

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Numéro de série :

Numéro d'inscription : D.PHM/3C/04/15

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} cycle :

Spécialité: Physique des Matériaux

Option: Physique de la matière condensée

THEME

Contribution à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et optiques des composés d'Heusler.

Présenté Par :

MOKHTARI Djihad

Soutenu le : 13/07/ 2019

Devant le jury composé de :

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
Hocine Belhouchet	Professeur	Uni. de M'sila	Président
Baaziz Hakim	Professeur	Uni. de M'sila	Encadreur
Yassine Djaballah	Professeur	Uni. de Batna 1	Examineur
Mohamed Benhamida	MCA	Uni. de M'sila	Examineur

Année Universitaire : **2018/2019**

Remerciements

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu accomplir ce modeste travail qui a été réalisé au sein de département de physique de l'université de M'sila.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à mon encadreur **Baaziz Hakim**, professeur à l'université de M'sila, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissante. Sa compétence et ses conseils qui m'ont été d'un grand secours.

Je tiens vivement à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **Hocine Belhouchet**, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Yassine Djaballah** Professeur à l'université de Batna 1 et Monsieur **Mohamed Benhamida** maitre de conférence A à l'université de M'sila, membres de jury qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis, ainsi qu'à tous les professeurs de département de physique, sans oublier ceux qui ont participé de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *À mes chers parents.*
- *À mon époux IBRIR Abbas.*
- *À mon fils Ayhem.*
- *À mes sœurs : Iman, Wissem, Hadjer et Oumeima.*
- *À mon petit frère : charefEddine.*
- *À toute ma famille et surtout : Sofian et ses enfants Oways, Rinad et Ghiyath.*
- *À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à ce travail.*

Djihad

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau.I.1	Liste des quatres principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [9].	10
Tableau.I.2	Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.	16
Tableau.III.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 calculées par l'approximation GGA.	59
Tableau.III.2	Les valeurs de paramètre de maille $a (A^\circ)$, le module de compressibilité B(GPa) et sa dérivé B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry) pour les composés CoVTiX (X=As, Si).	62
Tableau.III.3	Les valeurs des gaps énergétiques pour les composés CoVTiX (X=As, Si) dans les types 2 et 3 en eV par les approximations GGA et mBJ.	70
Tableau.III.4	Les différents types de polarisation en spin.	75
Tableau.III.5	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de Fermi avec les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P pour les composés CoVTiX (X=As, Si).	75
Tableau.III.6	Le moment magnétique total $\mu_{tot} (\mu_B)$, avec le moment magnétique partiel des atomes (Co, V, Ti, Si, As) calculé par l'approximations GGA.	78
Tableau.III.7	Les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en GPa, le constant d'anisotropie A(GPa) et le module de cisaillement Cs des composés CoVTiX (X= As, Si).	83
Tableau.III.8	Modules d'élasticité isotropes (B , G_R , G_V , G_H , E , σ , λ et μ), le rapport de Pugh B/G_H et la température de Debye θ_D pour les composés CoVTiAs et CoVTiSi, calculés par GGA.	87
Tableau.IV.1	Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, R_{MT} des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .	92
Tableau.IV.2	Propriétés structurales des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi : la constante de réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , l'énergie minimale et l'erreur relative en utilisant la GGA pour la structure cristalline Hg_2CuTi .	99

Tableau.IV.3	Ecart de bande interdite calculé E_g (eV) des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi en utilisant GGA, mBJ et EV-GGA.	107
Tableau.IV.4	Les différents types de polarisation en spin.	107
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 pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .	108
Tableau.IV.6	Moment magnétique total (μ_{tot} (μ_B)), moment magnétique local par atome (Ti, Co, Si, Mn, Al, Cr, Zn) et moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int}) pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .	115
Tableau.IV.7	calculé $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi avec GGA, mBJ et EV-GGA.	125

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure.I.1	Concept d'applications des composants spintroniques [9].	6
Figure.I.2	(a) La loi de Moore pour le processeur Si. Cercles fermés, triangles, carrés et losanges se présenter aux processeurs micro chips produits par Intel, AMD, IBM et Motorola, respectivement. (b) densité du disque dur. Triangles et cercles fermés correspondent aux produits commerciaux respectivement [9].	7
Figure.I.3	Les échelles des longueurs magnétiques et le développement des disques durs.	8
Figure.I.4	(a) GMR pour le système Fe/Cr [14].	11
Figure.I.5	Schémas du tunnel d'électrons quantique à travers une barrière de l'oxyde, le mécanisme de polarisation du spin tunnel et le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant [9].	12
Figure.I.6	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	14
Figure.I.7	Représentation schématique de la densité d'états pour un demi- métal, métal et semi-conducteur [22].	15
Figure.I.8	(a) La structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure demi-Heusler (c) et avec la structure d'Heusler (d) [26].	16
Figure.I.9	$C1_b$ et $L2_1$ structures adaptées par le demi-Heusler et Full-Heusler [27].	17
Figure.I.10	(a) Le composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X_2YZ d'Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [30].	18
Figure.I.11	Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique [32].	19
Figure.II.1	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	38

Figure.II.2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	40
Figure.II.3	Les fenêtres d'énergie multiple.	49
Figure.II.4	L'organigramme des programmes du code Wien2k	53
Figure.III.1	Structure cristalline des composés CoVTiX (X=As, Si) dans les trois types.	60
Figure.III.2	La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si).	64
Figure.III.3	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois cas FM, AFM et NM des composés CoVTiX (X=As, Si) dans le type 2 par l'approximation GGA.	66
Figure.III.4	La structure de la bande de CoVTiAs pour le type 2 dans les deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.	68
Figure.III.5	La structure de bande de CoVTiSi pour le type 2 dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.	69
Figure.III.6	La densité d'états totale et partielle de CoVTiAs dans le type 2 calculée par GGA et mBJ.	72
Figure.III.7	La densité d'états totale et partielle de CoVTiSi dans le type 2 calculée par GGA et mBJ.	73
Figure.III.8	Représentation 3D du module de Young E du composé CoVTiAs pour le type 2 et de sa projection sur les plans (x=y), (xy), (xz) et (yz).	84
Figure.III.9	Représentation 3D du module de Young E du composé CoVTiSi pour le type 2 et de sa projection sur les plans (x=y), (xy), (xz) et (yz).	85
Figure.IV.1	La structure cristalline de type Cu ₂ MnAl et type Hg ₂ CuTi (inversé).	94
Figure.IV.2	La structure cristalline pour les composés Ti ₂ CoSi, Mn ₂ CoAl et Cr ₂ ZnSi.	95
Figure.IV.3	La variation des énergies totales en fonction du volume de la cellule unitaire en utilisant l'approximation GGA pour les composés Ti ₂ CoSi, Mn ₂ CoAl et Cr ₂ ZnSi.	98
Figure.IV.4	La variation des énergies totales en fonction du volume de la cellule unitaire en utilisant l'approximation GGA pour le type Cu ₂ MnAl et le type Hg ₂ CuTi (inversé).	98
Figure.IV.5. (a)	Structures de bandes pour le composé Ti ₂ CoSi calculées à l'aide des approximations GGA, mBJ et EV-GGA.	101-102

Figure.IV.5. (b)	Structures de bandes pour le composé Mn_2CoAl calculées à l'aide des approximations GGA, mBJ et EV-GGA.	103-104
Figure.IV.5. (c)	Structures de bandes pour le composé Cr_2ZnSi calculées à l'aide des approximations GGA, mBJ et EV-GGA.	105-106
Figure.IV.6. (a)	La densité d'états totale et partielle pour le composé Ti_2CoSi calculée par GGA, mBJ et EV-GGA.	109-110
Figure.IV.6. (b)	La densité d'états totale et partielle pour le composé Mn_2CoAl calculée par GGA, mBJ et EV-GGA.	111-112
Figure.IV.6. (c)	La densité d'états totale et partielle pour le composé Cr_2ZnSi calculée par GGA, mBJ et EV-GGA.	113-114
Figure.IV.7	Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.	120
Figure.IV.8	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	122
Figure.IV.9	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	123
Figure.IV.10	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	126
Figure.IV.11	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	127
Figure.IV.12	Spectres de réflectivité des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	129
Figure.IV.13	Le coefficient d'absorption des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	130
Figure.IV.14	Spectres de perte d'énergie des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	133
Figure.IV.15	La conductivité optique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.	134
Figure.IV.16	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.	135

Figure.IV.17	Schéma descriptif de l'effet Seebeck.	136
Figure.IV.18	Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température paramétrée par le facteur de mérite.	139
Figure.IV.19	Coefficient S , ρ ($\sigma = 1/\rho$), K et Z en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante [40].	139
Figure.IV.20	Facteur de mérite des matériaux thermoélectriques [42].	140
Figure.IV.21	Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement.	141
Figure.IV.22	Schéma descriptif du principe d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique.	141
Figure.IV.23	La variation de Coefficient Seebeck par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.	144
Figure.IV.24	La variation de conductivité thermique par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.	146
Figure.IV.25	La variation de conductivité électrique par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.	147
Figure.IV.26	La variation de facteur de mérite par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.	149

Sommaire

Introduction générale	01
Références	04

Chapitre I : Généralités sur la Spintronique et les alliages d'Heusler.

I.1. Les matériaux magnétiques pour la spintronique.....	05
I.1.1. Définition de la spintronique	05
I.1.2. L'état d'avancement dans les spintroniques	08
I.1.3. Notion d'échelle en spintronique	08
I.2. Structures des dispositifs de spintronique et perceptives	09
I.3. Quelques définitions	11
I.3.1. Magnétorésistance géante(GMR)	11
I.3.2. La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR)	12
I.3.3. Perspectives de la spintronique	13
I.4. Les alliages d'Heusler	13
I.4.1. Introduction	13
I.4.2. Les composées d'Heusler	15
I.4.3. Structure cristalline	15
I.4.4. Le magnétisme et les alliages d'Heusler	17
I.4.5. Le ferromagnétisme demi-métallique	18
Références	20

Chapitre II : Méthodes de calcul.

II.1. Introduction.....	22
II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	22
II.3. L'approximation de Born- Oppenheimer.....	23
II.4. L'approximation à un électron.....	24
II.5. Le principe variationnel.....	24
II.6. L'approximation de Hartree	25
II.7. L'approximation de Hartree - Fock.....	26
II.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
II.8.1. La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi.....	29
II.8.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	30

II.8.3. Les équations de Kohn- Sham.....	32
II.8.4. L'énergie d'échange et corrélation.....	32
II.9. L'approximation de la densité locale (LDA)	33
II.10. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	34
II.11. L'approximation mBJ.....	35
II.12. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)	36
II.13. L'auto-cohérence dans les calculs.....	37
II.14. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	39
II.15. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	39
II.16. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	42
II.17. Les rôles des énergies de linéarisation E_1	43
II.18. Constructions des fonctions radiales	44
II.19. Résolution de l'équation de Poisson.....	46
II.20. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	48
II.20.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	48
II.20.2. Développement en orbitales locales.....	49
II.20.2.1. La méthode LAPW+LO.....	49
II.20.2.2. La méthode APW+lo.....	50
II.21. Le concept de la méthode FP-LAPW	51
II.22. Le code de calcul Wien2k.....	51
Références	54

Chapitre III : Propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés CoVTiX (X=As, Si).

III.1. Introduction.....	57
III.2. Détails des calculs	57
III.3. Les propriétés structurales des composés CoVTiX(X=As, Si).....	59
III.3.1. La structure cristalline des composés CoVTiX(X=As, Si).....	59
III.3.2. Détermination des paramètres structuraux des composés CoVTiX (X=As, Si).....	61
III.3.3. La stabilité structurale des composés CoVTiX (X=As, Si)	63
III.3.3.a. La stabilité entre les trois types de chaque composé dans le cas	

magnétique.....	63
III.3.3.b. La stabilité entre les trois cas magnétiques pour les composés CoVTiX (X=As, Si).....	65
III.4. Les propriétés électroniques des composés CoVTiX(X=As, Si).....	67
III.4.1. La structure de bande.....	67
III.4.2. La densité d'états électroniques des composés CoVTiX(X=As, Si).....	71
III.5. Les propriétés magnétiques.....	76
III.5.1. Rappel de magnétisme.....	76
III.5.2. Différents types de magnétisme.....	76
III.5.3. Moment magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si).....	77
III.6. Les propriétés élastiques et mécaniques des CoVTiX (X=As, Si).....	79
III.6.1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin	79
III.6.1.a. Constantes élastiques (Cij)	79
III.6.1.b. Étude d'anisotropie élastique.....	81
III.6.1.c. Stabilité mécanique.....	81
III.6.1.d. Anisotropie du module de Young	83
III.6.2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin	86
Références	89

***Chapitre IV : Propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et
thermoélectriques des composés Ti₂CoSi, Mn₂CoAl et Cr₂ZnSi.***

IV.1. Introduction.....	91
IV.2. Méthode de calcul adoptée pour les composés Ti ₂ CoSi, Mn ₂ CoAl et Cr ₂ ZnSi...	91
IV.3. Propriétés structurales.....	93
IV.3.1. La structure cristalline des composés Ti ₂ CoSi, Mn ₂ CoAl et Cr ₂ ZnSi	93
IV.3.2. Etude de la stabilité des composés Ti ₂ CoSi, Mn ₂ CoAl et Cr ₂ ZnSi.....	96
IV.3.3. Détermination des paramètres structuraux des composés Ti ₂ CoSi, Mn ₂ CoAl et Cr ₂ ZnSi.....	99
IV.4. Propriétés électroniques.....	100
IV.4.1. Structures de bandes électroniques.....	100
IV.4.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS)	107
IV.5. Propriétés magnétiques.....	115

IV.5.1. Moments magnétiques totaux et locaux.....	115
IV.6. Propriétés optiques.....	116
IV.6.1. Rappel théorique.....	116
IV.6.1.1. Interaction rayonnement matière.....	116
IV.6.1.2. La réflexion des ondes planes.....	116
IV.6.2. Propriétés diélectriques.....	117
IV.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k.....	119
IV.6.4. Résultats et discussions.....	120
IV.6.4.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	121
IV.6.4.2. Coefficient d'extinction.....	121
IV.6.4.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction.....	124
IV.6.4.4. Le spectre de réflectivité.....	128
IV.6.4.5. Le coefficient d'absorption.....	128
IV.6.4.6. La fonction de perte d'énergie.....	131
IV.6.4.7. La conductivité optique	132
IV.7. Propriétés thermoélectriques.....	135
IV.7. 1. Les effets thermoélectriques.....	135
IV.7. 1.1. L'effet Seebeck	135
IV.7. 1.2. L'effet Peltier	135
IV.7. 1.3. L'effet Thomson	136
IV.7.2. Coefficients thermoélectriques.....	136
IV.7.3. Facteur de mérite.....	137
IV.7.4. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique.....	140
IV.7.5. Sélection des matériaux thermoélectriques.....	141
IV.7.5.1. Coefficient de Seebeck	143
IV.7.5.2. Conductivité thermique.....	145
IV.7.5.3. Conductivité électrique.....	145
IV.7.5.4. Facteur de mérite	148
Références.....	150
Conclusion générale	153

Introduction générale

Introduction générale :

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

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, magnétique...etc. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent les propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir en compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont peut-être contourné avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de Hehoneyberg et Kohn (1964) [1], où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation du gradient généralisé GGA [2], avec l'approximation modifiée de Becke-Johnson mBJ [3] et l'approximation Engel-Vosko EV-GGA [4], ont apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [5]. La procédure

nécessite le choix d'un potentiel ionique, d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Dans ce travail les résultats ont été obtenus par la méthode de simulation avec le code Wien2k, c'est un programme d'informatique écrit par le Fortran. Ce programme permet de faire des calculs sur les solides. Le Wien2k [6] repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger selon une méthode théorique dite DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité). Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7] utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des alliages d'Heusler.

Les alliages d'Heusler sont connus depuis plus de 100 ans. Ils sont nommés de l'Allemand Friedrich Heusler, un ingénieur des mines et chimiste, qui a découvert en 1903 que Cu-Mn-Al était ferromagnétique, bien que l'alliage soit constitué d'éléments non ferromagnétiques. Aujourd'hui, deux classes de matériaux s'appellent les alliages d'Heusler : les alliages Semi-Heusler ou Half-Heusler (HH) de formule générale XYZ et les alliages Heusler complets ou Full-Heusler (FH) avec la formule X_2YZ . Les éléments X et Y proviennent du groupe de métal de transition, tandis que le composant Z est l'élément du groupe III-V. Les alliages Half-Heusler ou Full-Heusler sont caractérisés respectivement par les structures $C1_b$ et $L2_1$, Appartiennent à l'une des classes des matériaux intensivement utilisés dans le domaine de la spintronique. Ces composés présentent un comportement magnétique très riche. On trouve dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques : magnétisme itinérant et localisé, antiferromagnétisme, héliamagnétisme ou magnétisme non colinéaire.

Ce mémoire aura pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique et d'investir les systèmes proposés. En premier lieu, nous devons commencer par maîtriser et comprendre les méthodes théoriques basées sur les concepts de la mécanique

quantique. Ayant maîtrisé les fondements de ces théories, nous étudierons et déterminerons les propriétés physiques des alliages d'Heusler.

Les phénomènes physiques liés à la technique d'information et la communication (TIC), la spintronique et les alliages d'Heusler sont présentés dans le premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calculs de structures électroniques. Les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées à savoir : L'approximation du gradient généralisé GGA [2], avec l'approximation modifiée de Becke-Johnson mBJ [3] et l'approximation Engel-Vosko EV-GGA [4] et l'étude plus au moins détaillée de la méthode de calcul FP-LAPW est présentée.

Le troisième chapitre, est consacré à étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée.....) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques et enfin les propriétés élastiques et mécaniques des alliages de Heusler CoVTiX ($X=\text{As, Si}$). La réalisation de cette étude nécessite l'utilisation du code (Wien2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé les approximations GGA et mBJ pour déterminer les différentes propriétés.

Dans le dernier chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la fonction de perte d'énergie, la conductivité optique), pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , à la fin de ce travail, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et électrique et le facteur de mérite de ces matériaux qui ont été calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann telle que mise en œuvre dans le code BoltzTraP [8]. On a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA, EV-GGA et mBJ pour déterminer les propriétés physiques. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Références :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [3] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. phys.124.221101 (2006).
- [4] E. Engel, S. H. Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [7] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [8] K. Georg, H. Madsen, D. J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 67(2006).

Chapitre I

Généralités sur la Spintronique et les alliages d'Heusler

I.1. Les matériaux magnétiques pour la spintronique :

I.1.1. Définition de la spintronique :

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. Figure.I.1. [1-2]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et de communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

Les développements récents dans le domaine de TIC ont besoin de grande capacité du stockage de l'information et la rapidité du traitement des données. Ces deux performances ont été améliorées de 30 % par ans pour le stockage de l'information et de 100 % en 18 mois pour les processeurs à base de silicium, comme par exemple la loi de Moore Figure.I.2.

Les possibilités d'atteindre des limites sont annoncées par la combinaison des mémoires à base de matériaux ferromagnétiques et l'électronique des semi-conducteurs appelé la magnéto-électronique, ou en d'autre terme le transport des électrons à spin polarisé [3].

En outre; le spin de l'électron peut être relié à l'optique par l'intermédiaire de l'hélicité du photon qui permet un transfert beaucoup plus rapide des données.

La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin-électron [4-5]. L'effet de GMR déjà a été employé pratiquement dans des têtes du lecteur de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante. On l'a découvert plus tôt que l'effet de GMR mais n'a pas été réalisé à la température ambiante que récemment [6-7]. Le futur TIC exigera un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS qui est le premiers DMS utilisé dans les effets magnéto-optiques [8].

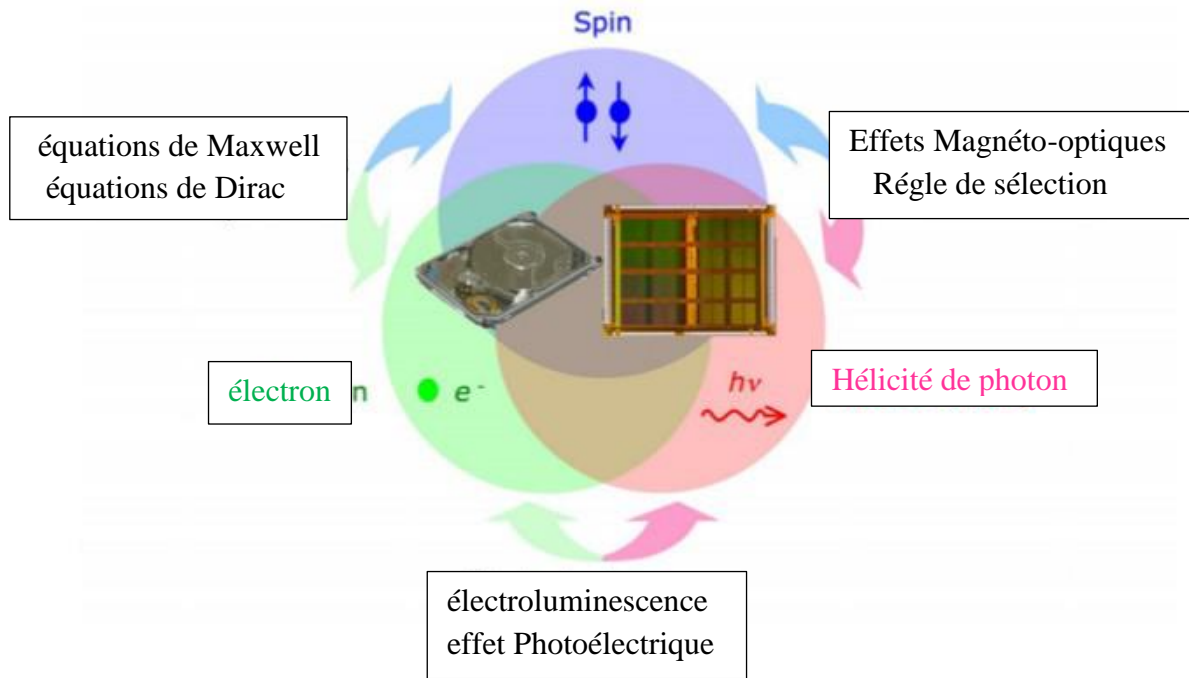


Figure.I.1 : Concept d'applications des composants spintroniques [9].

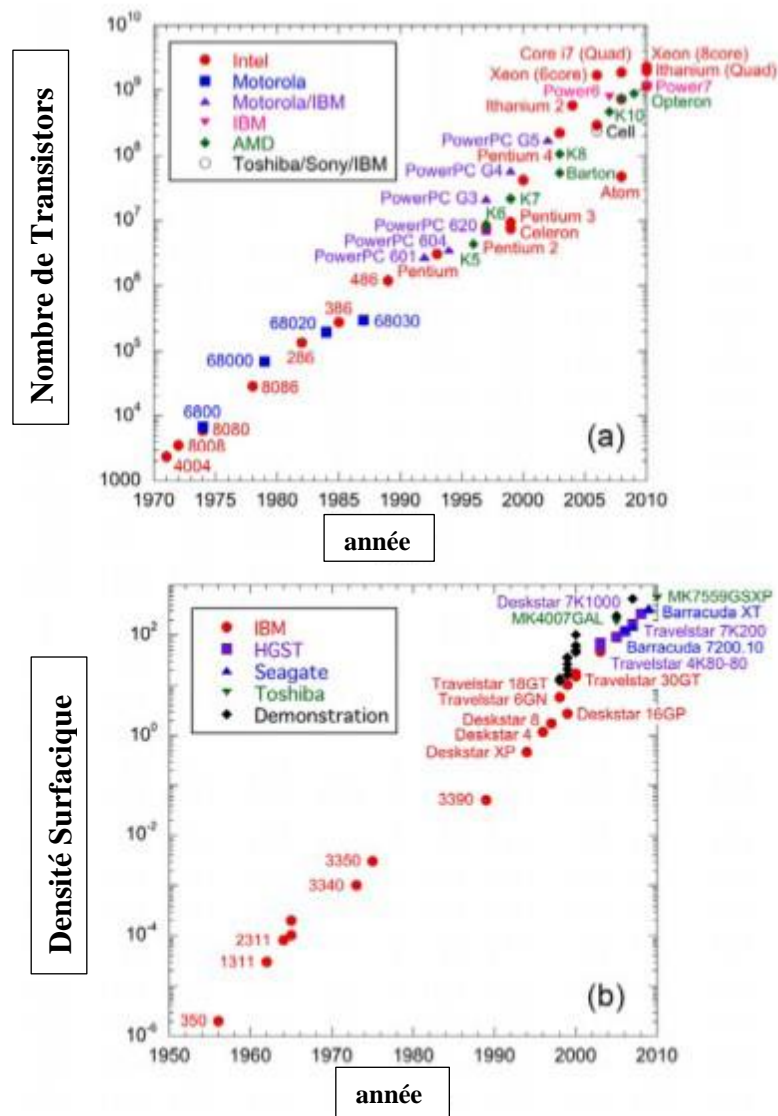


Figure.I.2. (a) : La loi de Moore pour le processeur Si. Cercles fermés, triangles, carrés et losanges se présentent aux processeurs micro chips produits par Intel, AMD, IBM et Motorola, respectivement. **(b)** densité du disque dur. Triangles et cercles fermés correspondent aux produits commerciaux respectivement [9].

I.1.2. L'état d'avancement dans les spintroniques :

Les deux phénomènes de la GMR et TMR sont basés sur l'interaction s-d entre moment magnétique et les électrons de conduction qui sont à spin polarisé. Ceci est une combinaison de magnétisme et de l'électronique qui utilise principalement le transport des électrons à spin polarisé conduisant à la magnéto-électronique. Étudier le mouvement de précession du spin pour des hautes fréquences GHz, la dynamique du spin a été étudiée pour la deuxième génération des spintronique. Dynamique de spin est principalement induite par des transferts de spin couple (STT) à partir d'une conduction à spin polarisé des électrons sur un moment magnétique local. Les futurs appareils sont censés être en trois dimensions (3D) et le spintronique quantique nécessiteront une miniaturisation plus poussée et précise nano-structuration.

I.1.3. Notion d'échelle en spintronique :

La polarisation des spins est transférée soit par les électrons de conduction à spin polarisé dans un conducteur ou par la propagation des ondes de spin à travers des moments magnétiques locaux dans un isolant. Dans un matériau magnétique massif les moments magnétiques locaux de dimension latérale 0.1mm, le vecteur d'aimantation et sa distribution détiennent la clé du comportement macroscopique [10].

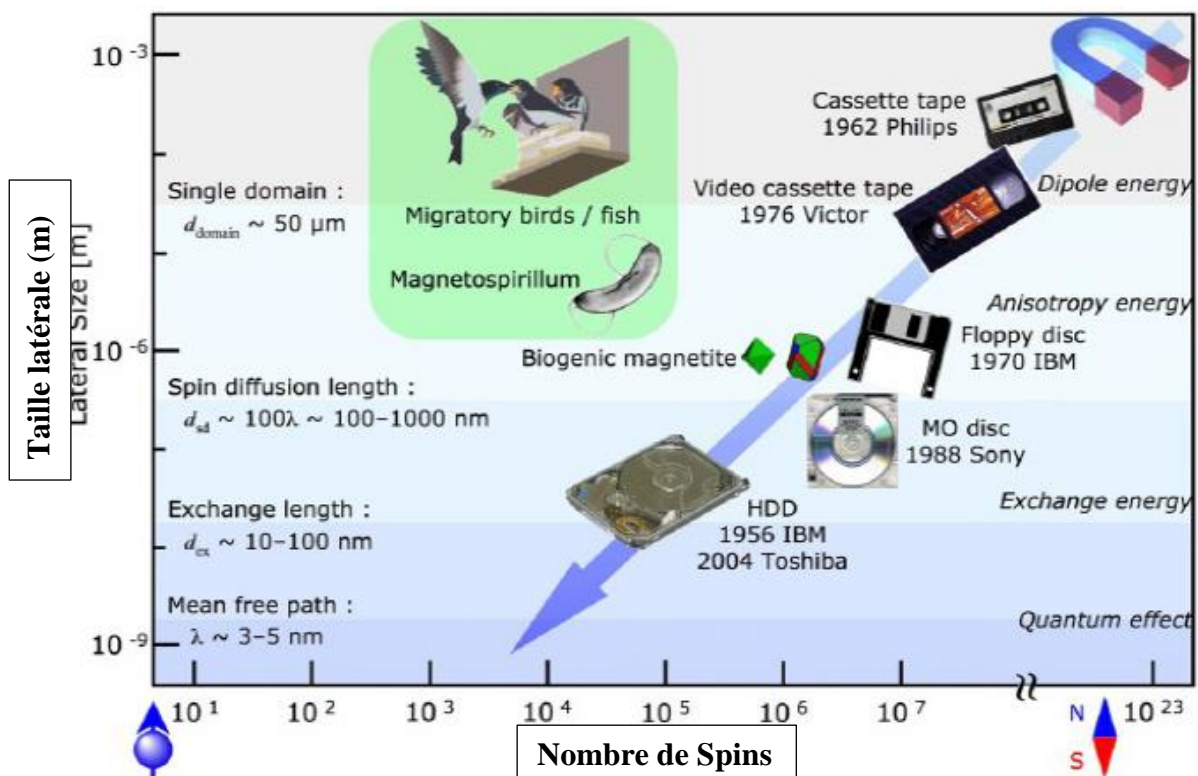


Figure.I.3 : Les échelles des longueurs magnétiques et le développement des disques durs.

En réduisant la taille d'un corps ferromagnétique, un champ dipolaire se crée au bord de l'échantillon qui cause la division de l'état du monodomaine Figure.I.3. Quand l'épaisseur de l'échantillon se réduit davantage, l'interaction d'échange joue un rôle dominant et se traduit par un état de taille d'un seul domaine d_{domaine} . Tous les spins sont alignés le long de l'axe facile qui définit l'anisotropie magnétique, y compris l'anisotropie de forme. Chaque unité d'aimantation se compose d'un certain nombre de spins, dans lequel le spin est conservé en fonction de son orientation. Ceci est appelé la diffusion de spin de longueur d_{sd} pour les électrons de conduction à spin polarisé. En dessous de cette longueur, la longueur d'échange d_{ex} entre les électrons à spin polarisé où des moments qui contrôlent la variation de l'orientation de spin tels que la largeur des parois de domaines (DW) avec une réduction supplémentaire de d_{ex} , spins peuvent se déplacer sans diffusion avec libre parcours moyen λ pour les électrons de conduction.

L'énergie dipolaire est dominante sur quelques dizaines de micromètres, comme dans les matériaux magnétiques classiques tels que les bandes magnétiques. En réduisant la longueur dans le régime submicrométrique, l'énergie d'anisotropie devient dominante, comme dans une bande de données de haute densité. Avec des nouvelles réductions d'échelle, l'énergie d'échange contrôle les propriétés magnétiques, telle qu'un disque magnéto-optique et un disque dur HDD. De tels dispositifs passifs sont des supports de stockage les plus courants dans la technologie actuelle. Dans le régime où la taille du dispositif est beaucoup plus petite que le libre parcours moyen des électrons (dans les systèmes microscopiques), le spin est connu d'être préservé pendant le transport. L'un des objectifs de la spintronique est de réaliser un ordinateur quantique en utilisant la longueur de cohérence du spin dans un semi-conducteur [11]. Pour la première étape, spin-polarisé dispositifs à trois bornes, qui conduisent finalement à un seul transistor électronique (SET) [12].

I.2. Structures des dispositifs de spintronique et perceptives :

Les dispositifs de spintronique basé sur la manipulation des électrons à spins polarisés offrent des avancées significatives dans les performances du dispositif en matière de vitesse, de la taille et de mise à l'échelle des exigences de puissance [3, 13]. Ces dispositifs de spintronique peuvent être regroupés en quatre catégories selon le système matériel et les structures électroniques correspondantes :

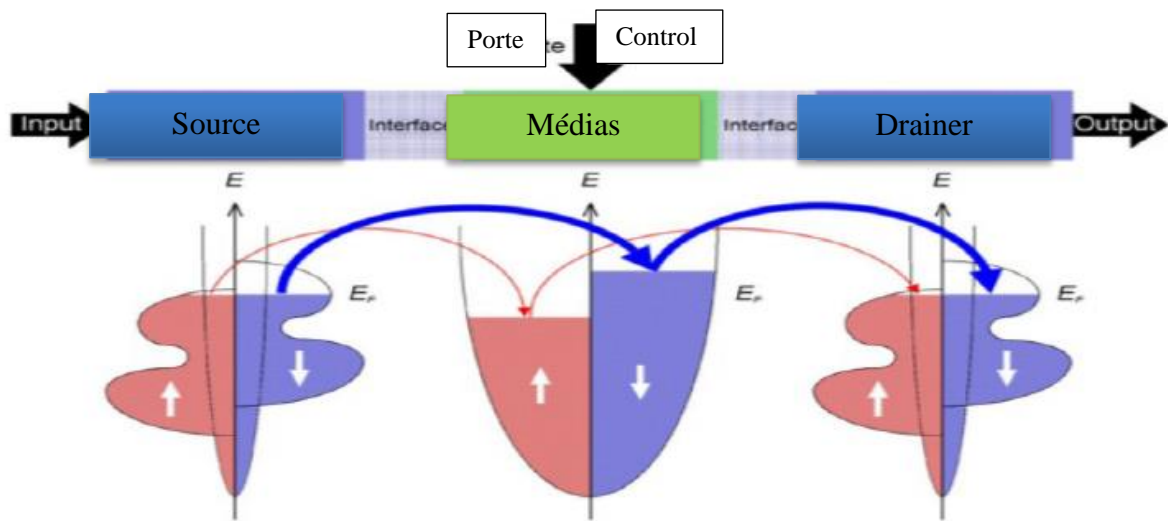
- 1- Tous les métaux de transition à spin polarisé, y compris les valves de spin.
- 2- Jonctions Magnétiques à effet tunnel.
- 3- Des structures diode hybride composées de ferromagnétique/semi-conducteurs.

4- Les dispositifs organiques. Voir Tableau.I.1.

Pour le spin valve et les jonctions tunnel, les électrons à spin polarisé sont injectés électriquement à partir d'un ferromagnétique par un contact ohmique et une barrière tunnel, respectivement. Les signaux de sortie correspondent à GMR et TMR effets, respectivement.

Pour diodes hybrides, les électrons à spin polarisé sont injectés dans un semi-conducteur soit électriquement par contact ohmique d'un ferromagnétique/semi-conducteur ou optiquement par l'introduction de la lumière polarisée circulairement dans un semi-conducteur.

Tableau.I.1 : Liste des quatres principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [9].



	Structures Spin-valve	jonctions tunnel magnétiques	structures hybrides FM/SC	Structures organiques
Effets	GMR	TMR	Diodes	TMR/GMR
Interfaces	contacts ohmiques	barrières Tunnel	barrières ohmique / Schottky	Ohmique / tunnel
médias Spin	Les métaux non-magnétiques ~ Quelques nm	barrières tunnel 100 μm	Semi-conductor ~ 200 μm FM/2DEG	Les matériaux organiques Latéral spin de valves
Spin de cohérence applications de l'appareil	30 nm–1 μm Johnson transistors Spin-valve transistors Latéral spin valves	jonctions MOS structures de blocage de Coulomb MRAM Point supraconductrice contacts Spin RTD transistors tunnel magnétiques SP-STM	diodes Schottky Spin FET Spin LED Spin RTD	

I.3. Quelques définitions :

I.3.1. Magnétorésistance géante(GMR) :

➤ Principes fondamentaux :

En 1988, Baibich et al ont trouvé une importante diminution de la résistance dans une structure $[\text{Fe} (3 \text{ nm})/\text{Cr} (0,9 \text{ nm})]_{60}$ sous l'application d'un champ magnétique. Un changement de 50 % a été découvert à l'aide $(R_{\text{max}} - R_{\text{min}}) / R_{\text{max}}$ à 4.2 K, comme illustré à la Figure.I.4 [14]. Depuis lors, les structures en multicouches pour la GMR ont été largement étudiées [15]. En raison de l'amélioration des techniques d'épithaxie ou de préparation, la structure de la GMR a été simplifiée à une couche mince en sandwich composé d'une couche ferromagnétique (FM)/non magnétique (NM)/FM.

L'effet GMR dépend de la diffusion dépendante du spin, comme décrit l'équation ci-dessous. La résistance présente un minimum (R_{min}) lorsque l'aimantation dans les couches ferromagnétiques voisines est alignée parallèlement, alors qu'il présente un maximum (R_{max}) avec un alignement antiparallèle. Un rapport GMR est donc défini comme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{max}} - R_{\text{min}}}{R_{\text{min}}} \quad (\text{I. 1})$$

Dans le cas d'une structure à trois couches simples, typiquement un rapport GMR à la température ambiante est d'environ 10%. En 1997, il a été signalé qu'une couche nano-oxyde inséré entre la couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique augmente le rapport GMR en raison de la réflexion spéculaire [16].

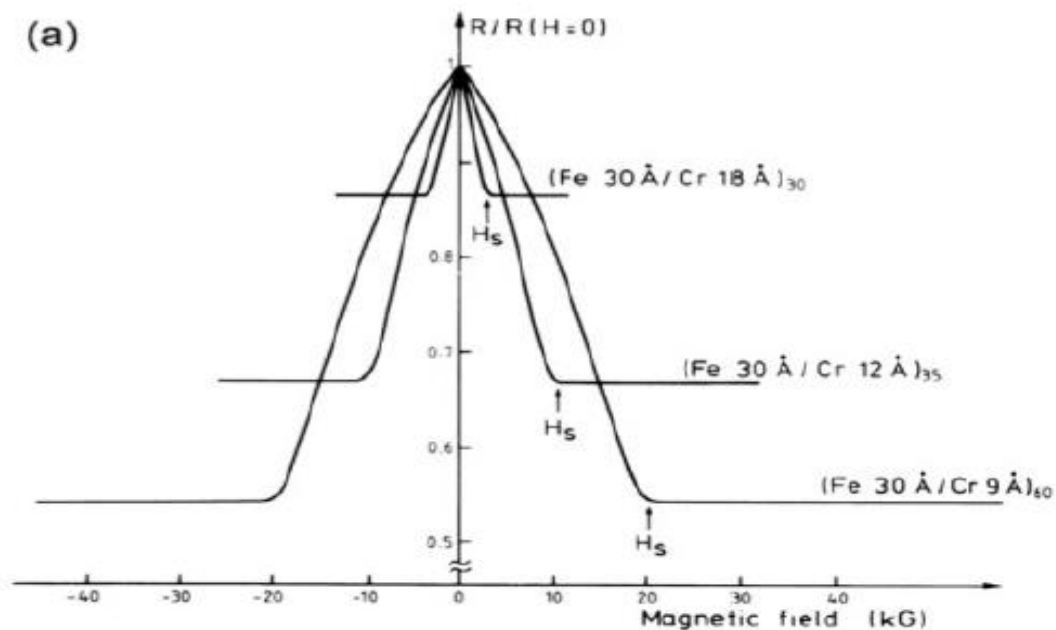


Figure.I.4. (a) : GMR pour le système Fe/Cr [14].

I.3.2. La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR) :

➤ **Principes fondamentaux :**

Jullière pour la première fois a trouvé une magnétorésistance de 14 % dans les jonctions de Fe/GeO/Fe à 4.2 K [17], comme le montre schématiquement à la Figure.I.4. Ces jonctions sont les mêmes que les structures GMR avec la couche métallique non magnétique, remplacée par une barrière de l'oxyde .TMR nécessite une configuration où le courant est perpendiculaire sur le plan de la couche mince (CPP) pour éviter une conduction ohmique à travers les couches métalliques.

➤ **Origine :**

Théoriquement, un ratio TMR est compris dans une limite de diffusion à être semblable au ratio GMR :

$$\frac{R^{AP} - R^P}{R^P} = \frac{2P_{FM_1}P_{FM_2}}{1 - P_{FM_1}P_{FM_2}} \tag{I.2}$$

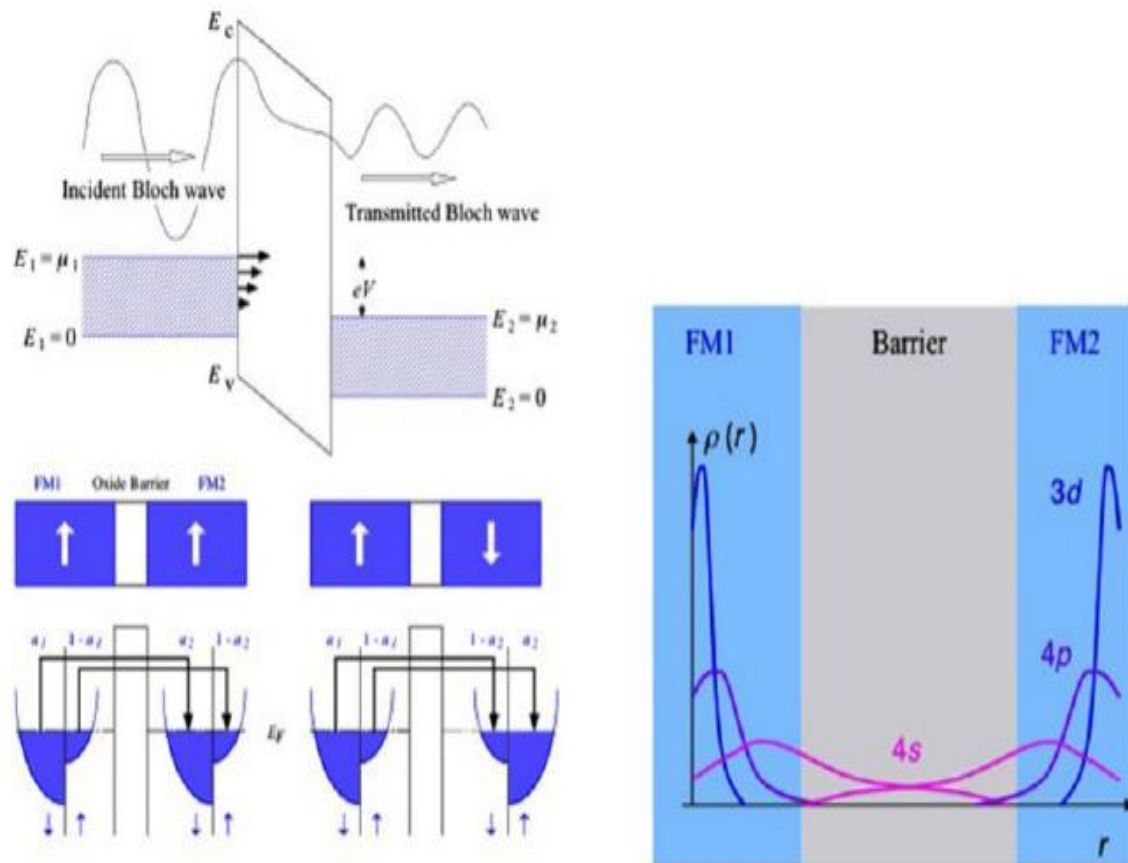


Figure.I.5 : Schémas du tunnel d'électrons quantique à travers une barrière de l'oxyde, le mécanisme de polarisation du spin tunnel et le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant [9].

Où P_{FM1} et P_{FM2} sont la polarisation de spin de la couche FM1 et FM2, respectivement, lesquels sont définis comme :

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (I.3)$$

La conductance dans les configurations parallèles (G^P) et antiparallèles (G^{AP}) sont obtenues en utilisant le DOS à E_F pour les deux couches ferromagnétiques,

$a_{FM1}(FM2) = N_{\text{majorité}} / (N_{\text{majorité}} + N_{\text{minorité}})$, soit $P = 2a - 1$.

$$\begin{aligned} G^{AP} &\propto \alpha_{FM_1} \alpha_{FM_2} + (1 - \alpha_{FM_1})(1 - \alpha_{FM_2}). \\ G^P &\propto \alpha_{FM_1} \alpha_{FM_2} + (1 - \alpha_{FM_1})(1 - \alpha_{FM_2}). \end{aligned} \quad (I.4)$$

I.3.3. Perspectives de la spintronique :

Ici, nous identifions quelques grandes questions qui doivent être surmontées pour concevoir un nouveau dispositif spintronique et de faire avancer les techniques actuelles, en particulier dans leur rapidité et efficacité. Parmi ces questions comportent les points suivants : le transfert des sources de spin comme (semi-conducteur magnétiques, demi-métallicité ferromagnétique, les alliages d'Heusler, pérovskites, rutilés, spinelle, les matériaux avec une anisotropie perpendiculaire).

Notre travail porte sur une de ces questions c'est les alliages d'Heusler.

I.4. Les alliages d'Heusler :

I.4.1. Introduction :

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques [1, 18]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages d'Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 1 : 1 : 1 (également connu sous le nom Half-Heusler) ou d'un mélange 2 : 1 : 1 stœchiométrie connue sous le nom du " Full-Heusler". La Figure.I.6 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

X_2YZ **Heusler composés**

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 1.01	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.10	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.30	Ti 1.54	V 1.03	Cr 1.06	Mn 1.35	Fe 1.03	Co 1.08	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.03	Ga 1.01	Ge 2.01	As 2.16	Se 2.55	Br 2.90	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 2.68	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure.I.6 : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les propriétés de nombreux composés d'Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [19]. Par exemple, les alliages d'Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composés et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leurs compositions chimiques. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [20]. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliage d'Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [15, 17].

La grande classe de composés magnétiques X_2YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique [13], magnétocalorique [3] et les caractéristiques magnéto-structurales [21].

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrivons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (Figure.I.7).

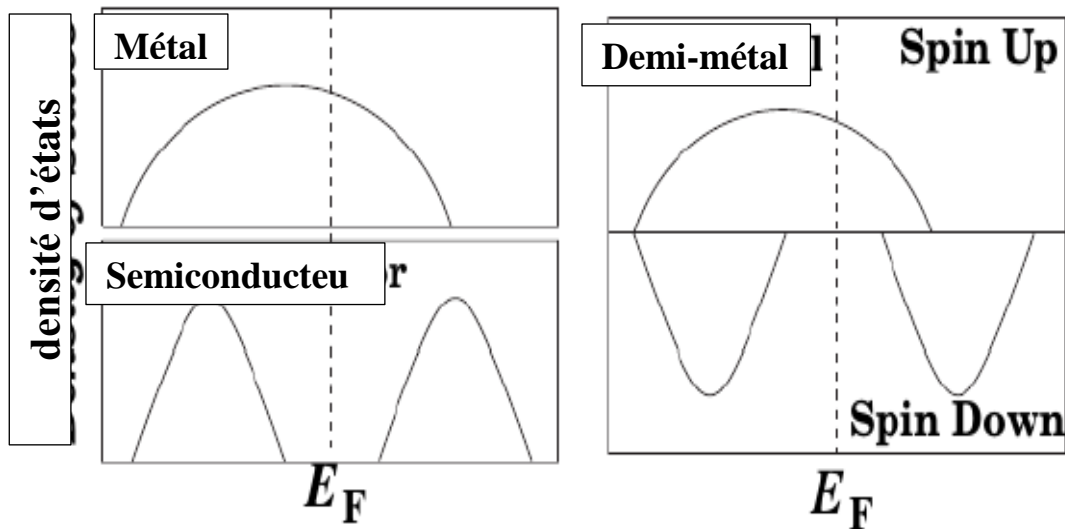


Figure.I.7 : Représentation schématique de la densité d'états pour un demi- métal, métal et semi-conducteur [22].

