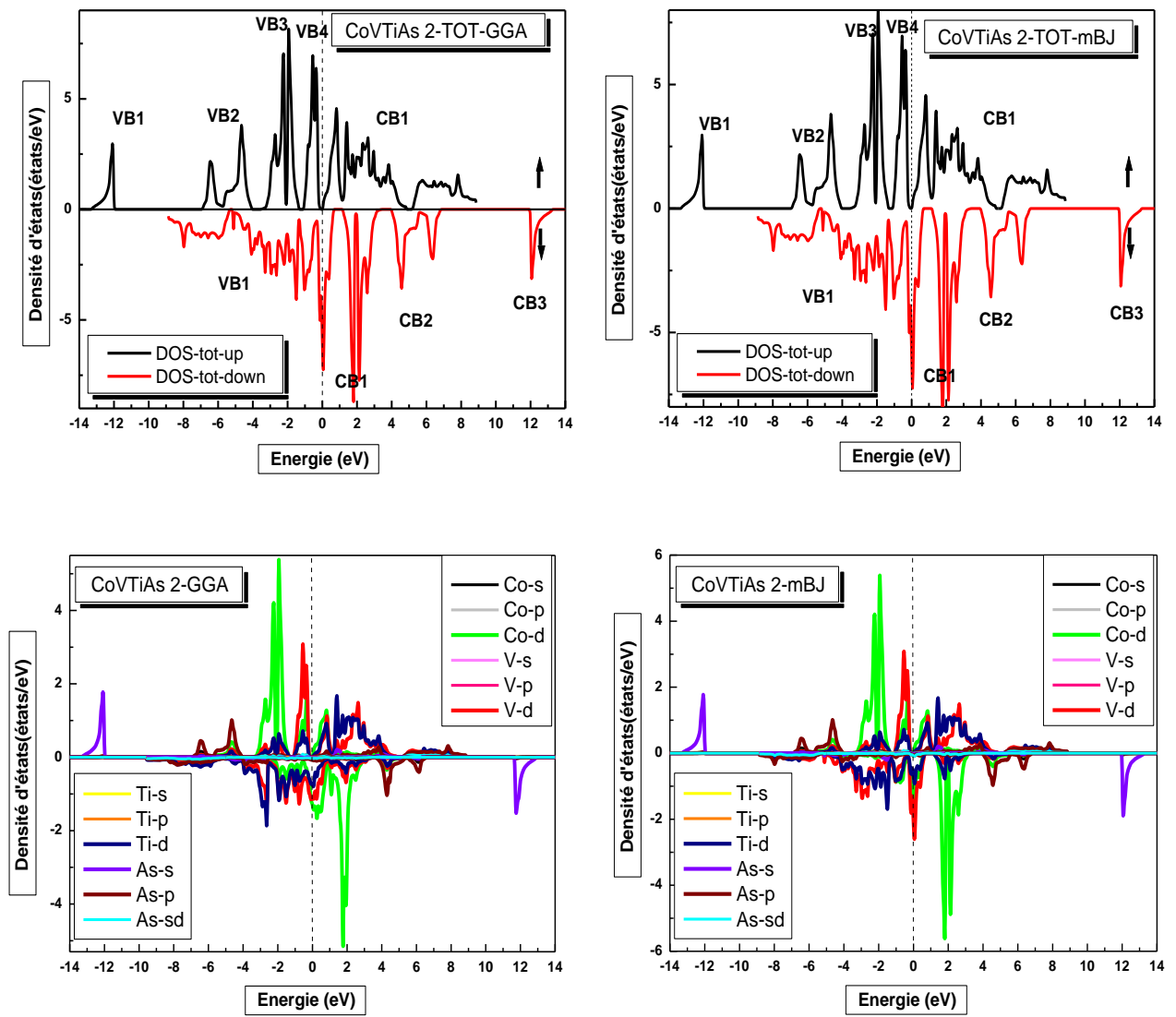


Figure. IV.11: La densité d'états électroniques du CoVTiAs dans le type 2 calculée par GGA et mBJ.

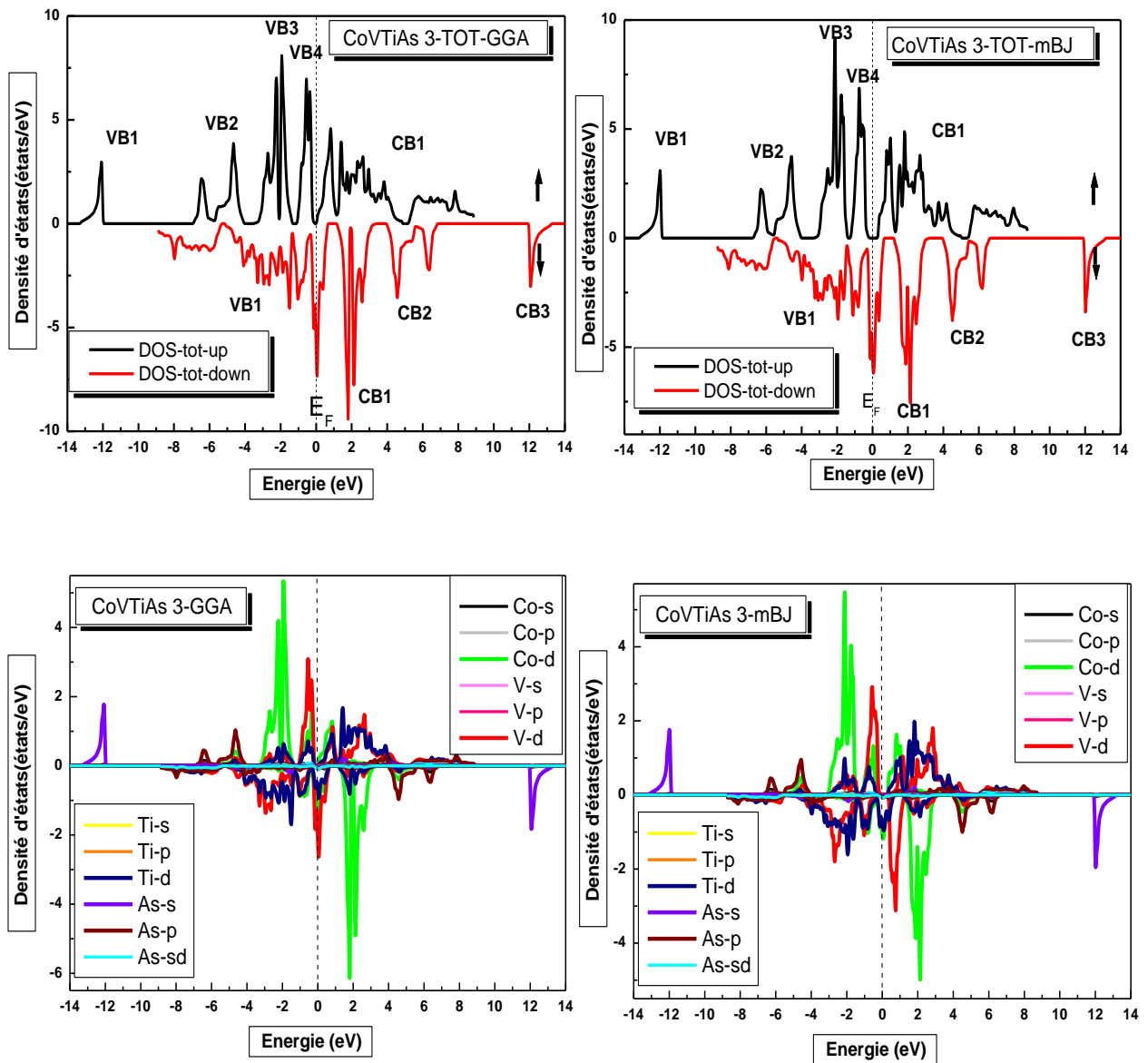


Figure. IV.12: La densité d'états électroniques du CoVTiAs dans le type 3 calculée par GGA et mBJ.

IV.5.2.a. Le composé CoVTiSi:

La densité d'états totale et partielle de CoVTiSi pour les types 1, 2 et 3 calculé par GGA et mBJ est représentée dans les figures IV.13, IV.14 et IV.15.

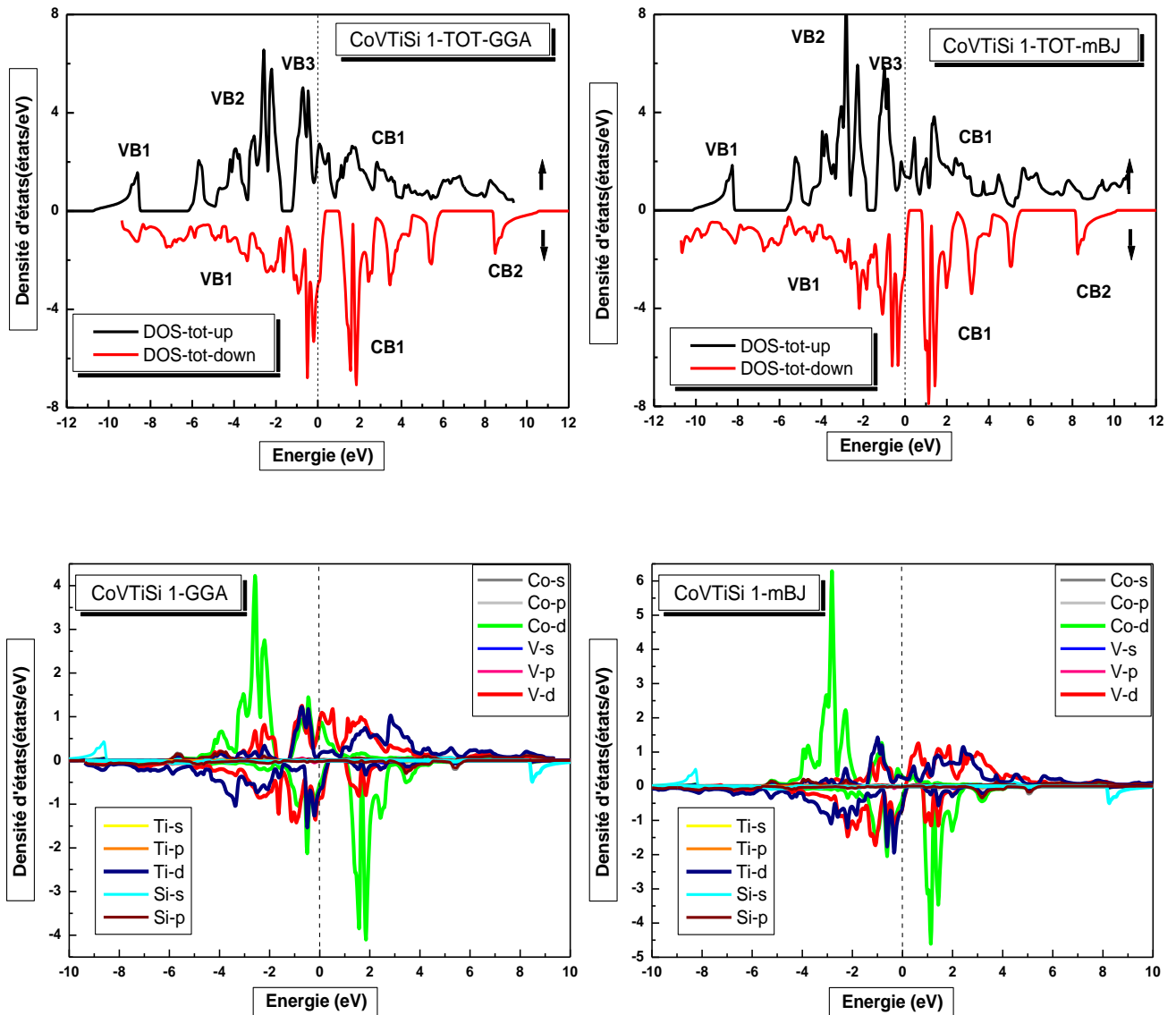


Figure. IV.13 : La densité d'états électroniques du CoVTiSi dans le type 1 calculée par GGA et mBJ.