Les composés d'Heusler demi métalliques à base de Co_2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie [23] élevées et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [24].

I.4.2. Les composés d'Heusler :

Dans le passé, les composés d'Heusler sont souvent été compris comme des alliages Intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé d'Heusler ternaire a une formule générale X_2YZ , dans laquelle 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 comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [6, 25]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple LiCu_2Sb et YPd_2Sb [7]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

I.4.3. Structure cristalline :

Il existe deux familles distinctes des composés d'Heusler : une avec la composition 1 : 1 : 1, et l'autre avec une stœchiométrie 2 : 1 : 1. Les composés de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non centro symétrique (groupe spatial no. $F\bar{4}3m$ (216) $C1_b$), qui est un système ternaire de structure CaF_2 et peut-être déduit de la structure tétraédrique du type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques Figure.I.8.

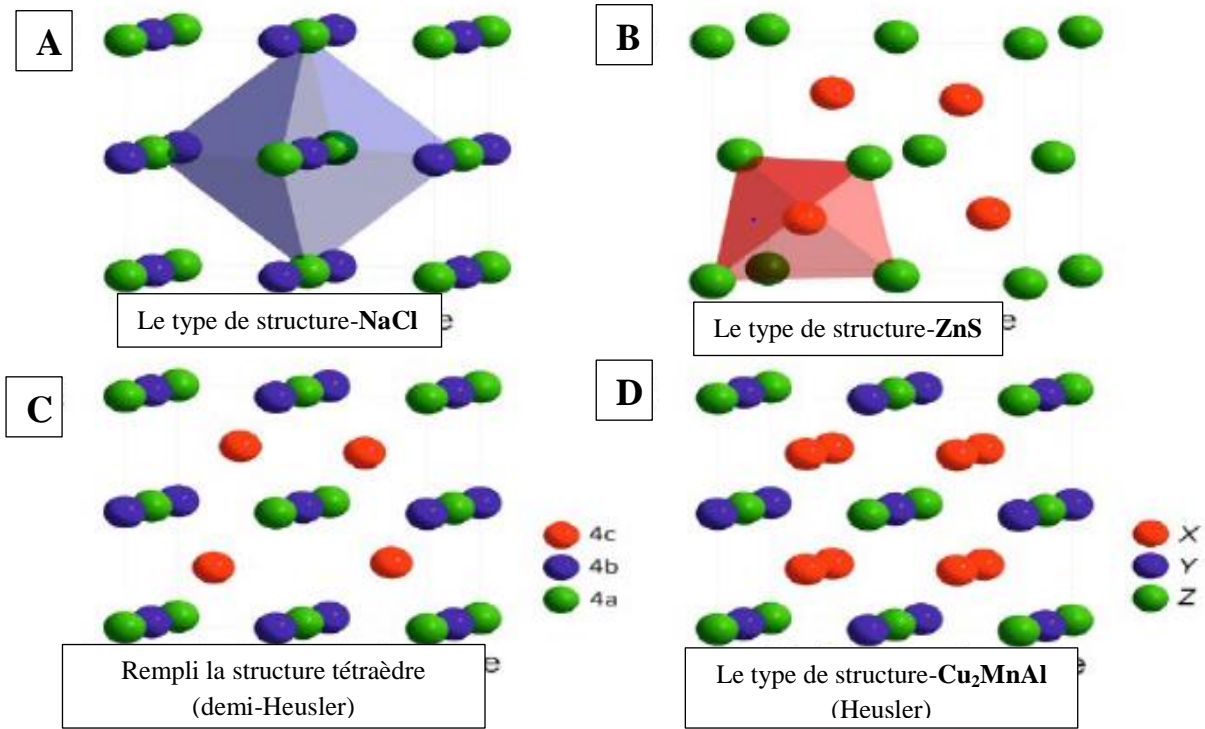


Figure.I.8 : (A) La structure Rock salt, (B) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure demi-Heusler (C) et avec la structure d’Heusler (D) [26].

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l’interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [26]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau.I.2.

Tableau.I.2 : Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1_b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS ; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.

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

La deuxième famille est celle des alliages d’Heusler ou full-Heusler du type X₂YZ qui cristallisent dans le groupe d’espace cubique Fm $\bar{3}$ m (groupe d'espace N° 225) avec Cu₂MnAl

($L2_1$) comme prototype [1, 13]. Les atomes X occupent la position $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions $4a$ ($0, 0, 0$) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la Figure.I.9. Dans la littérature, les composés d'Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

Voici une figure qui présente bien les détails au-dessus.

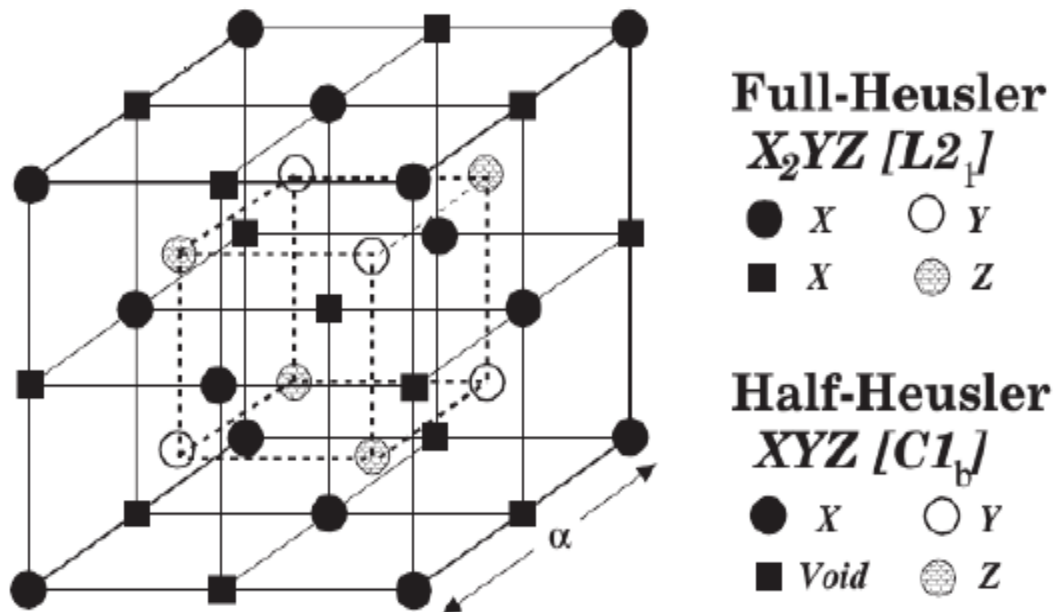


Figure.I.9 : $C1_b$ et $L2_1$ structures adaptées par le demi-Heusler et Full-Heusler [27].

I.4.4. Le magnétisme et les alliages d'Heusler :

Les alliages d'Heusler ont attiré la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler a trouvé le ferromagnétique [1, 18]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée comme structure cubique à face centrée [7, 27]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés d'Heusler ont été publiés dans les années 1970 [28, 29]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans $MnNiSb$ par Groot et al [29], et dans Co_2MnSn par Kübler et al [30] en 1983, pour que les matériaux d'Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique, comme indiqué sur la Figure.I.9.

Dans les composés d'Heusler X_2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure.I.10). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés d'Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tels que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

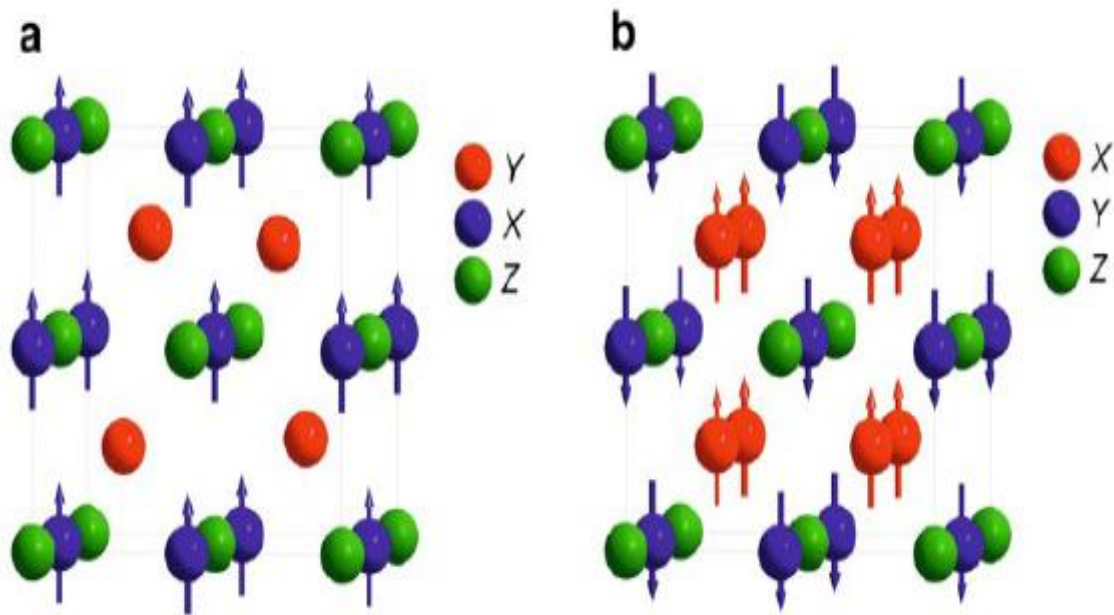


Figure.I.10 : (a) Le composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X_2YZ d'Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [29].

I.4.5. Le ferromagnétisme demi-métallique :

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés d'Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux d'Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolant en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [29, 30]. De Groot et al. ont développé un système de classification du ferromagnétisme demi-métallique en trois groupes distingués [31] (Figure.I.11).

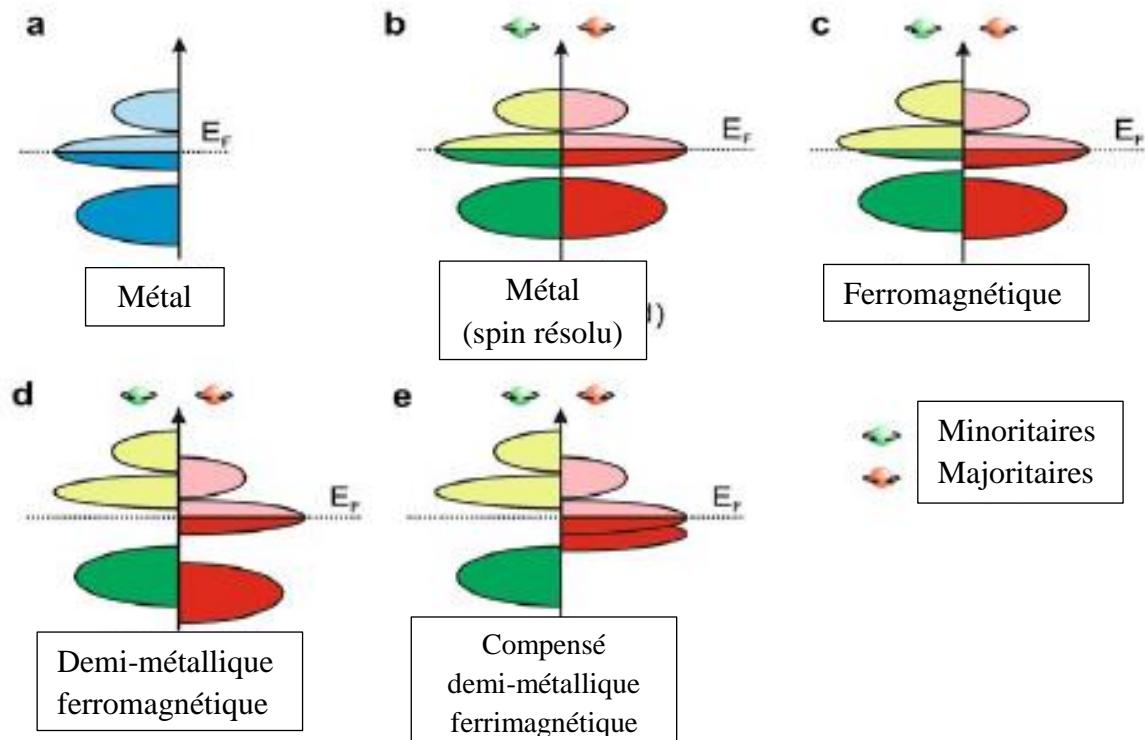


Figure.I.11 : Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique [31].

Figure.I.11. présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable.(d) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

Références :

- [1] M. Ziese and M. J. Thornton (ed) Spin Electronics (Berlin : Springer).
- [2] G. A. Prinz 1998 Science 282 1660 (2001).
- [3] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmoller, L. L. u Chang and L. Esaki Phys. Rev. Lett. 63 1849 (1989).
- [4] H. C. Torrey Phys. Rev. B 104 563 (1956).
- [5] P. M. Levy Solid State Phys. 47 367 (1994).
- [6] P. Gronberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. D. Brodsky and H. Sowers Phys. Rev. Lett. 57 2442 (1986).
- [7] N. F. Mott Proc. Phys. Soc. 47 571 (1935).
- [8] J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien Phys. Rev. Lett. 68 3749 (1992).
- [9] R. J. Jr. Soulen et al Science 282 85 (1998).
- [10] A. Hirohat, K. Takanashi. Phy. Rev. 980-8577 (2014).
- [11] S. K. Upadhyay, R. N. Louie and R. A. Buhrman Appl. Phys. Lett. 74 3881 (1991).
- [12] W. H. Rippard and R. A. Buhrman Phys. Rev. Lett. 84 971 (2000).
- [13] Johnson (Amsterdam : Elsevier) p 163. J. S. Moodera and R. H. Meservey Spinpolarized tunnelling Magnetolectronics ed M (2004).
- [14] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas Phys. Rev. Lett. 61 2472 (1988).
- [15] U. Hartmann (ed) Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin : Springer) (2000).
- [16] A. Yamaguchi, T Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu and T. Shinjo Phys. Rev. Lett. 92 077205 (2004).
- [17] M. Jullière Phys. Lett. A 54 225 (1975).
- [18] C. Chappert, A. Fert and F. N. van Dau Nature Mater. 6 813 (2007).
- [19] M. Johnson IEEE Spectrum 37 33 (2000).
- [20] P. J Webster, J. Phys Chem Solids 32 1221(1971).
- [21] G. Schmidt and L. W. Molenkamp Electrical spin injection : spin-polarized transport from magnetic into non-magnetic semiconductors Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D D Awschalom et al (Berlin : Springer) p (2002).
- [22] I. Galanakis and P. H. Dederichs : Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).

- [23] S. A. Crooker, J. J. Baumberg, F. Flack, N. Samarth and D. D. Awschalom Phys. Rev. Lett. 77 2814 (1996).
- [24] S. Araki, M. Sano, S. Li, Y. Tsuchiya, O. Redon, T. Sasaki, N. Ito, K. Terunuma, H. Morita and M. Matsuzaki J. Appl. Phys. 87 5377 (2000).
- [25] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche Phys. Rev. Lett. 64 2304 (1990).
- [26] N. Mott Adv. Phys. 13 325 (1964).
- [27] S. Brooks, J. M. Williams, Phys. Stat Sol A 32 413(1975).
- [28] P. J Webster, J. Phys Chem Solids 32 1221(1971).
- [29] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, Phys Rev Lett 50 2024(1983).
- [30] J. Kübler, A. R. Williams, C. B. Sommers, Phys Rev B 28 1745(1983).
- [31] P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen., Phys. Rev B 49, 16223 (1994).

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, magnétique,...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer les fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [1]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [2], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

II.2. Équation de Schrödinger :

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.1})$$

H est l'opérateur Hamiltonien du système, $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ est la fonction d'onde à plusieurs

particules, ou l'ensemble $\{\vec{r}_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{\vec{R}_j\}$ celles décrivant les noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$. L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle de noyaux et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux, l'énergie d'interaction électrons-électrons et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux. m et M sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (\text{II.3})$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation (II.3) peut être simplifiée du faite que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [3]. L'hamiltonien décrit dans l'équation (II.3) peut être simplifiée, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4].

L'hamiltonien électronique $H_{\text{él}}$ s'écrit de la forme :

$$H_{\text{él}} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.4})$$

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :

$$\psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_j\}) = \chi(R) \phi(\{\vec{r}, \vec{R}\}) \quad (\text{II.5})$$

Où $\chi(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_j des noyaux fixes, ou les positions R sont des paramètres fixés. Si on remplace les équations (II.4) et (II.5) dans l'équation (II.3), on obtient :

$$H_{el}\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 6})$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux :

$$E = E_{el}(\vec{R}) + E_{nucl} \quad (\text{II. 7})$$

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

II.4. L'approximation à un électron :

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons (N électrons) en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules (électrons) n'existe plus [5]. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes pour écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) [6] :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 8})$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l'ⁱème électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\phi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique.

II.5. Le principe variationnel :

Le principe variationnel est un moyen traditionnel employé pour dériver l'équation de Schrödinger mono-électronique (II.8) dans les approximations à un électron, telle que : les

équations de Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Prenons un ket quelconque $|\Psi\rangle$ de l'espace des états du système. La valeur moyenne de l'hamiltonien H dans l'état $|\Psi\rangle$ est telle que :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{II. 9})$$

Où E_0 est la plus petite des valeurs propres de H , l'égalité se produisant si et seulement si $|\Psi\rangle$ est un vecteur propre de H avec la valeur propre E_0 [7].

Le principe variationnel consiste à rechercher la meilleure fonction d'onde qui minimise l'énergie du système à partir d'une fonction d'onde d'essai. Le problème de la recherche de l'état fondamental Ψ_0 d'énergie fondamentale E_0 revient ainsi à déterminer. Parmi les fonctions d'onde d'essai judicieusement choisies, celle qui minimise l'énergie totale :

$$E_0 = E[\Psi_0] = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II. 10})$$

Pour chercher un minimum de $E(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$, sachant que $\phi_i(\vec{r})$ est liée à la condition :

$$\int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad (\text{II. 11})$$

On introduit N paramètres de Lagrange $\{\epsilon_i\}$, et on minimise la quantité :

$$E' = E - \sum_i \epsilon_i \int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r \quad (\text{II. 12})$$

Les meilleurs ϕ_i conduisent à $dE' = 0 \rightarrow \frac{\partial E'}{\partial \phi_i} = 0$.

Les paramètres $\{\epsilon_i\}$ sont des énergies propres apparaissant dans l'équation (II. 8).

II.6. Approximation de Hartree :

La complexité de résoudre l'équation (II.6) est due aux interactions électron-électron qui empêchent la séparation de cette équation en n équations électroniques. 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 [4] :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II. 13})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω_i .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.14})$$

L'hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$H_{\text{él}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II.15})$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit sous la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\phi_i(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \phi_i(r) + \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

II.7. L'approximation de Hartree – Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [9] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.13) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [4].

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \dots & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.17})$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétriques par rapport à l'échange. En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i, \dots, \vec{R} \dots_i) \right] \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \quad (\text{II.18})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1 \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1 \dots) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+1} \int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \end{aligned} \quad (\text{II. 19})$$

Lorsque ($k=l$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque ($k \neq l$) nous obtenons l'énergie d'échange E_x .

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_i) \phi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 20})$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 21})$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre les électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C'est pourquoi il faut résoudre l'hamiltonien mono-électronique d'une façon auto-cohérente : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
2. On résout de façon cohérente les équations mono-électroniques (II.6).
 - Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(\mathbf{r})$ et $V_X(\mathbf{r})$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.

- On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai, on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ϕ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.8. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Les solides contiennent des noyaux positifs et des électrons négatifs qui interagissent électriquement par l'intermédiaire de leurs charges (interactions noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron). La recherche des solutions de ce système macroscopique (énergie et fonctions d'onde) est appelée problème à plusieurs corps (ou à N-corps). En négligeant l'interaction des spins, l'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 22})$$

Où M_i est la masse d'un noyau de coordonnées \vec{R}_i , et m_e est la masse d'un électron de coordonnées \vec{r}_j . Le premier terme est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux, le deuxième celui des électrons, et les derniers termes décrivent l'interaction coulombienne entre électrons et noyaux, entre électrons et électrons, et enfin entre noyaux et noyaux.

Pour simplifier ce problème on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer [10]. Considérant les noyaux comme étant fixes par rapport aux électrons à cause de leur masse largement supérieure, on réécrit l'équation (II.23) comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II. 23})$$

\hat{T} : Opérateur d'énergie cinétique du gaz d'électrons,

\hat{V} : Opérateur d'énergie potentielle d'interaction inter-électrons,

V_{ext} : Opérateur d'énergie potentielle coulombienne des électrons dans le potentiel des noyaux.

L'équation de Schrödinger est :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 24})$$

Où :

$$E = T + V + V_{ext} \quad (\text{II. 25})$$

Cette équation à N corps étant difficile à résoudre, on utilise pour cela la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory ou DFT) conçue par Hohenberg et Kohn en 1964 [10]. Dans cette théorie, l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction dans son état fondamental est en fonction uniquement de la densité électronique (ρ).

II.8.1. La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi :

Soit un système de N électrons, on définit l'opérateur de densité :

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (\text{II. 26})$$

Avec ϕ_i : l'état occupé par l'électron i . Dans la représentation de position, on définit la densité électronique mixte :

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}') \quad (\text{II. 27})$$

et la densité électronique locale :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 28})$$

$\rho(\vec{r})$ possède notamment les propriétés suivantes :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 ; \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N ; \rho(\vec{r}) \geq 0 \quad (\text{II. 29})$$

L'expression de l'énergie totale obtenue dans l'approximation de Hartree-Fock en fonction de la densité sera :

$$\begin{aligned} E = & \tau(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ & - \frac{e^2}{4} \int \int \frac{|\rho(\vec{r}, \vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \end{aligned} \quad (\text{II. 30})$$

Avec :

$$\tau(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2 : \text{est la densité d'énergie cinétique.}$$

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi (1927,1928) [11,12] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Le modèle de Thomas et Fermi consiste à traiter l'énergie cinétique basée sur le système d'un gaz homogène d'électrons libres (les fonctions d'ondes utilisées sont des fonctions d'ondes planes). L'expression de cette énergie sera :

$$T[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II. 31})$$

L'énergie de Thomas-Fermi en fonction de la densité est :

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (\text{II. 32})$$

L'approximation de Thomas et Fermi est une approximation locale de la densité qui ne tient pas compte de la corrélation des électrons, car elle considère un gaz inhomogène comme étant localement homogène. Des améliorations ont été apportées à ce modèle en ajoutant d'autres effets tels que :

- L'effet d'échange introduit par Dirac qui se traduit par l'addition d'un terme supplémentaire dans l'énergie de Thomas-Fermi (modèle de Thomas-Fermi-Dirac) :

$$E_{TFD}[\rho] = E_{TF}[\rho] - C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II. 33})$$

- L'effet de corrélation proposé par Wigner :

$$E_c[\rho] = -a \int \frac{\rho^{4/3}(\vec{r})}{\ln+\rho^{1/3}(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (\text{II. 34})$$

Malgré ces améliorations, ce modèle qui est l'ancêtre de la DFT reste insuffisant.

II.8.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

➤ Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [2]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe v_{ext} et la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'expression de l'hamiltonien électronique d'un système poly électronique est :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 35})$$

$$v_{ext}(r_i) = - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{Ki}} \quad (\text{II. 36})$$

$v_{ext}(\vec{r}_i)$: Potentiel externe de l'électron i .

$\rho(\vec{r})$: La densité électronique. Elle est égale à n , le nombre total des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (\text{II. 37})$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee} \quad (\text{II. 38})$$

En posant :

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext} \quad (\text{II. 39})$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II. 40})$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (\text{II. 41})$$

Où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

➤ Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \quad (\text{II. 42})$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

II.8.3. Les équations de Kohn- Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnel [13].

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente (self consistent) d'un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule [14]. Une équation est donnée par :

$$H_{ks}\Phi_i = \varepsilon_i\Phi_i \quad (\text{II. 43})$$

$\Phi_i(\vec{r})$: Fonction d'onde à une particule, ε_i : Énergie d'une particule.

$$H_{ks} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{II. 44})$$

$$H_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \quad (\text{II. 45})$$

T_0 : Opérateur de l'énergie cinétique d'un électron.

V_H : Opérateur du potentiel de Hartree-Fock d'un électron.

V_{XC} : Opérateur du potentiel d'échange et corrélation où l'expression de l'énergie d'échange et corrélation est donnée comme suit [15] :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (\text{II. 46})$$

La densité d'électrons est donnée par la somme (l'ensemble) de tous les états occupés [13] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{OCC} \Phi_i^*(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 47})$$

II.8.4. L'énergie d'échange et corrélation :

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de n électrons en interaction.

Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ reste inconnu. Seule la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types

d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.9. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité.

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II. 48})$$

Où la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité $\rho(\vec{r})$ d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II. 49})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac [16] :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (\text{II. 50})$$

$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}$: est le rayon de Wigner-Seitz [17] (rayon de sphère qui contient un électron).

La contribution de corrélation pour les hautes densités ($r_s \rightarrow 0$), est donnée par la formule de Perdew et Zunger [18] :

$$\varepsilon_c[\rho] = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \quad (\text{II. 51})$$

Avec :

$$C_0 = 0.031091, C_1 = 0.046644, C_2 = 0.00664, C_3 = 0.01043,$$

Et pour les faibles densités (r_s), elle est donnée par la formule de Vosko, Wilk et Nusair [19] :

$$\varepsilon_c[\rho] = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{II. 52})$$

Avec : $d_0 = 0,4335$, $d_1 = 1,4408$ [20].

À ce moment, on peut s'attendre que l'approximation LDA, ne donne de bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précises que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogènes et les interactions de Vander Waals) sont présentées.

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [6].

II.10. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla_{\beta\rho}] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.53})$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes les plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [21] (PW86 et PW91), et par Perdew, Burke et Ernzerhof [22] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [23].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, les résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [24].

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la

GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison [25].

II.11. Approximation mBJ :

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{k-s}(r)\right)\Psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\Psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II.54})$$

Où $\Psi_{i,\sigma}$: sont les fonctions d'onde mono-électronique.

Le potentiel effectif de Kohn et Sham :

$$v_{eff,\sigma}^{ks} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{II.55})$$

Est la somme du potentiel externe de Hartree et le terme d'échange-corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA).

Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, la stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés, telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et des isolants.

Récemment Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson.

La fonctionnelle de Tran et Blaha [26] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [27], cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [28] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [29].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [27] est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.56})$$

Avec : $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ la densité électronique.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma} * \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2$ la densité d'énergie cinétique.

$v_{x;\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[1 - e^{X_\sigma(r)} - \frac{1}{2} X_\sigma(r) e^{-X_\sigma(r)} \right]$: le potentiel de Becke-Roussel.

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

La fonction b_σ est donnée par :

$$b_\sigma = \left[\frac{X_\sigma^3 e^{-X_\sigma}}{(8\pi\rho_\sigma)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.57})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson [27]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [27]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\bar{\nabla}\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} \mathbf{D}^3 \mathbf{r}' \right) \right)^{1/2} \quad (\text{II.58})$$

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

$$\alpha = -0.012$$

$$\beta = -1.023 \text{ bohr}^{1/2}$$

II.12. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko) :

Dans les deux approximations LDA et GGA apparait une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko [30] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation.

En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de Hartre-Fock, cette nouvelle forme (EV-GGA) [30] améliore le calcul du gap.

II.13. L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de (K-S) pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure.II.1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.59})$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

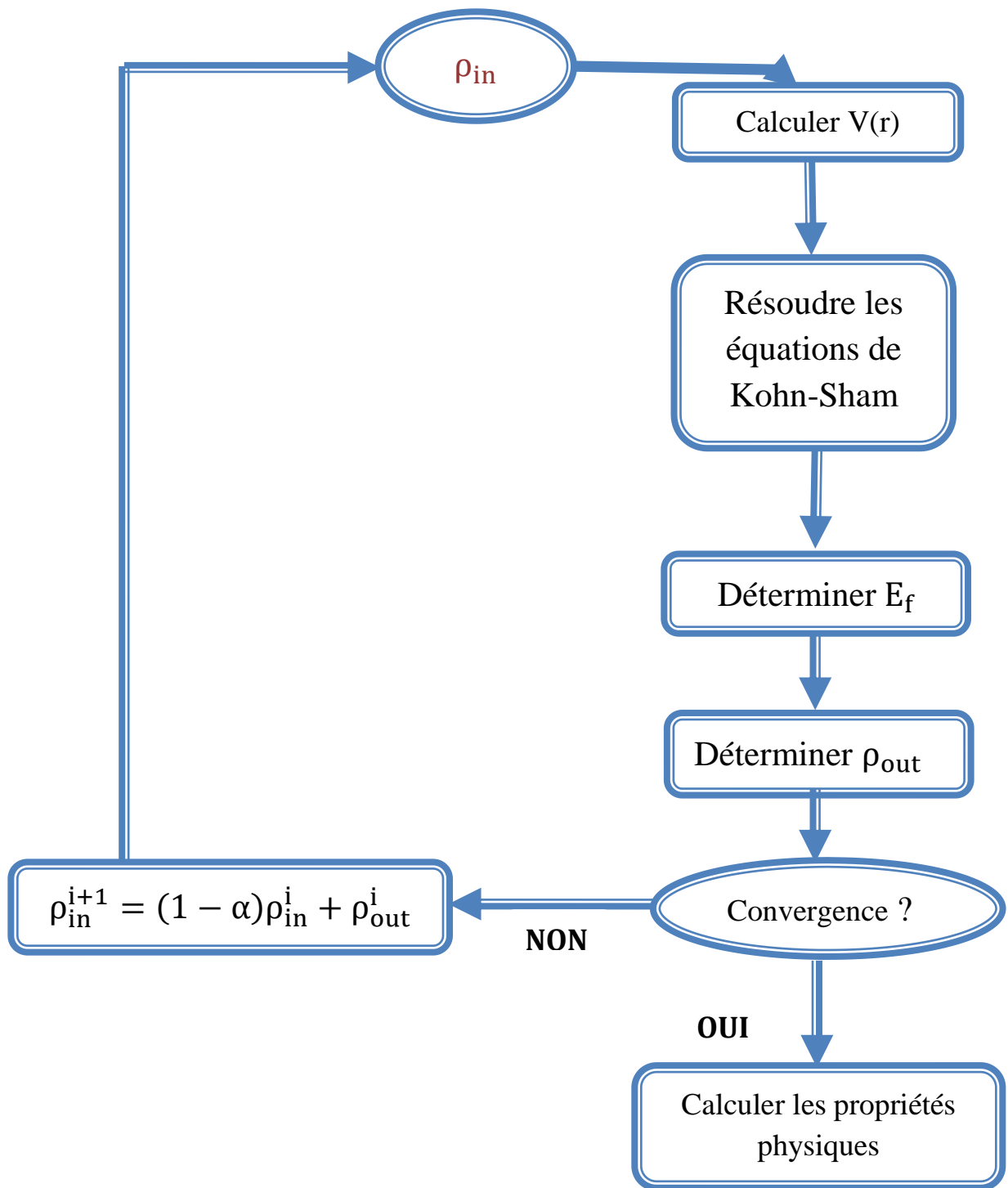


Figure.II.1 : L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.14. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

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

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [31, 32], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [32, 33] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [34] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [35, 36] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [37] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [28, 38, 39]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.15. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [34]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère (MT) de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure.II.2).

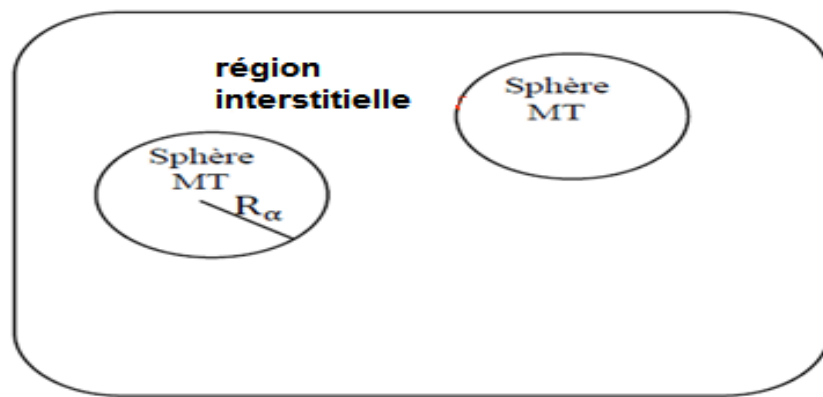


Figure.II.2 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.60})$$

Où R_α est le rayon de la sphère (MT), Ω : Volume de la cellule.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques, $C_{\vec{G}}$: Coefficients de développement.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.61})$$

Où E_l : paramètre d'énergie, $V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par (II.61) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [40] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{II.62})$$

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.62) 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. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [40]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (MT), les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [41], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.63})$$

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

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.63). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère (MT), entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [42] et par Andersen [37]. La modification consiste à

représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.16. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante [41] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.64})$$

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

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.65})$$

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

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

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$, et de l'énergie E_l [43].

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.66})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW

qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$ [41]. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet [44] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [45] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.17. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

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

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les diverses E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l.

II.18. 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 satisfient 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} .

➤ Les fonctions radiales non relativistes :

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

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 67})$$

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

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 68})$$

La normalisation de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ d'après [41] est donnée :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{II. 69})$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [37].

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II. 70})$$

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

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

- 1- On divise les ranges d'énergie dans les fenêtres et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [46].

➤ Les fonctions radiales relativistes :

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II.67) et (II.68) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [47] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit Roskey [48], Wood et Boring [49] Tekeda [50], Macdonald et al) [51].

Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 71})$$

K : Le nombre quantique relativiste.

χ_{kv} : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon [47] utilisent une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{II. 72})$$

$$\text{Avec :} \quad M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II. 73})$$

g'_k : Est la dérivée radiale de g_k . m : est la masse. C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituels lm [37] s'écrit comme suit :

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{i}{2MC} \sigma_r \left(\begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \end{array} \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II. 74})$$

Où χ_s : est le spin-orbit non relativiste.

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

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2}P_l \quad (\text{II. 75})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2}Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II. 76})$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right) \quad (\text{II. 77})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$. (au membre droit de l'équation (II.75)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{P}_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II. 78})$$

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

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II. 79})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.69) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.19. Résolution de l'équation de poisson :

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

$$\text{On a :} \quad \nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 80})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamenn [52] et Weinert [53] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes :

- 1- La densité de charge est continuée et variée lentement dans les régions interstitielles. par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.81})$$

Le développement de la fonction de Bessel J_l permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.82})$$

Alors :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}} \alpha \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{LM}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (\text{II.83})$$

Où r : est la coordonnée radiale, r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II.84})$$

En intégrant l'équation (II.82), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II.85})$$

Où V_{PW} : le potentiel interstitiel.

$$\text{Soit :} \quad K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.86})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dx dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.87})$$

Où $\rho_v(r')$ sont les parties radiales de la densité de charge.

II.20. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales $4f$ [54, 55], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [56-58]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.20.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [55]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure.II.3.

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 FP-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.

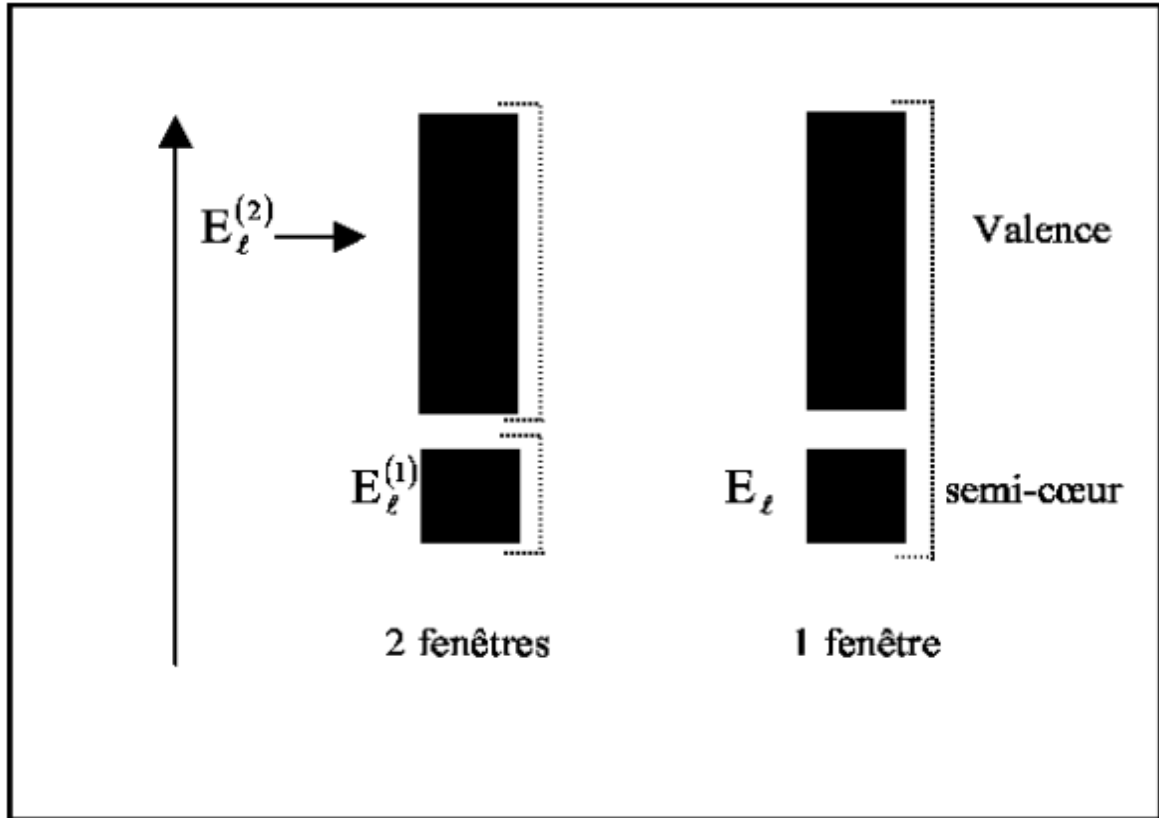


Figure.II.3 : Les fenêtres d'énergie multiple.

II.20.2. Développement en orbitales locales :

II.20.2.1. La méthode LAPW+LO :

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 [45] 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.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} \ddot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.88)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.20.2.2. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [59] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

- 1) Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.89)$$

- 2) Les orbitales locales (lo) dans la méthode APW+lo sont définies comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.90)$$

Dans le calcul, une base mixte *LAPW* et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux

de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [59].

II.21. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [60] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère (MT) et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.91})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.92})$$

II.22. Le code de calcul Wien2k :

Le code WIEN2k [61] est basé sur la méthode FP-LAPW, il peut seulement être appliqué aux systèmes périodiques et est donc principalement utilisé pour les calculs des matériaux cristallins. WIEN2k comporte deux parties principales comme la montre la Figure.II.4. La première partie est l'initialisation (partie gauche de la Figure.II.4), qui sert à vérifier si les sphères MT chevauchent, génère un nouveau fichier de structure en fonction de son groupe d'espace, détecte ses opérations de symétrie, génère un k-mesh dans la zone de Brillouin BZ, et obtient la densité d'essai d'entrée. Les différents programmes utilisés par Wien2K sont indépendants et sont rédigés en FORTRAN 90 et ils sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Les programmes de l'initialisation sont résumés comme suit :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

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

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcul la densité d'états totale et partielle.

SPAGHETTI : calcul la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcul les propriétés optiques.

XSPEC : calcul les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure.II.4.

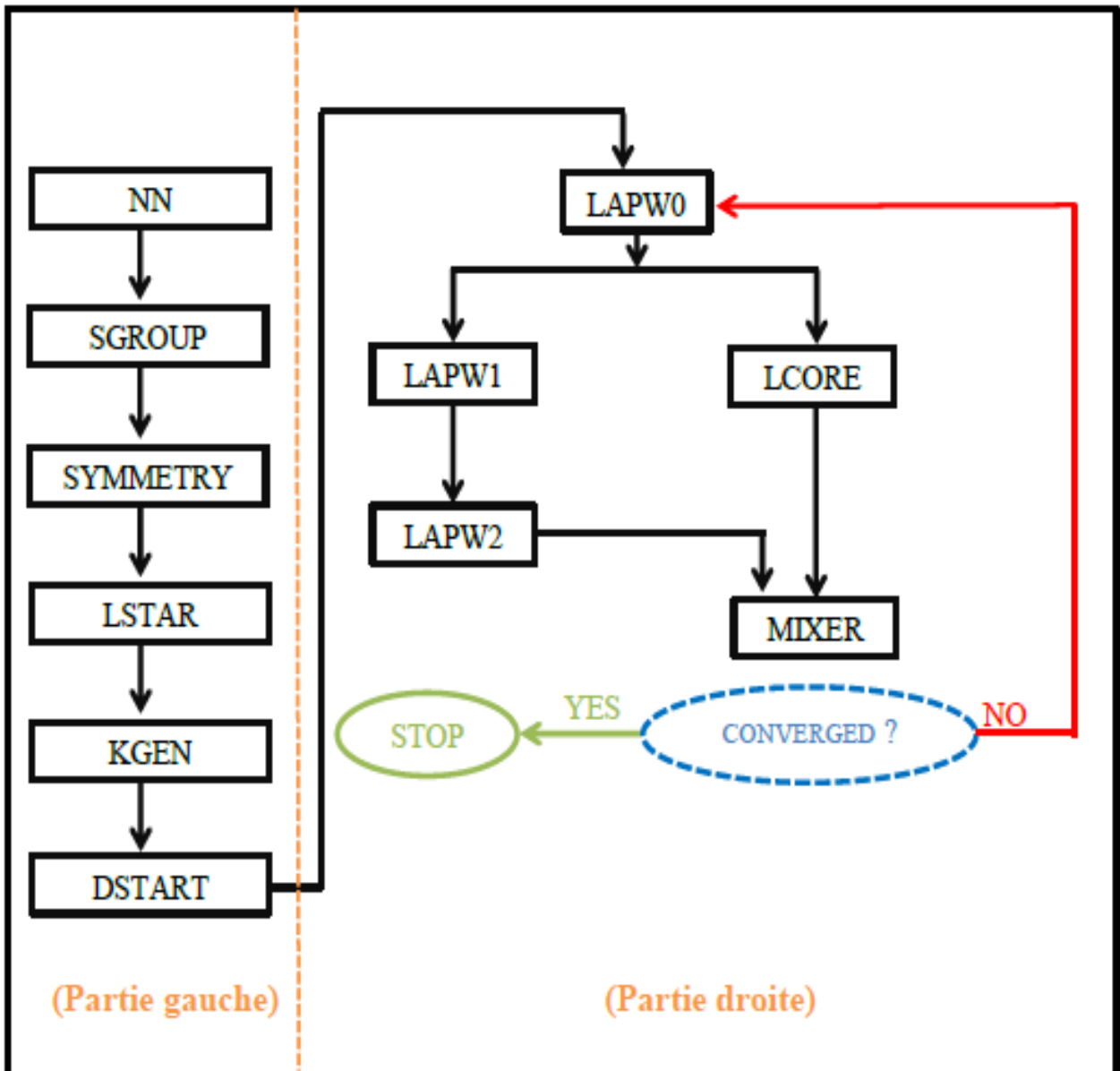


Figure.II.4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références :

- [1] R. G. Parr. and W. Yang. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, 359 (1988).
- [4] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, 5886 (1982).
- [5] C. Ngo et H. Ngo, Les semi-conducteurs, Dunod, Paris, (2003).
- [6] I. Belabbas, Etude des propriétés physiques des défauts dans les matériaux nitrures-III, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2008).
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique, Tome II, Hermann, Paris, (1977).
- [8] J. E. Enderby, A. C. Barnes, Rep. Prog. Phys. 53 85 (1990).
- [9] S. Hull and D. A. Keen : Phys. Rev. B 59, 750 (1999).
- [10] S. Cottenier, Density functional. Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by step introduction, (2002).
- [11] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc, 23, 542 (1928).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [13] D. J. Singh, Plane waves, Pseudo-potentials and LAPW Method, Kluwer Academic Publisher, Boston, (1994).
- [14] M. Haroun, Rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, (2002).
- [15] M. Usuda, Quasi-particle band-structure calculation based on the FP-LAPW method, PhD thesis, University of Tokyo, (2002).
- [16] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
- [17] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [18] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [20] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory, Springer, Berlin, (2003).
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 34, 13244, (1992).
- [22] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [23] Y. Zhang et W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890, (1998).

- [24] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrie structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, (2005).
- [25] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, (2004).
- [26] F. Tran and P. Blaha, *phys Rev. Lett* 102.226401 (2009).
- [27] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124.221101 (2006).
- [28] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965).
- [29] V. Fock, *Z. Phys.* 62 795 (1930).
- [30] E. Engel, S. H. Vosko *Phys. Rev. B*47, 20 (1993).
- [31] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [32] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [33] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [34] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [35] J. Korrying, *Physica* 13, 392 (1947).
- [36] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [37] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [38] C. Bowen, G. Supiyama and B. J. Alder, *Phys. Rev. B*50, 14838 (1994), S. Moyno, M. Ceperley and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.*69 (1995).
- [39] G. Ortiz, *Phys. Rev. B*45 (1992).
- [40] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [41] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [42] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [43] S. Cottenier, ISBN 807215 90 (2002).
- [44] T. Takeda, J. Kubler and *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [45] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [46] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 9881(1993).
- [47] D. Koelling , B. N. Harmon and *J. Phys. C* 10 3107(1977).
- [48] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9 (1976).
- [49] J. H. Wood and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* 18 2701(1978).
- [50] T. Takeda, *J. Phys. F.* 9 815(1979).
- [51] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* 13 2675(1980).
- [52] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42 662(1979).

- [53] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22 2433(1981).
- [54] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 7451(1991).
- [55] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 8858(1990).
- [56] D. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 1441(1991).
- [57] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 46 1321(1992).
- [58] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 5849(1992).
- [59] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [60] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [61] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).

Chapitre III

*Propriétés structurales, électroniques,
magnétiques et élastiques des composés*

CoV₂TiX (X=As, Si)

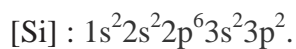
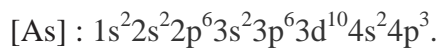
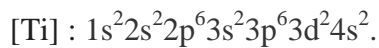
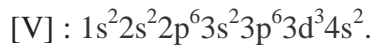
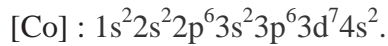
III. Résultats et discussions :

III.1. Introduction :

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires: la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calculs qui peuvent demeurer longs dans certains cas.

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

La configuration électronique de chaque élément est :



III.2. Détails des calculs :

Dans cette thèse, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [1] qui est une implémentation de la méthode (FP-LAPW) [2] dans le cadre de la (DFT). On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- L'approximation de gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par *perdew*, *Burke* et *Ernzerhof* [3].

Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques et pour améliorer les gaps

énergétiques :

- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) paramétrisée par *Tran* et *Blaha* [4].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{mt} .
- ✓ La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $L_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * K_{max}$ (ou R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère (MT), K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans les calculs est la détermination des valeurs précises des 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- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max}$, avec R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points k est considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans les phases cubiques pour les deux composés CoVTiX (X=As, Si) dans les trois types de chaque alliage en utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange corrélation.