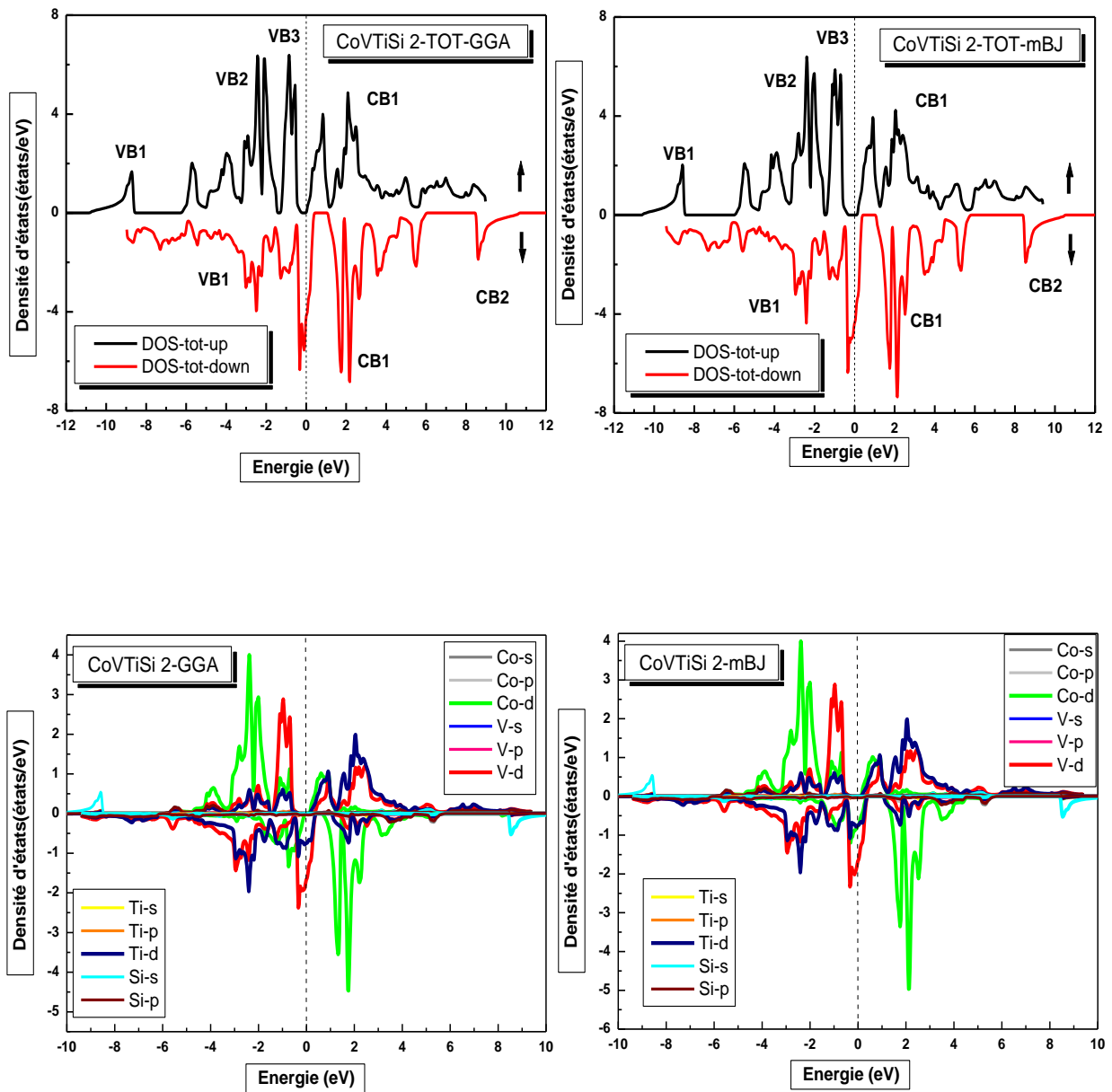


Figure. IV.14: La densité d'états électroniques du CoVTiSi dans le type 2 calculée par GGA et mBJ.

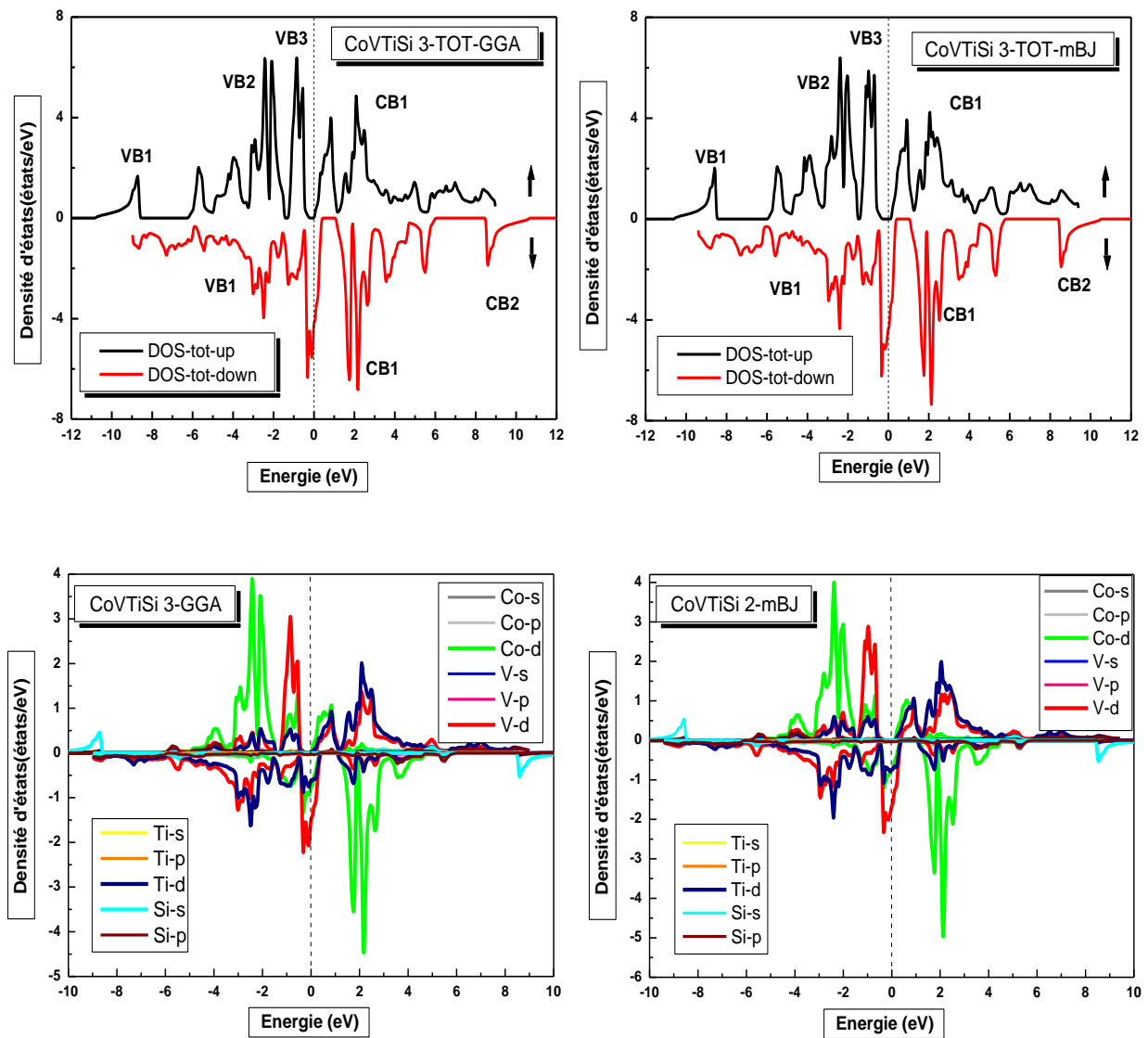


Figure. IV.15: La densité d'états électroniques du CoVTiSi dans le type 3 calculée par GGA et mBJ.

La figure **IV.10** représente la densité d'états totale et partielle de CoVTiAs pour le type 1 calculé par GGA et mBJ. A partir de la figure :

- Nous remarquons que la bande de valence pour le cas spin up contient quatre régions énergétiques distinctes séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2, VB3, VB4.
- La partie VB1 entre (-14eV et -12eV) est dominé par la contribution de l'orbitale s de l'atome As.
- La partie VB2 entre (-7eV et -5eV), on remarque une contribution de l'orbitale p de l'atome As avec une intensité faible.
- La partie VB3 entre (-3eV et -1.5eV) est dominé par une forte contribution de l'orbitale d de l'atome Co avec une contribution relativement faible de l'orbitale d des atomes V.
- La partie VB4 entre (-1.5eV et E_F) on note une contribution avec une intensité moyenne pour l'orbitale d des atomes Co, V et Ti, avec un chevauchement entre VB4 et CB1.
- La bande de conduction CB1 entre (E_F et 10 eV) montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d des atomes V et Ti.
- Pour le cas spin down la bande de valence contient une seule région énergétique VB1 entre (E_F et 10eV) dominé par une combinaison des orbitales d des atomes Co, V et Ti par des intensités moyennes.
- La bande de conduction divisée en trois régions : CB1 entre (0.5eV et 4eV) qui est dominé principalement par l'orbitale d de Co, avec une contribution faible de l'orbitale d de V. La région CB2 entre (4eV et 7eV) montre une intensité faible de l'orbitale p de As, et la dernière partie CB3 entre (11eV et 13eV) qui est représenté par la contribution de l'orbitale s de As.

Les figures **IV.11**, **IV.12** représentent la densité d'états totale et partielle de CoVTiAs dans les types 2 et 3 calculés par GGA et mBJ. On remarque une similarité entre les figures par rapport la devisons des régions et aussi les contributions des orbitales:

- La partie VB1 entre (-14eV et -12eV) on note une contribution forte de l'orbitale d de l'atome V avec une moyenne contribution de l'orbitale d de Co.

La figure **IV.13** représente la densité d'états électroniques totale et partielle du CoVTiSi pour le type 1 calculée par GGA et mBJ. A partir de la figure :

- Nous remarquons que la bande de valence pour le cas spin up contient trois régions énergétiques distinctes séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2, VB3.
- La partie VB1 entre (-11eV et -8eV) est dominé par la contribution de l'orbitale s de l'atome Si.
- La partie VB2 entre (-6eV et -1.5eV), on remarque une contribution forte de l'orbitale d de l'atome Co.
- La partie VB3 entre (-1.5eV et E_F) est dominé par une contribution moyenne de l'orbitale d des atomes Co, V et Ti.
- La bande de conduction CB1 entre (E_F et 10 eV) montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d des atomes Co, V et Ti.
- Pour le cas spin down la bande de valence contient une seule région énergétique VB1 entre (E_F et 10eV) dominé par une combinaison des orbitales d des atomes Co, V et Ti par des intensités moyennes.
- La bande de conduction divisée en deux régions : CB1 entre (1eV et 7eV) qui est dominé principalement par l'orbitale d des Co, V et Ti. La région CB2 entre (8eV et 10 eV) montre une intensité faible de l'orbitale s de Si.