Dans la méthode FP-LAPW, les paramètres les plus nécessaires qui doivent être raffinés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont : les rayons des sphères muffin-tin R_{mt} , le cutoff $R_{mt}K_{max}$ des ondes planes dans la région interstitielle et le nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin. Pour trouver les bonnes valeurs de ces paramètres, nous avons procédé à une multitude de tests de convergence pour les deux composés CoVTiX (X=As, Si) dans les trois

types de chaque alliage en utilisant l'approximation GGA. En premier lieu nous avons varié l'énergie totale en fonction du nombre de points k utilisés dans la zone irréductible de Brillouin et en second lieu, avec le paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$.

Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau.III.1.

Tableau.III.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 calculées par l'approximation GGA.

Les composés	Type	$R_{mt} * K_{max}$	k_{point}	$R_{Mt}(Co)$	$R_{Mt}(V)$	$R_{Mt}(Ti)$	$R_{Mt}(As)$
CoVTiAs	1	8.5	1000	2.1	2	1.9	2.15
	2	8.5	1000				
	3	8	1000				
CoVTiSi	1	7.5	1000	2.15	2.1	2	1.8
	2	8	1000				
	3	8	1000				

III.3. Les propriétés structurales des composés CoVTiX (X=As, Si) :

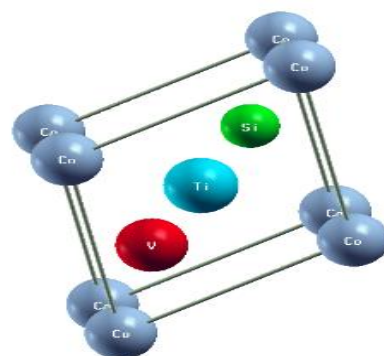
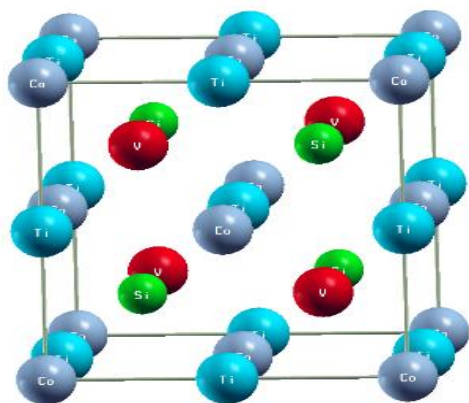
III.3.1. La structure cristalline des composés CoVTiX (X=As, Si) :

Les composés CoVTiX (X=As, Si) se cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure CFC avec un groupe d'espace ((216) $F\bar{4}3m$). Une base de 4 atomes $XXYZ$.

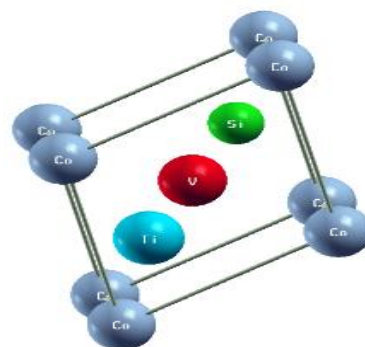
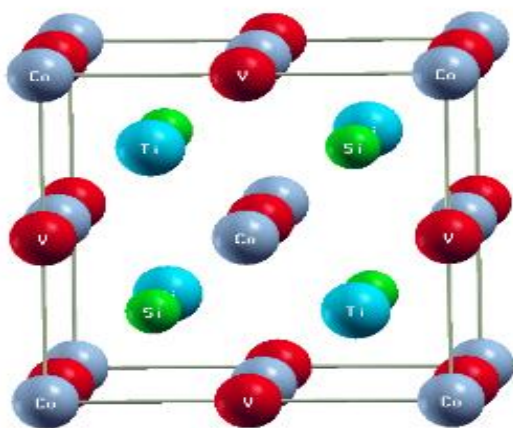
Chaque composé ayant trois types pour les positions des atomes :

- 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).

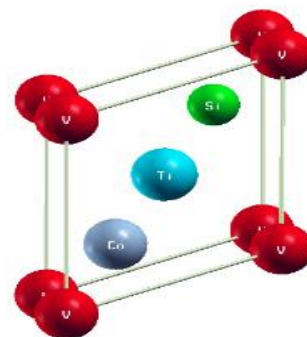
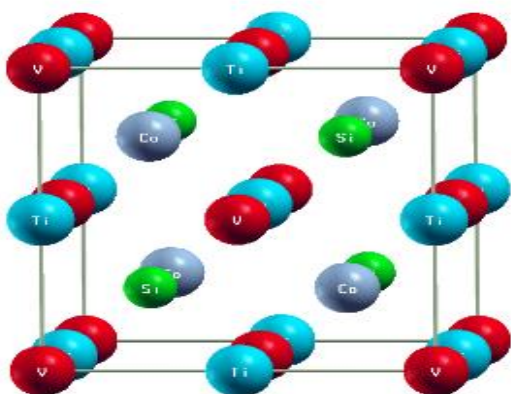
La représentation de la structure cristalline des composés CoVTiX (X=As, Si) est schématisée dans la Figure.III.1.



Type1



Type2



Type3

Figure.III.1 : Structure cristalline des composés CoVTiX ($X=\text{As}, \text{Si}$) dans les trois types.

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux des composés CoVTiX (X=As, Si) :

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 CoVTiX (X=As, Si) pour les 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 [5] donnée par :

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

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 :

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

B' : la dérivée du module de compressibilité :

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

Les valeurs de l'optimisation sont représentées dans le Tableau.III.2.

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau a, le module de compressibilité et sa dérivée, afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, les résultats théoriques disponibles dans la littérature relative aux deux composés CoVTiAs et CoVTiSi, nous les avons reporté dans le Tableau.III.2.

Tableau.III.2 : Les valeurs de paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale E (Ry) pour les composés CoVTiX (X=As, Si).

Les composés	Les types	Les paramètres	GGA		Valeurs théoriques
			Spin	No Spin	
CoVTiAs	Type1	a (Å)	6.0147	6.0030	5.97 [6]
		B (GPa)	148.0966	159.0138	
		B'	4.1970	3.9257	
		E_{min} (Ry)	-10915.438657	-10915.435292	
	Type2	a (Å)	5.9669	5.9639	
		B (GPa)	162.0954	168.0090	
		B'	4.2653	4.0215	
		E_{min} (Ry)	-10915.480207	-10915.475340	
	Type3	a (Å)	5.9611	5.9669	
		B (GPa)	162.1599	165.9721	
		B'	4.4719	4.0826	
		E_{min} (Ry)	-10915.476781	-10915.471535	
CoVTiSi	Type1	a (Å)	5.9396	5.9141	5.90 [6]
		B (GPa)	162.2271	182.4463	
		B'	3.5447	2.8599	
		E_{min} (Ry)	-6973.377449	-6973.3359271	
	Type2	a (Å)	5.9024	5.887	
		B (GPa)	176.9564	182.4008	
		B'	3.6978	2.4221	
		E_{min} (Ry)	-6973.425508	-6973.4080400	
	Type3	a (Å)	5.9024	5.8883	
		B (GPa)	177.5436	182.2918	
		B'	3.6019	2.5414	
		E_{min} (Ry)	-6973.425499	-6973.4080010	

- 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.

III.3.3. La stabilité structurale des composés CoVTiX (X=As, Si) :

III.3.3.a. 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.III.2 : Les structures de tous les alliages d'Heusler quaternaires ont été optimisées en calculant l'énergie totale en fonction du volume, suivi de l'ajustement des données à l'équation d'état de Murnaghan [5]. La préférence d'occupation de site est obtenue en comparant l'énergie totale par rapport au volume des trois types des composés CoVTiX (X = As, Si), comme indiqué sur la Figure.III.2. Cette figure montre que les CoVTiAs et les CoVTiSi préfèrent se cristalliser dans la structure de type 2. 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 : $\Delta E=10^{-4}$ Ry. Par conséquent, il est clair que la phase la plus stable à la pression ambiante est la structure de type 2.

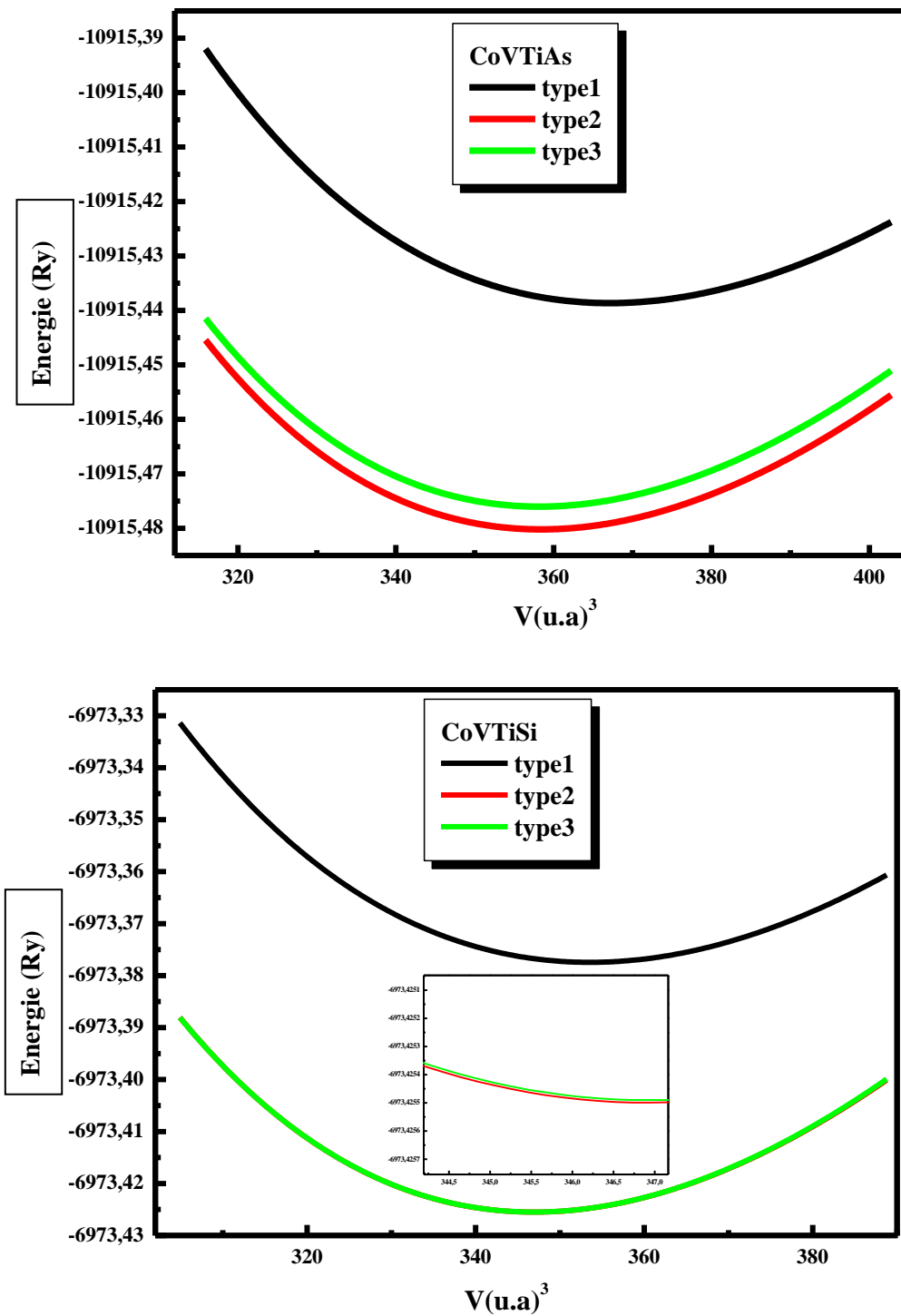


Figure.III.2 : La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si).

III.3.3.b. La stabilité entre les trois cas magnétiques pour les composés CoVTiX (X=As, Si) :

Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de chaque alliage et de trouver l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume des composés CoVTiX (X=As, Si) pour les trois différentes occupations possibles du site pour les applications non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Ces états sont représentés dans la Figure.III.3.

La structure magnétique la plus stable est la structure FM comparée aux états AFM et NM pour les composés CoVTiX (X = As, Si) dans le type 2, voir la Figure.III.3. Dans la Figure.III.3, type 2 des deux composés CoVTiAs et CoVTiSi a la courbe d'énergie la plus basse.

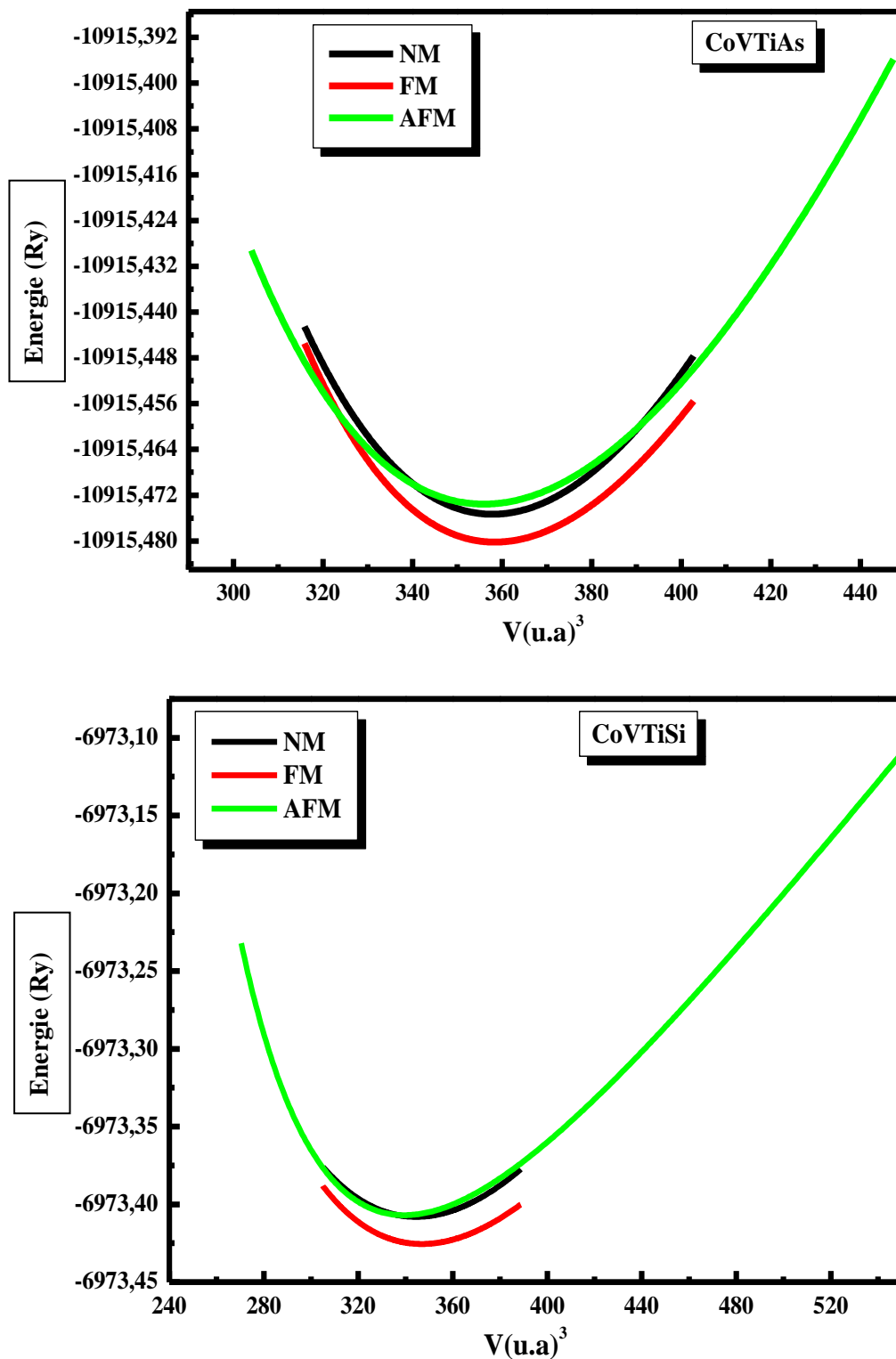


Figure.III.3 : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois cas FM, AFM et NM des composés CoVTiX (X=As, Si) dans le type 2 par l'approximation GGA.

III.4. 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 des outils complémentaires qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

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

III.4.1. La structure de bande :

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière du cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (bande gap d'énergie), la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure.

Pour explorer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, on doit d'abord effectuer un calcul d'énergie à un point (single-point énergie calculation) afin de déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres correspondantes. Ces valeurs propres sont calculées en considérant un nombre élevé de points-k suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, et les résultats obtenus peuvent être ainsi utilisé pour générer les diagrammes de structure de bandes d'énergie et de densité d'états électroniques.

III.4.1.a. Le composé CoVTiAs :

Les structures des bandes d'énergies du composé CoVTiAs pour le type 2 calculées par GGA et mBJ sont représentées dans la Figure.III.4.

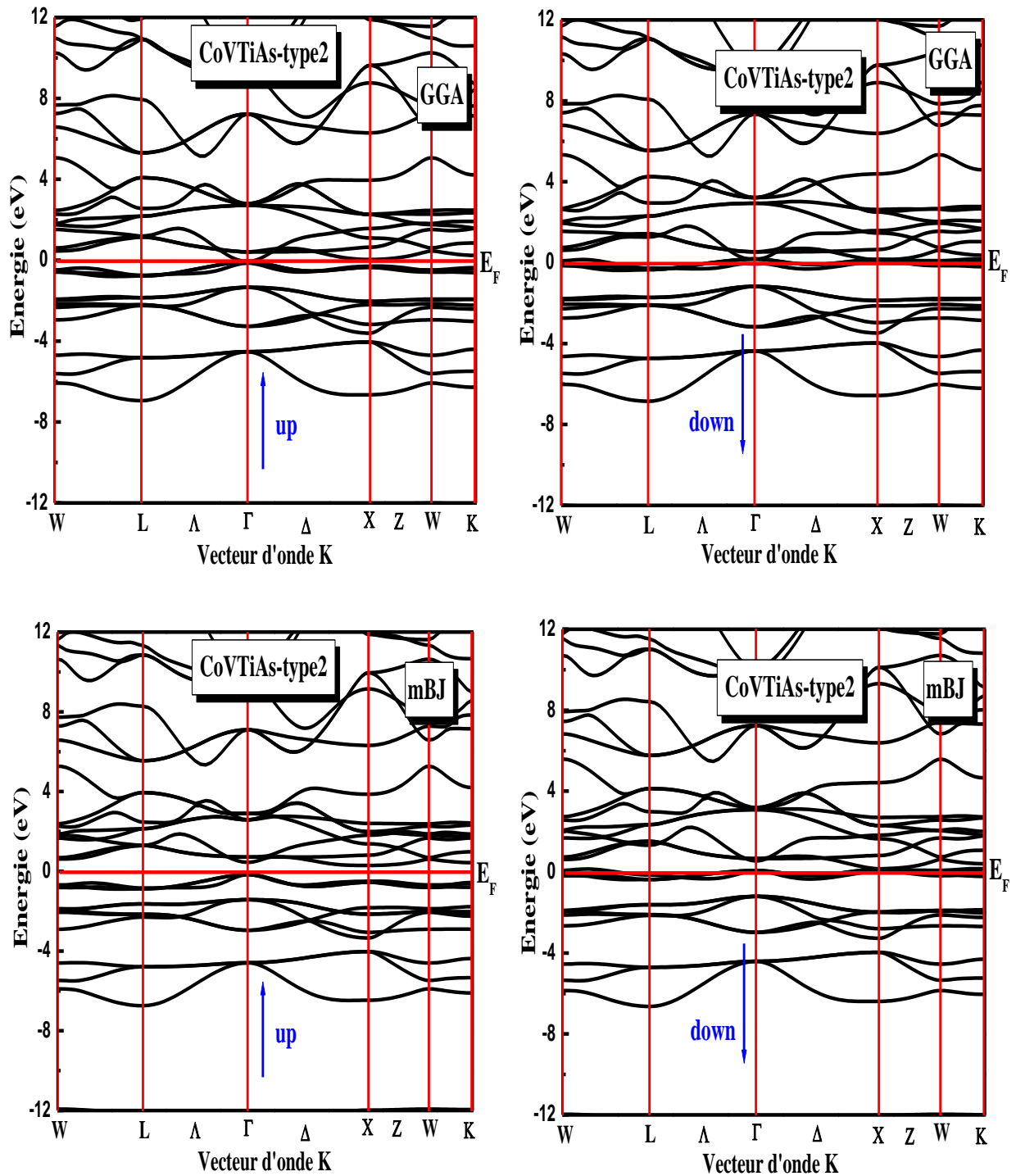


Figure.III.4 : La structure de la bande de CoVTiAs pour le type 2 dans les deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

III.4.1.b. Le composé CoVTiSi :

Les structures des bandes d'énergies du composé CoVTiSi pour le type 2 calculées par GGA et mBJ sont représentées dans la Figure.III.5.

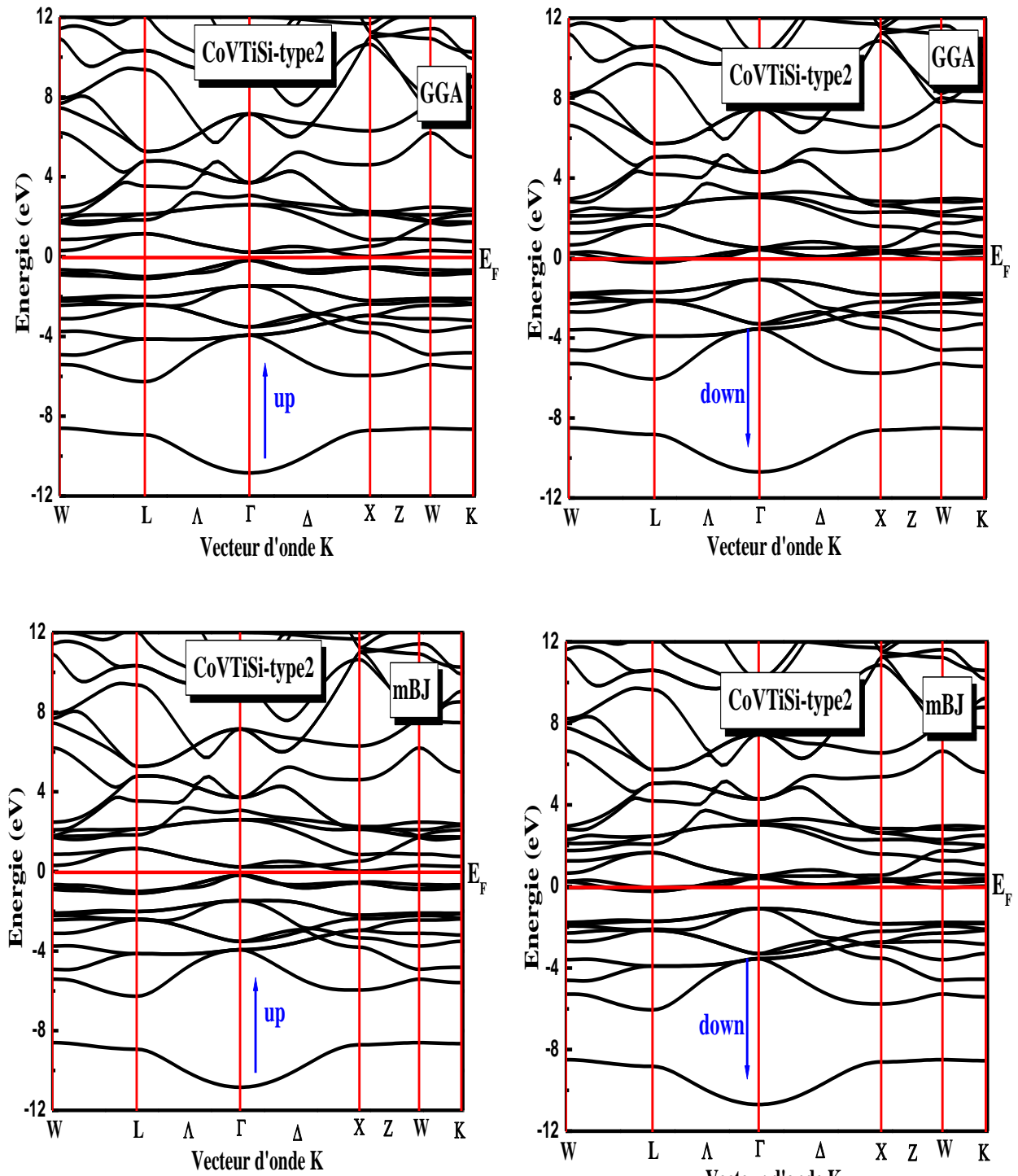


Figure.III.5 : La structure de bande de CoVTiSi pour le type 2 dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

- Pour la structure de la bande de type 2 représenté dans la Figure.III.4 le composé CoVTiAs reste métallique dans les deux cas des spins majoritaires ou bien minoritaires dans l'approximation GGA, par contre sa structure de bande calculée par l'approximation mBJ montre une absence du gap énergétique dans le cas des spins minoritaires, mais dans les spins 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 des spins majoritaires (up), donc on peut dire que le composé CoVTiAs est un demi-métal pour le type 2 avec un gap indirect $E_g^{\Gamma X}$.
- La représentation de la structure de bande de type 2 du composé CoVTiSi dans la Figure.III.5 par GGA et mBJ montre un gap indirect dans le cas des spins majoritaires (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 en remarque l'absence du gap pour le cas des spins minoritaires (down). Donc le composé CoVTiSi est un Demi-métal (Half -metal) 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 les deux composés CoVTiX (X=As, Si) sont représentés dans le Tableau.III.3 :

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

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

- 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'approximation mBJ.
- Un comportement Demi-métal est également prédit pour le cas de CoVTiSi, où la structure de la bande minoritaire présente une structure métallique, alors que le canal des spins majoritaires est semi-conducteur. Il est évident que la bande interdite diminue lors du remplacement de As par Si, pour les types 2 et 3.

III.4.2. La densité d'états électroniques des composés CoVTiX(X=As, Si) :

La densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence et le gap d'énergie dans les isolants sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique produite, par exemple, par une contrainte externe telle que la pression.

La densité d'états électroniques totale (TDOS, pour Total Density of States) est la densité présente sous forme d'un histogramme, le nombre d'états monoélectronique est en fonction de l'énergie. Les densités d'états partiels (PDOS) sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [7, 8] qui sont réalisées par la projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille [9]. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du système. La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande n, la densité d'états est définie :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (\text{III. 4})$$

Où $N_n(E)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que le $N_n(E)dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes permis dans la n^{ième} bande dans la fenêtre d'énergie de E à (E + dE). La densité d'états totale, N(E), est obtenue par la sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de N(E) de moins l'infini jusqu'au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

Le calcul de la densité électronique permet de comprendre la structure de bande et son origine. On a utilisé deux approximations GGA et mBJ pour le calcul de la densité d'états électroniques totale et partielle pour le type 2 de chaque composé.

III.4.2.a. Le composé CoVTiAs :

La densité d'états totale et partielle de CoVTiAs pour le type 2 calculée par GGA et mBJ est représentée dans la Figure.III.6.

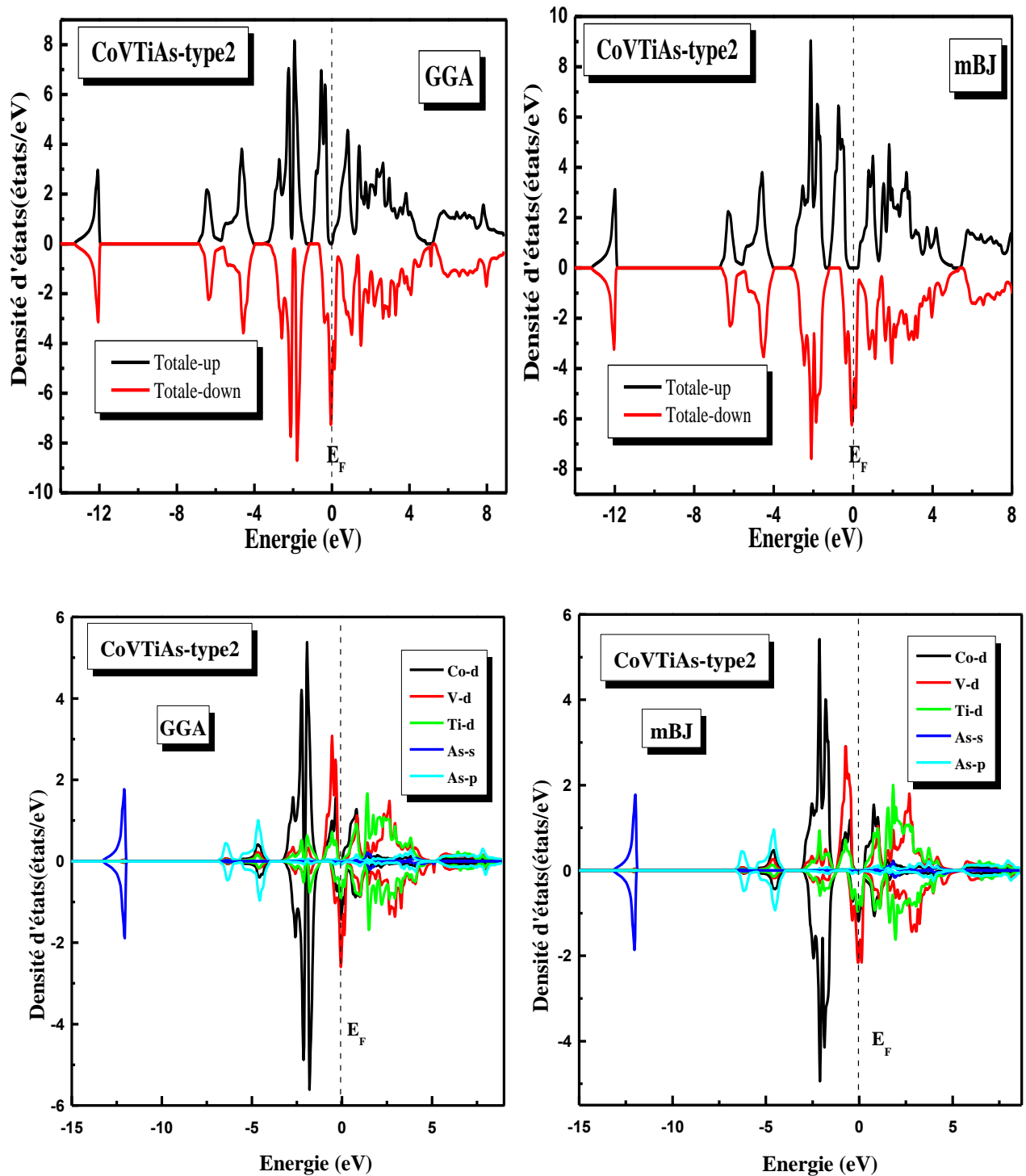


Figure.III.6 : La densité d'états totale et partielle de CoVTiAs dans le type 2 calculée par GGA et mBJ.

III.4.2.a. Le composé CoVTiSi :

La densité d'états totale et partielle de CoVTiSi pour le type 2 calculée par GGA et mBJ est représentée dans la Figure.III.7.

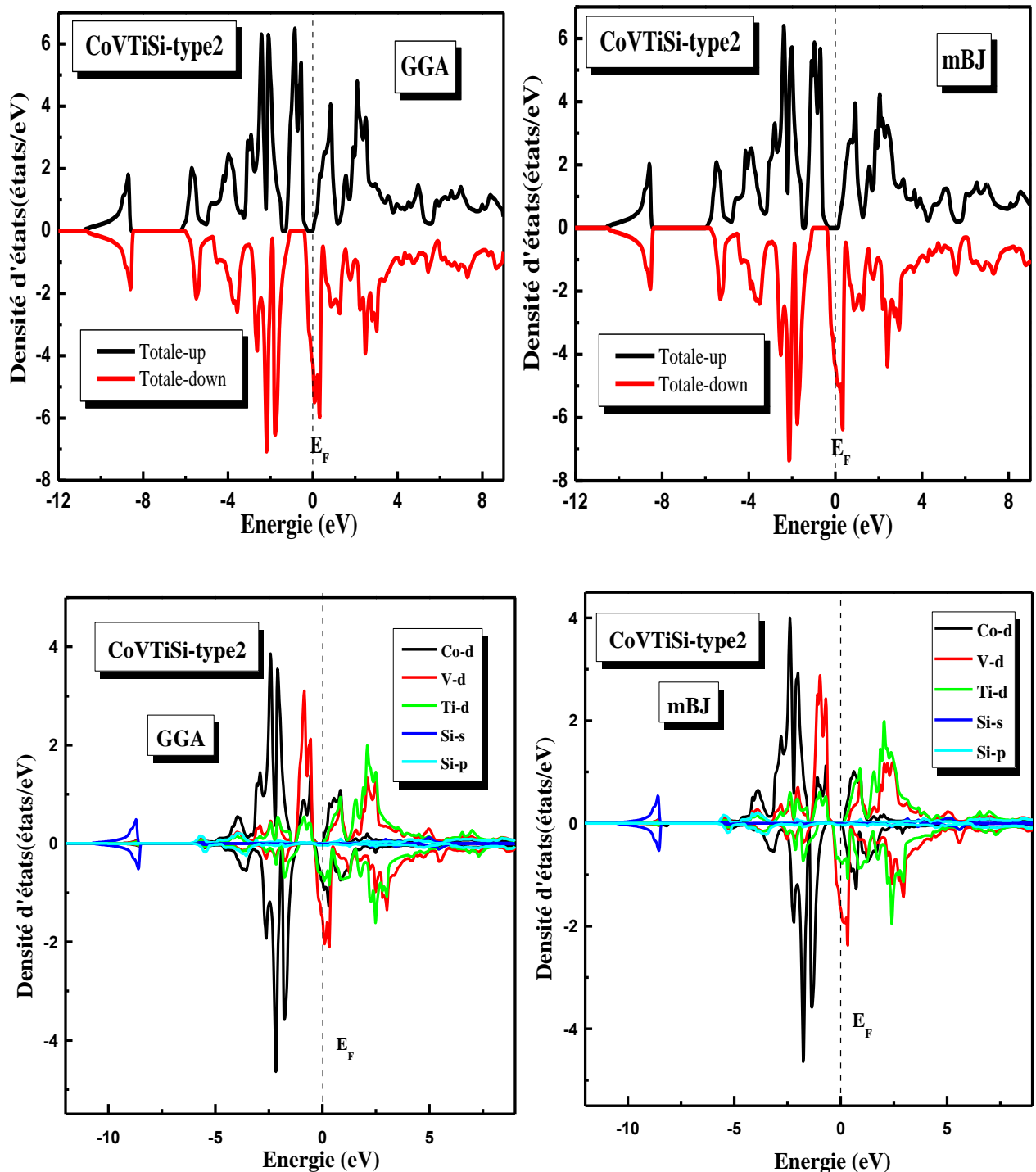


Figure.III.7 : La densité d'états totale et partielle de CoVTiSi dans le type 2 calculée par GGA et mBJ.

La Figure.III.6, représente la densité d'états totale et partielle de CoVTiAs dans le type 2 calculée par GGA et mBJ :

La bande de valence pour le cas spin up et spin down dans le type 2 est divisée en 4 régions séparées par des gaps énergétiques dites VB1, VB2, VB3 et VB4, avec une bande de conduction nommée CB1.

- La région VB1 entre (-14eV et -12eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s de l'atome As.
- La région VB2 entre (-7eV et -5eV), on remarque une contribution de l'orbitale p de l'atome As avec une intensité faible.
- La région partie VB3 entre (-3eV et -1.5eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitale d de l'atome Co avec une contribution relativement faible de l'orbitale d des atomes V et Ti.
- Pour le cas des spins up de la région VB4 entre (-1.5eV et E_F) et pour le cas des spins down de la région VB4 entre (-0.5eV et 0.5eV) : 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) pour le cas des spins up et la bande de conduction CB1 entre (0.5 et 10 eV) pour le cas des spins down : montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d des atomes Co, V et Ti.

La Figure.III.7, représente la densité d'états totale et partielle de CoVTiSi dans le type 2 calculée par GGA et mBJ :

La bande de valence pour le cas des spins up et des spins down dans le type 2 est divisée en 4 régions séparées par des gaps énergétiques dites VB1, VB2, VB3 et VB4, avec une bande de conduction nommée CB1.

- La région VB1 entre (-10eV et -8eV) présente une contribution faible de l'atome Si par l'orbitale s.
- La région VB2 entre (-6eV et -3eV), on remarque une contribution de l'orbitale p de l'atome Si avec une intensité faible.
- La région VB3 entre (-3eV et -1.5eV) une contribution forte est apparait revienne à la contribution de l'atome Co par son orbitale d avec une intensité faible par rapport à l'orbitale d des atomes V et Ti.
- Pour le cas des spins up la région VB4 entre (-1.5eV et E_F) et pour le cas des spins down la région VB4 entre (-0.5eV et 0.5eV) : 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 CB1 entre (E_F et 10eV) pour le cas des spins up et la bande CB1 entre (0.5eV et 10eV) pour le cas des spins down : montre une contribution avec une intensité moyenne des atomes V et Ti avec une faible contribution de l'atome Co par l'orbitale d.

La densité d'états confirme également que ces alliages d'Heusler quaternaires sont des ferromagnétiques Demi-métal (Half -metal) en utilisant la fonctionnalité mBJ, ce qui suggère que ces composés sont des matériaux candidats pour les futures applications spintroniques.

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

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

On a trois cas pour la polarisation en spin :

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

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

Les valeurs de la densité d'états électroniques totale au niveau de Fermi calculée pour les composés CoVTiX (X=As, Si) dans les cas des spins up et down sont rassemblées dans le Tableau.III.5.

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

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	2	82.57	0.01	99.9%	56.07	0	100%
	3	78.24	0.01	99.9%	56.02	0	100%
mBJ	2	77.08	0	100%	58.72	0	100%
	3	76.48	0	100%	58.70	0	100%

- Selon les valeurs de Tableau.III.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 des composés CoVTiX (X=As, Si) dans les deux types 2 et 3.

III.5. Les propriétés magnétiques :

III.5.1. Rappel de magnétisme :

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement. Par ailleurs, le magnétisme occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [10].

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 [11]. 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 magnétiques 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 :

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

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

III.5.2. Différents types de magnétisme :

III.5.2.1. Diamagnétisme :

Le diamagnétisme de la matière est le résultat des modifications du mouvement des électrons induites par l'application d'un champ magnétique. Conformément à la loi de Lenz, ces modifications tendent à s'opposer à la cause qui leur a donné naissance. Tous les atomes et les molécules ont ainsi un certain diamagnétisme, qui donne une contribution négative à leur

susceptibilité magnétique. Cette contribution est en général faible, et masquée par le paramagnétisme lorsqu'il existe. L'étude du diamagnétisme est donc particulièrement importante pour les atomes ou les ions à couches électroniques pleines [10].

III.5.2.2. Paramagnétisme :

Dans cette phase magnétique, les moments magnétiques élémentaires sont orientés aléatoirement dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique. À une température supérieure à la température de transition (ferromagnétique de Curie ou antiferromagnétique de Néel), l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'interaction magnétique qui tend à structurer l'arrangement des moments magnétiques. L'aimantation de la substance est alors nulle sauf si un champ magnétique lui est appliqué [11].

III.5.2.3. Ferromagnétisme :

Un corps ferromagnétique a une aimantation spontanée (à une température assez basse), c'est à dire que la résultante de ses moments magnétiques n'est pas nulle même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Cette aimantation spontanée suggère que les spins des atomes constituant le matériau sont arrangés de façon régulière et ordonnée, mais pas forcément dans un ordre colinéaire. Cet ordre disparaît (car vaincu par l'agitation thermique) lorsque la température est élevée au-delà d'une température de transition ordre-désordre (ferromagnétique à paramagnétique) caractéristique appelée la température de Curie T_c [12].

III.5.2.4. Antiferromagnétisme :

Dans l'antiferromagnétisme, l'interaction des spins de différents voisins est un phénomène coopératif comme dans le cas du ferromagnétisme, mais de façon telle que les moments magnétiques se compensent [13]. Ces derniers forment, dans le plus simple des cas, deux sous-réseaux de structures identiques mais d'aimantations opposées, où leur résultante est nulle aux températures inférieures à une température de transition ordre-désordre (antiferromagnétique à paramagnétique) caractéristique appelée la température de Néel T_N [12].

III.5.3. Moment magnétique des composés CoVTiX (X=As, Si) :

Les valeurs des moments magnétiques calculés dans ce travail par l'approximation GGA ont été comparées par les résultats théoriques disponibles. Le Tableau.III.6 rassemble les valeurs obtenues :

Tableau.III.6 : Le moment magnétique total μ_{tot} (μ_B), avec le moment magnétique partiel des atomes (Co, V, Ti, Si, As) calculé par l'approximation GGA.

Approximation	GGA							
	CoVTiAs			Valeur théorique	CoVTiSi			Valeur théorique
Type	1	2	3		1	2	3	
μ_{int}	0.21	0.24	0.24		0.61	0.40	0.40	
μ_{Co}	0.66	0.11	0.11		1.23	0.27	0.27	
μ_V	0.12	0.65	0.65		1.11	1.27	1.27	
μ_{Ti}	0.31	0.02	0.02		0.82	0.076	0.075	
μ_{As}	0.009	-0.018	-0.018		-0.010	-0.009	-0.009	
μ_{tot}	1.31	1.007	0.99	1.00 [6]	3.76	2.00	2.00	2.00 [6]

Dans le Tableau.III.6, nous présentons les moments magnétiques totaux et partiels calculés par unité de formule pour les composés CoVTiX (X=As, Si) étudiés.

- On note que le moment magnétique total est égal à $1 \mu_B$ pour l'alliage CoVTiAs et $2 \mu_B$ pour l'alliage CoVTiSi on conclut que l'atome X a un effet sur le moment magnétique total.
- Selon la règle de *Slater–Pauling* le moment magnétique total calculé doit être un nombre entier pour un composé Demi-métal, on constate toujours selon le Tableau.III.6 que cette règle est vérifiée dans l'approximation GGA pour les types 2 et 3.
- Pour le type 1 des composés CoVTiX (X=As, Si) le moment magnétique total est un nombre réel presque entier.
- La contribution la plus dominante est la contribution de l'atome V pour les deux composés.
- Le composé CoVTiX (X=As, Si) est un demi-métal pour les type 2 et 3, mais pour le type 1 on peut dire qu'il est presque demi-métal ou bien faux-métal.
- La contribution principale du moment magnétique total provient des moments magnétiques locaux Co et V, que l'on trouve couplés de manière béromagnétique. Cependant, Ti et As et Si présentent de très faibles moments magnétiques locaux. Le moment magnétique est défini comme la différence entre l'intégrale des densités d'états ascendantes et descendantes. Ceci explique les moments magnétiques totaux et locaux

plus élevés dans le cas de CoVTiSi que ceux de CoVTiAs, ce qui est attribué au décalage des états d de la bande de valence du canal des spins minoritaires vers des niveaux d'énergie plus élevés dans le cas de CoVTiSi par rapport à CoVTiAs.

III.6. Les propriétés élastiques et mécaniques des composés CoVTiX (X=As, Si) :

Les propriétés élastiques d'un solide sont liées d'une manière étroite au comportement mécanique des cristaux, ceux qui nous permet d'investiguer des informations importantes sur la stabilité structurale et mécanique et de connaître la nature des forces opérationnelles dans un solide [14].

III.6.1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin :

III.6.1.a. Constantes élastiques (C_{ij}) :

On a calculé les constantes élastiques à pression nulle ($P=0$) des composés CoVTiX (X=As, Si) dans la phase ferromagnétique en utilisant la méthode donnée par Charpin, intégrée dans le code Wien2k [1]. Tous les composés étudiés ont une symétrie cubique; ainsi, trois constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) peuvent décrire complètement les propriétés mécaniques de ces composés.

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte (σ), la déformation qu'il subit est proportionnelle à cette contrainte, tant que la déformation reste faible ($\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} < 10^{-4}$) C'est la loi de Hooke :

$$\sigma = C. \varepsilon \tag{III. 7}$$

La constante C est équivalente à la raideur d'un ressort et s'appelle la constante élastique.

Lorsqu'on considère un solide à trois dimensions, la loi de Hooke généralisée s'écrit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{III. 8}$$

C_{ijkl} : est un tenseur d'ordre 4 qui a 81 éléments.

ε et σ étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension six. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de σ et la deuxième paire correspond à l'indice de ε : $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$.

La relation entre la contrainte et déformation s'écrit :

$$\sigma_I = C_{IJ} \varepsilon_J \quad (\text{III. 9})$$

On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ . & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ . & . & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ . & . & . & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ . & . & . & . & c_{55} & c_{56} \\ . & . & . & . & . & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 10})$$

Le nombre total des constantes élastiques est 36, ce nombre se réduit selon la symétrie du cristal, si le cristal possède une symétrie triclinique, par exemple, le nombre total des constantes élastiques est égal à 21, pour un cristal cubique le nombre des constantes élastiques est égal à 3, C_{11} , C_{12} et C_{44} les autres composantes sont nulles, la matrice des constantes élastiques s'écrit; dans ce cas :

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III. 11})$$

Avec C_{11} , C_{12} , C_{44} les 3 composantes indépendantes non nulles.

Pour un cristal cubique, On définit le module de compressibilité B [15] par :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III. 12})$$

Les modules de cisaillement C_s (G), peuvent être exprimés comme suit [16] :

$$C_s(G) = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (\text{III. 13})$$

La matrice des compliances élastiques [S] qui a la même forme de [C], est reliée réciproquement à la matrice [C] par la relation de Hooke, elle s'écrit donc de cette forme [17] :

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III. 14})$$

Les équations explicites pour les composantes S_{ij} en fonction des termes C_{ij} sont données par [17-19] :

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} = \frac{(-C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \end{cases} \quad (\text{III. 15})$$

Le but de calcul des compliances élastiques S_{ij} est de les utiliser ensuite pour le calcul de certains paramètres mécaniques, tels que le module de Young et le coefficient de Poisson.

III.6.1.b. Étude d'anisotropie élastique :

Pour les matériaux possédant la structure cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifier en calculant le constant d'anisotropie A [14], qui est défini par l'expression suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III. 16})$$

Pour les cristaux élastiquement isotropes $A = 1$, alors qu'une valeur de A différente de 1 indique que le matériau cristallin est anisotrope. D'autre part, si $A < 1$, le matériau est plus rigide suivant les axes de directions $\langle 100 \rangle$ et pour $A > 1$, le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [20]. Les valeurs obtenues pour le constant d'anisotropie A pour les composés CoVTiAs et CoVTiSi sont données dans le Tableau.III.7. Il se trouve que pour les deux matériaux étudiés A est supérieure à 1 ce qui nous indique par conséquent premièrement qu'ils sont isotropes et deuxièmes sont plus rigide suivant les directions $\langle 111 \rangle$.

III.6.1.c. Stabilité mécanique :

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau cristallin implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Born et Huang [21, 22] ont montré qu'il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire pour la stabilité

mécanique est que les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de stabilité de Born données comme suit :

$$c_{11} + 2c_{12} > 0; \quad c_{11} - c_{12} > 0; \quad c_{44} > 0 \quad (\text{III. 17})$$

Il peut être facilement vérifié, à partir des valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} calculées avec l'approximation GGA pour les deux composés CoVTiAs et CoVTiSi, que les conditions de stabilité de Born précédentes sont vérifiées indiquant par conséquent la stabilité mécanique de la structure cubique pour les deux matériaux à pression nulle.

Dans le Tableau.III.7, nous avons présenté les valeurs des trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les deux composés CoVTiAs et CoVTiSi, calculées à pression nulle en utilisant GGA. Ces deux composés, comme nous pouvons le voir sur ce tableau, le composé CoVTiAs est mécaniquement stable puisque les critères de stabilité mécanique sont vérifiés pour les types 2 et 3, par contre le type 1 ne vérifie pas ses conditions donc il est instable. Le composé CoVTiSi est mécaniquement stable puisque les critères de stabilité mécanique sont vérifiés pour les trois types. Pour les types 2 et 3 la valeur de C_{11} est grande par rapport à celles de C_{12} et C_{44} , $C_{11} > C_{44}$ signifie que ces composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement. Selon les valeurs du facteur d'anisotropie élastique A du Tableau.III.7 et qui sont supérieures à 1 ($A > 1$) dans les types 2 et 3 pour les deux composés, on peut dire qu'ils sont tous très anisotropes et ils sont plus rigides dans les directions diagonales [111], sauf le type 1 pour le composé CoVTiAs avec $A < 1$ qui montre la dureté dans la direction [100] [20]. On a calculé aussi le module de cisaillement C_s , qui décrit la résistance des matériaux à la déformation de cisaillement à travers le plan (110). Les valeurs de C_s pour les composés CoVTiAs et CoVTiSi sont regroupées dans le Tableau.III.7. On remarque que la valeur de C_s est plus grande dans CoVTiAs puis elle diminue dans le composé CoVTiSi.

Tableau.III.7 : Les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en GPa, le constant d'anisotropie A (GPa) et le module de cisaillement C_s des composés CoVTiX (X= As, Si).

<i>Composé</i>	<i>Type</i>	<i>C_{11}(GPa)</i>	<i>C_{12}(GPa)</i>	<i>C_{44}(GPa)</i>	<i>A</i>	<i>C_s</i>
<i>CoVTiAs</i>	1	100.3	157.71	17.5	-0.6	-28.7
	2	182.5	167.3	30.2	3.9	7.6
	3	183.1	167.1	29.9	3.7	8
<i>CoVTiSi</i>	1	126.3	115.6	82.3	15.4	5.35
	2	246.9	170.06	88.1	2.3	38.42
	3	236.7	160.6	87.8	2.3	38.05

III.6.1.d. Anisotropie du module de Young :

L'anisotropie élastique est une propriété physique importante des matériaux et joue un rôle essentiel dans les applications technologiques et industrielles. Les expressions des réciproques du module d'élasticité B et du module de Young E pour les composés sont différentes en raison de leurs diverses structures cristallines, pour les systèmes cubiques nous avons [16] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (\text{III. 18})$$

$$\frac{1}{B} = S_{11} - 2S_{12} \quad (\text{III. 19})$$

Où : s_{ij} : Représente les compliances élastiques. l_i : Représente les cosinus directionnels.

$$l_1 = \sin\theta \cos\varphi, \quad l_2 = \sin\theta \sin\varphi, \quad l_3 = \cos\theta$$

La dépendance des trois directions de l'espace (3D), du module de Young pour les différents composés CoVTiAs et CoVTiSi est illustrée dans les Figure.III.8 et Figure.III.9.

Le degré d'anisotropie élastique est reflété par le degré de la déviation de la forme sphérique. D'après ces figures, on note que cette déviation est forte dans les composés CoVTiAs que dans les composés CoVTiSi. Il y a une déviation de la forme sphérique, donc le comportement mécanique des composés CoVTiSi dépend de la direction d'application de la contrainte.

Pour les composés CoVTiAs et CoVTiSi, le module de Young atteint un maximum dans les directions $\langle 111 \rangle$ et un minimum dans les directions $\langle 100 \rangle$. Selon les valeurs positives de $(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44})$, 0.049145 GPa et 0.00732 GPa pour CoVTiAs et CoVTiSi respectivement pour le type 2, ces composés sont plus rigides dans les directions $\langle 111 \rangle$.

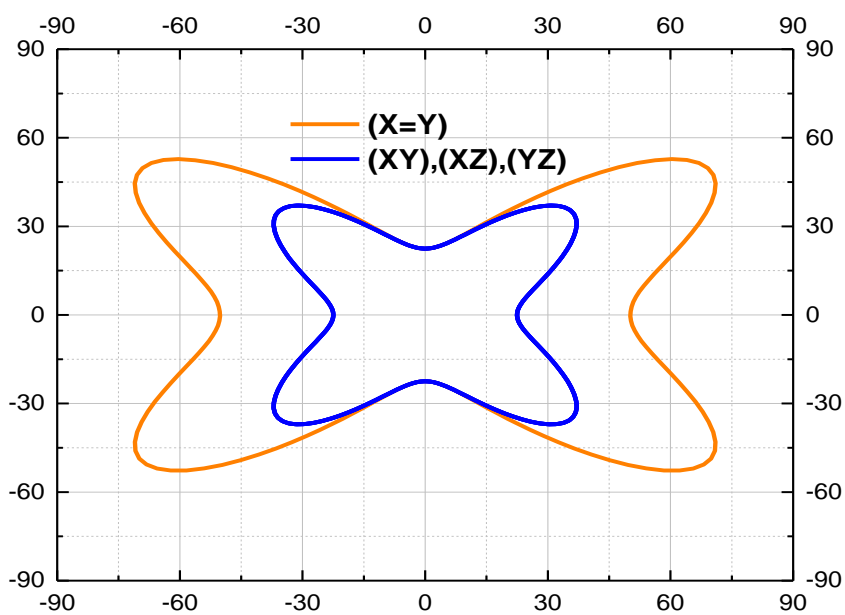
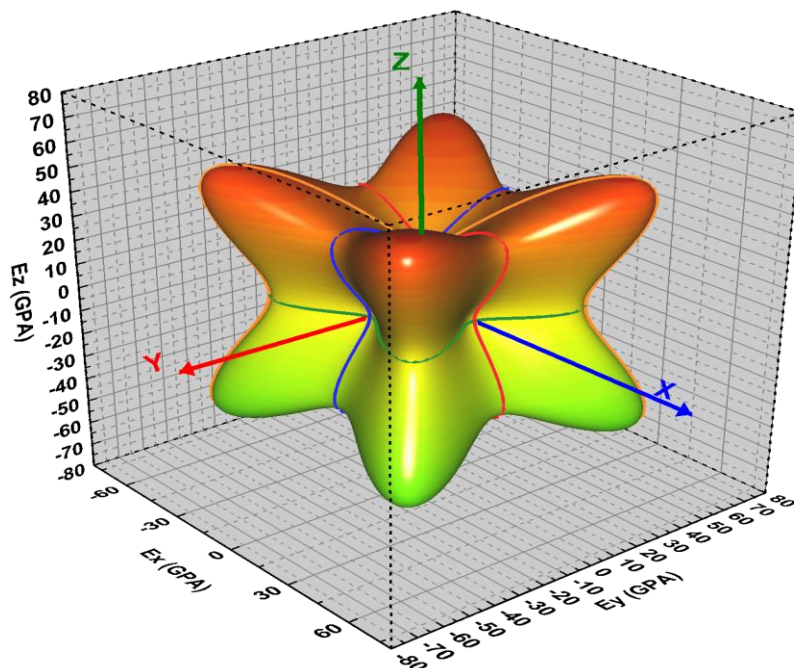


Figure.III.8 : Représentation 3D du module de Young E du composé CoVTiAs pour le type 2 et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) .

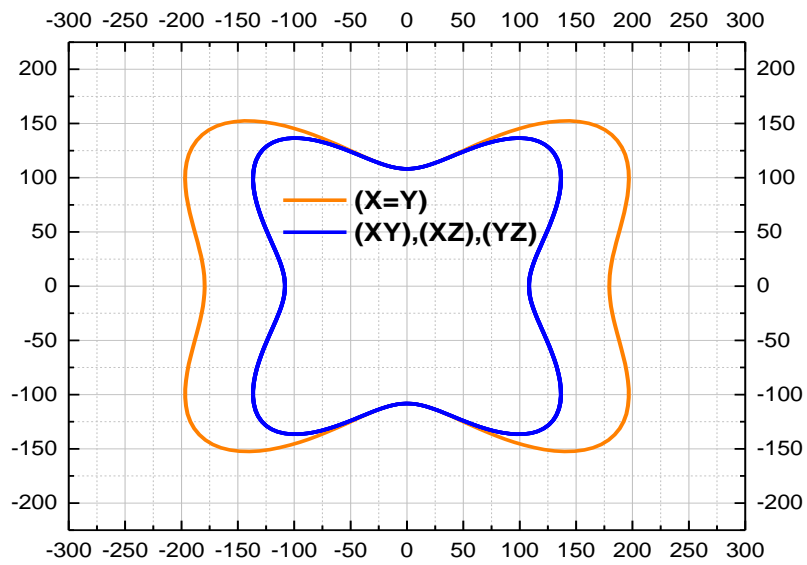
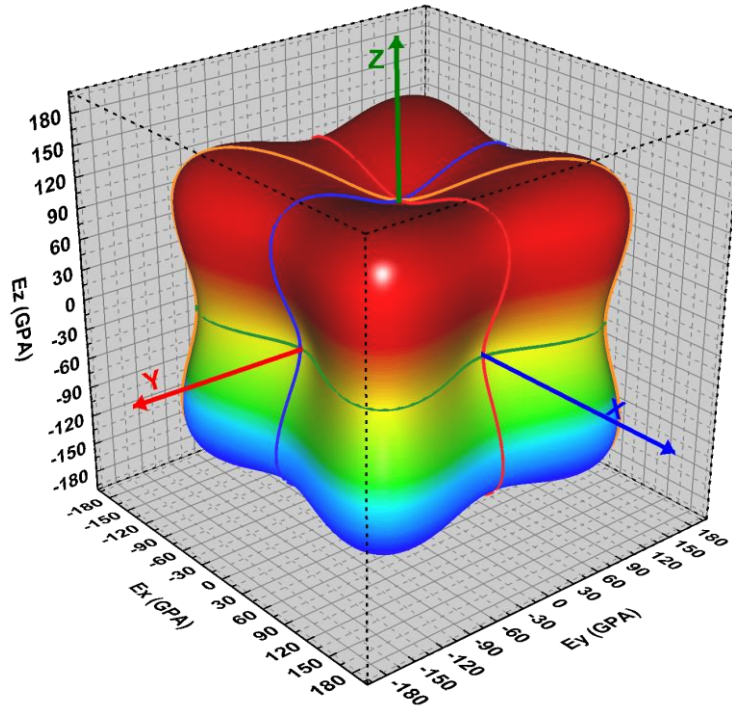


Figure.III.9 : Représentation 3D du module de Young E du composé CoVTiSi pour le type 2 et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) .

III.6.2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin :

En général, pour caractériser le comportement élastique des matériaux en état monocristallin (anisotrope) on utilise les constantes élastiques anisotropes C_{ij} , mais le problème que se pose ici c'est que la plupart des composés et matériaux sont élaborés dans l'état polycristallin. Dans les polycristaux, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme des quasiisotropes ou isotropes en sens statique. Le comportement élastique d'un système isotrope (un polycristal) se décrit complètement par une des trois couples suivantes : le module de compressibilité B et le module de cisaillement G (shear modulus) ou le module de Young E et rapport de poisson σ ou les deux constantes de Lamé (λ et μ). Ces six paramètres sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \frac{9BG}{(3B + G)} \\ \sigma = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \\ \lambda = \frac{E\sigma}{(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)} \\ \mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \end{array} \right. \quad (\text{III. 20})$$

Pour évaluer les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs ab-initio il faut employer des méthodes afin de calculer la moyenne sur les constantes élastiques monocristallines C_{ij} et les transformer en quantités macroscopiques. En effet, plusieurs méthodes ont été proposées dans ce sens, mais les plus souvent utilisées sont celles de Voigt [23], méthode de Reuss [24] et méthode de Hill [25-28]. Notons ici que la méthode proposée par Voigt représente la limite supérieure des modules d'élasticité, la méthode de Reuss représente la limite inférieure et celle de Hill prend la moyenne des deux méthodes précédentes. Pour un système cubique le module de compressibilité B et le module de cisaillement G sont définie dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{B}_V = \mathbf{B}_R = (\mathbf{C}_{11} + 2\mathbf{C}_{12})/3 \\ \mathbf{G}_V = (\mathbf{C}_{11} - \mathbf{C}_{12} + 3\mathbf{C}_{44})/5 \\ \mathbf{G}_R = [5(\mathbf{C}_{11} - \mathbf{C}_{12})\mathbf{C}_{44}]/[4\mathbf{C}_{44} + 3(\mathbf{C}_{11} - \mathbf{C}_{12})] \end{array} \right. \quad (\text{III. 21})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{B}_H = (\mathbf{B}_R + \mathbf{B}_V)/2 \\ \mathbf{G}_H = (\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_V)/2 \end{array} \right. \quad (\text{III. 22})$$

La température de Debye (notée θ_D) est un paramètre important dans la physique du solide, et elle est liée à plusieurs propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la température

de fusion et la chaleur spécifique. Ce paramètre, θ_D , est donné en fonction de la vitesse d'onde acoustique moyenne (v_m) par la relation suivante [29] :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III. 23})$$

Où : h est la constante de Plank, K_B la constante de Boltzmann et V_a est le volume atomique.

La vitesse moyenne d'onde acoustique v_m dans le cas d'un solide polycristallin se calcul à partir des vitesses acoustique isotropes, longitudinale (v_l) et transversale (v_t), moyennant la relation [29] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 24})$$

Les vitesses d'onde acoustiques longitudinale et transversale pour un matériau isotrope se calculent à partir des modules d'élasticité isotropes B et G en utilisant l'équation de Navier [30] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 25})$$

Les modules d'élasticité isotropes ($B, G_R, G_V, G_H, E, \sigma, \lambda$ et μ), le rapport de Pugh B/G_H [31] et la température de Debye θ_D des composés CoVTiAs et CoVTiSi calculés à partir des constantes élastiques anisotropes C_{11}, C_{12} et C_{44} dans la méthode de Voigt-Reuss-Hill moyennant les équation (III. 20) (III. 21) et (III. 22) sont rapportés dans le Tableau.III.8.

Tableau.III.8 : Modules d'élasticité isotropes ($B, G_R, G_V, G_H, E, \sigma, \lambda$ et μ), le rapport de Pugh B/G_H et la température de Debye θ_D pour les composés CoVTiAs et CoVTiSi, par GGA.

<i>composé</i>	<i>Type</i>	<i>B</i>	<i>G_V</i>	<i>G_R</i>	<i>G_H=μ</i>	<i>E</i>	<i>σ</i>	<i>λ</i>	<i>B/G_H</i>	<i>θ_D</i>
<i>CoVTiAs</i>	1	138.6	-0.982	49.1379	24.0779	68.31	0.417	121.099	5.756	260.7
	2	172.4	21.16	13.7932	17.4766	50.87	0.45	157.872	9.864	222.5
	3	172.4	21.14	14.2720	17.706	51.44	0.45	159.641	9.736	223.7
<i>CoVTiSi</i>	1	119.1	51.52	12.1866	31.8533	87.82	0.377	97.73	3.739	335.8
	2	195.7	68.228	58.0663	63.1471	171.09	0.354	153.188	3.099	463.8
	3	185.9	67.9	57.6495	62.7747	169.36	0.348	143.822	2.961	468.2

- Lorsqu'on remplace l'atome As par Si on peut constater un croisement pour les valeurs des paramètres, donc ce remplacement ayant un effet sur les caractéristiques de l'alliage CoVTiX (X=As, Si).

- 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 ce module lorsqu’on remplace l’atome As par Si, donc le composé CoVTiSi est plus dur que CoVTiAs.
- L’augmentation de module de compressibilité montre la dureté d’un matériau, pour cela les types 2 et 3 des composés CoVTiX (X=As, Si) sont plus dur par rapport au type 1.
- On note également que la valeur de G_H croit quand on passe de As à Si ; elle est la même dans le type 2 et type 3.
- Le rapport de Poisson prend habituellement des valeurs entre -1 et 0.5. La valeur -1 correspond à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme, alors que 0.5 est la limite supérieure quand le volume ne change pas. En outre, ce coefficient est pratiquement utilisé pour distinguer la nature des forces opérationnelles entre les atomes constituant un matériau solide et donc le type des liaisons interatomiques. Il est noté que dans des systèmes ayant une interaction interatomique principalement centrale ou bien cristal ionique, la valeur de σ est près de 0.25. [32]. Dans les matériaux covalents, le coefficient de Poisson σ est petit, il est de 0.1, bien que la valeur de 0.33 soit pour les matériaux métalliques [33]. Dans notre cas, les valeurs du coefficient de poisson calculées pour les deux matériaux CoVTiAs et CoVTiSi sont presque supérieures de 0.33 indique le caractère métallique de ces composés dans les trois types.
- Pour déterminer si un matériau est fragile (cassable) ou malléable, Pugh [31] a proposé le rapport $B/G = 1.75$ comme critère. Si $B/G > 1.75$ le matériau est malléable alors que si $B/G < 1.75$ on dit que le matériau est fragile. Les valeurs de B/G calculées pour les deux composés CoVTiAs et CoVTiSi étudiés dans ce chapitre sont supérieures à la valeur limite de Pugh (voir Tableau.III.8), et de ce fait on conclut que CoVTiAs et CoVTiSi sont des matériaux malléables (ductiles).
- Le composé CoVTiAs montre une valeur de θ_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 élevée.
- La température de Debye θ_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. À partir de ce tableau on peut remarquer que les valeurs de la température de Debye calculées pour le composé CoVTiSi sont supérieures à celles du composé CoVTiAs.

Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [2] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys. 124 221101(2006).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6] K. Ozdogan, E. Sasiogolu, I. Galanakis : J. Appl. Phys. 113, 193903 (2013).
- [7] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard and M. C. Payne, Phys. Rev, B 54 16317(1996).
- [8] M. D. Segall, Mol. Phys. 89 571(1996).
- [9] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. L. Soler, Solid State Comm. 95 685(1995).
- [10] M. Gerl et J. B. Issi, Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [11] S. I. Tomonaga, university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [12] C. Kittel : physique de l'état solide. Dunod, 5ème édition (1983).
- [13] L. Smart et E. Moore, introduction à la chimie du solide cours et exercices corrigés, Masson (1997).
- [14] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, (1948).
- [15] S. Adachi : Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Wiley, New York (2005).
- [16] J. F Nye : Properties of Crystals. Oxford University Press, New York (1985)
- [17] M. Grundmann, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [18] S. Adachi, John Wiley & Sons, New York, (1992).
- [19] S. Adachi, John Wiley & Sons, New York, (2005).
- [20] R. E. Newnham, Properties of Materials ; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York, (2005).

- [21] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [22] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 160(1940).
- [23] W. Voigt, *Lehrburch der Kristallphysik*. Leipzig : Teubner ; (1928).
- [24] A. Reuss, *Z. Angew, Math. Mech*, 9 49 (1929).
- [25] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A*, 65 349 (1952).
- [26] R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, 11 357(1963).
- [27] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*, 65 396(1952).
- [28] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, Mc Graw-Hill, New York, (1973).
- [29] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 24 909(1963).
- [30] E. Schreiber, O. L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, Mc Graw-Hill, New York, (1973).
- [31] S. F. Pugh, *Phil. Mag*, 45 823(1954).
- [32] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov and L. Hultman. *Phy. Rev. B* 79 125122 (2009).
- [33] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res*, 31 1(2001).

Chapitre IV

*Propriétés structurales, électroniques,
magnétiques, optiques et thermoélectriques
des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et
 Cr_2ZnSi .*

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), les propriétés magnétiques et les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la fonction de perte d'énergie, la conductivité optique), pour les composés Ti₂CoSi, Mn₂CoAl et Cr₂ZnSi. La réalisation de cette étude nécessite l'utilisation du code (Wien2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées avec le potentiel total (FP-LAPW) et la théorie de la fonctionnelle de la densité, à la fin de ce travail, les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et électrique et le facteur de mérite de ces matériaux ont été calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann telle que mise en œuvre dans le code BoltzTraP. On a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation du gradient généralisé GGA, l'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) et l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ).

La configuration électronique de chaque élément est :

[Ti] : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁴.

[Co] : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁹.

[Si] : 1s²2s²2p⁶3s²3p².

[Mn] : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁷.

[Al] : 1s²2s²2p⁶3s²3p¹.

[Cr] : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁶.

[Zn] : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s².

IV.2. Méthode de calcul adoptée pour les composés Ti₂CoSi, Mn₂CoAl et Cr₂ZnSi :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio Wien2k [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2].

Pour les propriétés structurales, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé développée par Perdew Burk Ernzerhof (PBE-GGA) [3] tandis que pour les propriétés électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques les approximations (mBJ) [4] et (EV-GGA) [5] ont été utilisées.

Pour trouver les bonnes valeurs de ces paramètres, nous avons procédé à une multitude de tests de convergence pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi en utilisant l'approximation GGA. En premier lieu nous avons varié l'énergie totale en fonction du nombre de points k utilisés dans la zone irréductible de Brillouin et en second lieu, avec le paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau.IV.1.

Les intégrations de la zone de Brillouin (BZ) dans les cycles d'auto cohérents ont été réalisées par la méthode du tétraèdre [6, 7] en utilisant 1000 k points pour Ti_2CoSi et Cr_2ZnSi et en utilisant 900 k points pour Mn_2CoAl dans leur BZ réductible (IBZ). La convergence de la charge a été obtenue lorsque la différence est inférieure à 1 mRy.

D'autre part, pour les propriétés optiques, nous avons utilisé une amende de 7000 k points dans l'irréductible BZ afin d'obtenir une convergence plus précise. Dans la présente étude, les propriétés thermoélectriques sont obtenues à partir de la structure électronique calculée à l'aide du programme BoltzTraP [8], nous avons utilisé une amende de 5000 k- points dans l'irréductible BZ afin d'obtenir une convergence plus précise.

Enfin, le paramètre l_{max} est pris égal à 10 et la valeur de $G_{max} = 12$

Le tableau ci-dessous représente les paramètres de convergence obtenus et utilisés pour calculer les propriétés physiques des composés X_2YZ (Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi).

Tableau.IV.1 : Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, R_{MT} des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

Les composés	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	$R_{MT}(X)$	$R_{MT}(Y)$	$R_{MT}(Z)$
Ti_2CoSi	GGA	8	2.2	2.3	2.1
Mn_2CoAl	GGA	8	2.1	2.14	1.98
Cr_2ZnSi	GGA	8	2.2	2.3	2.1

IV.3. Propriétés structurales :

IV.3.1. La structure cristalline des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi :

Du point de vue structurale, la famille d'Heusler n'est décrite que par deux variantes : les variantes Half-Heusler XYZ avec une structure $C1_b$ et les phases dites Full-Heusler X_2YZ qui se cristallisent typiquement dans la structure de type Cu_2MnAl ($L2_1$) (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225)), atomes X, Y et Z placés sur les positions de $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, X est un métal de transition, Y peut être un métal de transition ou un métal rare, et Z est un élément du groupe principal, voir la Figure.IV.1. (a).

Dans les composés solides d'Heusler, si le nombre atomique de Y est supérieur à celui de X, ce qui rend l'élément Y plus électronégatif que X, nous observons la structure de type Hg_2CuTi (inversé) avec le groupe d'espace $(216) F\bar{4}3m$ et les atomes X sont placés sur les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, Y et Z dans $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ respectivement [9] voir la Figure.IV.1. (b).

Les composés inverse d'Heusler Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi se cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cristalline de type Hg_2CuTi avec un groupe d'espace ($F\bar{4}3m$ (216)). Une base X_2YZ de 4 atomes X, Y et Z placés sur les positions de $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, Y et Z dans $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ respectivement [9]. X est un métal de transition, Y peut être un métal de transition ou un métal rare, et Z est un élément du groupe principal, est associé à chaque nœud (comme on peut le voir sur la Figure.IV.2).

Les représentations schématiques de ces trois structures sont :

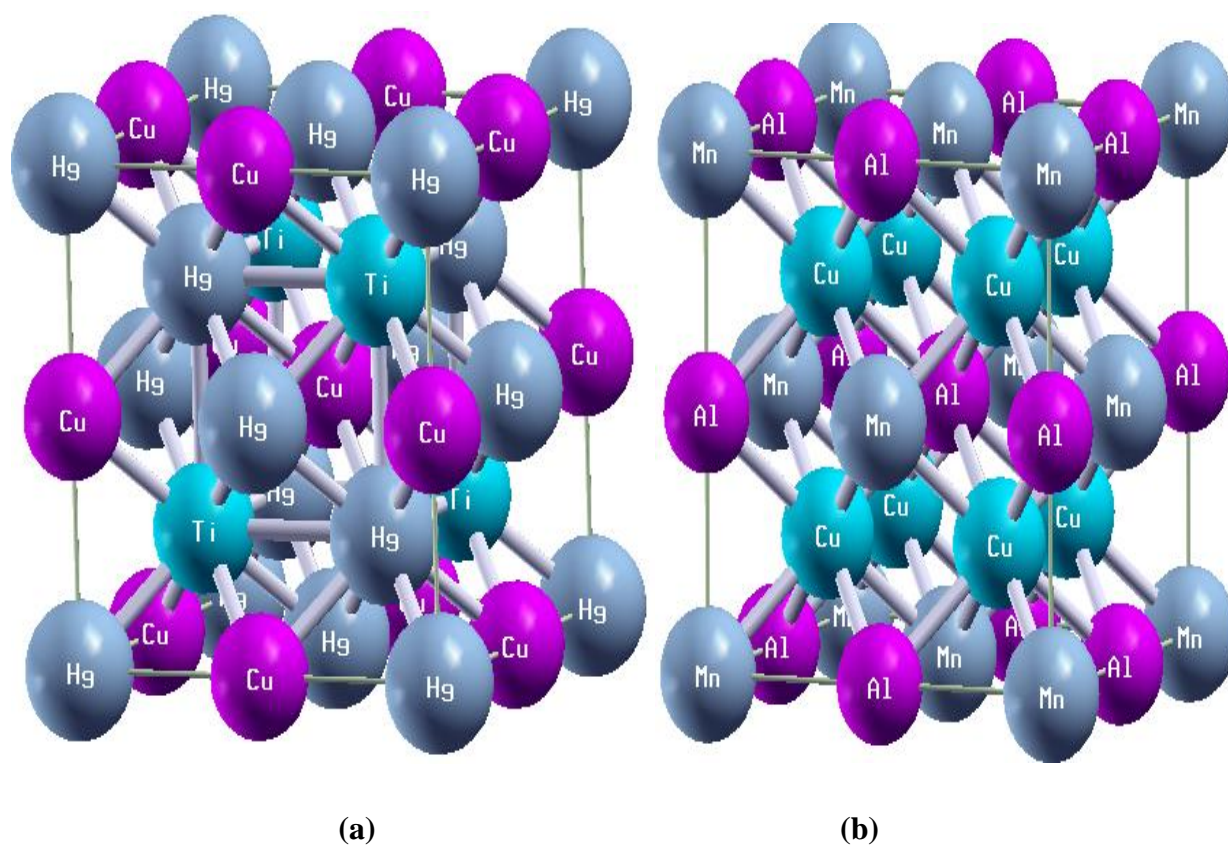
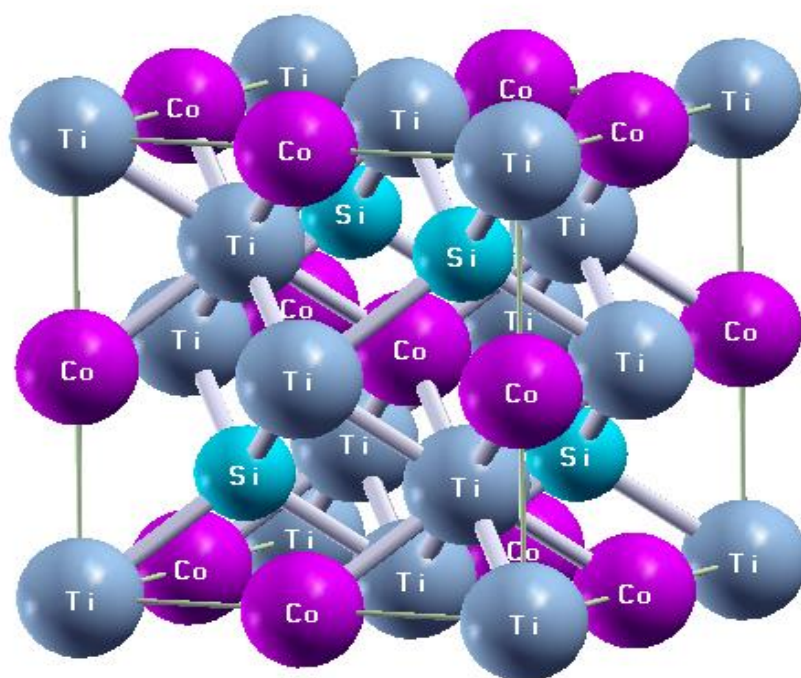


Figure.IV.1 : La structure cristalline de type Cu_2MnAl et type Hg_2CuTi (inversé).



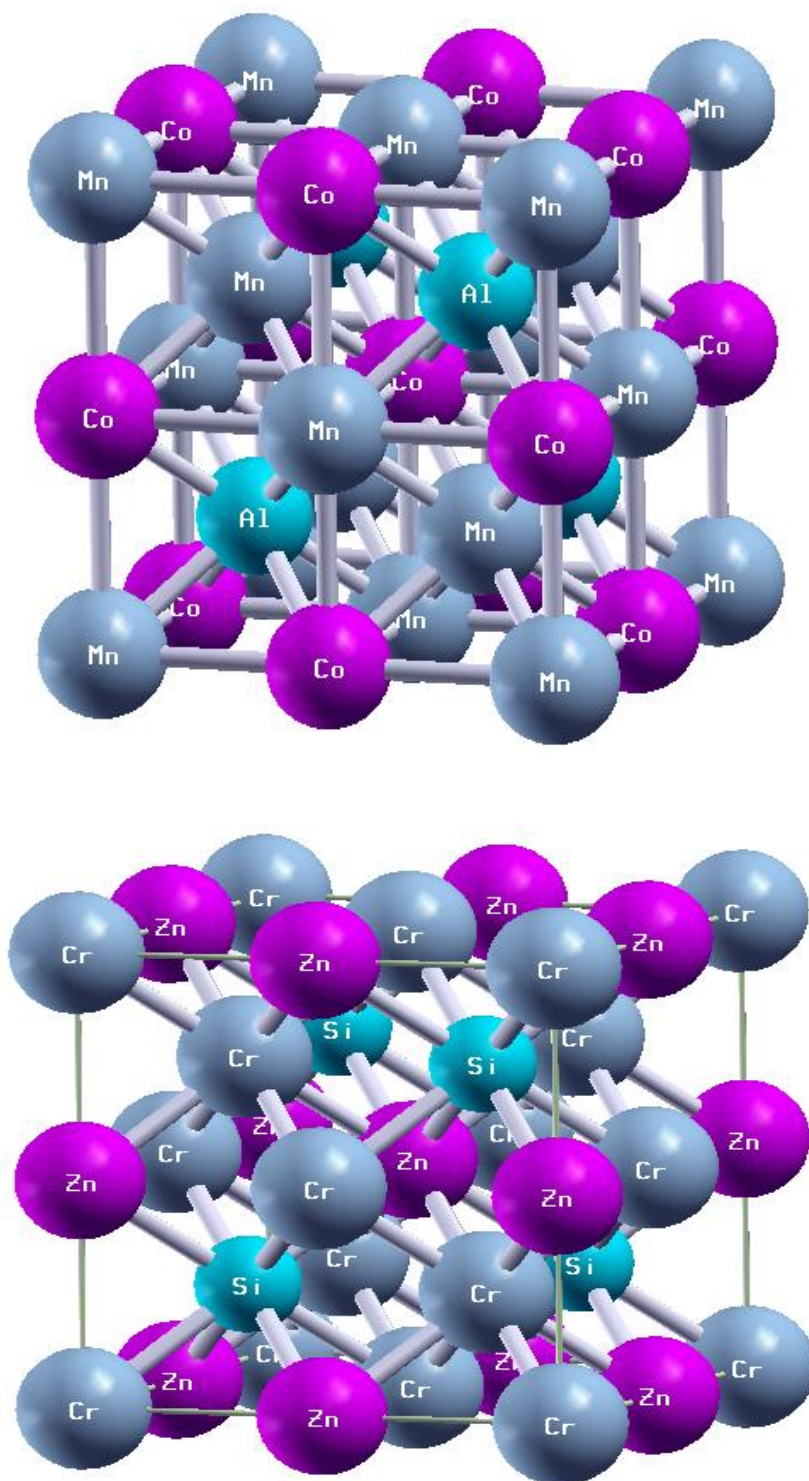


Figure.IV.2 : La structure cristalline pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

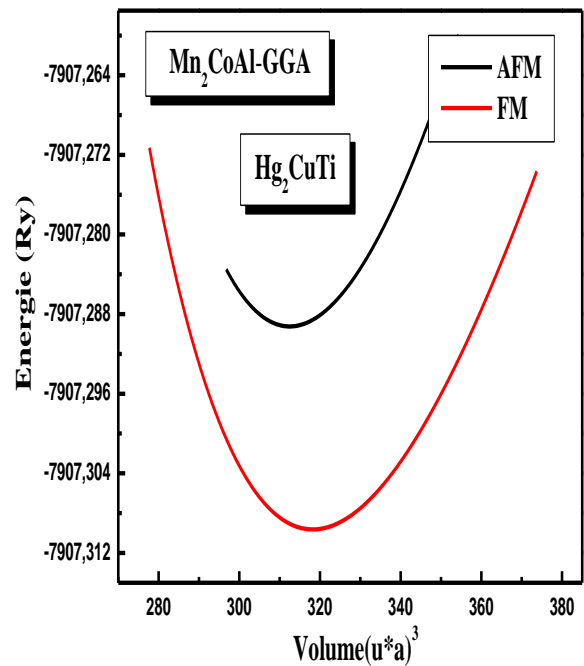
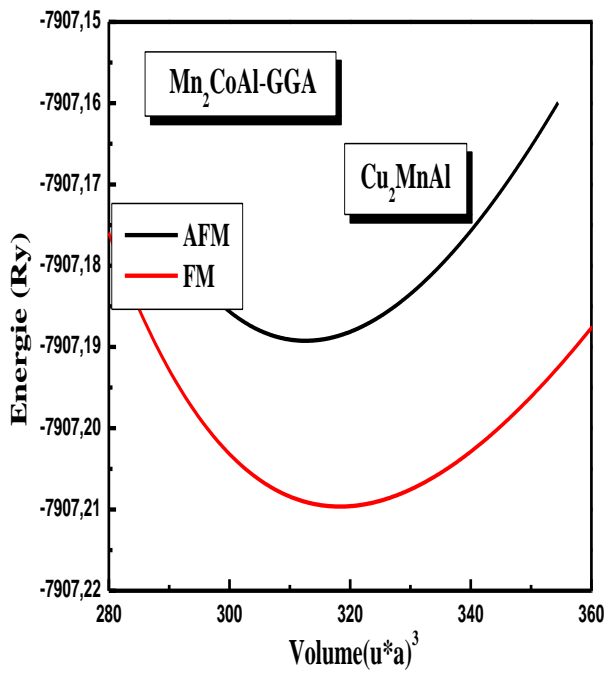
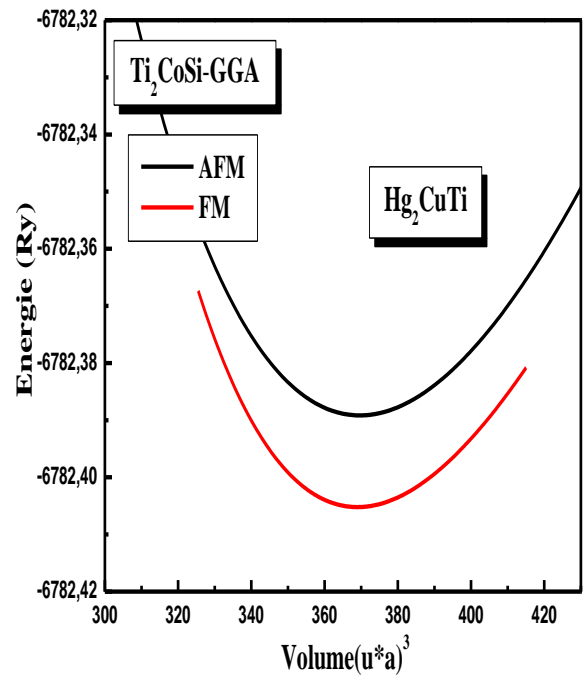
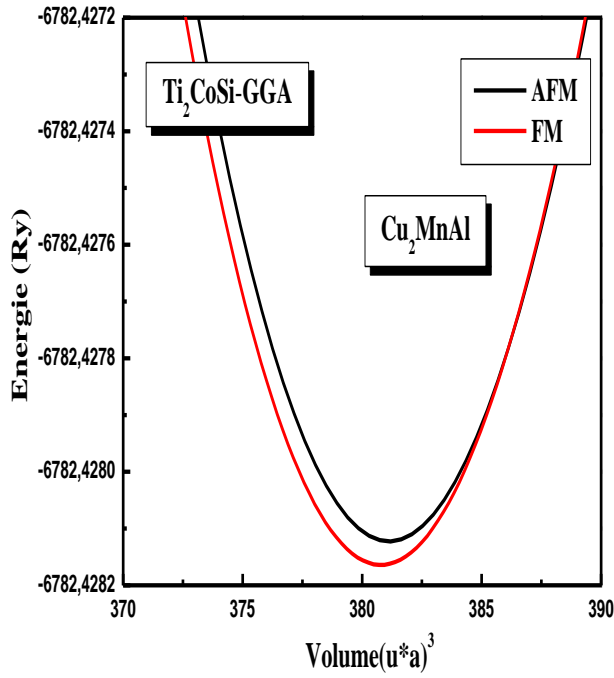
IV.3.2. Etude de la stabilité des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi :

Afin d'obtenir la structure d'état fondamental de chaque composé et de trouver l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les deux occupations de site possibles pour les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). En utilisant l'approximation GGA. Ces états sont représentés dans la Figure.IV.3.

Dans les deux types (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi), la structure magnétique la plus stable est la structure AFM pour le composé Cr_2ZnSi et la structure magnétique la plus stable est la structure FM pour les composés Ti_2CoSi et Mn_2CoAl .

Les structures de tous les composés d'Heusler inverse sont optimisées en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Murnaghan [10]. Pour trouver le type le plus stable entre les deux types (le type Cu_2MnAl et le type Hg_2CuTi) pour chaque composé il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans la Figure.IV.4.

De cette figure, on peut voir que Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi préfèrent cristalliser dans la structure de type Hg_2CuTi (le type Hg_2CuTi est stable) calculée en utilisant la GGA.



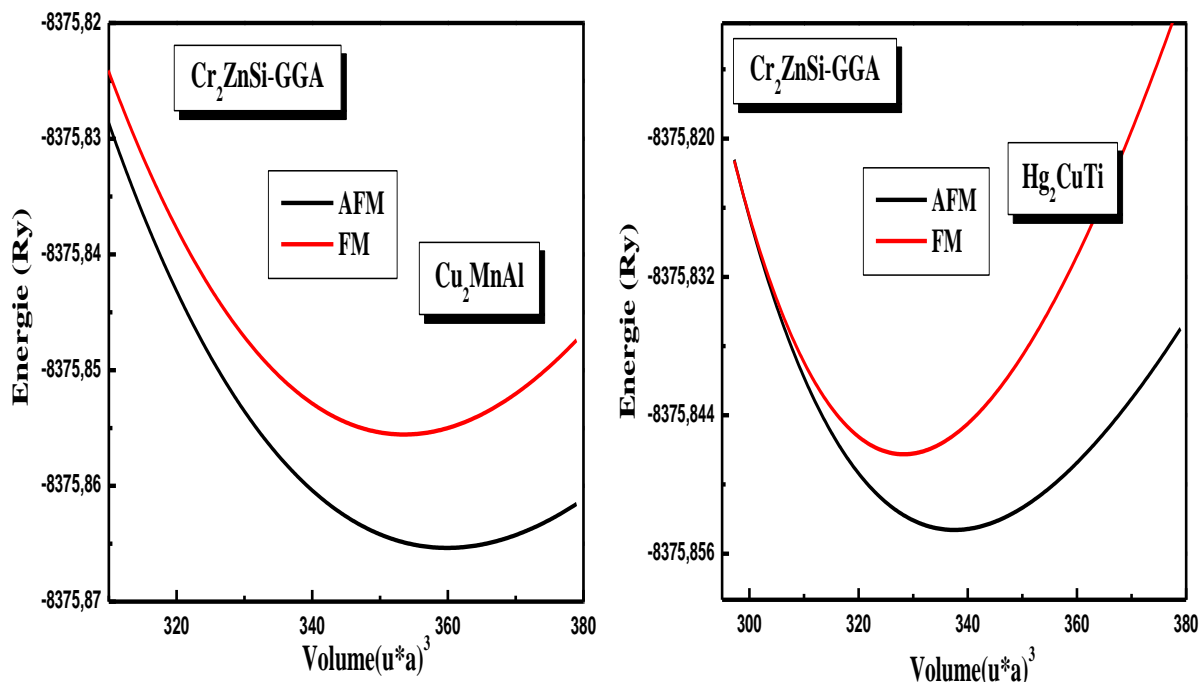


Figure.IV.3 : La variation des énergies totales en fonction du volume de la cellule unitaire en utilisant l'approximation GGA pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

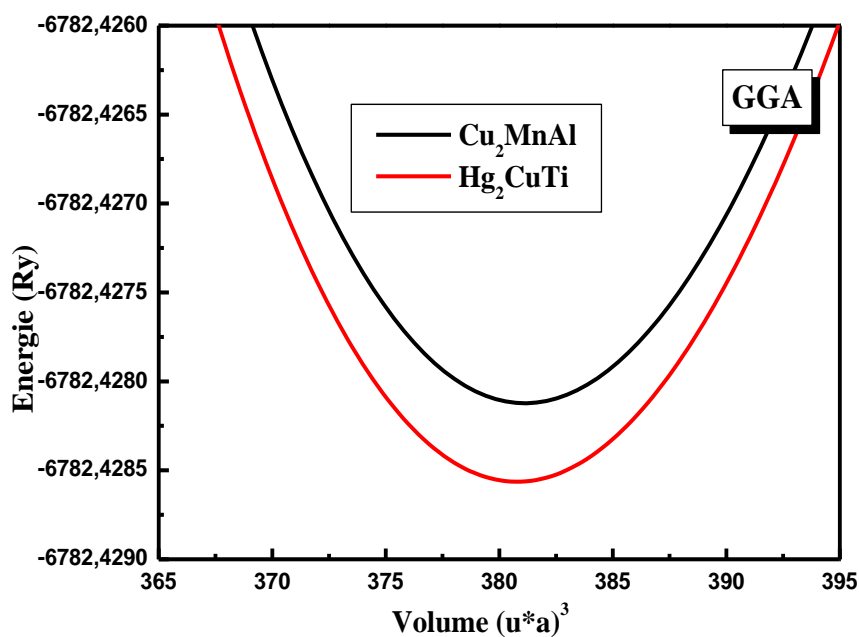


Figure.IV.4 : La variation des énergies totales en fonction du volume de la cellule unitaire en utilisant l'approximation GGA pour le type Cu_2MnAl et le type Hg_2CuTi (inversé).

IV.3.3. Détermination des paramètres structuraux des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques et magnétiques ...).

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

Dans le Tableau.IV.2, nous rapportons nos constantes de réseau d'équilibre calculées, ainsi que le module de compressibilité, sa dérivée (B'), l'énergie minimale et l'erreur relative des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi par rapport aux travaux précédents [11].

Nous avons aussi inclus dans le Tableau.IV.2 les valeurs expérimentales afin de faciliter la comparaison.

Tableau.IV.2 : Propriétés structurales des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi : la constante de réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivée B' , l'énergie minimale et l'erreur relative en utilisant la GGA pour la structure cristalline Hg_2CuTi .

Les composés	Les paramètres	GGA	Résultats expérimentaux	Erreur Relative
Ti_2CoSi	$a (A^\circ)$	6.0239	6.03 [11]	$\left. \frac{\Delta a}{a} \right _{EXP} = -0.101$
	$B(GPa)$	163.4694		
	B'	5.7622		
	$E_{min} (Ry)$	-6782.405003		
Mn_2CoAl	$a (A^\circ)$	5.7349	5.73 [11]	$\left. \frac{\Delta a}{a} \right _{EXP} = 0.085$
	$B(GPa)$	156.4837		
	B'	6.0682		
	$E_{min} (Ry)$	-7907.309641		
Cr_2ZnSi	$a (A^\circ)$	5.8488	5.85 [11]	$\left. \frac{\Delta a}{a} \right _{EXP} = -0.02$
	$B(GPa)$	138.3849		
	B'	7.1715		
	$E_{min} (Ry)$	-8375.853975		

Pour l'approximation GGA dans la structure cristalline Hg_2CuTi , Nos calculs nous ont permis de retirer les conclusions suivantes :

- A ce qui concerne le paramètre du réseau à l'équilibre pour les composés Ti_2CoSi et Cr_2ZnSi : Les valeurs obtenues sont inférieures aux résultats expérimentaux.
- A ce qui concerne le paramètre du réseau à l'équilibre pour le composé Mn_2CoAl : La valeur obtenue est supérieure au résultat expérimental.