La densité d'états électroniques totale et partielle du CoVTiSi pour les types 2 et 3 calculées par GGA et mBJ est représenté dans les figures **IV.14** et **IV.15** :

- La bande de valence pour le cas spin up dans les deux types est divisée en trois régions séparées par des gaps énergétiques dites VB1, VB2 et VB3, avec une bande de conduction nommée CB1.
- La région VB1 entre (-12eV et -8eV) présente une contribution faible de l'atome As par l'orbitale s.
- La région VB2 entre (-6eV et -1.5eV) une contribution forte est apparait revienne a la contribution de l'atome Co par son orbitale d avec une intensité faible par raport le premier de l'orbitale d des atomes V et Ti.
- La région VB2 entre (-1.5eV et E_F) montre une contribution combiner entre les orbitales d des atomes V avec une intensité moyenne avec les atomes Co et Ti par une intensité faible.

- La bande BC1 entre (E_F et 10eV) montre une contribution rassemblée entre une intensité moyenne des atomes V et Ti avec faible contribution de l'atome Co par l'orbitale d.
- Le cas de spin down on peut distinguer une seule bande de valence BV1 entre (-10eV et traverser le E_F) dominé par la contribution de l'orbitale d des atomes V, Ti et Co, suivie par deux bande de conduction. La première CB1 entre (1eV et 6eV) dominé principalement par une contribution forte de l'atome Co par l'orbitale d. La deuxième est CB2 entre (8 eV et 10eV) montre une intensité faible de l'orbitale s de l'atome Si.

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 :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad (\text{IV. 4})$$

On a trois cas pour la polarisation en spin :

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

Tableau. IV.4: Les différents types de polarisation en spin.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour les composés CoVTiX (X=As, Si) dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le tableau **IV.5**.

Approximation	Type	CoVTiAs			CoVTiSi		
		$N(E_F)$		P	$N(E_F)$		P
		$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$		$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$	
GGA	1	58.58	11.85	66.3%	22.80	32.48	17.5%
	2	82.57	0.01	99.9%	56.07	0	100%
	3	78.24	0.01	99.9%	56.02	0	100%
mBJ	1	77.41	14.77	67.9%	31.04	19.18	23.6%
	2	77.08	0	100%	58.72	0	100%
	3	76.48	0	100%	58.70	0	100%

Tableau. IV.5: La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de Fermi par les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P dans pour les composés CoVTiX (X=As, Si).

- Selon les valeurs de tableau **IV.5**, nous constatons que les types 2 et 3 ayant une polarisation en spin $P=100\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F)^\uparrow = 0$ pour les spins majoritaires (up). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé CoVTiX (X=As, Si) dans les deux types 2 et 3.

VI.6. Les propriétés magnétiques :

IV.6.1. Rappel de magnétisme :

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [63]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements : Une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux (\vec{L}) ou de spin (\vec{S}) non nuls.

Les propriétés magnétique des composés résultent des interactions agissant sur les moments (\vec{L}) et (\vec{S}) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{IV.5})$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

IV.6.2. Moment magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si):

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

Le **tableau. IV.6** rassemble les valeurs obtenues :

	CoVTiAs						Valeurs théoriques
Approximation	GGA			mBJ			
type	1	2	3	1	2	3	
μ_{int}	0.21	0.24	0.24	0.031	0.28	0.30	
μ_{Co}	0.66	0.11	0.11	1.25	-0.02	-0.08	
μ_V	0.12	0.65	0.65	0.39	0.80	0.82	
μ_{Ti}	0.31	0.02	0.02	0.19	-0.02	-0.01	
μ_{As}	0.009	-0.018	-0.018	0.017	-0.03397	-0.03598	
μ_{tot}	1.31	1.007	0.99	1.88	1.00	1.00	1.00 [60][61]
	CoVTiSi						
Approximation	GGA			mBJ			
type	1	2	3	1	2	3	
μ_{int}	0.61	0.40	0.40	0.38	0.38	0.38	
μ_{Co}	1.23	0.27	0.27	1.53	0.25	0.26	
μ_V	1.11	1.27	1.27	0.95	1.33	1.33	
μ_{Ti}	0.82	0.076	0.075	0.772	0.059	0.056	
μ_{Si}	-0.010	-0.009	-0.009	-0.008	-0.017	-0.017	
μ_{tot}	3.76	2.00	2.00	3.63	2.00	2.00	2.00 [60][61]

Tableau. IV.6 : Le moment magnétique total μ_{tot} (μ_B), avec le moment magnétique partielle des atomes (Co, V, Ti, Si, As) calculé par les deux approximations GGA et mBJ.

Selon le tableau **IV.6** on constate :

- La contribution la plus dominante est la contribution de l'atome V pour les deux composés.
- On note que le moment magnétique totale est égal à $1 \mu_B$ pour l'alliage CoVTiAs et $2 \mu_B$ pour l'alliage CoVTiSi On conclut que l'atome X y'a un effet sur le moment magnétique total.
- Selon la règle de *Slater–Pauling* le moment magnétique totale calculé faut être un nombre entier pour un composé demi-métal, on constate toujours selon le tableau IV.7 que cette règle est vérifier dans l'approximation mBJ pour les types 2 et 3.
- Pour le type 1 des composés CoVTiX (X=As, Si) le moment magnétique totale est un nombre réel presque entier.