IV.4. Propriétés électroniques :

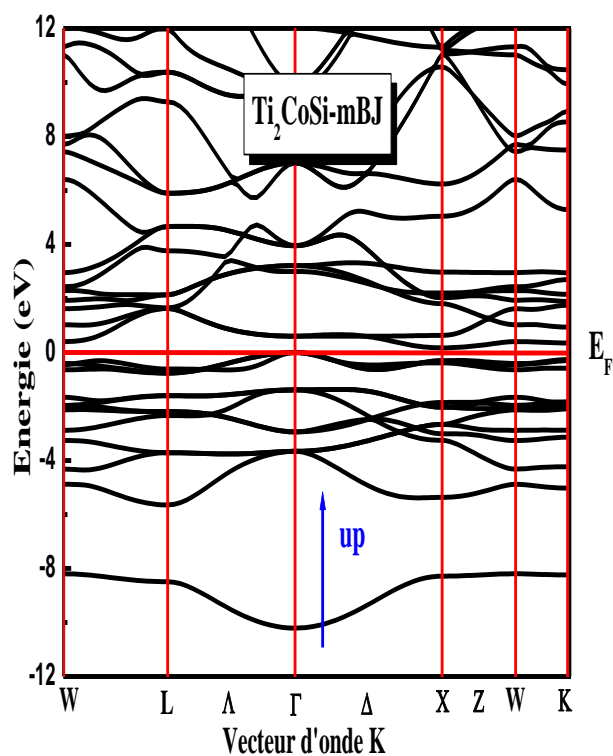
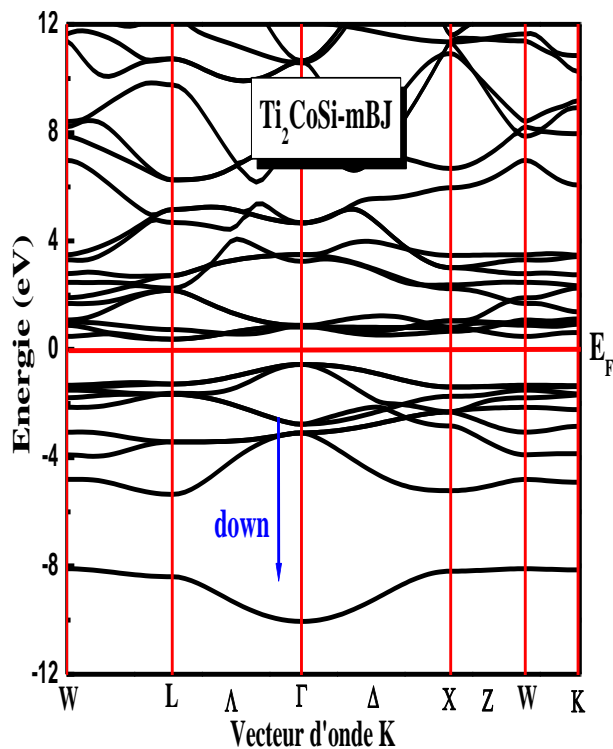
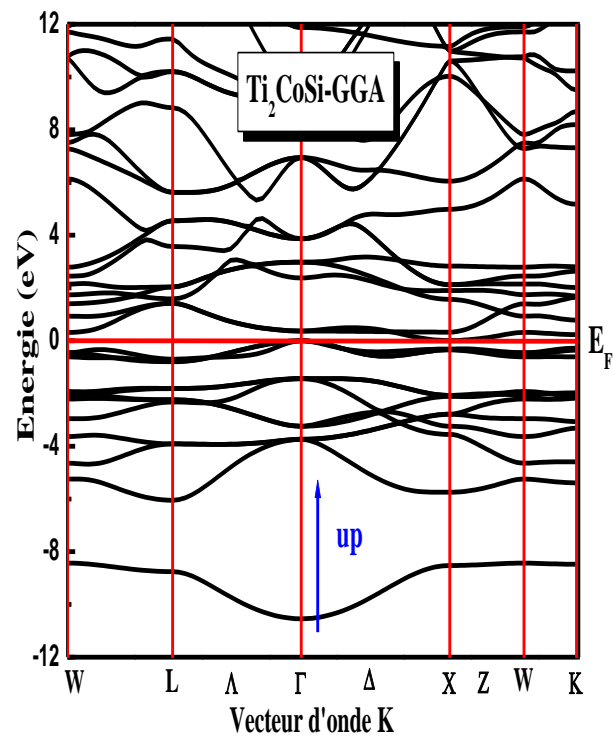
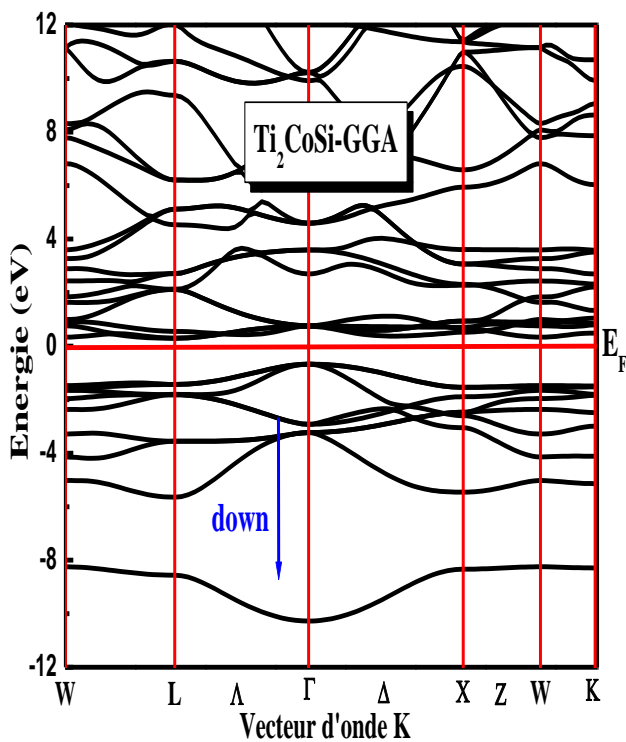
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

IV.4.1. Structures de bandes électroniques :

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

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

Nous avons calculé la structure de bandes pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi dans la structure cristalline Hg_2CuTi en utilisant les approximations GGA, mBJ et EV-GGA pour le terme exchange-corrélation. Nous avons juste représenté celles trouvées pour spin up et spin down suivant les principaux axes dans la première zone de Brillouin sur la Figure.IV.5. (a), (b) et (c).



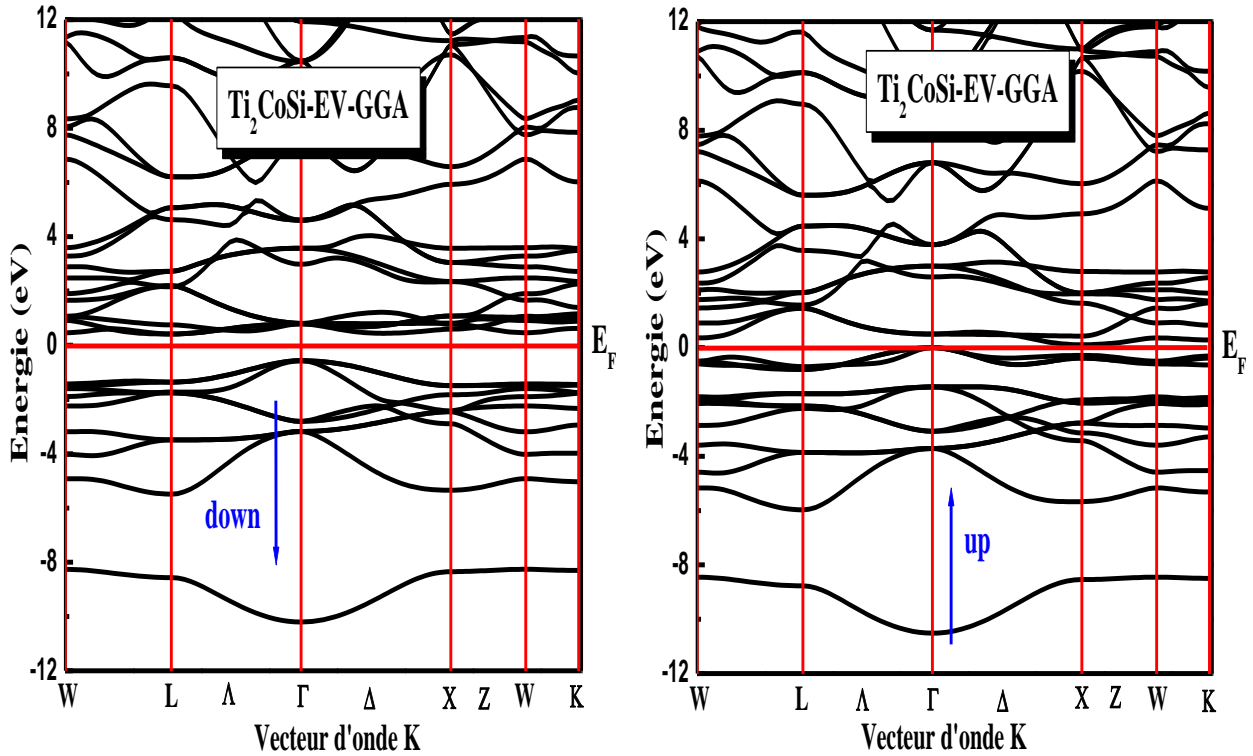
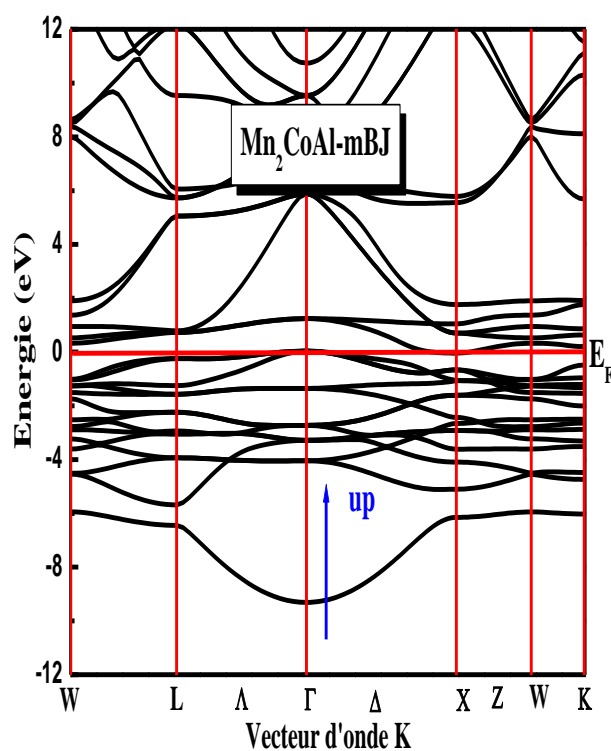
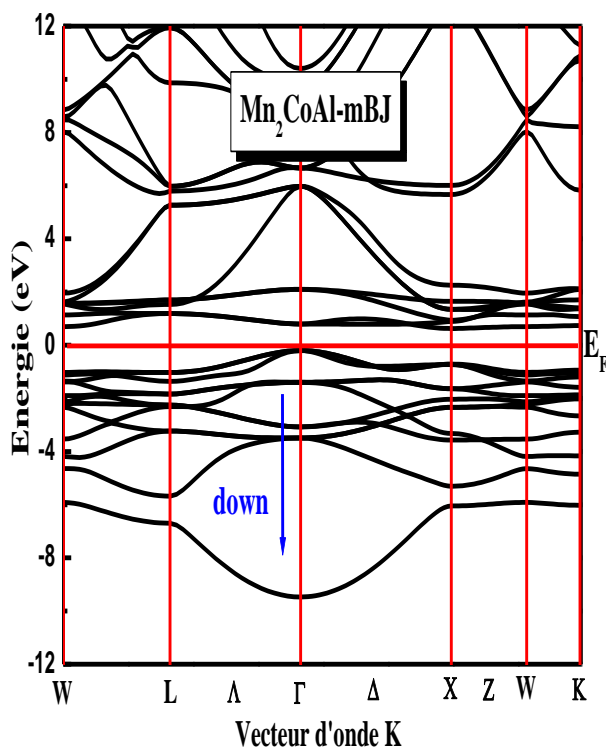
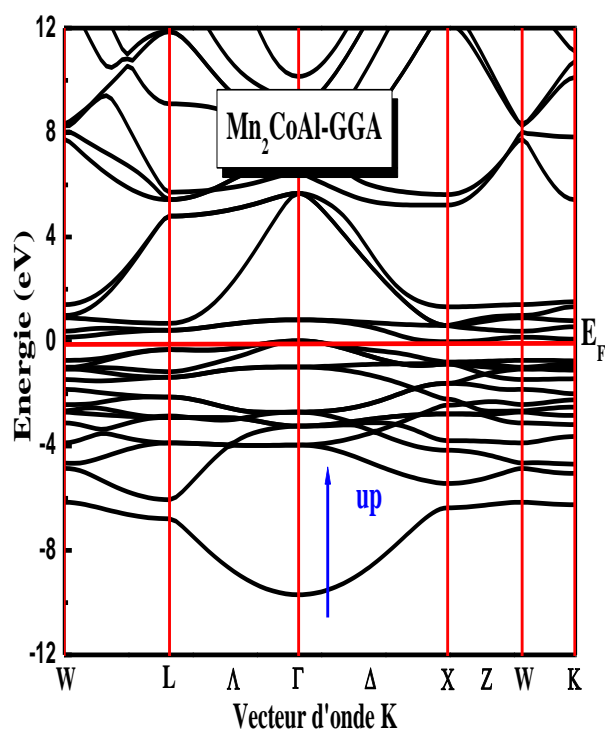
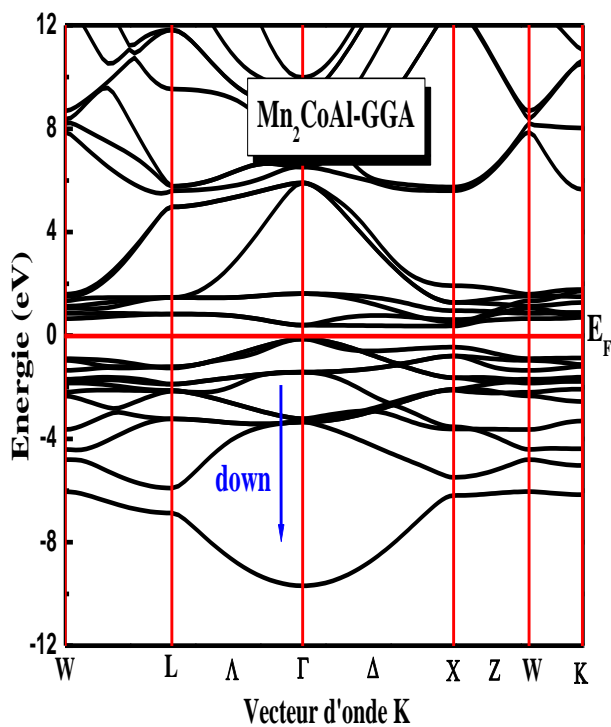


Figure.IV.5. (a) : Structures de bandes pour le composé Ti_2CoSi calculées à l'aide des approximations GGA, mBJ et EV-GGA.

Nous avons calculé la structure de bandes pour le composé Ti_2CoSi dans la structure cristalline Hg_2CuTi en utilisant les approximations GGA, mBJ et EV-GGA pour le terme exchange-corrélation. Nous avons juste représenté celles trouvées pour spin up et spin down suivant les principaux axes dans la première zone de Brillouin sur la Figure.IV.5. (a).

La Figure.IV.5. (a) montre que le comportement pour le composé Ti_2CoSi est semi-conducteur dans le cas des spins majoritaires et métallique dans le cas des spins minoritaires par l'approximation GGA, mBJ et EV-GGA, alors que les spins minoritaires (dn) présentent un comportement métallique en raison des décalages vers le haut du maximum de bande de valence (VBM) et vers le bas du minimum de bande de conduction (CBM).

La représentation de la structure de bande du composé Ti_2CoSi dans la Figure.IV.5. (a) par l'approximation GGA, mBJ et EV-GGA montre un gap indirect dans le cas des spins majoritaires (up) déterminé par un minimum de la bande de conduction (E_C) située au point L de la première zone de Brillouin, avec un maximum de la bande de valence (E_V) située au point Γ . Donc le composé Ti_2CoSi est un demi-métal (Half -metal) dans le type Hg_2CuTi avec un gap indirect $E_{g_L}^{\Gamma}$ comme on peut le voir dans le Tableau.IV.3.



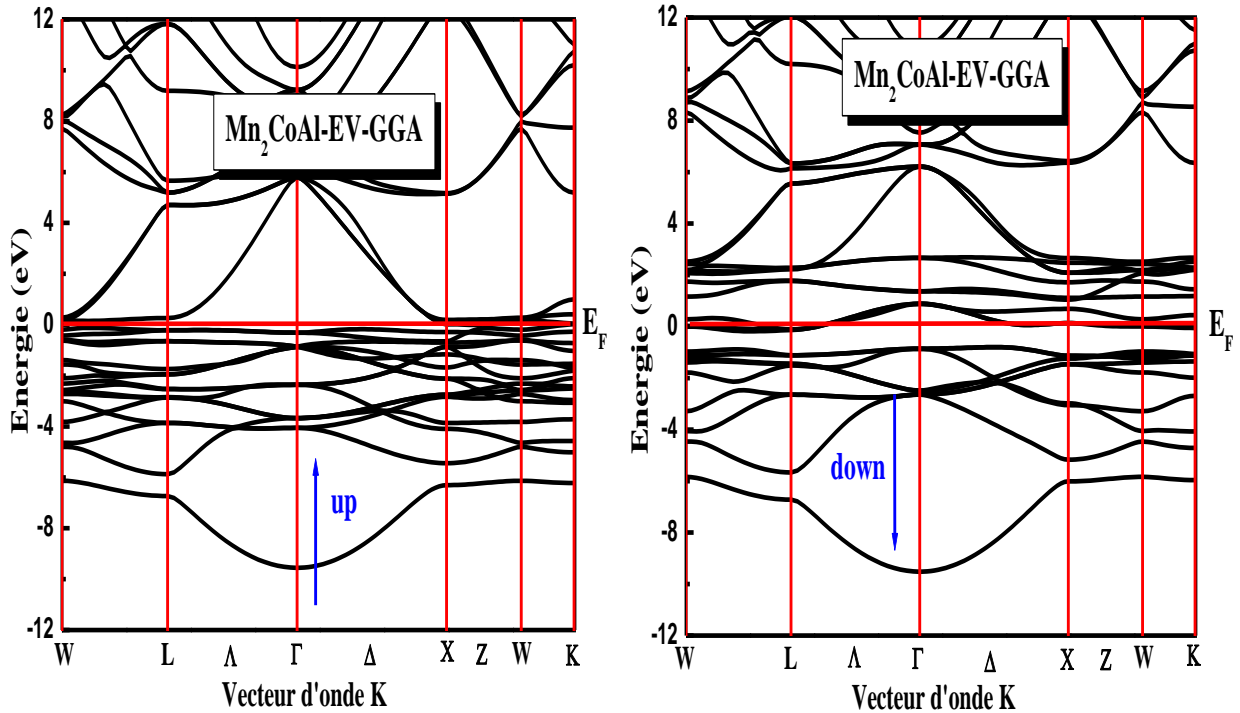
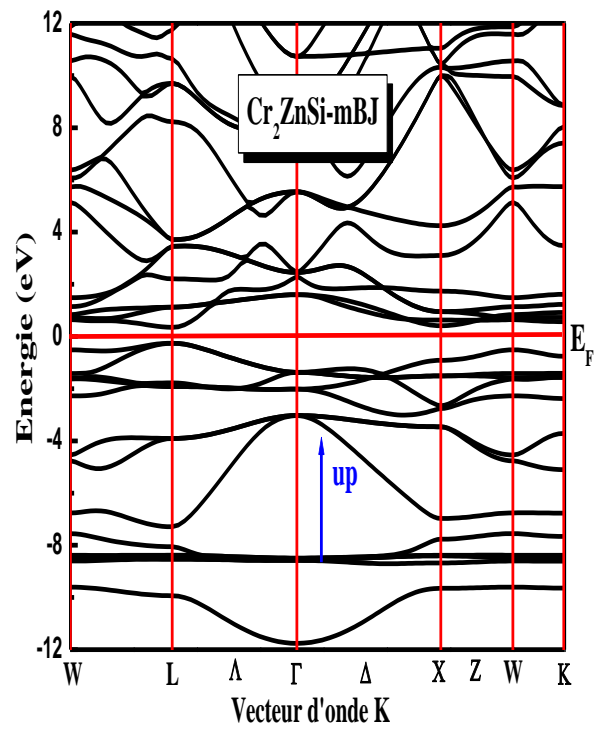
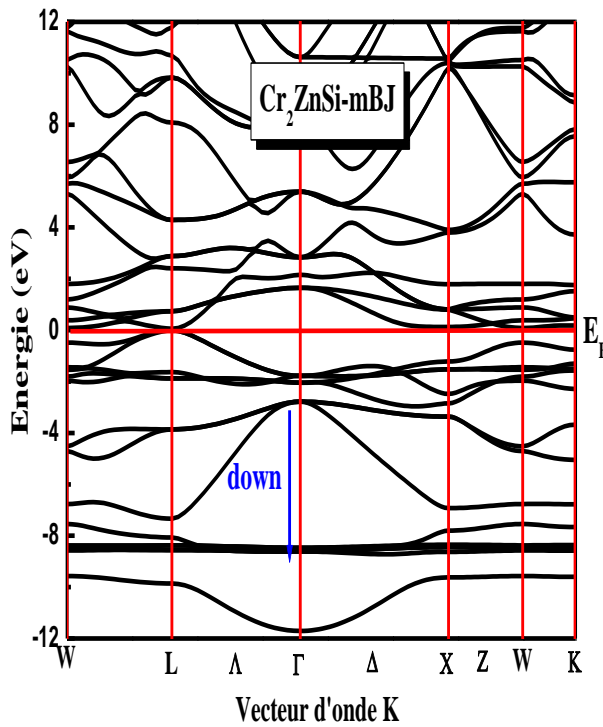
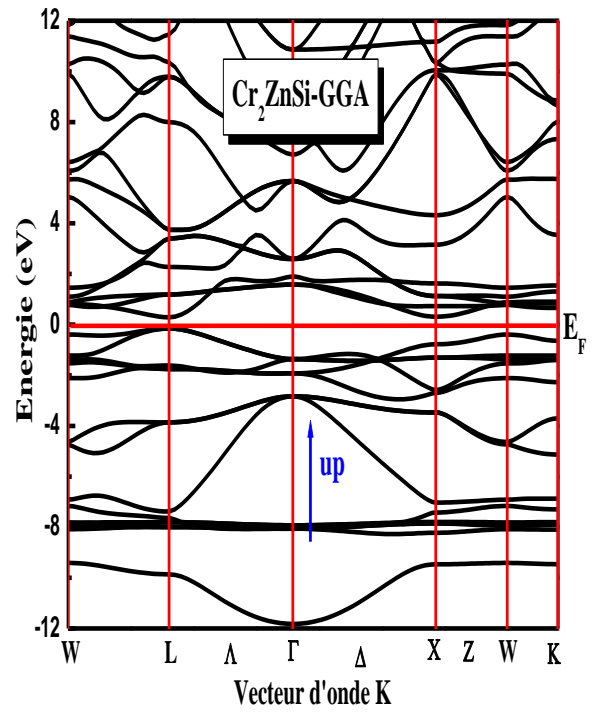
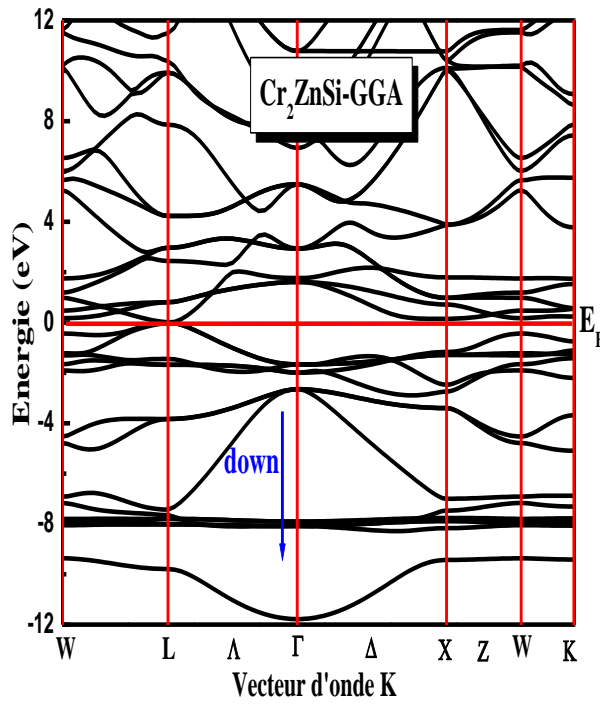


Figure.IV.5. (b) : Structures de bandes pour le composé Mn_2CoAl calculées à l'aide des approximations GGA, mBJ et EV-GGA.

Nous avons calculé la structure de bandes pour le composé Mn_2CoAl dans la structure cristalline Hg_2CuTi en utilisant les approximations GGA, mBJ et EV-GGA pour le terme exchange-corrélation. Nous avons juste représenté celles trouvées pour spin up et spin down suivant les principaux axes dans la première zone de Brillouin sur la Figure.IV.5. (b). La Figure.IV.5. (b) montre que le comportement pour le composé Mn_2CoAl est métallique dans le cas des spins minoritaires et semi-conducteur dans le cas des spins majoritaires par l'approximation GGA et mBJ, toutefois, en utilisant l'approximation EV-GGA le comportement du composé Mn_2CoAl est métallique dans les deux cas, alors les spins minoritaires présentent un comportement métallique en raison des décalages vers le haut du maximum de bande de valence (VBM) et vers le bas du minimum de bande de conduction (CBM). La représentation de la structure de bande du composé Mn_2CoAl dans la Figure.IV.5. (b) par GGA et mBJ montre un gap indirect dans le cas des spins majoritaires (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 l'approximation EV-GGA. Donc le composé Mn_2CoAl est un demi-métal dans les approximations GGA et mBJ avec un gap indirect $E_g^{\Gamma X}$ comme on peut le voir dans le Tableau.IV.3 et est un métal dans l'approximation EV-GGA.



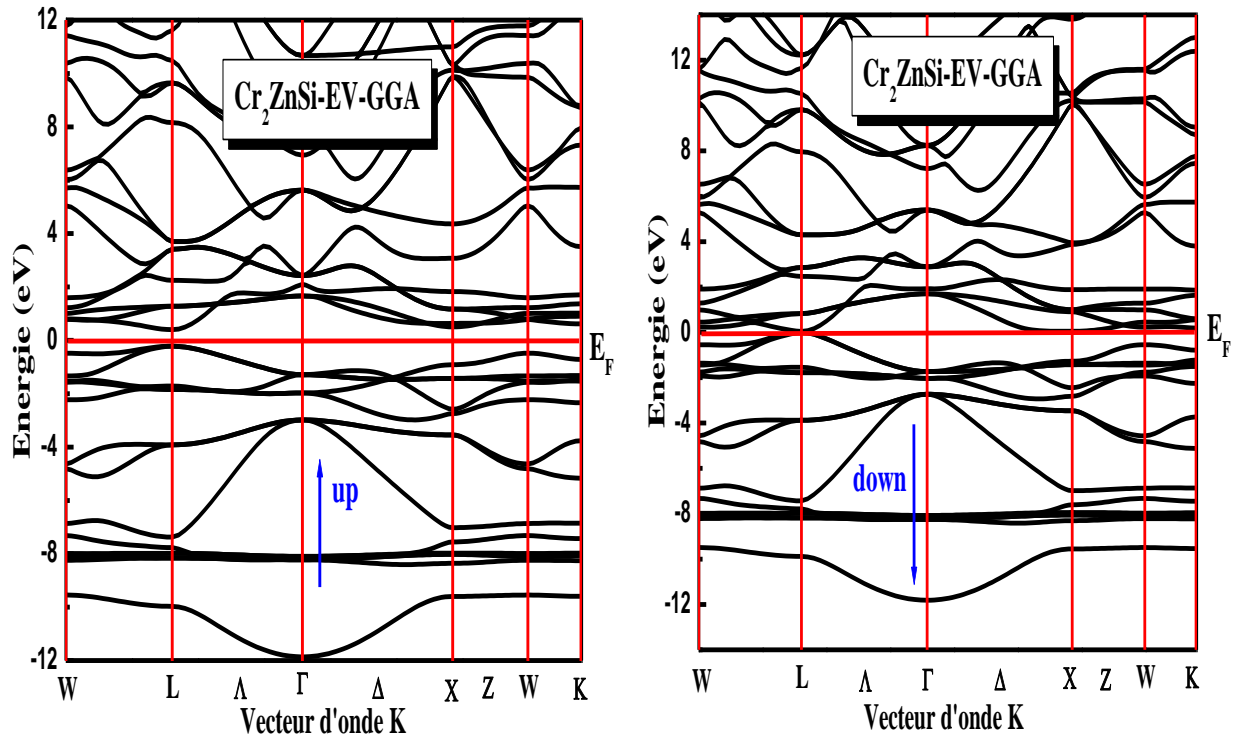


Figure.IV.5. (c) : Structures de bandes pour le composé Cr_2ZnSi calculées à l'aide des approximations GGA, mBJ et EV-GGA.

Nous avons calculé la structure de bandes pour le composé Cr_2ZnSi dans la structure cristalline Hg_2CuTi en utilisant les approximations GGA, mBJ et EV-GGA pour le terme exchange-corrélation. Nous avons juste représenté celles trouvées pour spin up et spin down suivant les principaux axes dans la première zone de Brillouin sur la Figure.IV.5. (c).

La Figure.IV.5. (c) montre que le comportement pour le composé Cr_2ZnSi est semi-conducteur dans le cas des spins minoritaires et métallique dans le cas des spins majoritaires (up) par l'approximation GGA, mBJ et EV-GGA, alors le spin minoritaire présente un comportement métallique en raison des décalages vers le haut du maximum de bande de valence (VBM) et vers le bas du minimum de bande de conduction (CBM).

La représentation de la structure de bande de composé Cr_2ZnSi dans la Figure.IV.5. (c) par l'approximation GGA, mBJ et EV-GGA montre un gap direct dans le cas des spins minoritaires (dn) déterminé par un minimum de la bande de conduction (E_C) située au point L de la première zone de Brillouin, avec un maximum de la bande de valence (E_V) située au point L. Donc le composé Cr_2ZnSi est un demi-métal avec un gap direct $E_{g_L}^L$ comme on peut le voir dans le Tableau.IV.3.

Tableau.IV.3 : Ecart de bande interdite calculé E_g (eV) des composés Ti₂CoSi, Mn₂CoAl et Cr₂ZnSi en utilisant GGA, mBJ et EV-GGA.

	Les approximations		Ti ₂ CoSi	Mn ₂ CoAl	Cr ₂ ZnSi
E_g (eV)	GGA	Dn spins minoritaires	0.97222	0.50139	/
		Up spins majoritaires	/	/	0.44216
	mBJ	Dn	0.93431	0.82827	/
		Up	/	/	0.60627
	EV-GGA	Dn	0.98463	/	/
		Up	/	/	0.62528

IV.4.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS) :

Après avoir étudié la structure de bande électronique des composés, on va dans ce qui suit étudier leurs densités d'états totales TDOS et partielles PDOS, en spin polarisé, afin d'obtenir une connaissance plus approfondie sur la contribution de chaque atome et de chaque orbital aux différentes bandes.

La première remarque que nous puissions trouver est la nette polarisation entre la densité d'états de spin up et de spin dn (le DOS n'est pas symétrique).

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 :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad (IV.1)$$

Où : $N(E_F)^\uparrow$ et $N(E_F)^\downarrow$ sont les densités de spin-up et de spin-down au niveau de Fermi respectivement. On a trois cas pour la polarisation en spin :

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

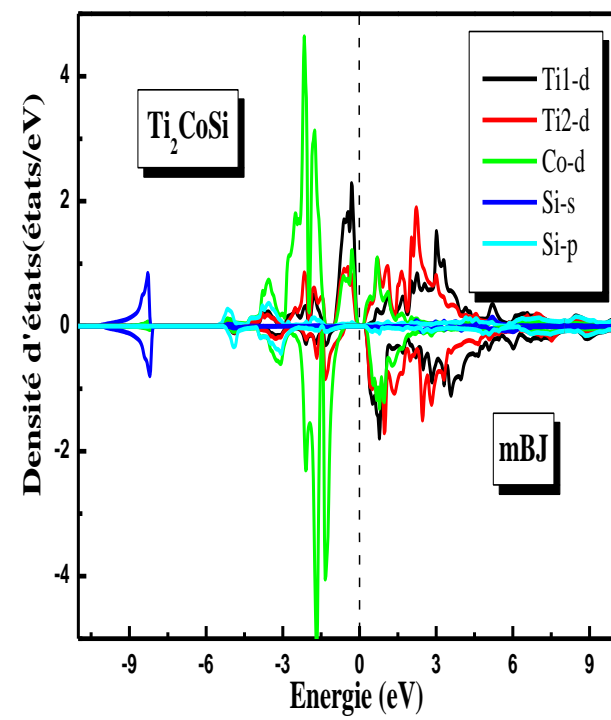
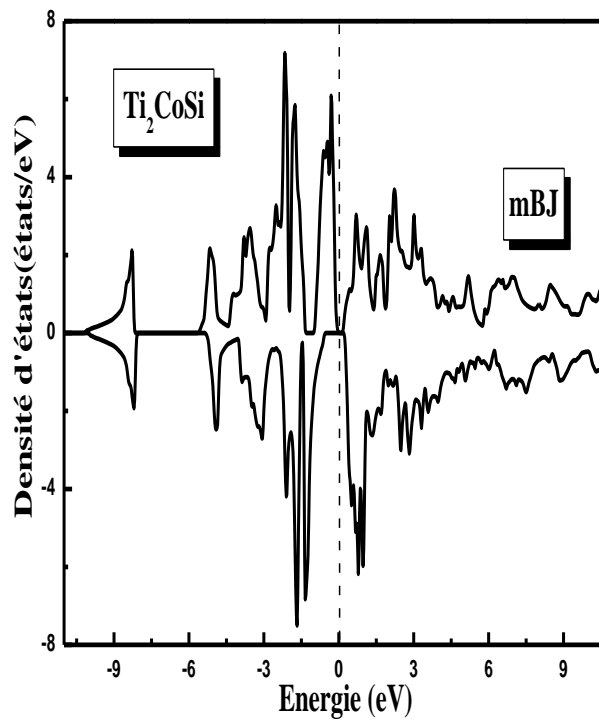
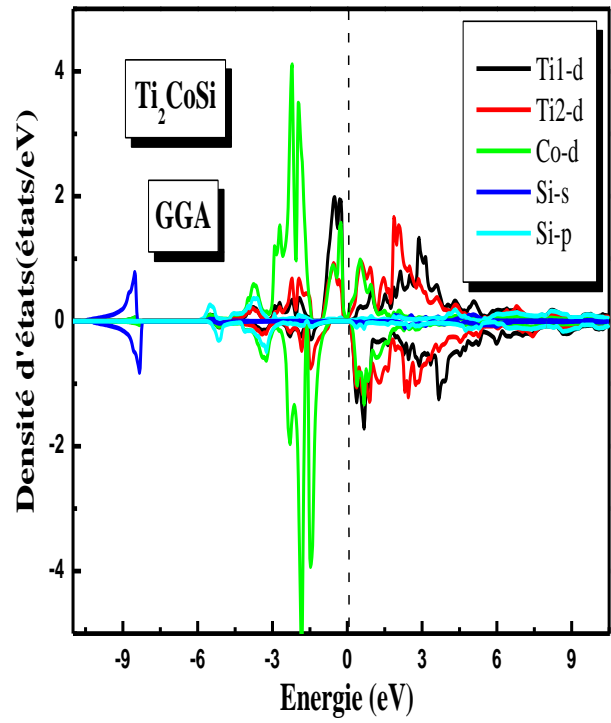
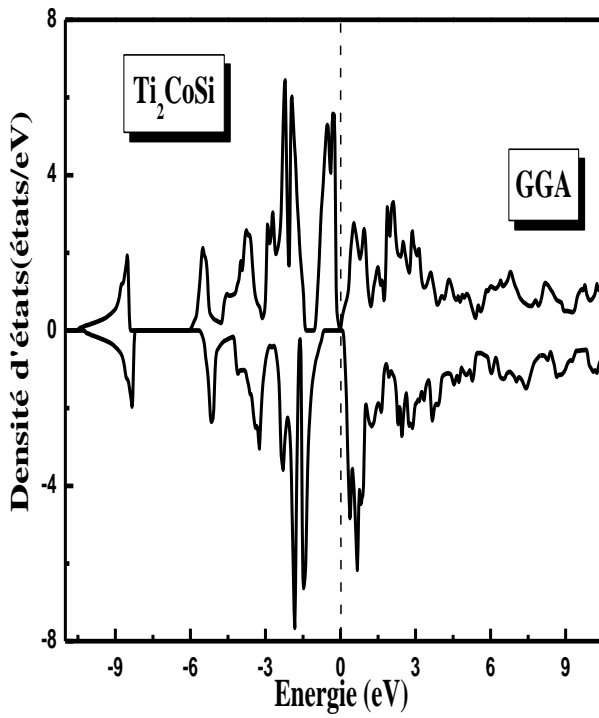
Non ferromagnétique	Ferromagnétique	Demi-métallique
P = 0 %	P < 50 %	P = 100 %

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculées pour les composés Ti₂CoSi, Mn₂CoAl et Cr₂ZnSi dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le Tableau.IV.5.

La densité d'état au niveau de Fermi est égale à zéro, dans le cas de spin down ($N(E_F)^\downarrow = 0$) pour Ti_2CoSi , Mn_2CoAl , dans le cas de spin up ($N(E_F)^\uparrow$) pour Cr_2ZnSi . Ainsi, Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi présentent un caractère semi-métallique avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi en utilisant des approximations GGA et mBJ, comme on peut le voir dans le Tableau.IV.5.

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 pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

Les approximations	Ti_2CoSi			Mn_2CoAl			Cr_2ZnSi		
	$N(E_F)$		P	$N(E_F)$		P	$N(E_F)$		P
	$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$		$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$		$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$	
GGA	0.13	0	100%	7.08	0	100%	0	0.02	100%
mBJ	0.02	0	100%	2.86	0	100%	0	0.01	100%



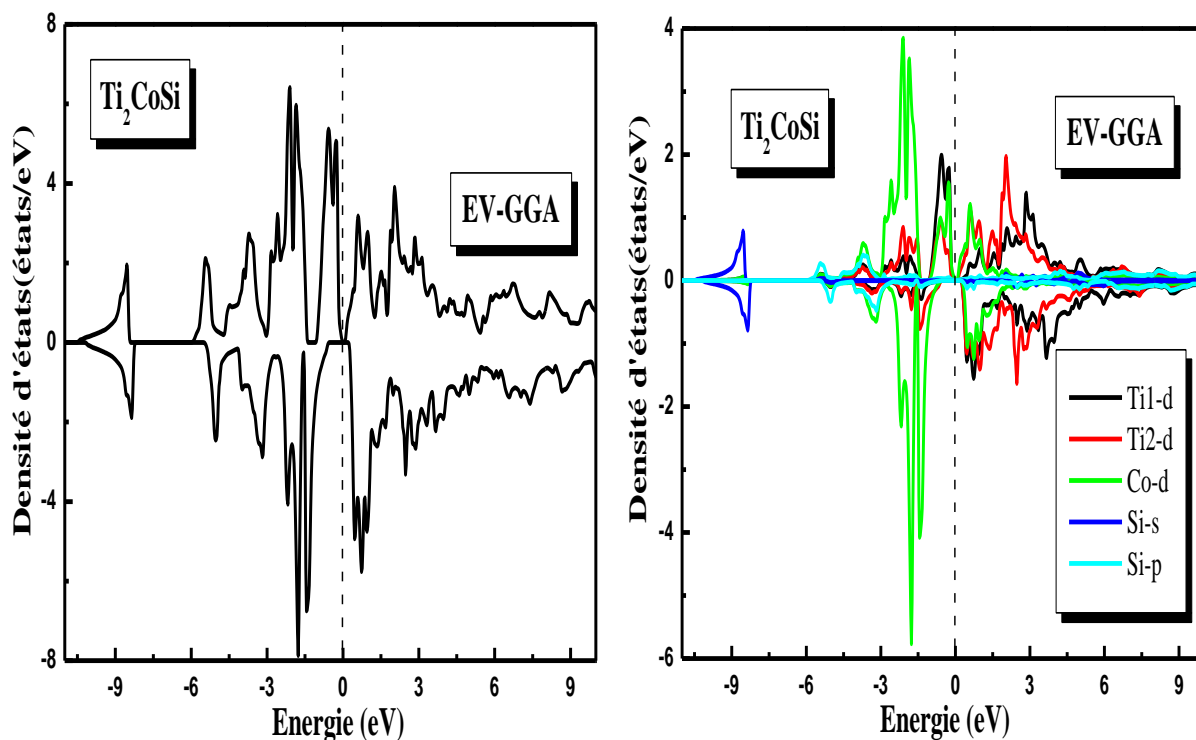
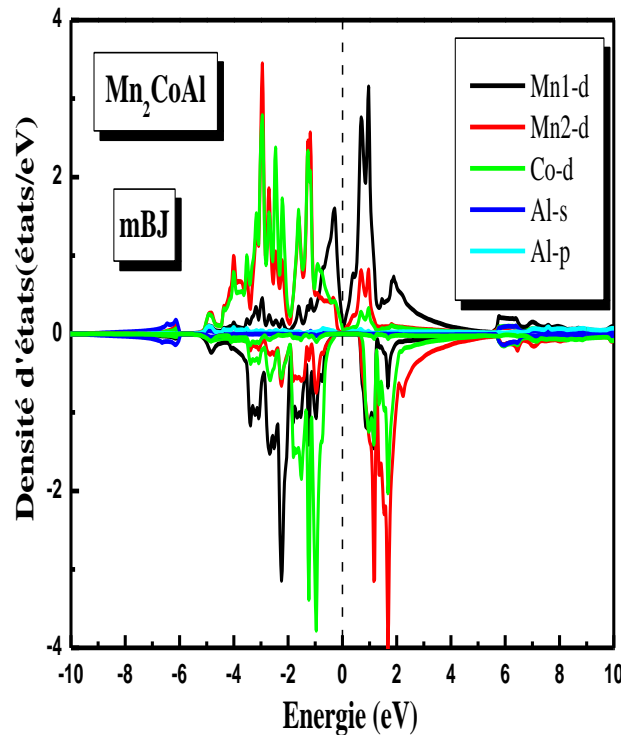
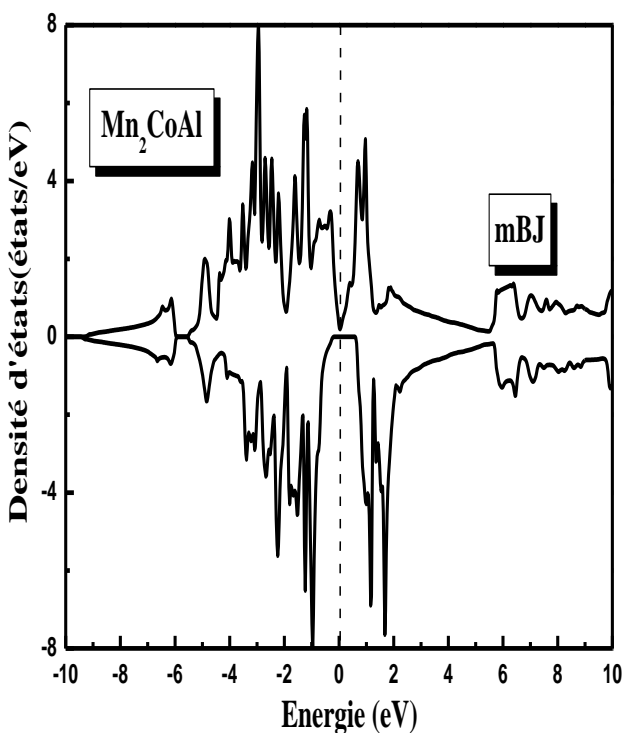
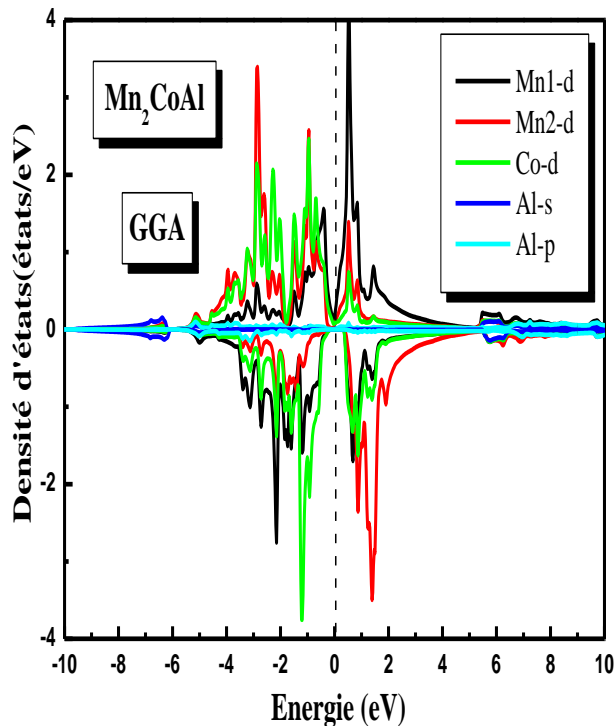
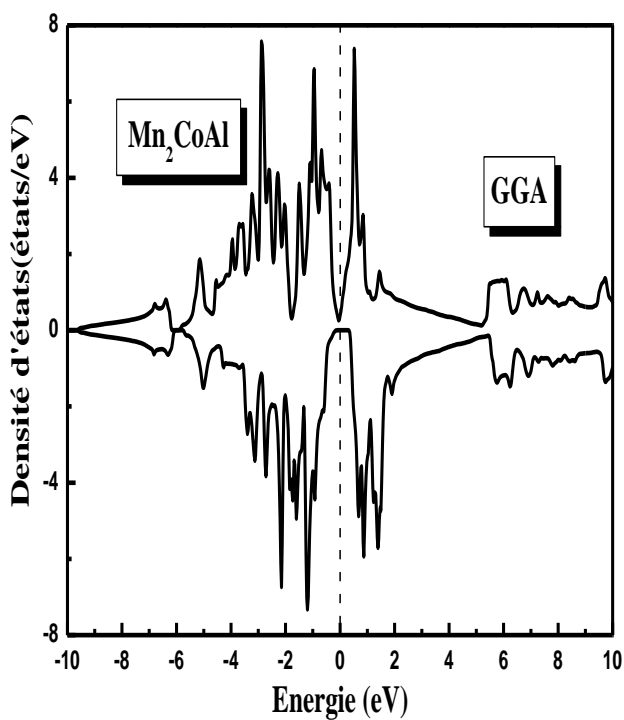


Figure.IV.6. (a) : La densité d'états totale et partielle pour le composé Ti_2CoSi calculée par GGA, mBJ et EV-GGA.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de Ti_2CoSi en utilisant l'approximation GGA, mBJ et EV-GGA.

- La Figure.IV.6. (a) représente la densité d'états totale et partielle de Ti_2CoSi calculée par GGA, mBJ et EV-GGA. A partir de la figure :
 - La partie entre (-11eV-8eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du Si pour les 2 spins up et down.
 - La partie entre (-6 eV et E_F), pour les 2 spins up et down montre une intensité forte qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Co et une intensité faible dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Ti1 et du Ti2 mais pour les spins up on a une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales d du Ti1 avec une faible contribution de l'orbitale s et p de Si.
 - La bande de conduction entre (E_F et 8 eV). On note que ces bandes sont dominées par les contributions de l'orbitales d de l'atome Ti1, Ti2 et Co avec une faible contribution de l'orbitale s et p de Si.



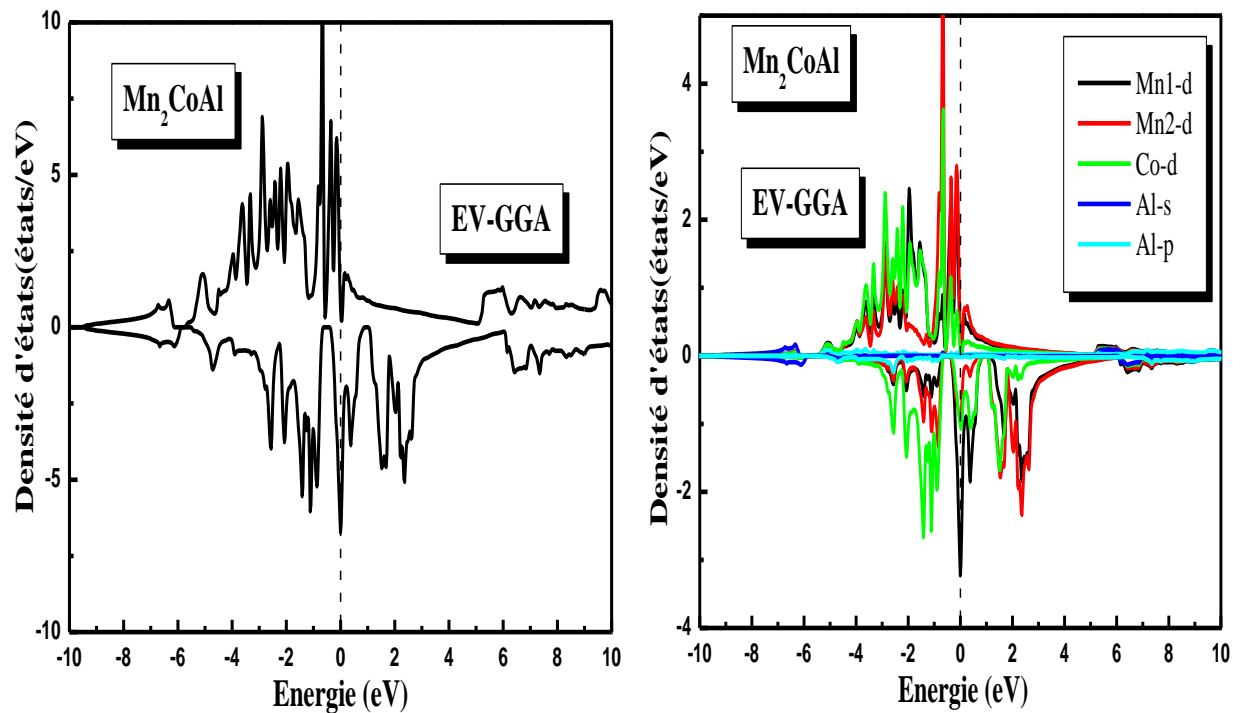
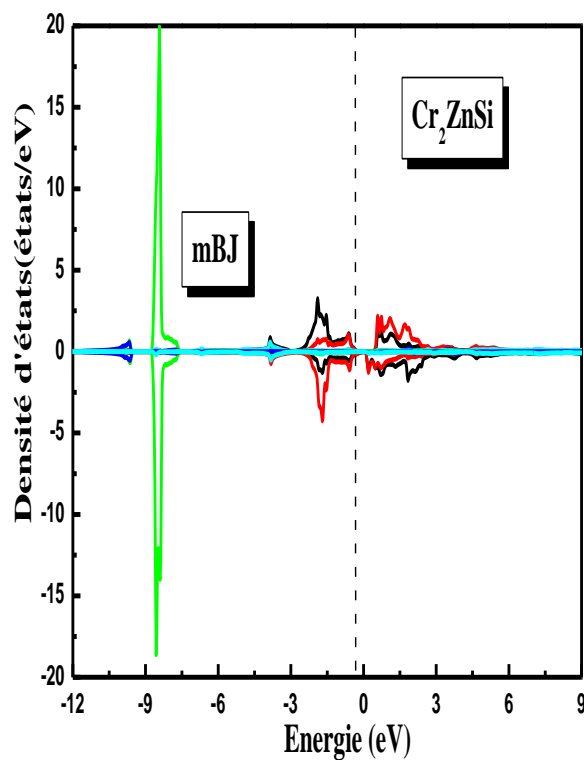
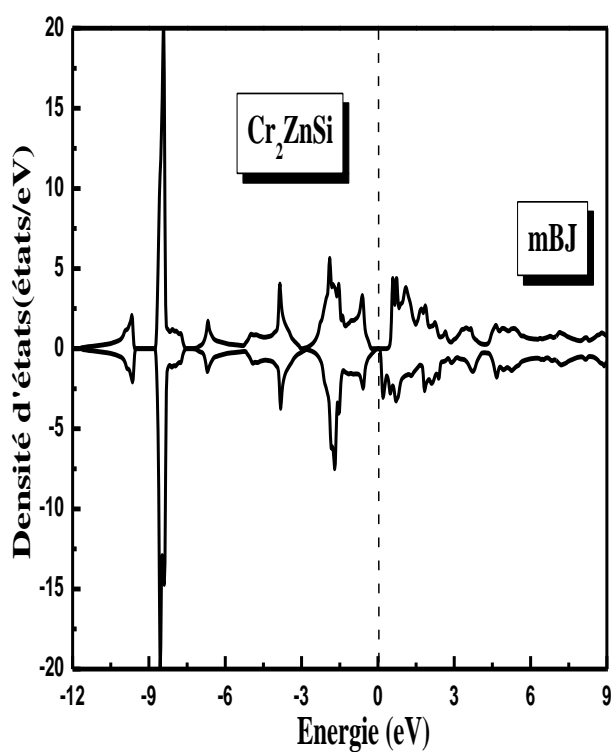
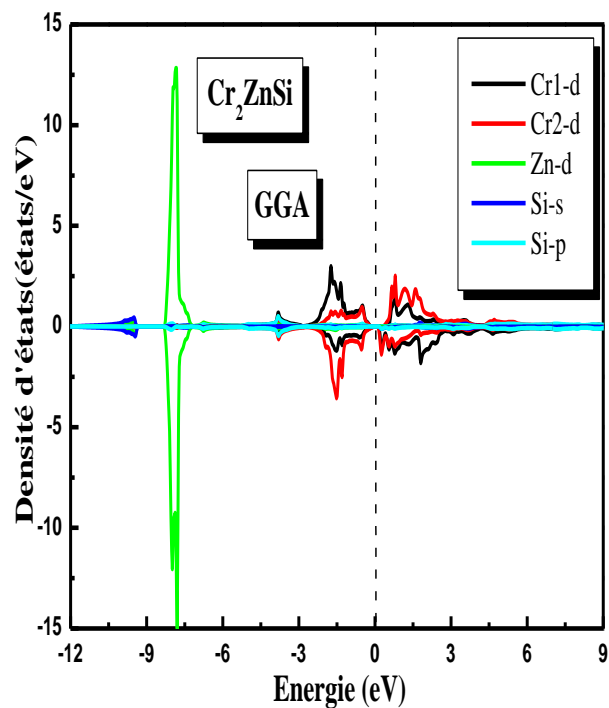
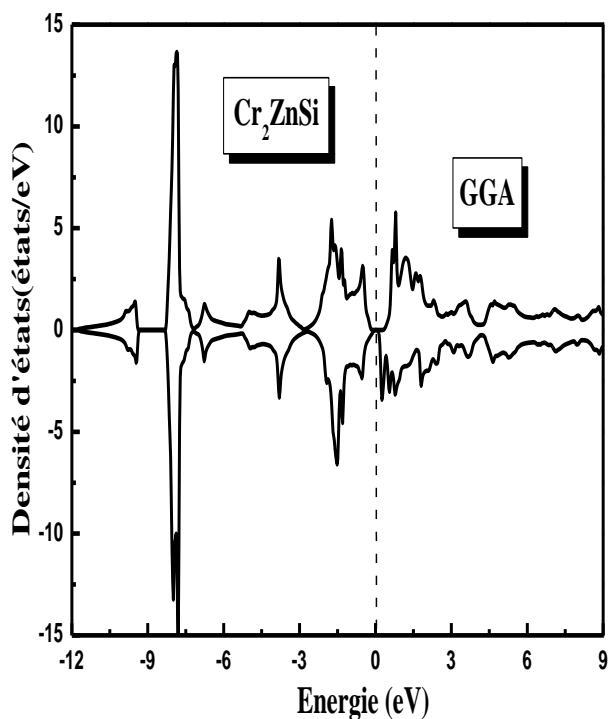


Figure.IV.6. (b) : La densité d'états totale et partielle pour le composé Mn_2CoAl calculée par GGA, mBJ et EV-GGA.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de Mn_2CoAl en utilisant l'approximation GGA, mBJ et EV-GGA.

- La Figure.IV.6. (b) représente la densité d'état totales et partielle de Mn_2CoAl calculée par GGA, mBJ et EV-GGA. A partir de la figure :
- La partie entre (-9eV et -6eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du Al pour les 2 spins up et down.
- La partie entre (-5 eV et E_F), pour les 2 spins up et down montre une intensité forte qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Mn1, Mn2 et Co avec une faible contribution de l'orbitale s et p de Al.
- La bande de conduction entre (E_F et 8 eV) pour les spins up on note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales d de l'atome Mn2 et Co avec une intensité forte dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Mn1.

Pour les spins down on note que ces bandes sont dominées par les contributions de l'orbitales d de l'atome Mn1 et Co avec une intensité forte dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Mn2 et une faible contribution de l'orbitale s et p de Al.



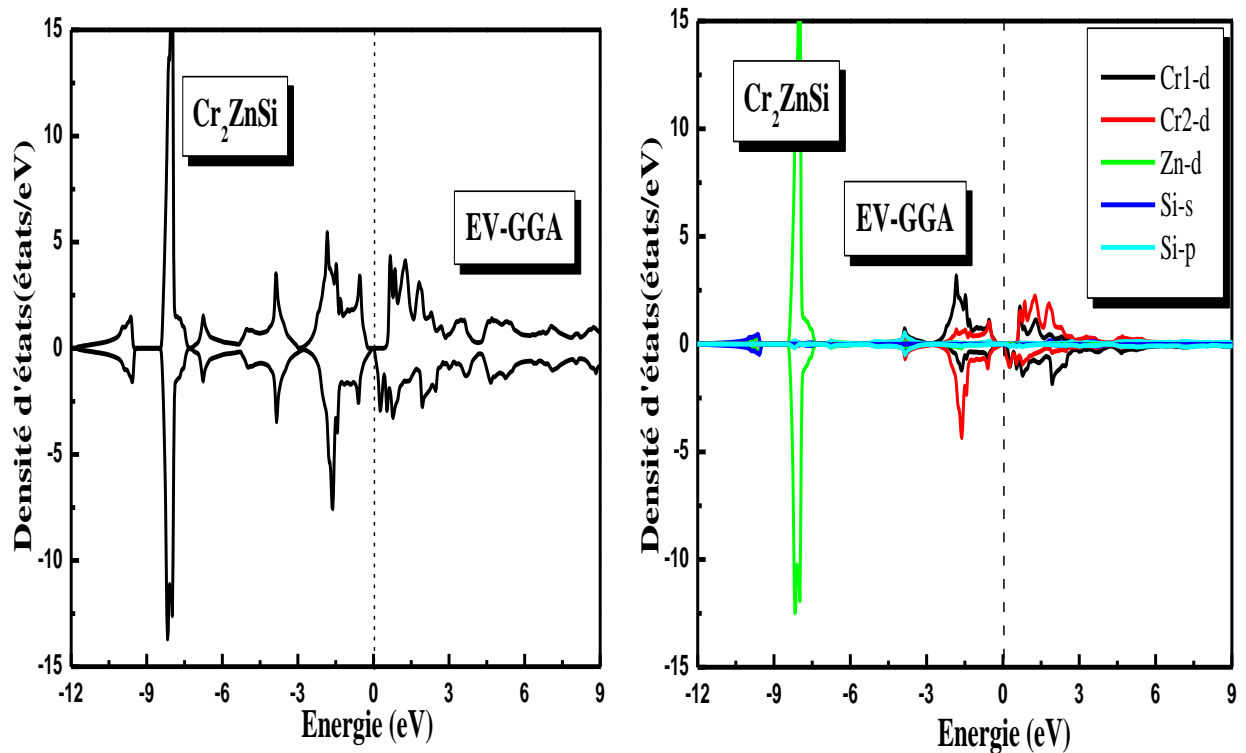


Figure.IV.6. (c) : La densité d'états totale et partielle pour le composé Cr_2ZnSi calculée par GGA, mBJ et EV-GGA.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de Cr_2ZnSi en utilisant les approximations GGA, mBJ et EV-GGA.

- La Figure.IV.6. (c) représente la densité d'états totale et partielle de Cr_2ZnSi calculée par GGA, mBJ et EV-GGA. A partir de la figure :
 - La partie entre (-12eV et -10eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du Si pour les 2 spins up et down.
 - La partie entre (-9 eV et -7eV) pour les 2 spins up et down montre une intensité forte qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Zn.
 - La partie entre (-4 eV et E_F), nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale d du Cr1 et Cr2 pour les 2 spins up et down.
 - La bande de conduction entre (E_F et 8 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale d du Cr1 et Cr2 pour les 2 spins up et down avec une faible contribution de l'orbitale s et p de Si sur toutes les intervalles.

IV.5. Propriétés magnétiques :

Dans cette partie, on présente et on discute les propriétés magnétiques. Pour se faire, les moments magnétiques totaux et locaux des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , ont été calculés avec les approximations GGA, mBJ et EV-GGA.

IV.5.1. Moments magnétiques totaux et locaux :

Le Tableau.IV.6 présente les moments magnétiques totaux et locaux calculés par unité de formule pour les composés d'Heusler inversés étudiés.

Le composé Cr_2ZnSi présente un moment magnétique de spin total nul et peut donc être également classé dans les antiferromagnétiques semi-métalliques, également appelés ferrimagnets semi-métalliques totalement compensés [12]. Les deux autres composés, Ti_2CoSi , Mn_2CoAl , montrent un moment magnétique de spin total net de 3 et 2 μ_B respectivement.

La contribution la plus dominante est la contribution de l'atome Ti1 et Cr1 pour les deux composés Ti_2CoSi et Cr_2ZnSi , Mn2 pour le composé Mn_2CoAl , Si, Zn et Al présentent de très faibles moments magnétiques locaux

Pour toutes les études des composés effectuées ici, le moment magnétique total par atome, exprimé en unités de Bohr magneton, calculé à l'aide de GGA et mBJ est un entier. Les valeurs du moment magnétique total et local sont regroupées dans le Tableau.IV.6.

Tableau.IV.6 : Moment magnétique total (μ_{tot} (μ_B)), moment magnétique local par atome (Ti, Co, Si, Mn, Al, Cr, Zn) et moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int}) pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

Les composés	Approximation	μ_{int}	μ_{x1}	μ_{x2}	μ_y	μ_z	μ_{tot}
Ti_2CoSi ,	GGA	0.67721	1.28285	0.63662	0.38617	0.01801	3.00085
	mBJ	0.58845	1.30411	0.62487	0.47226	0.01057	3.00026
	Résultats expérimentaux [11]		1.80	0.86	0.35	-0.02	3
Mn_2CoAl	GGA	-0.03853	-1.47539	2.54876	0.98550	-0.02024	2.0001
	mBJ	-0.14646	-1.91689	2.77763	1.31299	-0.02741	1.99986
	Résultats expérimentaux [11]		-1.65	2.80	0.94	-0.08	2
Cr_2ZnSi	GGA	0.04432	1.53615	-1.58983	-0.02650	0.03589	0.00004
	mBJ	0.04526	1.62939	-1.68102	-0.02945	0.03586	0.00004
	Résultats expérimentaux [11]		-1.89	1.93	0.01	-0.05	0

IV.6. Propriétés optiques :

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière [13].

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [14].

IV.6.1. Rappel théorique :

IV.6.1.1. Interaction rayonnement matière :

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il les a appelé des photons. L'énergie du photon est donnée par [15] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{IV-2})$$

IV.6.1.2. La réflexion des ondes planes :

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV-3})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV-4})$$

Pour $k = 0$, n est réel et le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (IV-5)$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [16].

IV.6.2. Propriétés diélectriques :

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, qui relie le vecteur champ électromagnétique E à l'induction électrique dans le solide D . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelées relations de Kramers-Kronig. La constante diélectrique complexe est donnée par [17-20] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (IV.6)$$

Elle relie le vecteur du champ électrique E au déplacement dans le solide D par la relation.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (IV.7)$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [21-24] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (IV.8)$$

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{ème}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{ème}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_i) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [24, 25] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (IV.9)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (IV.10)$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (IV.11)$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système a une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (IV.12)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (IV.13)$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [26, 28] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (IV.14)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (IV.15)$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [29, 30] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (IV.16)$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [31] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)+1}} \right|^2 \quad (IV-17)$$

IV.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code *Wien2k* :

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de *Brillouin*. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », *SCF*), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans *Wien2k* pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la Figure.IV.7.

- La routine « *optic* » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{jk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$.
- Le calcul des composantes de $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la zone de *Brillouin* sont effectués par la routine « *joint* », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$. Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.
- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de $\varepsilon_1(\omega)$ est effectuée par la routine « *kram* ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel *Wien2k*. On encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

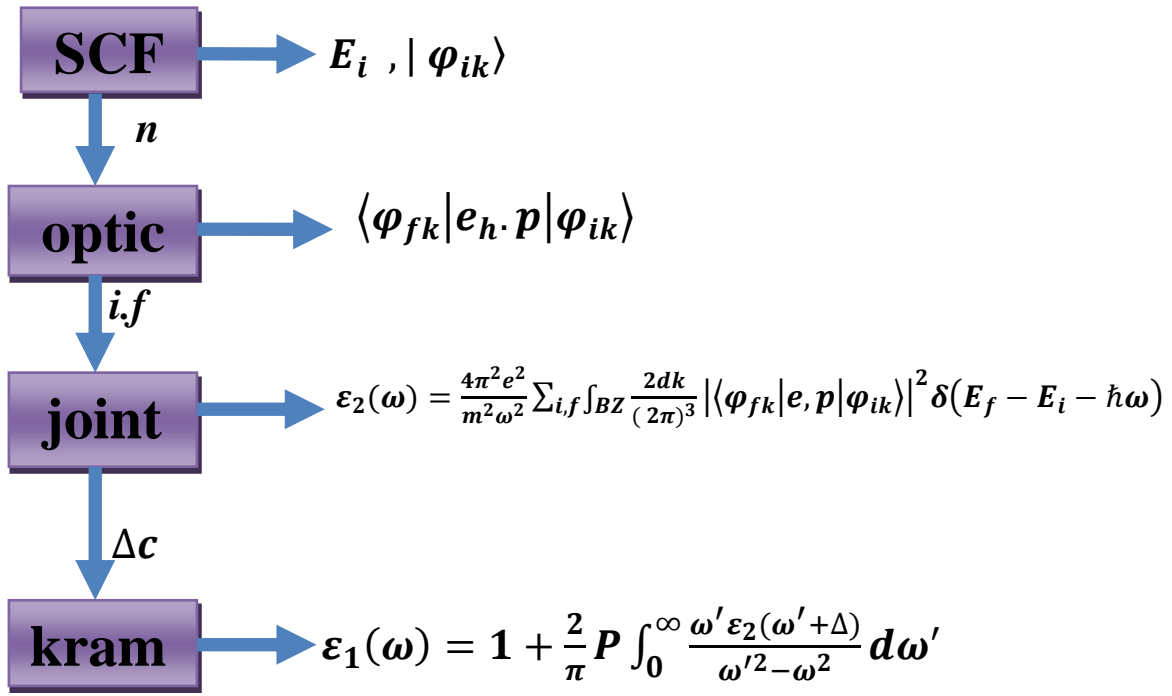


Figure.IV.7 : Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

IV.6.4. Résultats et discussions :

Les propriétés optiques des cristaux sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal. La contribution interbande à la partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ est calculée en additionnant les transitions d'états occupés à non occupés sur la zone de *Brillouin*, et la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être extraite à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

Pour décrire le comportement des composés d'Heusler Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique. Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons utilisé un nombre de 7000 de points k dans la zone de *Brillouin*, parce que le calcul de ces propriétés exige un grand nombre de valeurs propres correspondant à des vecteurs propres.

En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant les approximations GGA, mBJ et EV-GGA dans une gamme d'énergie allant de 0 à 40 eV.

IV.6.4.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la Figure.IV.8. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions interbandes.

La Figure.IV.8 illustre la variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés d'Heusler Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

La valeur de la partie imaginaire à fréquence nulle de la fonction diélectrique est de 1.69, 4.38 et 2.1 pour tous les composés d'Heusler Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi respectivement. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques ($\Gamma \rightarrow L$), ($\Gamma \rightarrow X$) et ($L \rightarrow L$) pour Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi . Le maximum de l'absorption pour les trois composés est situé à 2.08, 2.13 et 1.12 eV pour Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi respectivement. C'est à dire la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans la région visible pour Ti_2CoSi et Mn_2CoAl et dans la région infrarouge pour Cr_2ZnSi . Tous les composés montrent de petits pics dans la région des UV.

L'absorption optique du composé Mn_2CoAl est supérieure à celle des autres composés tels que Ti_2CoSi et Cr_2ZnSi avec l'approximation EV-GGA tandis que avec les autres approximations l'absorption optique du composé Cr_2ZnSi est supérieure aux autres composés.

IV.6.4.2. Coefficient d'extinction :

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la Figure.IV.9. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 2.48, 2.21 et 1.41 eV pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi respectivement correspond au zéro de $\varepsilon_1(\omega)$.

Quel que soit l'approximation utilisée le coefficient d'extinction du composé Mn_2CoAl est supérieur à celui des autres composés tels que Ti_2CoSi et Cr_2ZnSi .

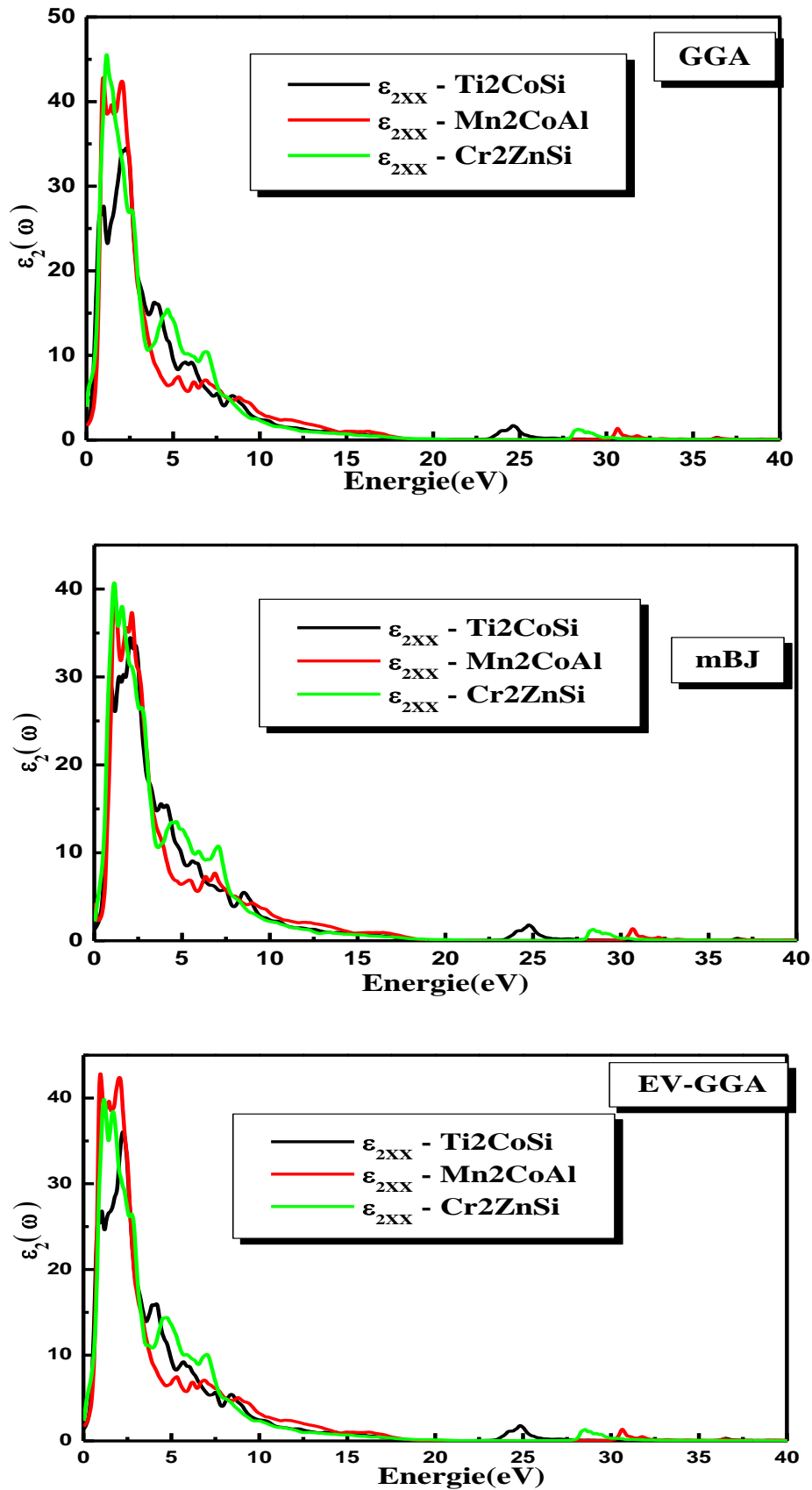


Figure.IV.8 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

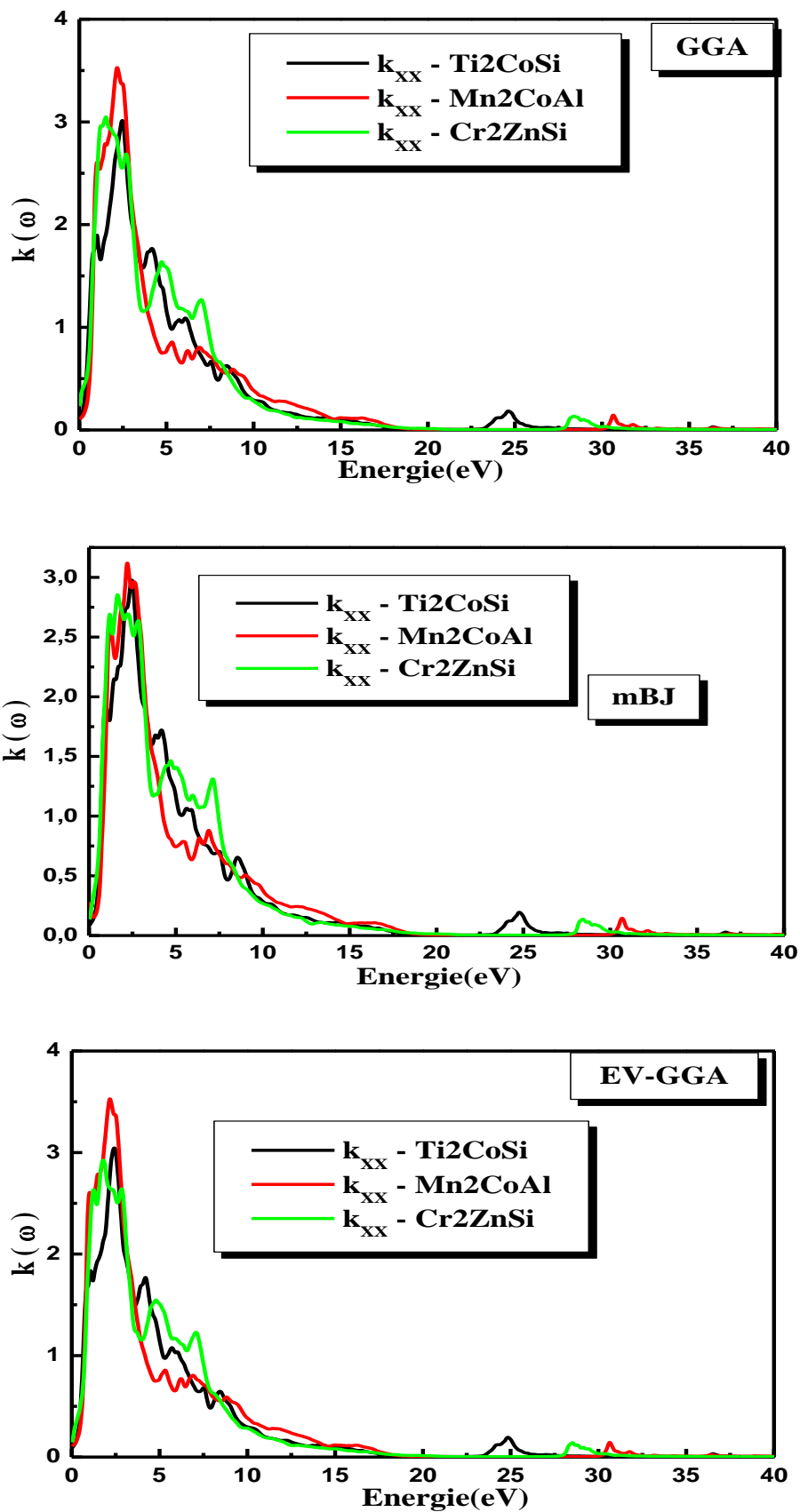


Figure.IV.9 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

IV.6.4.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction :

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen des transformations de Kramers-Kronig [32] comme le montre la Figure.IV.10. Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ à partir de la limite de la fréquence nulle de $\varepsilon_1(\omega)$ ont été calculées et elles sont listées dans le Tableau.IV.7.

On note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics). La Figure.IV.10 montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

La Figure.IV.10 montre qu'à partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs. Le pic principal est suivi par une structure oscillante. Après avoir traversé un minimum, la partie dispersive $\varepsilon_1(\omega)$ augmente à nouveau jusqu'à devenir constante dans les régions UV lointains.

De la Figure.IV.10, on peut voir une isotropie dans la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les trois composés. De plus, Cr_2ZnSi , montre une plus grande constante à haute fréquence diélectrique que celle de Mn_2CoAl puis Ti_2CoSi . Ce fait est

expliqué par le modèle de Penn $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$ [33], la bande interdite de Ti_2CoSi est plus grande que celle du composé Mn_2CoAl puis Cr_2ZnSi . C'est-à-dire on constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

La dispersion optique du composé Cr_2ZnSi est supérieure à celle des autres composés tels que Ti_2CoSi et Mn_2CoAl avec l'approximation mBJ tandis que avec les autres approximations la dispersion optique du composé Mn_2CoAl est supérieure aux autres composés.

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la Figure.IV.11 où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la

comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont isotropes.

L'indice de réfraction du composé Cr_2ZnSi est supérieur à celui des autres composés tels que Ti_2CoSi et Mn_2CoAl avec l'approximation mBJ tandis qu'avec les autres approximations l'indice de réfraction du composé Mn_2CoAl est supérieur aux autres composés.

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$.

Le Tableau.IV.7 contient les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ et de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi calculée par GGA, mBJ et EV-GGA.

Tableau.IV.7 : Calculé $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi avec GGA, mBJ et EV-GGA.

les composés	$\epsilon_1(0)$			$n(0)$			
		GGA	mBJ	EV-GGA	GGA	mBJ	EV-GGA
Ti_2CoSi	$\epsilon_{1_{xx}}$	42,1415	38,7366	38,6834	6,49296	6,22475	6,22057
Mn_2CoAl	$\epsilon_{1_{xx}}$	44.0754	38.7186	44.0751	6.64013	6.23197	6.64011
Cr_2ZnSi	$\epsilon_{1_{xx}}$	51,9241	46,7574	45,2962	7,21094	6,83982	6,73246

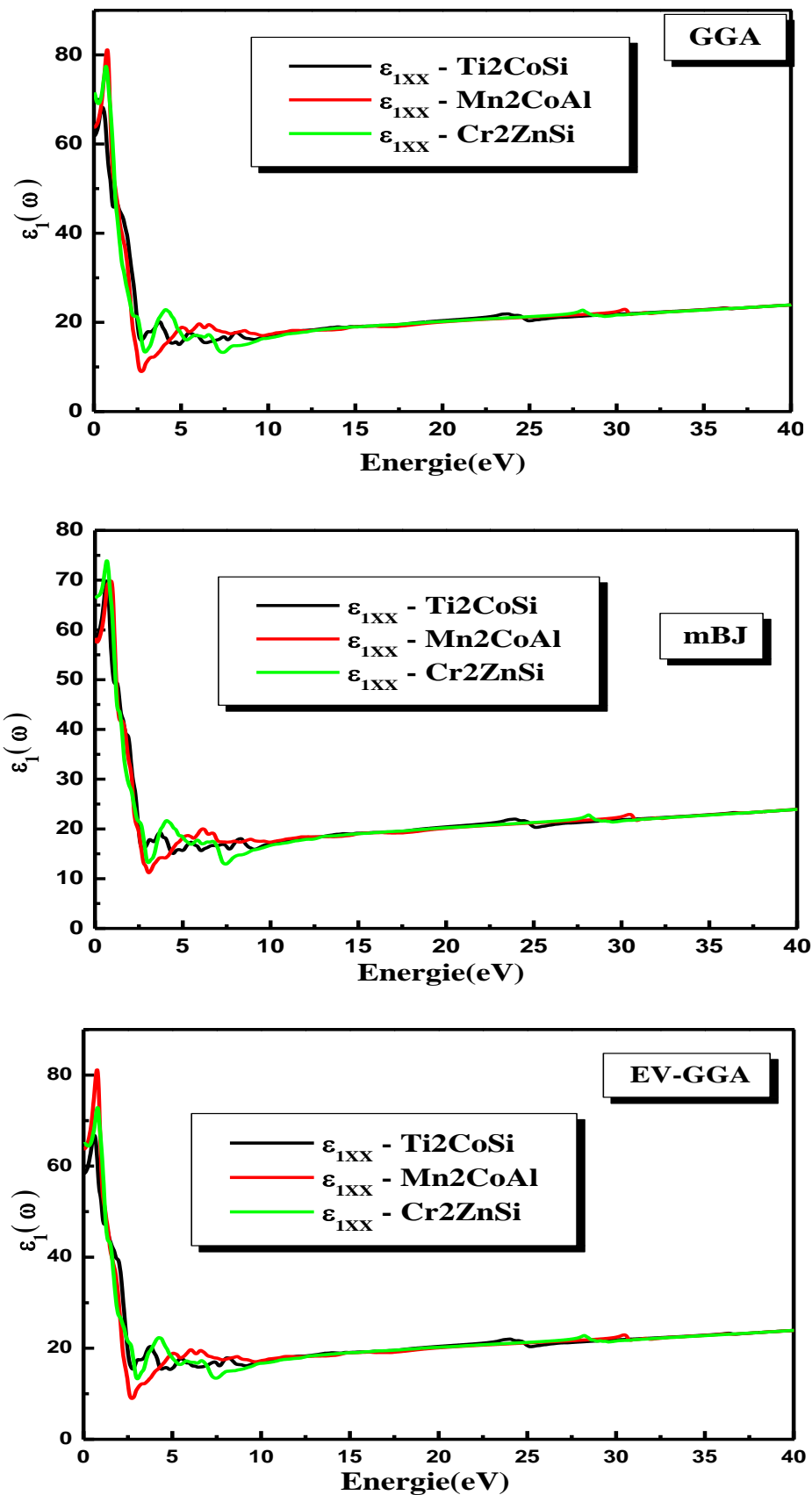


Figure.IV.10 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

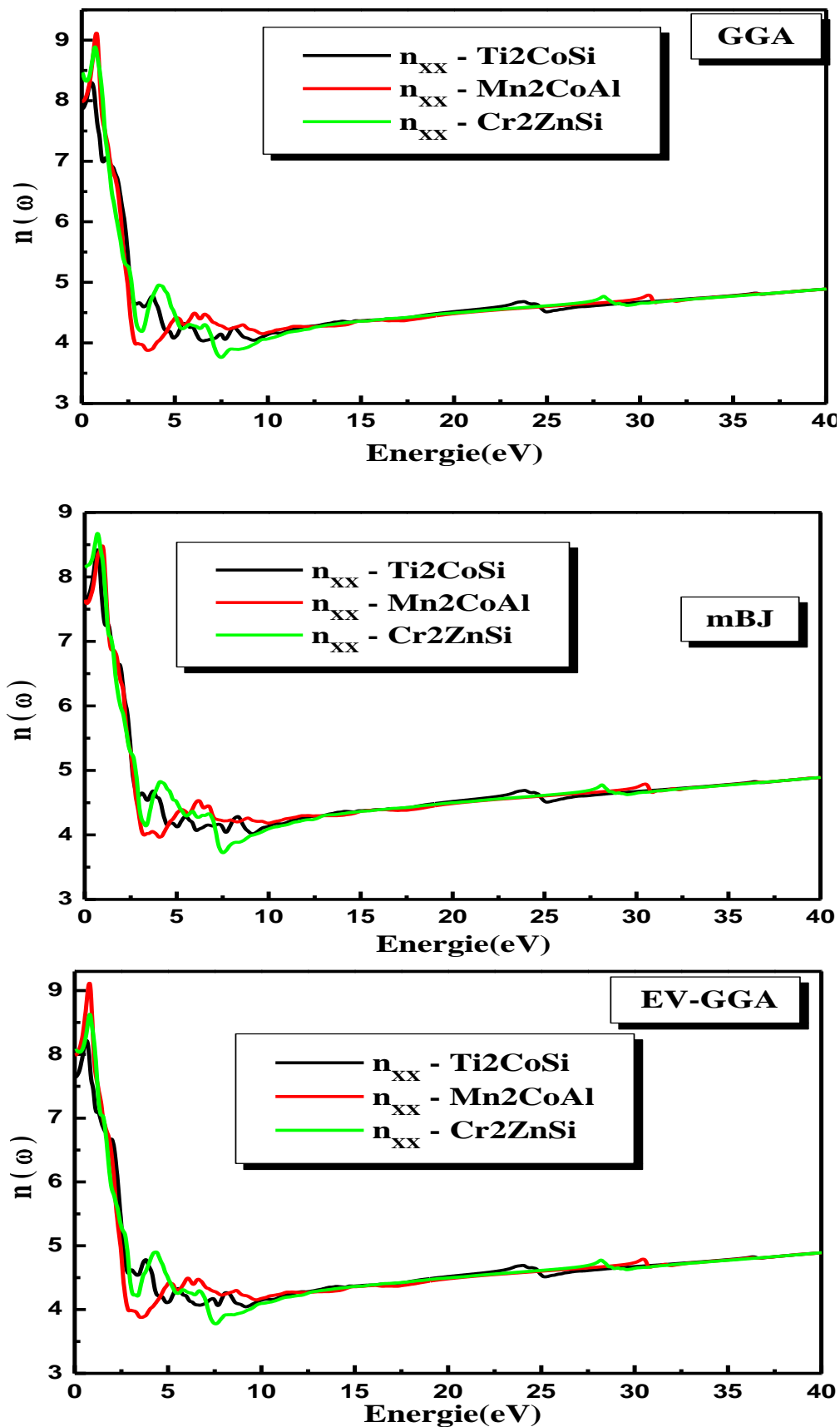


Figure.IV.11 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

IV.6.4.4. Le spectre de réflectivité :

Selon la Figure.IV.12, on observe que à basses énergies ces composés possèdent une grande réflectivité. Elle commence à 61.06% pour Cr₂ZnSi, 59.13% pour Mn₂CoAl et environ 59.32 % pour Ti₂CoSi puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires jusqu'à 0.74 eV pour Cr₂ZnSi, 0.69 eV pour Ti₂CoSi et 1.04 eV pour Mn₂CoAl. Après cette augmentation une diminution de la réflectivité se produit pour un intervalle d'énergie allant de 4.25-7.71 eV pour Cr₂ZnSi, 3.41-9.23 pour Ti₂CoSi et 4.25-10.10 eV pour Mn₂CoAl.

Quel que soit l'approximation utilisée la réflectivité du composé Mn₂CoAl est légèrement supérieure à celle des autres composés tels que Ti₂CoSi et Cr₂ZnSi.

IV.6.4.5. Le coefficient d'absorption :

Les coefficients d'absorption de Ti₂CoSi, Mn₂CoAl et de Cr₂ZnSi sont présentés dans la Figure.IV.13. Nous notons que dans les basses énergies, le coefficient d'absorption augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale à des énergies plus élevées.

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour Cr₂ZnSi, le pic fort est observé à 7.14 eV. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 2.87-7.14 eV. Pour Ti₂CoSi et Mn₂CoAl, I_{xx} le plus élevé se produit à 2.51 eV et à 2.70 eV respectivement. Pour Ti₂CoSi et Mn₂CoAl, I_{yy} le plus élevé se produit à 2.51-8.55 eV et 2.89-2.70 eV respectivement.

Quel que soit l'approximation utilisée le coefficient d'absorption du composé Cr₂ZnSi est légèrement supérieur à celui des autres composés tels que Ti₂CoSi et Cr₂ZnSi. Tandis que le coefficient d'absorption du composé Ti₂CoSi est supérieur pour les ultraviolets lointains.

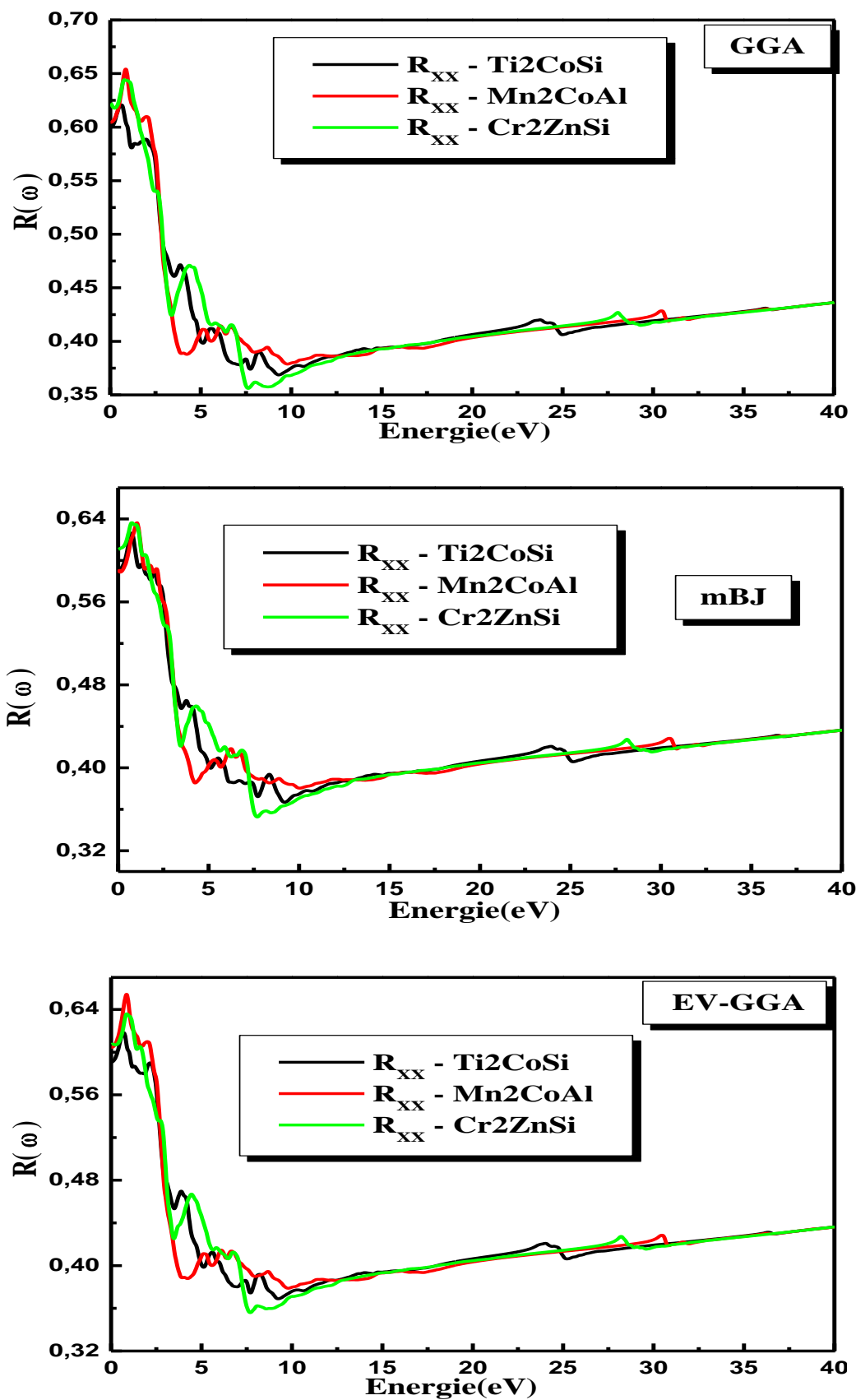


Figure.IV.12 : Spectres de réflectivité des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

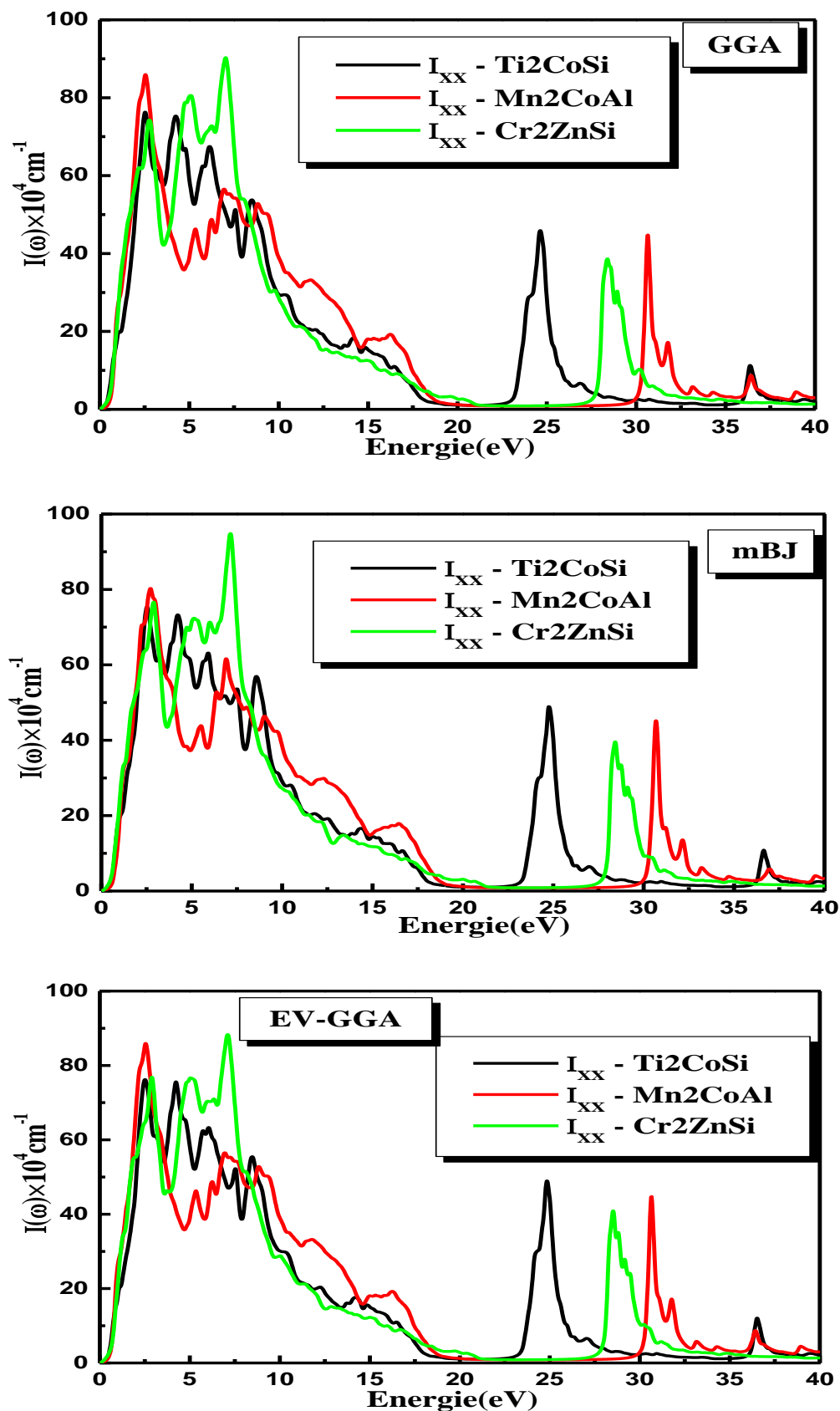


Figure.IV.13 : Le coefficient d'absorption des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

IV.6.4.6. La fonction de perte d'énergie :

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être évaluée à partir de la fonction diélectrique. Elle peut être décrite par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV-18})$$

Qui peut aussi être écrite comme suit :

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV-19})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure.IV.14.