Le composé CoVTiX (X=As, Si) est un demi-métal pour les type 2 et 3, mais pour le type 1 on peut dire que sont presque demi-métal ou bien faut-métal.

IV.7. Les propriétés élastiques de CoVTiX (X=As, Si):

L'élasticité d'un milieu est sa capacité de regagner sa forme initiale après la suppression de la contrainte appliquée. Elle permet de relier les déformations aux contraintes appliquées. Ces déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées [64].

De plus, il est très important d'étudier les propriétés élastiques des matériaux, car ils permettent d'exprimer une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et de donner des informations importantes sur la nature des forces qui agissent dans les solides. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, en modifiant les paramètres qui le décrivent, Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques [65].

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques [66].

IV.7.1.Rappel d'élasticité:

Une contrainte est définie comme un état de pression dans lequel se trouve un matériau lorsqu'on lui applique une ou plusieurs forces. Il s'agit d'une réaction distribuée dans la matière, par conséquent, les atomes se réorganisent pour compenser les forces extérieures [67].

On peut distinguer deux types de déformations, la déformation élastique qui est réversible et la déformation plastique qui ne l'est pas. On s'intéresse pour l'élasticité linéaire qui concerne les petites déformations proportionnelles à la sollicitation, dans cette gamme, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement [68].

Les constantes élastiques se trouvent par le développement de Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ du système, avec des petites δ de réseau cristalline. Si nous considérons les vecteurs de réseau de Bravais d'une structure cristalline cubique comme une matrice (R), la distorsion du réseau (R') est donnée par le produit de (R) et $\delta_{xy} = \delta_{yx}$ la matrice de distorsion de symétrie $R' = R * D$. [69].

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_{xx} & \frac{\delta_{xy}}{2} & \frac{\delta_{xz}}{2} \\ \frac{\delta_{yx}}{2} & 1 + \delta_{yy} & \frac{\delta_{yz}}{2} \\ \frac{\delta_{zx}}{2} & \frac{\delta_{zy}}{2} & 1 + \delta_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{IV. 6})$$

Pour réduire le nombre des indices on écrit :

$$zy \text{ et } (yz) \rightarrow 4, xz \text{ et } (zx) \rightarrow 5, xy \text{ et } (yx) \rightarrow 6$$

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_4}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{IV. 7})$$

Pour obtenir des constantes élastiques des structures cubiques on a utilisé la méthode de contrainte (énergie approchée). Dans cette méthode, les constantes élastiques ont été calculées en appliquant aux petites déformations sur le réseau sans contrainte. Il y a trois

constantes élastiques indépendants pour une symétrie cubique, appelé C_{11} , C_{12} et C_{14} . Depuis, nous avons trois constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de trois différentes souches de déterminer ces constantes élastiques. Les trois distorsions utilisées dans le paque cubique élastique sont décrits ci-dessous. Ces distorsions sont trois écrits comme [70.71].

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV. 8})$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{IV. 9})$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV. 10})$$

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont obtenues à partir des calculs du premier principe pour les matériaux monocristaux. En réalité, la majorité des matériaux synthétisés sont des poly-cristaux. Un problème surgit quand des échantillons monocristaux ne peuvent pas être obtenus. Alors il est difficile de mesurer les différentes constantes élastiques C_{ij} . Au lieu de cela, les paramètres élastiques isotropes, à savoir le module de compressibilité B , le module de Young E , le module de cisaillement G , le Coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie sont fréquemment mesurés pour les matériaux polycristallins en étudiant leur dureté [72].

Le module de Young, E , qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide qui s'écrit sous la forme:

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{IV. 12})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV.13})$$

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux cubiques sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit.

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0, \quad C_{11} > B > C_{12} \quad (\text{IV.14})$$

- Plus que le module de Young est élevé, plus que le matériau est dur.
- Pour la valeur de A, si A=1 donc le matériau est isotrope. Pour A < 1 le cristal est plus dur dans la direction [100], et quand A > 1 il est plus dur dans la direction diagonale [111] [73].

IV.7.2 Les constantes élastiques des alliages CoVTiX (X=As, Si):

Les valeurs calculées à P=0 GPa et T=0 k sont rassemblés dans le **tableau. IV.7.** pour les composés CoVTiX (X=As, Si), avec l'absence des valeurs des résultats expérimentaux précédents pour la comparaison.

La valeur de A est calculée selon la formule (IV.13)

composé	CoVTiAs			CoVTiSi		
	1	2	3	1	2	3
C_{11}	100.3	182.5	183.1	126.3	246.9	236.7
C_{12}	157.71	167.3	167.1	115.6	170.06	160.6
C_{44}	17.5	30.2	29.9	82.3	88.1	87.8
A	-0.6	3.9	3.7	15.4	2.3	2.3
B	138.6	172.4	172.4	119.1	195.7	185.9
E	68.31	50.87	51.44	87.82	171.09	169.36
ν	0.417	0.45	0.45	0.377	0.354	0.348
T_D	260.7	222.5	223.7	335.8	463.8	468.2

Tableau. IV.7 : Les modulus de bulk , shear et Young en GPa avec le coefficient de poisson en GPa ainsi que la température de Debye T_D en K avec les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en GPa et le constant d'anisotropie A (GPa) des composés CoVTiX (X= As, Si).