Comme la montre la Figure.IV.14, les spectres de perte d'énergie présentent des valeurs significatives dans la région énergétique comprise entre 3.19 et 6.95 eV pour Mn_2CoAl . Le pic intense est observé à une énergie de 3.19 eV.

En ce qui concerne Cr_2ZnSi , sa gamme d'énergie 3.14-7.30 eV se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le plus élevé est observé à une énergie de 3.14 eV.

Le pic intense est observé à une énergie de 4.42 eV pour Ti_2CoSi . Les spectres de perte d'énergie présentent des valeurs significatives dans la région énergétique comprise entre 2.87-5.97 eV.

Notons que pour les composés d'Heusler Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et de Cr_2ZnSi , le pic majeur survient lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro. Le pic moyen de la fonction de perte d'énergie est la fréquence plasmatique ω_p . Par conséquent, à titre d'exemple l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pointe est 3.19 et 3.14 pour Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi 2.42 eV pour Ti_2CoSi respectivement. Alors la fréquence plasmatique ω_p est égale à $0.367 \cdot 10^{16}$ Hz pour Ti_2CoSi , $0.484 \cdot 10^{16}$ et $0.477 \cdot 10^{16}$ Hz pour Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi respectivement.

Quel que soit l'approximation utilisée la perte d'énergie du composé Mn_2CoAl est légèrement supérieure à celle des autres composés tels que Ti_2CoSi et Cr_2ZnSi .

IV.6.4.7. La conductivité optique $\sigma(\omega)$:

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ est une quantité qui relie la densité de courant ($j(\omega)$) au champ électrique oscillant $E(\omega)$ comme suit [34] :

$$j(\omega) = \sigma(\omega) E(\omega) \quad (\text{IV-20})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [35] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2 \quad (\text{IV-21})$$

La conductivité optique de Ti₂CoSi, Mn₂CoAl et de Cr₂ZnSi est montrée dans la Figure.IV.15. Il y a plusieurs pics dans le spectre de conductivité optique qui correspondent aux transitions interbandes et intrabandes.

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique représenté sur la Figure.IV.15. Des arêtes vives se produisent à 2 eV, 4-10 eV et 25 eV, c'est-à-dire du visible aux régions proches des UV. Un pic proéminent de près de 25, 28 et 31 eV pour les Ti₂CoSi, Cr₂ZnSi et Mn₂CoAl respectivement, est présent dans tous les paramètres optiques et comme indiqué précédemment, représente une transition dans la nature du matériau de métallique à diélectrique et aussi la détérioration du matériau à partir de cette énergie, comme en témoigne le manque de toutes les caractéristiques de l'un des paramètres optiques au-delà de cette énergie.

Quel que soit l'approximation utilisée la conductivité optique du composé Mn₂CoAl est légèrement supérieure à celle des autres composés tels que Ti₂CoSi et Cr₂ZnSi.

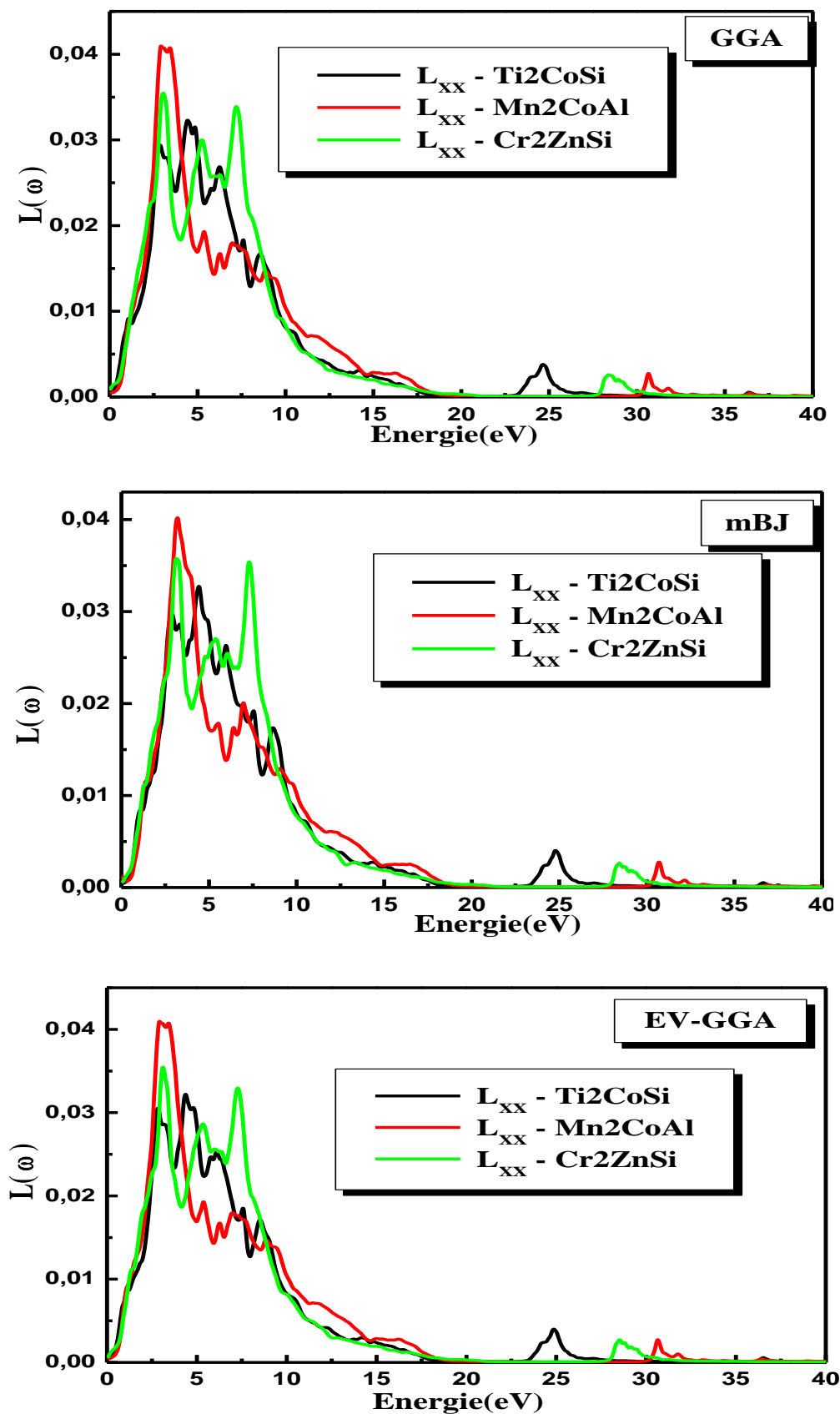


Figure.IV.14 : Spectres de perte d'énergie des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

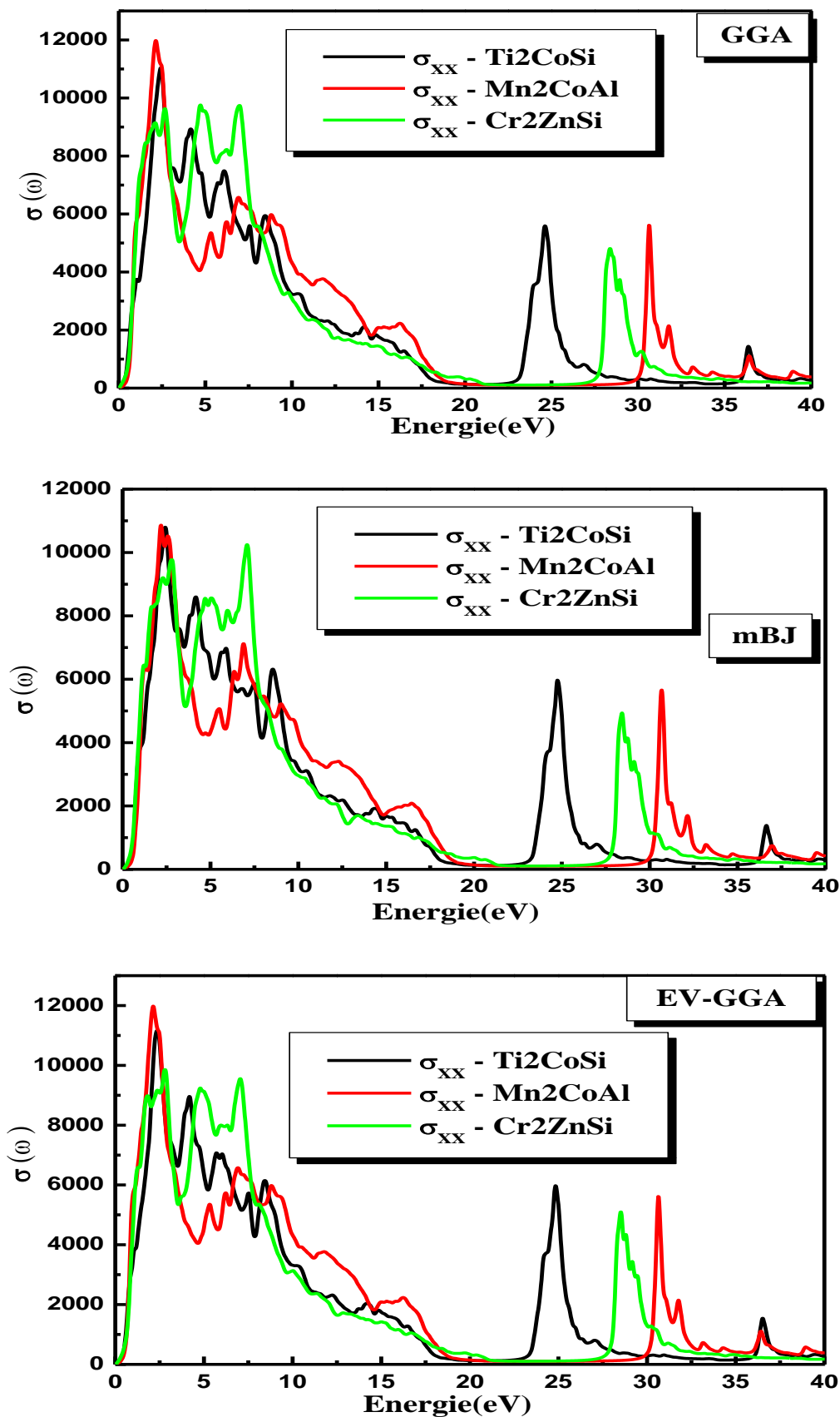


Figure.IV.15 : La conductivité optique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , avec GGA, mBJ et EV-GGA.

IV.7. Propriétés thermoélectriques :

IV.7.1. Les effets thermoélectriques :

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération) ; Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

IV.7.1.1. L'effet Seebeck :

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [36]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure.IV.16). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

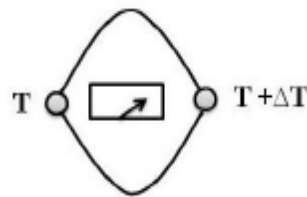


Figure.IV.16 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

IV.7.1.2. L'effet Peltier :

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

IV.7.1.3. L'effet Thomson :

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

IV.7.2. Coefficients thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m.K)

Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

Un gradient de température (dT) appliqué aux extrémités d'un barreau conducteur (Figure.IV.17) engendre spontanément une différence de potentiel (dV) proportionnelle à la différence de température. La constante de proportionnalité S constitue le coefficient Seebeck :

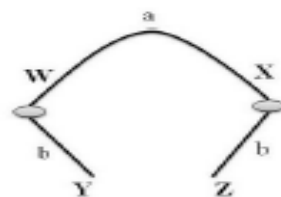


Figure.IV.17 : Schéma descriptif de l'effet Seebeck.

$$S_{AB} = \frac{dV}{dT} \quad (IV - 22)$$

Dans le cas de l'effet Peltier, la quantité de chaleur absorbée (Q) ou générée est proportionnelle au courant électrique (I). La constante de proportionnalité π est le coefficient Peltier :

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (IV - 23)$$

Dans chaque segment dx du matériau, le gradient de flux thermique est donné par :

$$\frac{dQ}{dT} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (IV - 24)$$

Où X est la coordonnée spatiale et τ est le facteur de Thomson, donné par la relation :

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (IV - 25)$$

Les trois coefficients absolus S, π et τ sont liés par les relations :

$$\pi = \tau S T \quad (IV - 26)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (IV - 27)$$

Les applications des effets thermoélectriques nécessitent la présence de deux matériaux différents a et b qui constitueront la jonction. Les coefficients thermoélectriques sont donc liés au couple de matériaux pris séparément selon :

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (IV-28)$$

IV.7.3. Facteur de mérite :

Un TEG (Générateur Thermoélectrique) peut être vu comme une sorte de moteur thermique qui fonctionne en transférant de l'énergie d'une source chaude vers un dissipateur (source froide) en convertissant une partie de cette énergie thermique en électricité. Le rendement η_{TE} d'un module thermoélectrique est défini par le rapport de la puissance électrique produite Pe , sur le flux thermique qui traverse la face chaude Q_C . Son expression est donnée ci-dessous (IV-29) [37, 38]. Cette formule a été obtenue en utilisant les hypothèses suivantes :

- Les propriétés thermoélectriques des matériaux sont constantes.
- La température de chaque côté du module est uniforme.

- Tout le flux thermique transitant de la source chaude à la source froide traverse les matériaux thermoélectriques (les résistances parasites et les résistances de contact sont négligées).
- Les contacts électriques entre les matériaux thermoélectriques sont supposés parfaits.

$$\eta_{TE} = \frac{Pe}{Q_c} = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{(m+1)}{Z \cdot T_c} - \frac{\Delta T}{2 \cdot T_c \cdot (m+1)}} \quad (IV - 29)$$

Avec ΔT la différence de température entre le côté chaud et le côté froid du module, T_c , la température du module côté chaud, m le rapport de la résistance électrique de charge sur la résistance électrique interne du module thermoélectrique. Le facteur de mérite du matériau thermoélectrique, Z (K^{-1}) s'exprime comme suit :

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{K} \quad (IV - 30)$$

Avec : T la température absolue (en Kelvin), S le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck), σ la conductivité électrique et K la conductivité thermique.

Les propriétés de ces matériaux varient de manière significative avec la température, particulièrement en génération thermoélectrique où le gradient de température entre les deux faces du module est important. L'expression de ce rendement devra donc être utilisée avec précaution. On peut tout de même calculer le rendement maximum qui est obtenu pour m_{opt} et vaut [39] :

$$\eta_{TEmax} = \frac{Pe}{Q_c} = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} - \frac{T_F}{T_c}} \quad m_{opt} = \sqrt{1+ZT} \quad (IV - 31)$$

Où T est la température moyenne du module et T_F la température du module côté froid. Malgré la simplicité des hypothèses formulées précédemment, cette formule donne une très bonne estimation du rendement d'un TEG. On remarque que cette formule fait apparaître le facteur de mérite adimensionnel ZT et que son influence est importante sur le rendement. La Figure.IV.18 représente ce rendement pour différentes valeurs du facteur ZT .

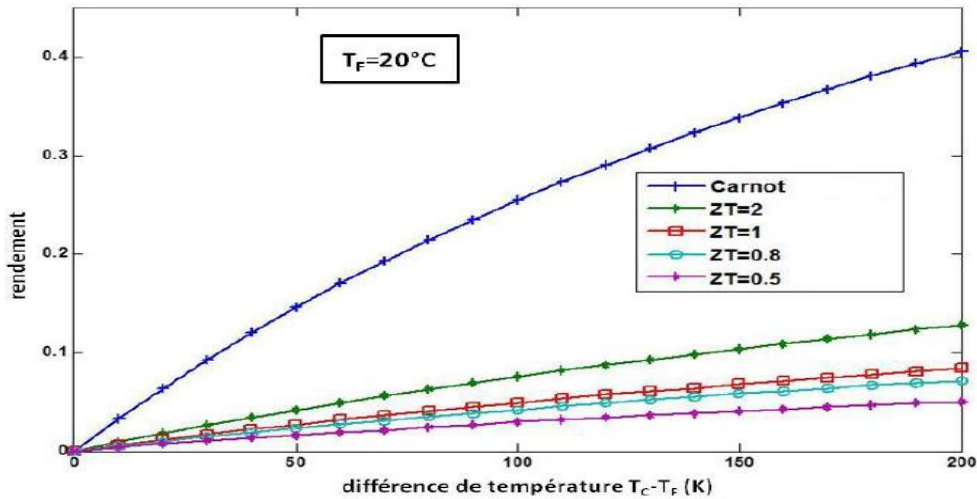


Figure.IV.18 : Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température paramétrée par le facteur de mérite.

Nous venons de voir que les matériaux thermoélectriques performants se devaient avoir un facteur ZT important donc un facteur de mérite Z élevé. Si l'on revient à son expression (IV-30), on peut établir les propriétés d'un bon matériau thermoélectrique. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées et les bons conducteurs thermiques sont également les bons conducteurs électriques. La Figure.IV.19 donne un aperçu de l'évolution des caractéristiques physiques en fonction de la concentration de charges.

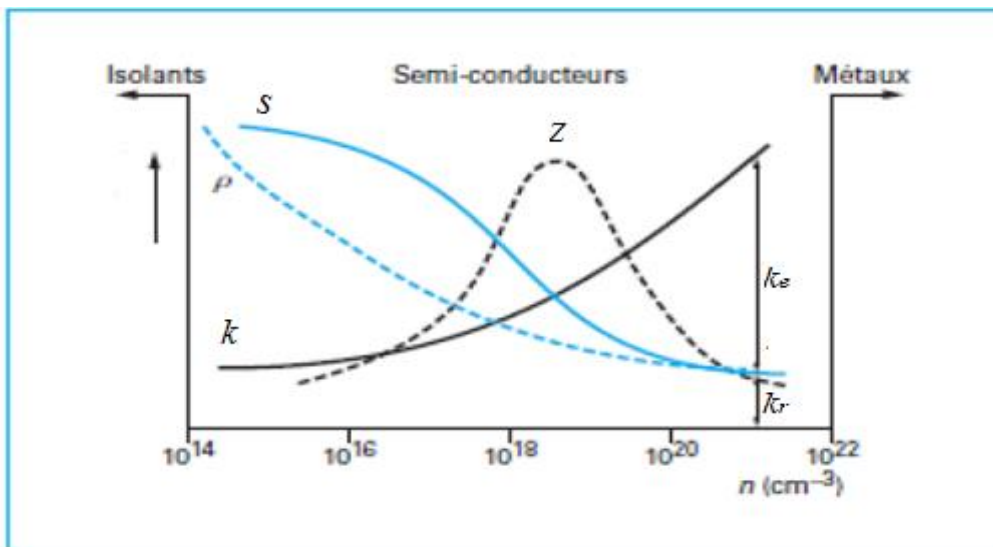


Figure.IV.19 : Coefficient S , ρ ($\sigma = 1/\rho$), K et Z en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante [40].

On peut ainsi s'apercevoir qu'il existe une densité de charge optimale à la maximisation de Z , et que celle-ci correspond au domaine des semi-conducteurs. Par exemple, un module Bi_2Te_3 disponible dans le commerce a un facteur ZT de l'ordre de 1. En laboratoire, un facteur ZT supérieur à 2 [41] a déjà été obtenu, mais il reste encore un certain nombre d'années avant que ce type de matériaux soit disponible pour l'industrie. De plus, comme le facteur de mérite varie avec la température, il est plus exact de prendre en compte un facteur de mérite moyen. Pour les modules disponibles dans le commerce, ce dernier est de l'ordre de 0,5 à 0,8. La Figure.IV.20 suivante permet de visualiser le facteur de mérite adimensionnel des principaux matériaux thermoélectriques.

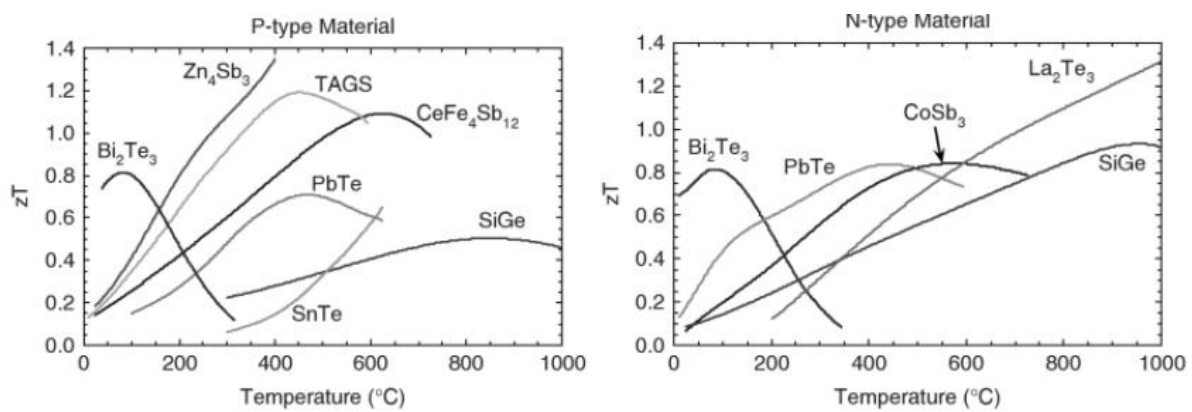


Figure.IV.20 : Facteur de mérite des matériaux thermoélectriques [42].

Les recherches portent à présent sur l'amélioration des performances des matériaux éprouvés (diminution de la conductivité du réseau et amélioration des propriétés électriques), sur l'étude d'autres matériaux (Zintl, skutterudites [43], [44]), ainsi que leurs combinaisons et leurs géométries (couples segmentés [45]).

IV.7.4. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique :

Les couples thermoélectriques sont constitués de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p ($S > 0$) et l'autre de type n ($S < 0$), joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Afin d'optimiser le flux thermique et la résistance électrique du module, les couples (Figure.IV.21) sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement. Sous l'effet d'un courant électrique imposé, les porteurs de charges (électron et trous) se déplacent de la source froide à la source chaude. Le flux thermique (transfert d'entropie) se fait donc de la source froide vers la source chaude, s'opposant à celui de la conduction thermique. Si le premier effet est plus important que le second, la chaleur sera transférée de la source froide à la source chaude faisant ainsi un matériau réfrigérant.

Dans le cas de la génération d'électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

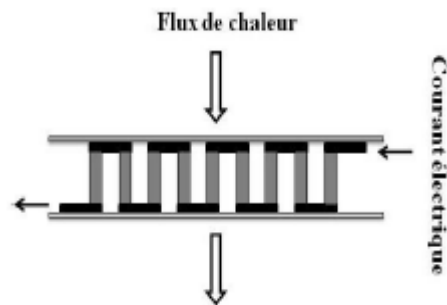


Figure.IV.21 : Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement.

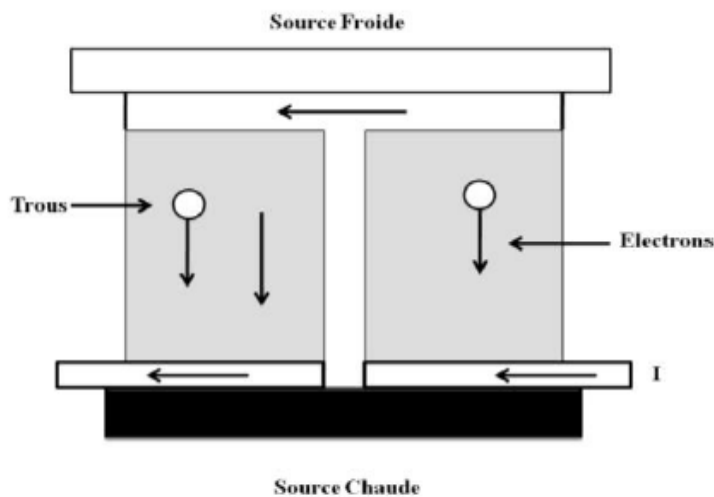


Figure.IV.22 : Schéma descriptif du principe d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique.

IV.7.5. Sélection des matériaux thermoélectriques :

Comme nous l'avons expliqué auparavant, la qualité d'un matériau thermoélectrique est quantifiée par le facteur de mérite $ZT = TS^2 \frac{\sigma}{K}$ qui est en fonction de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et du coefficient de Seebeck.

L'optimisation des matériaux pour une utilisation dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique consiste à maximiser ce facteur de mérite par l'amélioration des propriétés de transport électriques et thermiques. Un bon matériau thermoélectrique présentera donc un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une conductivité thermique faible.

Quelle est donc l'influence de ces différents paramètres sur le facteur de mérite, comment choisir les bons matériaux ? Comment améliorer les matériaux existant déjà.

C'est ce que nous allons tenter de comprendre au travers des différents moyens d'intervenir sur ce facteur de mérite, c'est à dire le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique.

De nombreux Nouveaux matériaux thermoélectriques ont été développés à partir des années 1990 pour les raisons expliquées auparavant. Parmi ces matériaux on peut citer : Les semis Heuslers, Les Skutterudites, les clathrates, les oxydes.

Dans cette section, nous explorons le comportement de transport des composés d'Heusler de Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi en utilisant les calculs de premier principe en combinaison avec la théorie du transport de Boltzmann. Le calcul de spin non polarisé montre une grande densité d'états (DOS) au niveau de Fermi (E_F) et est incapable de fournir la dépendance correcte en température des coefficients de transport.

Nous explorons ici l'applicabilité du modèle à deux courants pour comprendre le comportement de transport des composés d'Heusler Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

L'effet thermoélectrique a été étudié uniquement pour le cas spin-down des composés Ti_2CoSi et Mn_2CoAl présentant un comportement semi-conducteur avec un gap d'énergie de 0,97222 et 0,50139 eV, et pour le cas spin-up du composé Cr_2ZnSi présentant un comportement semi-conducteur avec un gap d'énergie 0.44216 eV.

Le facteur de mérite ou la performance d'un composé thermoélectrique est défini par $ZT=S^2\sigma T/\kappa$, où S est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique et κ la conductivité thermique. Pour les excellents matériaux thermométriques, ZT est proche de l'unité ou supérieure à l'unité [46]. Pour le calcul de ZT, nous avons d'abord étudié le coefficient de Seebeck, puis nous avons discuté les conductivités thermique et électrique. Enfin, les ZT calculés sont donnés.

IV.7.5.1. Coefficient de Seebeck :

Le gradient de température entre les deux matériaux différents crée une différence potentielle d'effet Seebeck. Les électrons libres se déplacent de la température la plus élevée vers la température la plus basse. Le coefficient de Seebeck (C.S) est défini en unités de Volt par Kelvin [47]. La Figure.IV.23 montre la variation de C.S par rapport au potentiel chimique pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante) de 600 et 800 K (température ambiante). Les valeurs de μ_0 pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi sont 9.87, 9.75 et 10.05 eV avec GGA et 9.55, 9.7 et 10.01 eV avec mBJ, respectivement. Les résultats montrent que la valeur la plus élevée du coefficient de Seebeck pour les structures considérées est obtenue à température ambiante.

Pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi de type p, les coefficients Seebeck ont des valeurs maximales de $1256.87\mu V / K$ (à 300 K), $761.02\mu V / K$ (à 300 K) et $765.35\mu V / K$ (à 300 K), respectivement avec GGA et $1260.214\mu V / K$ (à 300 K), $1332.35 \mu V / K$ (à 300 K) et $1067.63 \mu V / K$ (à 300 K) respectivement avec mBJ, ce qui montre que ces composés sont des bons candidats pour les matériaux thermoélectriques.

La Figure.IV.23 montre que le graphique de C.S augmente avec la température à 300 K pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , puis décroît de manière presque exponentielle avec la température dans les types n et p.

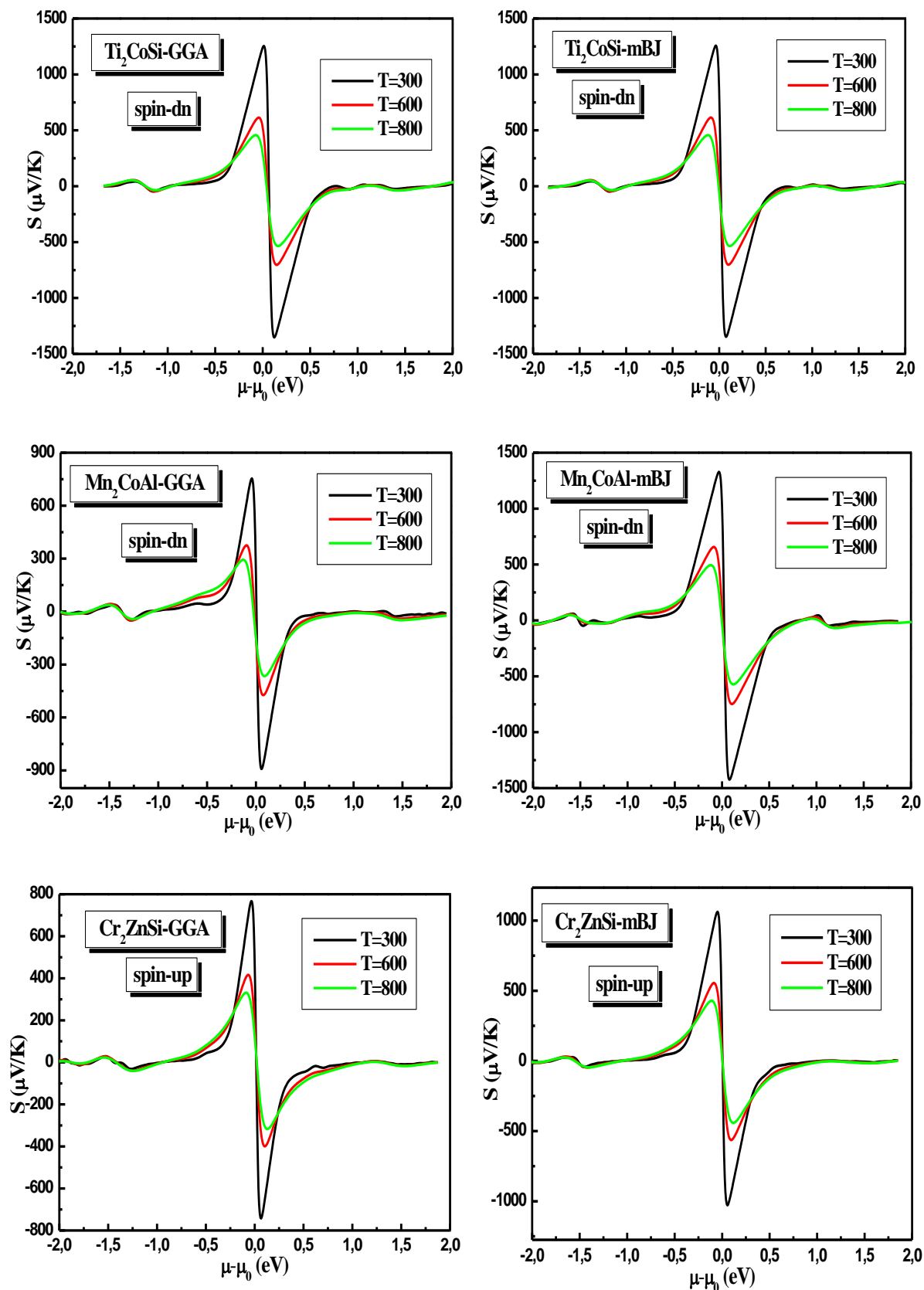


Figure.IV.23 : La variation de Coefficient Seebeck par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.

IV.7.5.2. Conductivité thermique :

La conduction de la chaleur dans un matériau ou la conductivité thermique provient de contributions électroniques et de réseau [48]. Dans les calculs actuels, la partie électronique de la conductivité thermique, κ_{el} , est obtenue en supposant qu'elle est indépendante du temps de relaxation τ , auquel on donne κ_{el}/τ .

Les bons matériaux thermoélectriques ont une faible conductivité thermique.

La Figure.IV.24 présente les conductivités thermiques par rapport au potentiel chimique pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl and Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K.

La conductivité thermique pour la température ambiante reste approximativement nulle entre (-0.4, -0.5, -0.35) eV et (0.4, 0.5, 0.35) eV potentiel chimique pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , respectivement à 300, 600 et 800 K avec GGA et mBJ. Dans cette région, ces composés ont une efficacité maximale.

La Figure. IV.24 montre que la conductivité thermique diminue avec la température à 300, 600 et 800 K pour Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi puis augmente avec la température. Cette propriété augmente avec la température dans les types n et p.

IV.7.5.3. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est définie par le flux d'électrons libres dans un composé. Le mouvement des électrons des régions à haute température aux régions à basse température est un courant électrique [49]. Les bons matériaux thermoélectriques ont une conductivité électrique élevée.

La Figure.IV.25 présente les conductivités électriques par rapport au potentiel chimique pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K.

La Figure.IV.25 montre que la conductivité électrique diminue avec la température de 300, 600 et 800 K à des températures données pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , puis identique à d'autres températures. De plus, cette propriété est constante avec la température dans les types n et p avec GGA et mBJ.

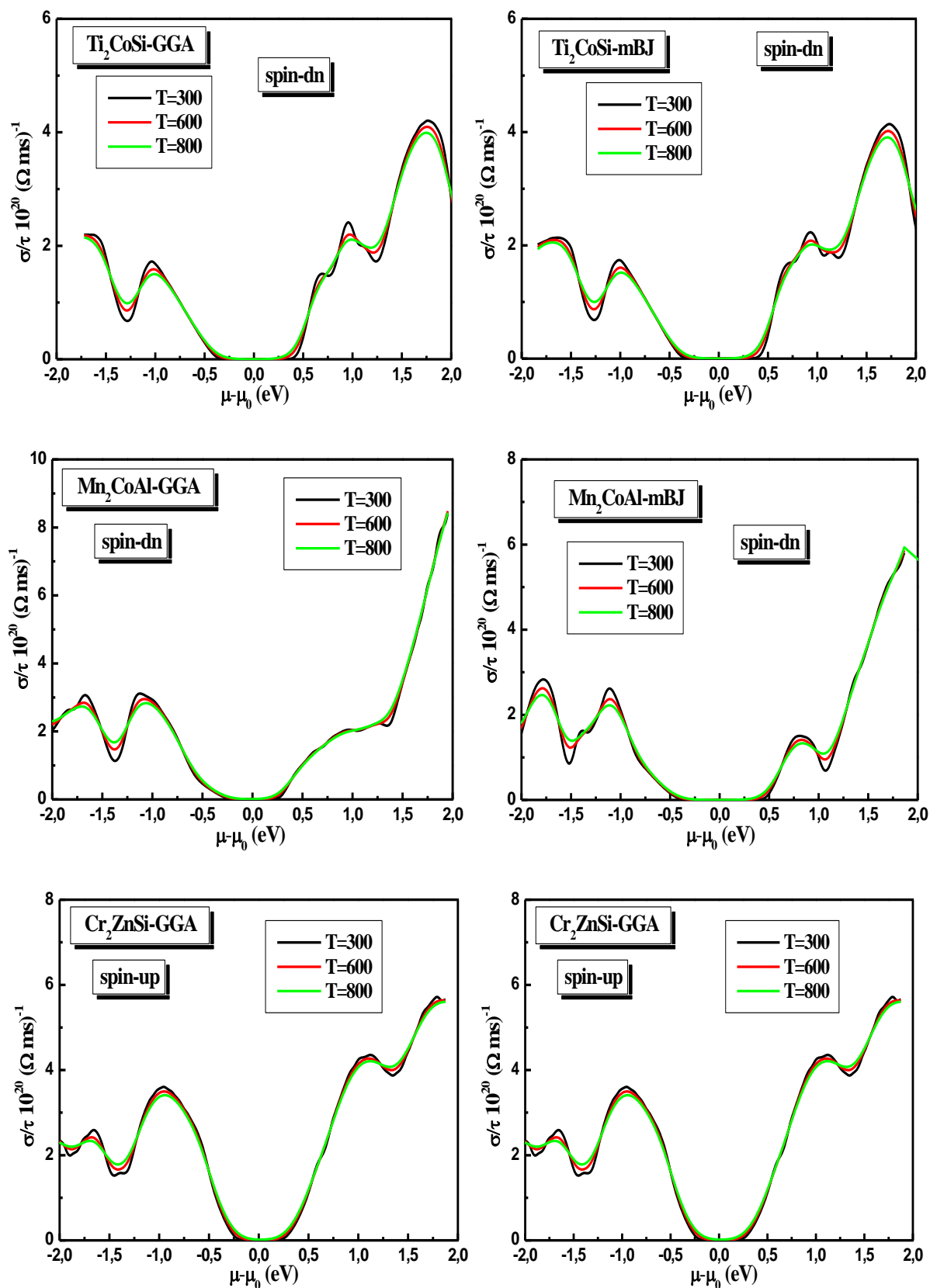


Figure.IV.24 : La variation de conductivité thermique par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.

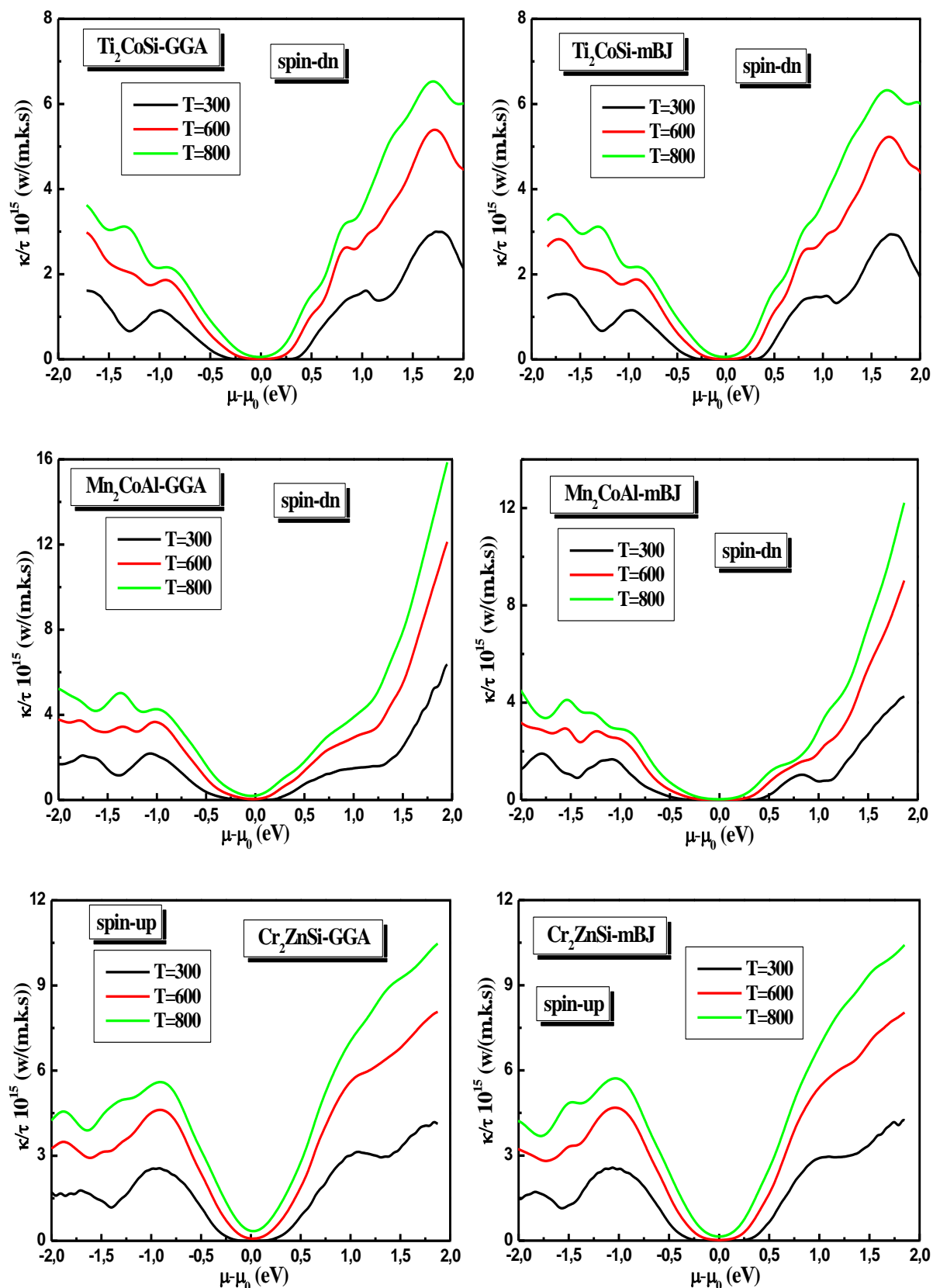


Figure.IV.25 : La variation de conductivité électrique par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.

IV.7.5.4. Facteur de mérite :

La Figure.IV.26 présente le facteur de mérite ZT pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

La Figure.IV.26 montre que, à la température ambiante, ZT pour Ti_2CoSi est proche à l'unité (0.984 pour le type-p et 0.986 pour le type-n) avec GGA et mBJ respectivement.

ZT augmente brusquement à partir de zéro et la valeur maximale est obtenue à -0.09 et 0.13 eV des potentiels chimiques avec GGA et mBJ pour le composé Ti_2CoSi .

Pour les autres composés, Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi sont proche à l'unité (0.951 pour le type-p et 0.972 pour le type-n avec GGA, 0.985 pour le type-p et 0.987 pour le type-n avec mBJ) et (0.954 pour le type-p et 0.946 pour type-n avec GGA, 0.976 pour type-p et 0.968 pour type-n avec mBJ). ZT augmente brusquement à partir de zéro et la valeur maximale est obtenue (à -0.09 et 0.10 eV avec GGA et -0.98 et 0.13 eV avec mBJ) et (-0.08 et 0.10 eV avec GGA et -0.10 et 0.10 eV avec mBJ) potentiels chimiques pour Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , respectivement.

Par conséquent, ces composés peuvent être utilisés pour les dispositifs thermoélectriques.

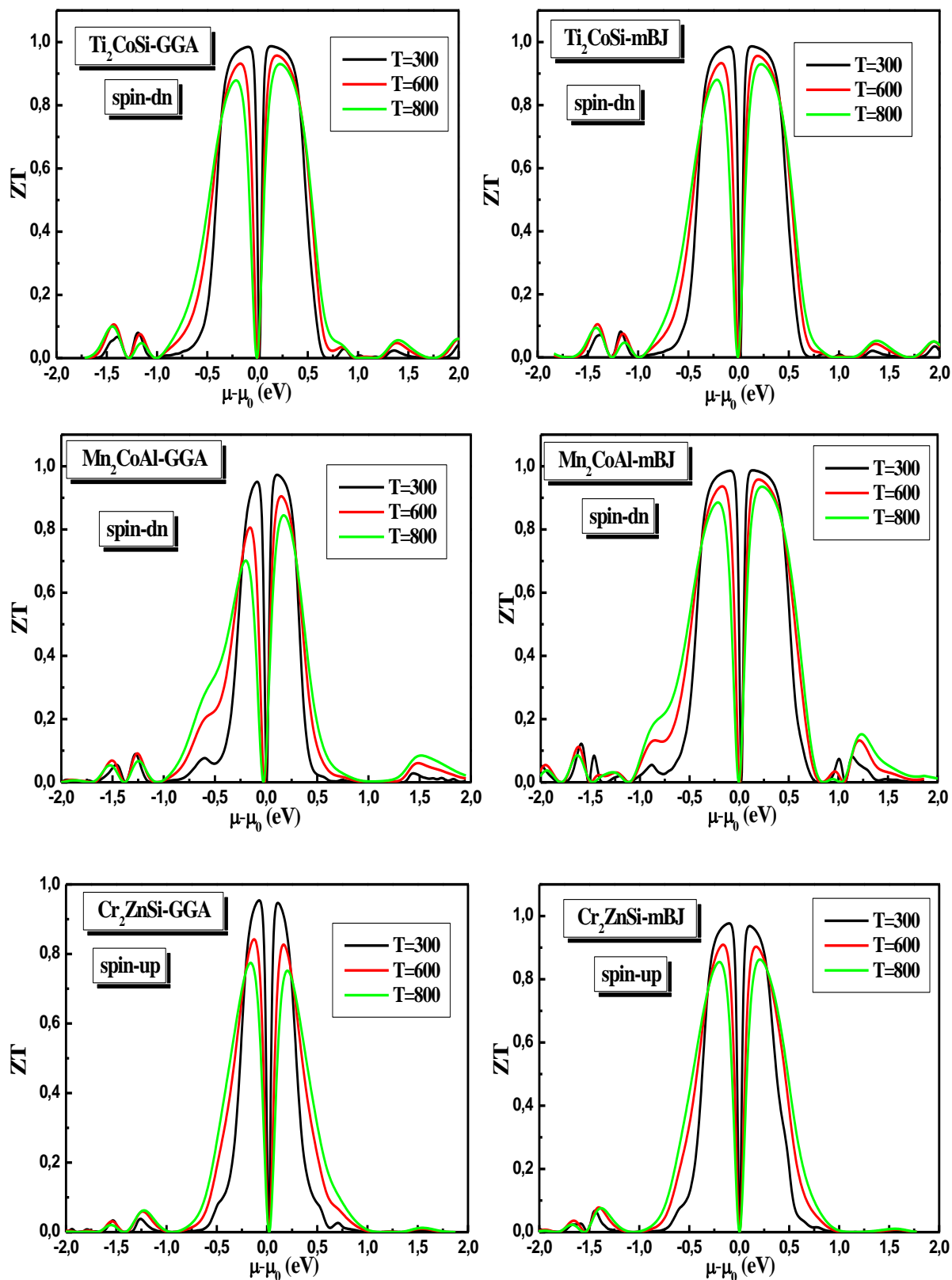


Figure.IV.26 : La variation de facteur de mérite par rapport au potentiel chimique des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi à 300 (température ambiante), 600 et 800 K avec GGA et mBJ.

Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [2] L. Hedin, B. I. Lundqvist and J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys. 124 221101 (2006).
- [5] E. Engel, S. H. Vosko Phys. Rev. B47, 13164 (1993).
- [6] O. Jepsen, Andersen, O.K : Sol. Stat. Commun. 9, 1763 (1971).
- [7] J. A. Wilson, A. D. Yoffe : Phys. Adv. 18, 193 (1969).
- [8] K. Georg, H. Madsen, D. J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 67 (2006).
- [9] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, Journal of Physics D : Applied Physics 40 1507(2007).
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 244 (1944).
- [11] A. Jakobsson, P. Mavropoulos, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, M. Ležaić, B. Sanyal,1 and I. Galanakis, PHYSICAL REVIEW B 91, 174439 (2015).
- [12] I. Galanakis and E. Şaşıoğlu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011).
- [13] B. Chalmers, Structure et Propriétés des Solides, Ed Masson, Paris, New York, 65(1987).
- [14] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 4869(1987).
- [15] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420(1998).
- [16] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université 287, 325 (1983).
- [17] J. S. Tell, Phys. Rev. 104 1760(1956).
- [18] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [19] H. A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, 333(1956).
- [20] R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 547 (1926).
- [21] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [22] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B 66 165105 (2002).
- [23] S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, Phys. Rev. B 60 8610(1999).