- Le composé CoVTiAs montre une stabilité pour les types 2 et 3 selon les conditions pour la structure cubique (IV.14) , par contre le type 1 ne vérifie pas ses conditions donc il est instable.
- Pour le composé CoVTiSi on a trouvé que les 3 types sont stables et vérifient les conditions de la stabilité mécanique.
- Les composés CoVTiX (X=As, Si) sont des composés durs avec une valeur de $A > 1$ dans la direction diagonale [111], sauf le type 1 pour le composé CoVTiAs avec $A < 1$ qui montre la dureté dans la direction [100] [73].
- L'augmentation du module de compressibilité montre la dureté d'un matériau, pour cela les types 2 et 3 des composés CoVTiX (X=As, Si) sont plus durs par rapport au type 1.
- La valeur du module de Young 'E' montre une structure dure dans le type 1 pour le composé CoVTiAs, mais pour le composé CoVTiSi la structure la plus dure est dans

le type 2. Avec une augmentation de cette module lorsqu'on déplace l'atome As par Si, donc le composé CoVTiSi est plus dur que CoVTiAs.

- Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du η est habituellement près de 0.25 [74]. Pour les matériaux covalents η est petit ($\eta = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\eta = 0.33$ [75]. Pour les composés CoVTiX (X=As, Si) la valeur de ν est presque supérieur de 0.33 indique le caractère métallique de ces composés dans les trois types.
- le composé CoVTiAs montre une valeur de T_D dans le type 1 plus que les types 2 et 3, donc le composé dans ce type ayant une conductivité thermique et une température de fusion élevées.
- La température de Debye T_D pour le composé CoVTiSi présente une valeur croissante lors de transformation de type 1 vers 2 et 3 avec une valeur élevée dans le type 3, alors la conductivité thermique et la température de fusion sont élevées dans ce type.
- Lorsqu'on déplace l'atome As par Si on peut constate un croissement pour les valeurs des paramètres, donc ce déplacement ayant un effet sur les caractéristiques de l'alliage CoVTiX (X=As, Si).

Conclusion générale.

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales telles que , la constante du réseau, le module de rigidité, la stabilité des structures dans les deux cas magnétique et non magnétique ainsi que l'énergie totale d'équilibre, les propriétés électroniques telles que structure de bandes, densité d'états, et les gaps énergétiques correspondants, les propriétés magnétique principalement le moment magnétique totale et partielle et finalement les propriétés élastiques telle que les constants élastiques avec des autre paramètre correspondants, des alliages quaternaire de Heusler CoVTiX (X=As, Si).

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), En utilisant l'approximation GGA (generalized gradient approximation) et l'mBJ (modified Becke-Johnson) pour améliorer les propriétés électroniques.

Les principaux résultats obtenus sont:

- Les valeurs calculées dans ce travail sont des résultats prédits non calculées précédemment, sauf le paramètre de maille et le moment magnétique total qui ont des valeurs théoriques disponibles pour comparer.
- Les résultats obtenus pour le paramètre de réseau dans ce travail sont on bon accord avec les valeurs théoriques disponibles pour les deux alliages dans les différents types.
- Une diminution de paramètre de réseau est observer lors le déplacement de l'atome As par Si. Par contre on a remarqué une l'augmentation de module de compressibilité B avec le même déplacement.
- L'étude le la stabilité structurale montre que les composés CoVTiX (X=As, Si) ayant une structure stable dans le cas magnétique.
- Le composé CoVTiAs ayant une structure stable dans le type 2, par contre le composé CoVTiSi ayant une coexistence entre deux types stables 2 et 3 avec une différence d'énergie $\Delta E=10^{-5}$ Ry.
- Le calcul des propriétés électroniques avec GGA et mBJ que les deux composés CoVTiX (X=As, Si) sont des métaux dans la structure de type 1 et des demi-métaux pour les types 2 et 3 avec une gap énergétique indirect E_g^{Γ} .

- L'origine du gap énergétique a été interpréter par l'analyse de la densité d'états électroniques, on a remarqué une diminution de la valeur du gap lors de déplacements de l'atome As par Si.
- Le moment magnétique total croit pour un changement de l'atome As par Si.
- Les propriétés mécanique des deux composés CoVTiX (X=As, Si) montre la stabilité élastique pour les types étudié sauf le type 1 de composé CoVTiAs.

Références.

Références:

- [1] H.Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl . Physique [physics]. Université Paris **13**, 2014. Français.
- [2] S.Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
- [3] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, université Mohamed Bodiaf, Oran, 2010.
- [4] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [5] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).
- [6] Y. Garcia, P. Gütllich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.
- [7] D.R.Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, **89** (1928).
- [8] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85.
- [9] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [10] K.Hamar. Etude «*ab initio*» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMERI, Tizzi Ouezzo.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **1**, **36**, B 864 (1964).
- [12] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [14] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, “ Inhomogeneous electron gas”, Phys. Rev. **136** (1964), B864-B871.
- [16] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [17] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, **54** (1996) 5326.
- [18] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS , PbSe , PbTe et leurs alliages $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{(1-x)}$

- Ca_xSe et $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Te}$, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [19] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
- [20] A. D. Becke and E. R. chem, *J. Phys.* **124**. 222011 (2006).
- [21] G Jaiganesh, T M erita Anto Britto, R D Eithiraj and G Kalpana, *Joournal of physics: Condensed Matter*, vol20, **8** (2008).
- [22] V. Fock, *Z. Phys.* 61 , **126** (1930); 62, **795** (1930).
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, **846** (1937).
- [24] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, **3060** (1975).
- [25] Boudali. Abdelkader, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 (X=Ca, Sr, Pb), Thèse de doctorat, Universités d'Oran, 2010-2011.
- [26] Emilie. BRUYER, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln_2Ti (Ln =lanthanides) et d'hétérostructures $\text{SrTiO}_2/\text{BiFeO}_3$, Thèse de doctorat, UNIVERSITE D'ARTOIS.
- [27] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13, 5362(1976).
- [28] F. Tran and P. Blaha, *phys Rev.lett* 102.226401(2009).
- [29] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451(1991).
- [30] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [31] D.J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [32] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [33] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [34] Blaha, P., K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. 1993, Technische Universität Wien.
- [35] Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Physical Review B*, 1990. **42**(4): p. 2051-2061.
- [36] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *American Mineralogist*, 1996. **81**: p. 545-549.
- [37] Kohler, B., et al., *Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)*. *Physical Review Letters*, 1995.**74**(8): p. 1387-1390.
- [38] Wang, X.G., et al., The Hematite (\square - Fe_2O_3) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. *Physical Review Letters*, 1998. **81**(5): p. 1038-1041

- [39] Blaha, P., K. Schwarz, and P. Dufek, WIEN97. 1997, Technische Universität Wien.
- [40] Blaha, P., et al., Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor. 2001: Vienna.
- [41] Resta, R., Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach. *Review of Modern Physics*, 1994. **66**(3): p. 899-915.
- [42] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* **5** (1903) 220.
- [43] F. Heusler, *Verh DPG* **5**(1903) 219.
- [44] K. Yosida, "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys," *Phys. Rev.*, vol. **106**, no. 5, pp. 893–898, Jun. 1957.
- [45] Grünberg, P., R. Schreiber, et al. *Phys. Rev. Lett.* **57**: 2442 (1986).
- [46] Baibich, M. N., J. M. Broto, et al. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices." *Phys. Rev. Lett.* **61**: 2472 (1988).
- [47] Binash, G., P. Grünberg, et al. *Phys. Rev. B* **39**: 4828 (1989).
- [48] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. *Physics today*, **58** (1995).
- [49] de Groot, R. A. and e. al. *Phys. Rev. Lett.* **50**: 2024 (1983).
- [50] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schöfer, G. Will, *Z Naturforsch B* **31** (1976)1540.
- [51] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* **8** (2006)560.
- [52] 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, Nov. 2002.
- [53] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. **28**, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [54] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, "CoMnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure," *Phys. Rev. B*, vol. **66**, no. 9, Sep. 2002.
- [55] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* **57** (1986) 2442.
- [56] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* **61** (1988) 2472.
- [57] Jullière, M. *Physics Letters* **54A**: 225 (1975).
- [58] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys, Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [59] A. BOMAZA. Thèse de Doctorat, Université d'Annaba (2014).
- [60] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 5390.

- [61] K. Koepernik, H. Eschrig, Phys. Rev. B **59**, 1743 (1999)
- [62] K. Koepernik, Full Potential Local Orbital Minimum Basis Bandstructure Scheme User's Manual. [http:// www.fplo.de/ download/ doc.pdf](http://www.fplo.de/download/doc.pdf).
- [63] R. A. Groot and E. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **50**: 2024 (1983).
- [64] Tomonaga, S.I. university of Chicago press, 1997.ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [65] BENHAMIDA. M, Thèse de doctorat, Université de SETIF (2014).
- [66] H. LANGUEUR, Thèse de doctorat, Université de SETIF (2014).
- [67] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College: Philadelphia (1976).
- [68] S. S. Fatima, thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS-SÉTIF(2010).
- [69] M. Jamal, A Package for calculating elastic tensors of cubic Phases by using second-order derivative with WIEN2k Package, User's guide, Cubic-elastic_13.2 (Released 27.08.2013).
- [70] Michael J. Mehl, Phys. Rev. B **47**, 2493 (1993).
- [71] O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, and O. Pankratov, Phys. Rev. B **64**, 155110 (2001).
- [72] B. Abdelhak, Université Ferhat Abbas–SETIF, (2011).
- [73] R.E. Newnham, Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, London (2005).
- [74] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. Phys. Rev. B **79** (2009) 125122.
- [75] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. **31**(2001) 1.

Abstract

An ab initio study was performed using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the framework of density functional theory (DFT), with both approximations: generalised gradient approximation GGA for the structural and elastic properties calculation and for the electronic and magnetic properties we have used both approximations GGA and mBJ (modified Becke-Johnson) to improve the results of the quaternary Heusler alloys CoVTiX (X=As, Si) which have a technological interest in the spintronic field. The calculation has showed that CoVTiX (X=As, Si) compound have a half metal ferromagnetic characterisation with a band gap in one direction of spin. The results in this work are predictive values because of the absence of available data.

Résumé

Un calcul ab-initio a été effectuée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les deux approximations : approximation du gradient généralisé GGA pour calculés les propriétés structurales et les propriétés élastiques, pour les propriétés électroniques et magnétiques on a utilisé les deux approximation GGA et mBJ (modified Becke-Johnson) pour améliorer les résultats des alliages quaternaires de Heusler CoVTiX (X=As, Si) qui ont un intérêt technologique dans le domaine de recherche de la spintronique. Les calculs montre que les composés CoVTiX (X=As, Si) ayant des caractéristiques de demi-métal ferromagnétique avec un gap pour une seul direction de spin. Les résultats dans ce travail sont des valeurs prédits parce qu'aucune des données tribales.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية باستخدام طريقة الأمواج المستوية خطيا في إطار نظرية كثافة الدالية لخصائص المركبات الرباعية لهسلر CoVTiX (X=As, Si)، والتي تمتلك أهمية في مجال البحث المتعلق بالسبينوترونك وذلك باستخدام تقريب التدرج المعمم لحساب الخصائص البنيوية والمرونية، أما بالنسبة للخصائص الالكترونية والمغناطيسية فقد استعملنا تقريب التدرج المعمم مع التقريب المعدل لـ Becki-Johnson من اجل تحسين النتائج. أظهرت الحسابات بأن هذه المركبات تمتلك خصائص نصف معدن فيرومغناطيسي بعصابة ممنوعة في اتجاه واحد للسبين. تعتبر هذه النتائج تنبؤات وذلك لغياب معطيات قبلية متاحة.