- [24] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes, unpublished (1998).
- [25] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin : Springer-Verlag, 233(1999).
- [26] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54 1673 (1996).
- [27] M. Fox, Optical Properties of Solids. New York : Oxford University Press (2001).
- [28] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids : Optical Properties of Electrons in Matter. UK : Cambridge University Press. (2002).
- [29] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran and M. Haneef, Computational Materials Science. 58 71 (2012).
- [30] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B 12 5016(1975).
- [31] D.R. Hartree. Proc. Camb. Philos. Soc. 24 89 (1928).
- [32] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson and S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. 82 1221 (1999).
- [33] D. R. Penn, Phys. Rev. B 128 2093 (1962).
- [34] J. M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M.E. Kordesch : J. NonCryst. Solids 440, 31 (2016).
- [35] C.Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo : Computer Physics Communications 175, 1 (2006).
- [36] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Königlichen Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265 (1823).
- [37] G. J. Snyder, “Thermoelectric Power Generation: Efficiency and Compatibility,” in Thermoelectrics Handbook Macro to Nano, CRC Press, (2006).
- [38] H. Julian Goldsmid, “Theory of thermoelectric refrigeration and generation,” in In Introduction to Thermoelectricity, Springer Berlin Heidelberg, , pp. 7–21 (2010).
- [39] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press, (2006).
- [40] B. Lenoir, “Thermoélectricité : des principes aux applications,” Transport, pp. 1–19, (1990).
- [41] R. L. Cataldo and G. L. Bennett, U. S. Space Radioisotope Power Systems and Applications : Past, Present and Future, Radioisotopes - Applications in Physical Sciences. (2011).

- [42] R. D. Abelson, “Space Missions and Applications,” in *Thermoelectrics Handbook*, , pp. 56–6 (2010).
- [43] T. Caillat, J. Sakamoto, A. J. A. C. K. Huang, J. Cheng, J. Paik, P. Gogna, and P. J. Fleurial, “Status of skutterudite-based segmented thermoelectric technology components development at JPL,” in *STAIF 23rd Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion*, Albuquerque, New Mexico, (2006).
- [44] T. Caillat, S. Firdosy, S. C. B. Li, J.-A. Paik, C.-K. Huang, J. Cheng, J.-P. Fleurial, V. Ravi, and E. J. Brandon, “advanced high-temperature thermoelectric devices,” in *DOE Thermoelectric Applications Workshop*, (2009).
- [45] J.-P. Fleurial, S. Bux, C.-K. Huang, B. J. Cheng, T. Vo, P. von Allmen, T. Caillat, Y. Pei, A. Lalonde, A. Zevalkink, A. May, E. Toberer, G. Snyder, D. King, K. Star, J. Ma, R. Kaner, B. Dunn and C. C. S. Kauzlarich, ‘Advanced high temperature bulk thermoelectric materials,’ *Proceedings of Nuclear and Emerging Technologies for Space 2011*, A. nuclear society, Ed-(2011).
- [46] H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Ghazanfari, Iftikhar Ahmad, M. A. Saeed, *Comput. Mater. Sci.* 65 509-519 (2012).
- [47] M. Bilal, Banaras Khan, H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Maqbool, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, *Comput. Phys. Commun.* 185 1394–1398 (2014).
- [48] H. A. Rahnamaye Aliabad, Z. Parvizi, *Comput. Mater. Sci.* 93 125–132 (2014).
- [49] H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Kheirabadi, *Physica B : Condens. Matt.* 433 157-164 (2014).

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de notre recherche consiste à chercher de nouveaux matériaux regroupant à la fois plusieurs propriétés. Notre contribution à l'investigation de ce type des matériaux est consacrée aux alliages d'Heusler. L'investigation des différentes propriétés de ces matériaux a été faite en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant les approximations GGA, mBJ et EV-GGA.

Dans la première partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et enfin les propriétés élastiques et mécaniques des alliages d'Heusler CoVTiX (X=As, Si). L'étude des propriétés structurales a montré que ces matériaux se cristallisent dans la structure de type 2 et étaient plus stables dans la phase ferromagnétique dans tous les types (1, 2 et 3). Lorsqu'on remplace l'atome As par l'atome Si, on observe une diminution du paramètre de maille avec une augmentation de module de compressibilité B.

L'étude des propriétés électroniques : la structure de bandes montre que le composé CoVTiAs est un métal dans l'approximation GGA, mais dans l'approximation mBJ le matériau se comporte comme un métal pour les spins majoritaires et un semi-conducteur pour les spins minoritaires, ce type de matériaux est demi-métal (Half-metal). Pour le composé CoVTiSi dans les approximations GGA et mBJ se comporte comme un métal pour les spins minoritaires et un semi-conducteur pour les spins majoritaires, donc le composé CoVTiSi est un demi- métal avec un gap indirect E_g^{\uparrow} . Les deux composés ont une polarisation en spin égal à 100%, On note que le moment magnétique total est égal à $1 \mu_B$ pour le composé CoVTiAs et $2 \mu_B$ pour le composé CoVTiSi. On conclut que l'atome X a un effet sur le moment magnétique total.

Enfin, nous avons étudié les propriétés élastiques et mécaniques, ils ont montré que les composés CoVTiX (X=As, Si) sont mécaniquement stables, plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement, très anisotropes et sont plus rigides dans les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ et que leurs comportements mécaniques sont différents et dépendent des directions d'applications de la contrainte. Ils peuvent être classés parmi les composés ductiles, considérablement rigides. Le module de Young atteint un maximum dans les directions $\langle 111 \rangle$ et un minimum dans les directions $\langle 100 \rangle$ pour le type 2, ces composés sont plus rigides dans les directions $\langle 111 \rangle$. Dans notre cas, les valeurs du coefficient de poisson sont presque supérieures à 0.33 indiquant le caractère métallique de ces composés dans les trois types.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques pour les composés d'Heusler Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi .

Pour l'étude des propriétés structurales : dans les deux types (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi) les composés Ti_2CoSi et Mn_2CoAl étaient plus stables dans la phase ferromagnétique et pour le composé Cr_2ZnSi la phase la plus stable est la phase antiferromagnétique. Les trois composés ont montré que ces matériaux préfèrent se cristalliser dans le type Hg_2CuTi .

Pour l'étude des propriétés électroniques : Les composés Ti_2CoSi et Cr_2ZnSi sont des demi-métalliques dans les approximations GGA, mBJ et EV-GGA avec un gap indirect $E_{g_L}^F$ et un gap direct $E_{g_L}^L$ respectivement. Le composé Mn_2CoAl est un demi-métal avec un gap indirect $E_{g_X}^F$ dans les approximations GGA et mBJ et il est métal dans l'approximation EV-GGA. Tous les composés ont une polarisation en spin égal à 100%. Le composé Cr_2ZnSi présente un moment magnétique de spin total nul alors il peut être également classé dans les antiferromagnétiques demi-métalliques, autrement dit ferrimagnets demi-métalliques totalement compensés. Les deux autres composés, Ti_2CoSi , Mn_2CoAl , montrent un moment magnétique de spin total net de 3 et 2 μ_B respectivement.

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la fonction de perte d'énergie, et la conductivité optique pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , qui ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-40) eV. Les résultats obtenus sont prédictifs et servent de bonnes références pour les futurs travaux expérimentaux.

À la fin de ce travail, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques (le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et électrique et le facteur de mérite) pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi qui sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs. Un bon matériau thermoélectrique présentera un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une conductivité thermique faible. Le facteur de mérite ou la performance d'un composé thermoélectrique est défini par $ZT=S^2\sigma T/\kappa$. Pour le calcul de ZT, nous avons d'abord étudié le coefficient de Seebeck, puis discuté les conductivités thermiques et électriques. Enfin, les ZT calculés sont donnés. Pour les excellents matériaux thermométriques, ZT est proche de l'unité ou supérieure à l'unité dans notre cas le facteur de mérite est proche à l'unité ce qui implique que nos matériaux sont des excellents matériaux thermoélectriques.

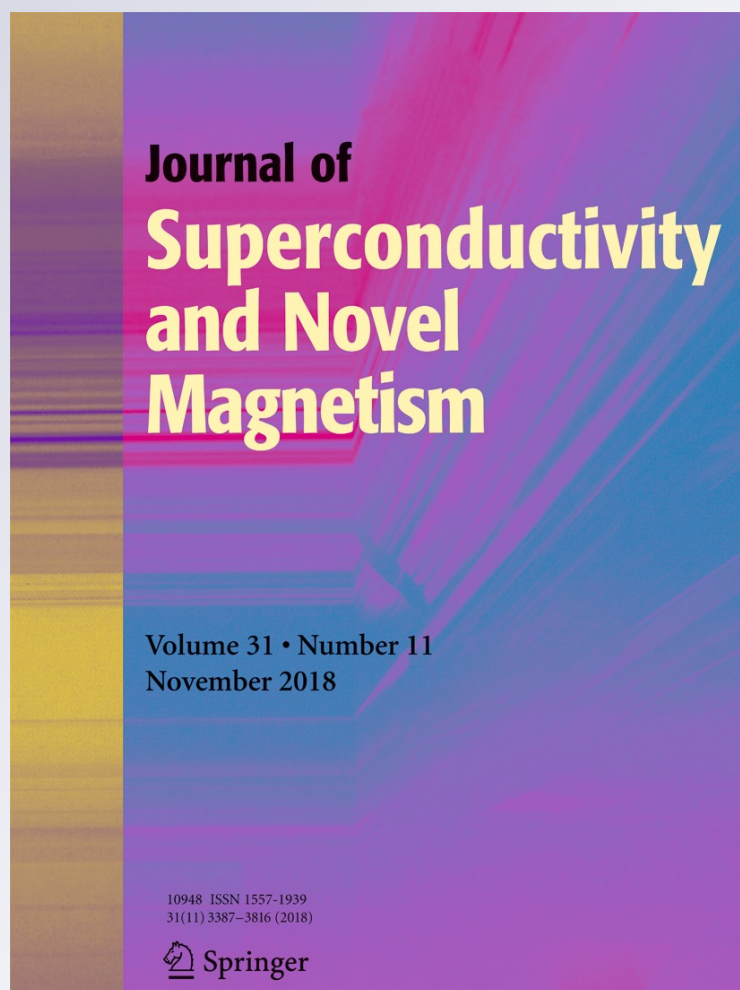
*Theoretical Investigation of Structural,
Electronic, Magnetic, and Mechanical
Properties of Quaternary Heusler Alloys
CoVTiX (X = As, Si)*

**Dj Mokhtari, H. Baaziz, Dj Guendouz,
Z. Charifi & B. Hamad**

**Journal of Superconductivity and
Novel Magnetism**
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939
Volume 31
Number 11

J Supercond Nov Magn (2018)
31:3625-3636
DOI 10.1007/s10948-018-4614-y



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Theoretical Investigation of Structural, Electronic, Magnetic, and Mechanical Properties of Quaternary Heusler Alloys CoVTiX ($X = \text{As, Si}$)

Dj Mokhtari^{1,2} · H. Baaziz^{1,2} · Dj Guendouz^{1,2} · Z. Charifi^{1,2} · B. Hamad^{3,4}Received: 30 December 2017 / Accepted: 16 February 2018 / Published online: 6 March 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The structural, electronic, magnetic, and mechanical properties of CoVTiAs and CoVTiSi quaternary Heusler alloys are studied using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method in the framework of the density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) is chosen for the exchange-correlation energy, whereas the modified Becke-Johnson (mBJ) formalism is applied for the electronic properties. Both CoVTiAs and CoVTiSi are stable in the type 2 (FM) structure. The mechanical properties of CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) are predicted from the calculated elastic constants. Results identify that these compounds are mechanically stable. Our results with the mBJ approximation predict that CoVTiAs and CoVTiSi alloys are half-metallic ferromagnets with band gaps of 0.450 and 0.424 eV, respectively.

Keywords Quaternary Heusler compound · AFM · Elastic constants · Half metallic · Magnetic properties

1 Introduction

In recent years, Heusler alloys have attracted the attention of many researchers due to their uses in spintronic applications such as tunneling magnetoresistance (TMR) and giant magnetoresistance (GMR) [1]. There are two classes of Heusler alloys that include full- (FHA) and half-Heusler alloys (HHA). The FHA have L_{21} structure with X_2YZ chemical composition forming four interpenetrating face-centered cubic (fcc) lattices, where X and Y are transition metals and Z is a main group element. However, the HHA has the $C1_b$ structure with the XYZ chemical composition forming three interpenetrating fcc lat-

tices and one vacant lattice. Most of these alloys exhibit half-metallic electronic property with a semiconducting structure in only one spin direction, whereas the other spin channel is strongly metallic. Another category of Heusler compounds known as quaternary Heusler alloys with the chemical formula $XX'YZ$ with LiMgPdSb-type crystal structure and $F\bar{4}3m$ space group [2, 3] have attracted a great deal of interest. Galanakis [4] predicted that $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Mn}[\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x]$, and $[\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x]_2\text{MnAl}$ are typically half-metallic ferromagnets with total spin magnetic moments that vary linearly between 2 and 4 μ_B for Fe_2MnAl and Co_2MnAl compounds, respectively. The substitutional series of the quaternary Heusler compound $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ [5] was synthesized and investigated both experimentally and theoretically. For example, Alijani et al. have performed theoretical and experimental investigations of NiFeMnGa, NiCoMnGa, and CuCoMnGa [6]. They found that NiFeMnGa and NiCoMnGa exhibit excellent half-metallic ferromagnetism, while CuCoMnGa was found to be a metallic ferromagnet. In addition, Goa et al. studied the electronic, structural, and magnetic properties of CoFeCrZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, and Ge}$) [7] using full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method. They found that both CoFeCrGa and CoFeCrGe quaternary Heusler alloys are nearly half

✉ H. Baaziz
baaziz.hakim@yahoo.fr

¹ Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, University of M'Sila, M'Sila, Algeria

² Department of Physics, Faculty of Science, University of M'Sila, 28000 M'Sila, Algeria

³ Physics Department, University of Arkansas, Fayetteville, AR 72701, USA

⁴ Physics Department, University of Jordan, Amman 11942, Jordan

metals, while CoFeCrAl and CoFeCrSi are excellent half-metallic (HM) ferromagnets with gaps of 0.16 and 0.28 eV, respectively. Nehra et al. [8] also showed that CoFeCrAl exhibits a HM ferromagnetic structure with a band gap of 0.41 eV around the Fermi level in the minority spin channel. Experimentally, the quaternary equiatomic Heusler alloy (CoFeMnGe) was found to have the cubic Heusler structure of LiMgPdSn type with a considerable amount of DO₃ disorder at Curie temperature of 750 K [9]. Using FP-LAPW method, Berri et al. [10] predicted a ferromagnetic half-metallic behavior of ZrFeTiAl, ZrFeTiSi, ZrFeTiGe, and ZrNiTiAl alloys with total magnetic moments of 1, 2, 2, and 3 $\mu_B/f.u.$, respectively, and large gap values between 0.56 and 0.92 eV. Furthermore, Wei et al. predicted half-metallic ferromagnetic structure of NiCoCrAl, NiCoCrGa, and NiFeCrGa alloys [11]. Moreover, FeMnScZ ($Z = Al, Ga, \text{ and } In$) alloys were predicted to be half-metallic ferromagnets with total magnetic moments of 3 $\mu_B/f.u.$ [12]. Another series of CoFeMnZ ($Z = Si, As, \text{ and } Sb$) quaternary Heusler alloys were predicted to have ferromagnetic half-metallic behavior with high magnetic moment and Curie temperature [13]. Recently, Mohamedi et al. [14] reported a theoretical study of the elastic, electronic, and thermal properties of CoMnCrZ ($Z = Al, As, Si, \text{ and } Ge$) compound using FP-LAPW method. The authors pointed out that the type 1 structure with the FM configuration is energetically more favorable than types 2 and 3 structures. It has been found that the CoMnCrGe, CoMnCrAl, CoMnCrSi, and CoMnCrAs quaternary Heusler compounds are half-metallic ferromagnets with half-metallic gaps of 0.03, 0.19, 0.34, and 0.50 eV, respectively.

Motivated by the promising properties of the quaternary Heusler compounds specially those containing Co, V, and Ti elements, we performed computational investigation by first-principle calculations to study the structural, mechanical, electronic, and magnetic properties of CoVTiX ($X = As, Si$) alloys. To our knowledge, there is no comprehensive theoretical or experimental study on these compounds. The rest of the paper is organized as follows: Section 2 outlines the computational methods used in our study. The results discussed in this paper are obtained using density functional theory (DFT) and are presented in Section 3, and Section 4 summarizes our main results.

2 Computational Details

First-principle calculations were performed using the FP-LAPW method as implemented in the Wien2K [15] code to study the structural, mechanical, and magnetic properties of CoVTiX ($X = As, Si$) compounds. The electron-electron interaction was treated within the generalized gradient

approximation (GGA) by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) exchange correlation potential [16] in the case of the structural and mechanical properties. However, the modified Becke-Johnson potential (mBJ) [17] was adopted to obtain the electronic structure. The expansion of the valence wave functions inside the non-overlapping muffin-tin spheres were confined to $l_{\max} = 10$, while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\max} = 14$. In order to achieve energy convergence, the wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with a cutoff of $K_{\max} = 8/R_{MT}$ where R_{MT} denotes the smallest atomic sphere radius and K_{\max} gives the magnitude of the largest K vector in the plane-wave expansion. The R_{MT} are taken to be in the range 1.8–2.15 atomic units (a.u.) for Co, V, Ti, As, and Si atoms for all types. Brillouin zone (BZ) integrations within the self-consistency cycles were performed via the tetrahedron method [18, 19] using 47k points for CoVTiX ($X = As, Si$) in their irreducible BZ (IBZ). The energy convergence was obtained when the difference is less than 0.1 mRy.

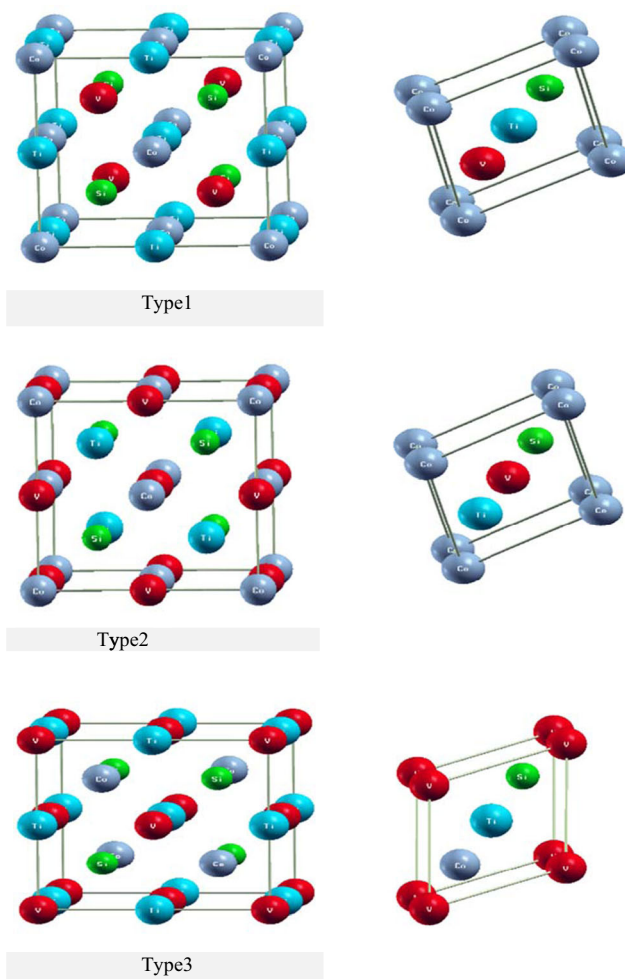


Fig. 1 Crystal structure of CoVTiX ($X = As, Si$) at different types

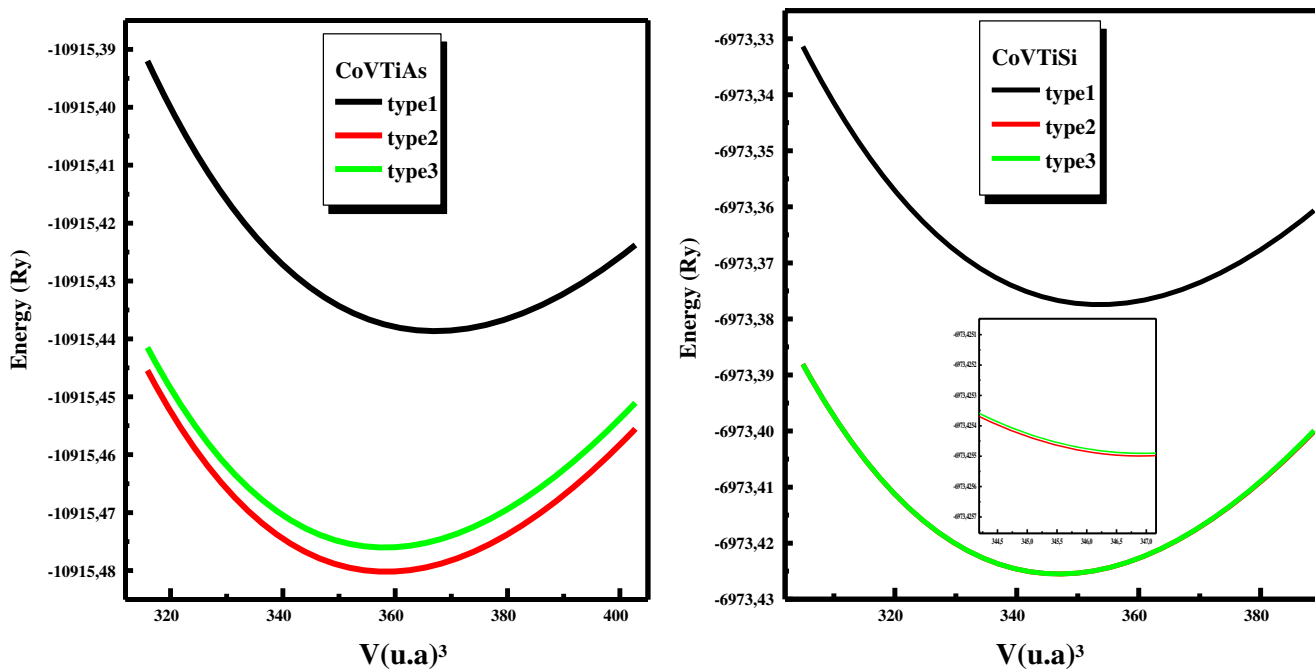


Fig. 2 Variation of total energies as a function of volume of unit cell using GGA for CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) at different types

3 Results and Discussions

In this section, we present the structural, mechanical, and electronic properties of CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) alloys.

3.1 Structural Properties

The quaternary Heusler alloys have $XX'YZ$ chemical structure with 1:1:1:1 stoichiometry, where $X, X',$ and Y

are transition metals and Z is a main group element. These compounds crystallize in the LiMgPdSn crystal structure with a space group $F\bar{4}3m$. In general, in LiMgPdSn-type quaternary Heusler alloys can have three different types as shown in Fig. 1. These types are as follows: (i) type 1: $X (0, 0, 0), X' (1/4, 1/4, 1/4), Y (1/2, 1/2, 1/2),$ and $Z (3/4, 3/4, 3/4),$ (ii) type 2: $X (0, 0, 0), X' (1/2, 1/2, 1/2), Y (1/4, 1/4, 1/4),$ and $Z (3/4, 3/4, 3/4),$ and (iii) type 3: $X (0, 0, 0), X' (1/4, 1/4, 1/4), Y (1/2, 1/2, 1/2),$ and Z

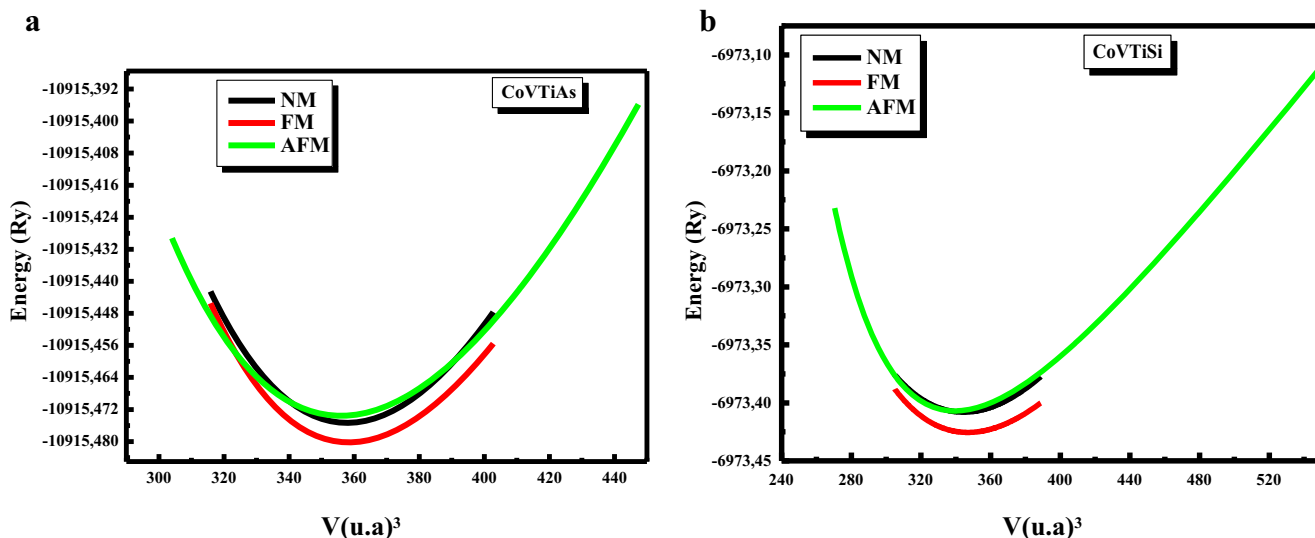


Fig. 3 Variation of total energies as a function of volume of unit cell using GGA for CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) in the three magnetic states FM, AFM, and NM

(3/4, 3/4, 3/4). In order to obtain the ground state structure of each alloy and find the favorable magnetic state, we performed total energy calculations as a function of volume for the three different possible site occupations for non-magnetic (NM), ferromagnetic (FM), and antiferromagnetic (AFM) states. The structures of all quaternary Heusler alloys were optimized by calculating the total energy as a function of volume, which was followed by fitting the data with Murnaghan equation of state [20]. The site occupation preference is obtained by comparing the total energy versus volume of the three types of CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) compounds as shown in Fig. 2. From this figure, one can see that CoVTiAs and CoVTiSi prefer to crystallize in the type

2 structure. Our calculations show that the energy difference of the two types (2 and 3) is only about $\Delta E = 10^{-4}$ Ry. The most stable magnetic structure is found to be the FM structure as compared with the AFM and NM states for CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) compounds in all types (1, 2, and 3), see Fig. 3. In Fig. 3a, b, type 2 of both compounds CoVTiAs and CoVTiSi has the lowest energy curve. Therefore, it is clear that the most stable phase at ambient pressure is type 2 structure. Similar compounds such as CoMnCrZ ($Z = \text{Al, As, Si, and Ge}$) alloys were found to prefer type 1 (FM) structure [14]. In Table 1, we report our calculated equilibrium lattice constants, along with bulk modulus, pressure derivatives (B'), and the total energy in their different types compared with previous works [21]. From this table, one can see that the lattice constant decreases, whereas the bulk modulus increases when the Z element decreases.

Table 1 Calculated lattice constants (a (Å), bulk modulus (B (GPa), and pressure derivative (B') at equilibrium volume using GGA compared with the available theoretical data of CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) compounds

Physical parameter	FM	Other works
CoVTiAs		
Type 1		5.97 [21]
a (Å)	6.0147	
B (GPa)	148.0966	
B'	4.1970	
E_{min} (Ry)	- 10,915.438657	
Type 2		
a (Å)	5.9669	
B (GPa)	162.0954	
B'	4.2653	
E_{min} (Ry)	- 10,915.480207	
Type 3		
a (Å)	5.9611	
B (GPa)	162.1599	
B'	4.4719	
E_{min} (Ry)	- 10,915.476781	
CoVTiSi		
Type 1		5.90 [21]
a (Å)	5.9396	
B (GPa)	162.2271	
B'	3.5447	
E_{min} (Ry)	- 6973.377449	
Type 2		
a (Å)	5.9024	
B (GPa)	176.9564	
B'	3.6978	
E_{min} (Ry)	- 6973.425508	
Type 3		
a (Å)	5.9024	
B (GPa)	177.5436	
B'	3.6019	
E_{min} (Ry)	- 6973.425499	

3.2 Elastic Properties and Mechanical Stability

The knowledge of elastic constants of a solid provides valuable information on their dynamical and mechanical properties. The elastic constants C_{ij} for these quaternary Heusler alloys are calculated to determine their mechanical behavior. It is well known that a cubic crystal has only three independent elastic constants, C_{11} , C_{12} , and C_{44} . There are three conditions that should be satisfied in order to have mechanical stability in a cubic structure [22]: $C_{11} + 2C_{12} > 0$; $C_{11} - C_{12} > 0$; and $C_{44} > 0$. Accordingly, we found that the compounds are elastically stable in the cubic structure except for the case of CoVTiAs in the type 1 structure, see Table 2.

The shear (C_S), Voigt (C_V), and Reuss (C_R) moduli can be expressed as follows [23–25]:

$$C_S = (C_{11} - C_{12})/2 \tag{1}$$

Table 2 Calculated elastic constants (C_{ij} (GPa)), calculated bulk modulus (B), Young's modulus (E (GPa)), Poisson's ratio (ν (GPa)), and Debye temperature (O_D (K)) for CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) compounds

	CoVTiAs compounds			CoVTiSi compounds		
	Type 1	Type 2	Type 3	Type 1	Type 2	Type 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
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
A	- 0.6	3.9	3.7	15.4	2.3	2.3

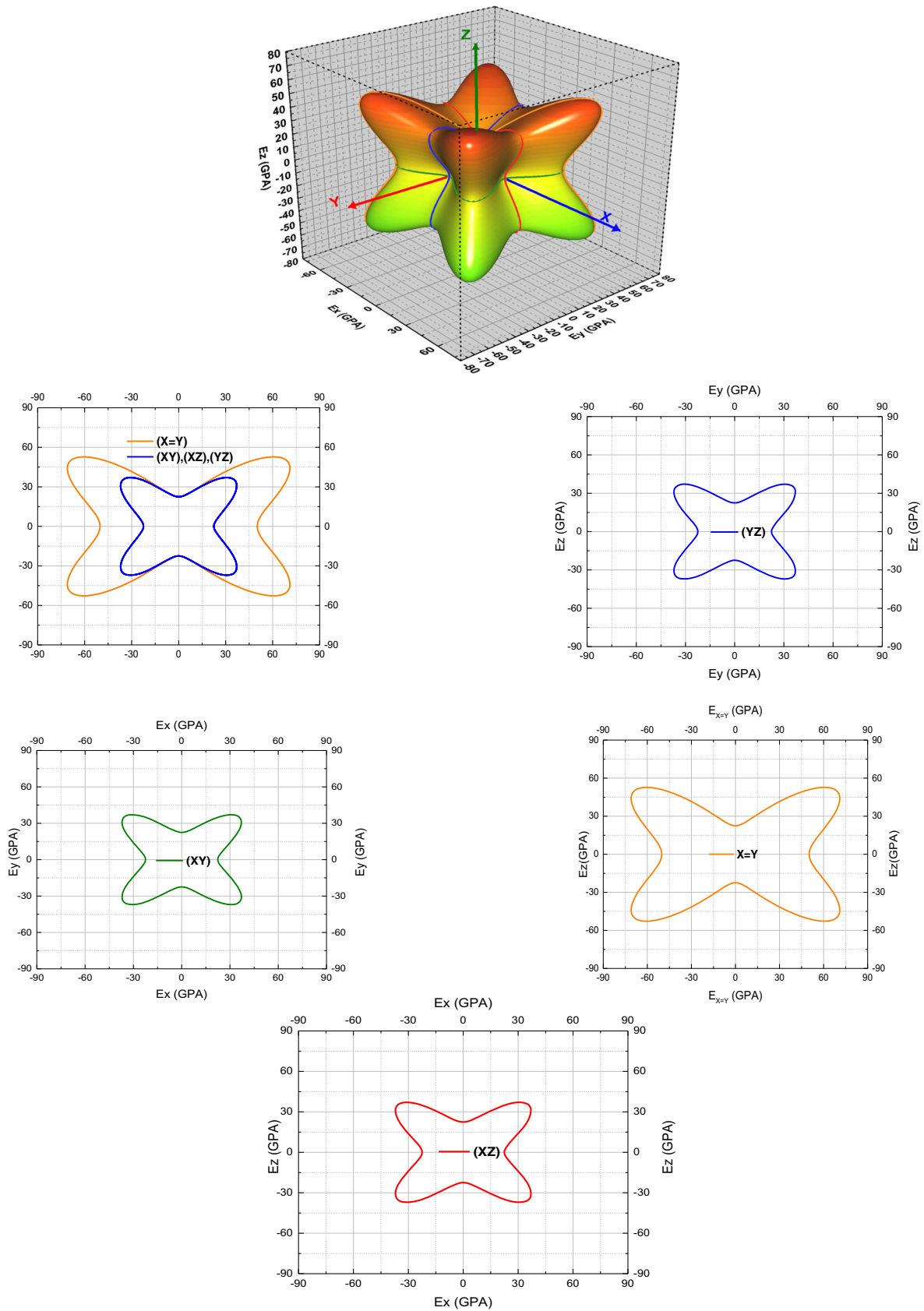


Fig. 4 3D representation of directional dependence of Young's modulus and cross-section in some reticular planes of 3D representation of CoVTiAs type 2

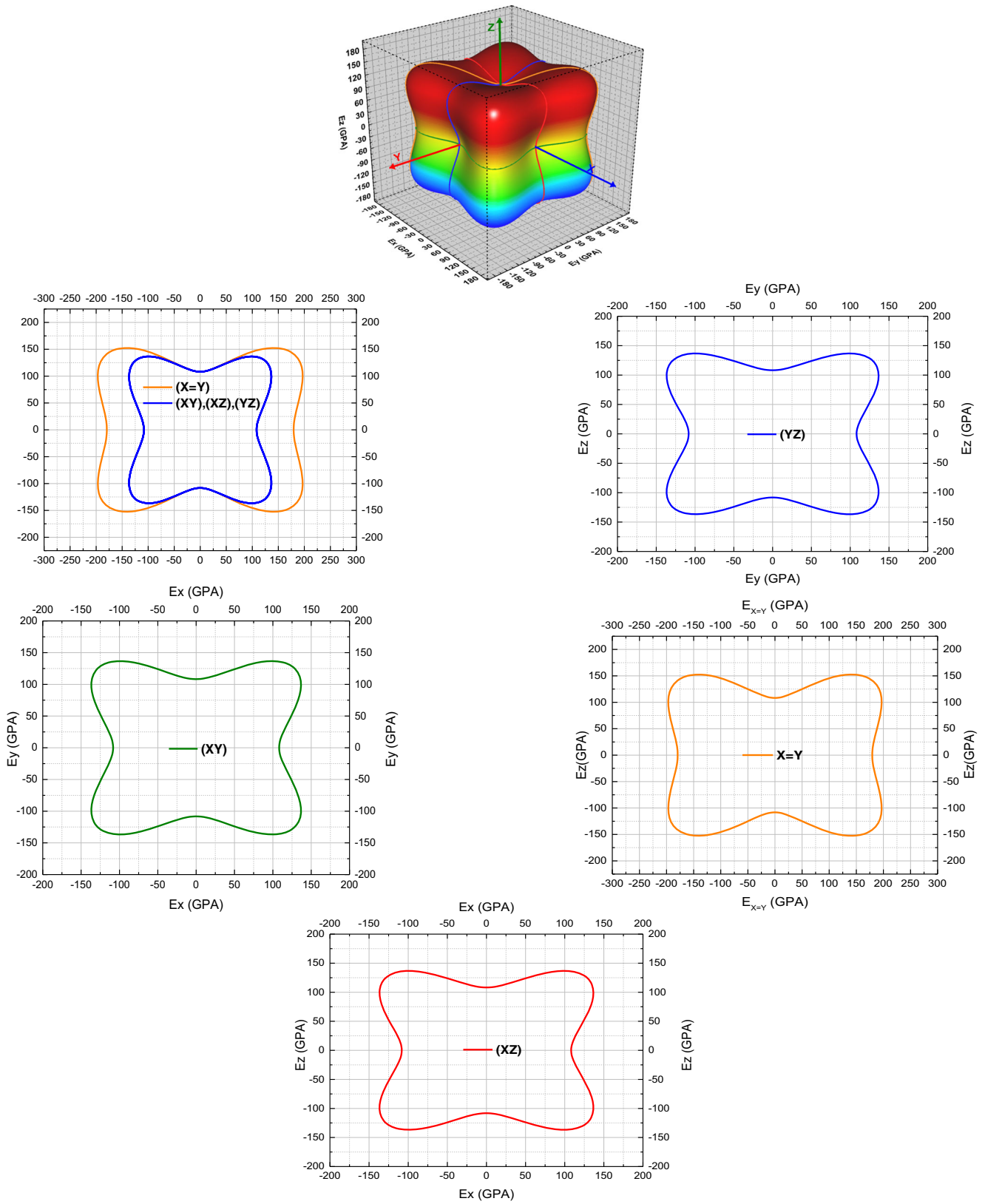


Fig. 5 3D representation of directional dependence of Young's modulus and cross-section in some reticular planes of 3D representation of CoVTiSi type 2

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (2)$$

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

The Voigt-Reuss-Hill approximation [26, 27] could be approximated by the arithmetic mean of the two well-known limits for mono-crystals according to Voigt [28] and Reuss [29] and is given by the following expression [27, 30]:

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (4)$$

For the cubic system, the modulus of rigidity B can be expressed as a linear combination of the two elastic constants C_{11} and C_{12} given by [25]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (5)$$

The elastic constants are found to increase when As is replaced by Si in type 2. The elastic constant values of C_{44} for all compounds are found to be far less than the values of C_{11} , which suggests that these quaternary Heusler alloys show weaker resistance to bulk strains. To the best of our knowledge, there are no experimental or theoretical results for the elastic constants of these compounds reported yet; hence, our results serve as a prediction for future

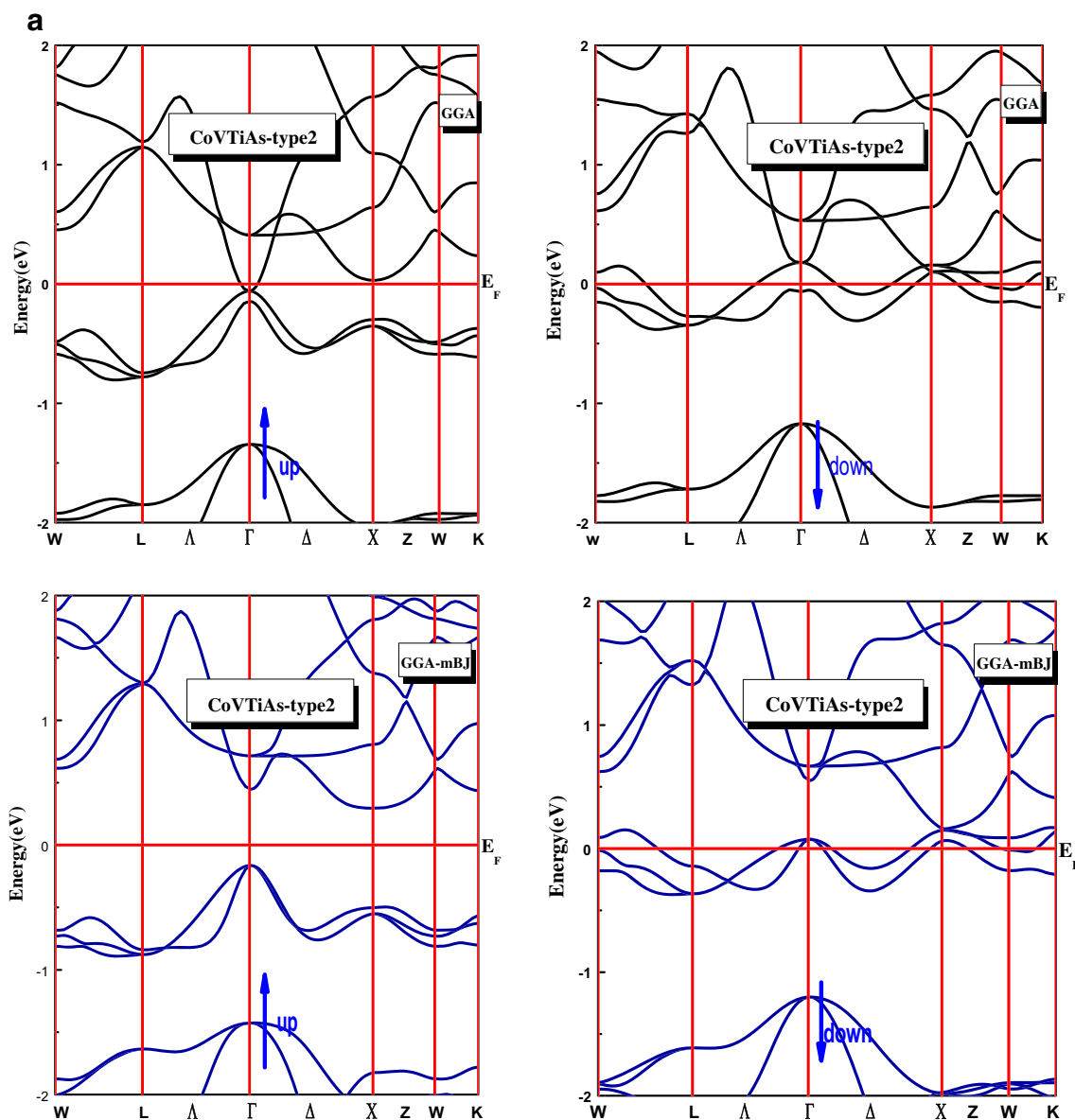


Fig. 6 Band structures for CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) in type 2 structure calculated using GGA and GGA-mBJ approximations

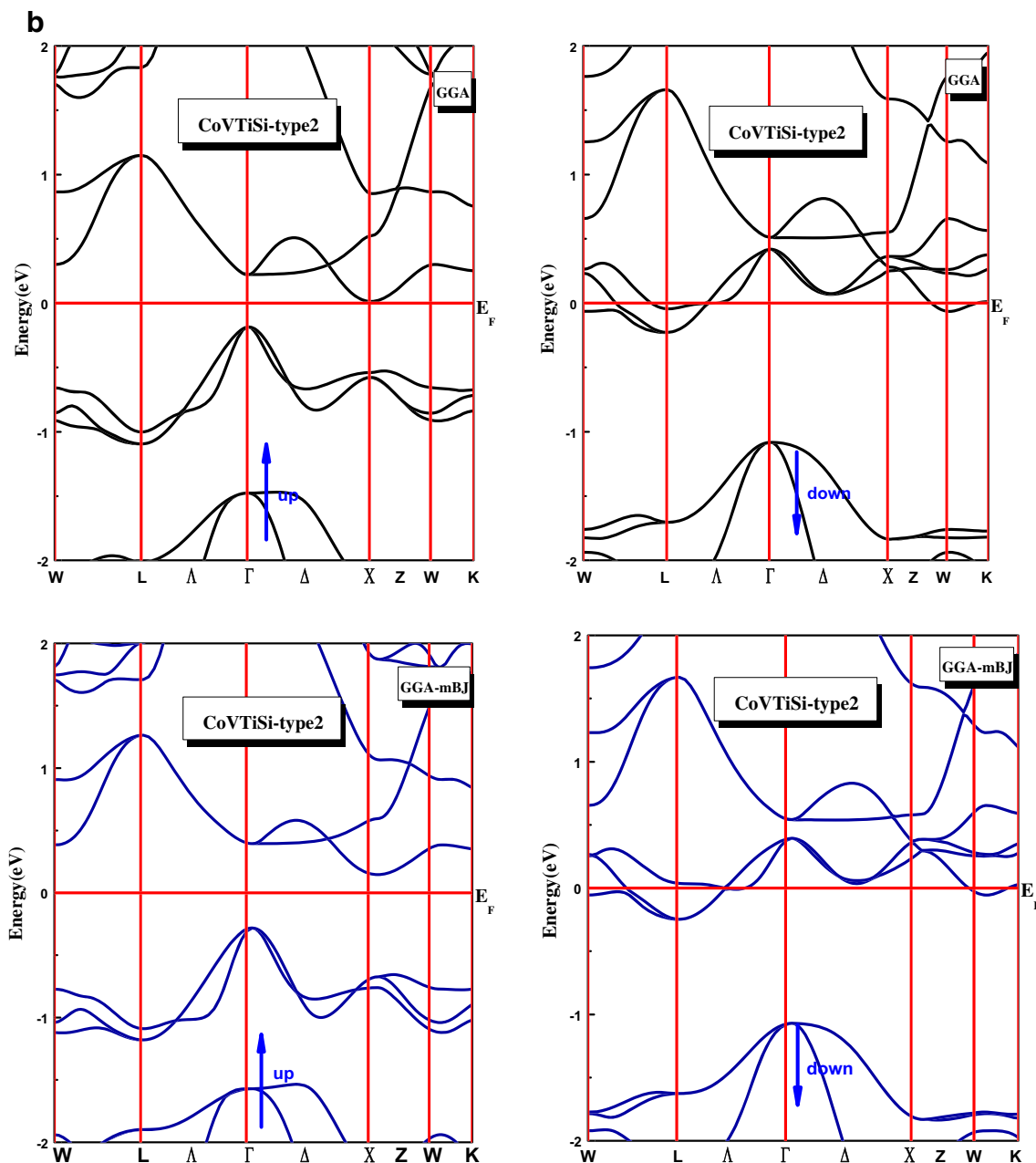


Fig. 6 (continued)

investigations. The calculated values of the bulk modulus (B), Young's modulus (E), and Poisson's ratio (ν) of the title materials using VRH approximations in GGA are listed in Table 2. The higher calculated bulk moduli for CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) in type 2 confirm the stability of this structure. It is noted that the higher bulk and Young's moduli suggest a strong incompressibility for these compounds. The Young's modulus is the property of a material, which is used to characterize stiffness. The higher the value of E , the stiffer is the material. Young's modulus is found to increase when replacing As by Si, which means that CoVTiAs is stiffer than CoVTiSi. In addition, Poisson's

ratio for CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) is found to fall in this limit, which indicates that the interatomic forces in this compounds are central forces. This is ascribed to the fact that Poisson's ratio provides more information about the characteristics of the bonding forces than any of the other elastic constants [31]. It has been proven that $\sigma = 0.25$ is the lower limit for central force and 0.5 is the upper limit [31]. Therefore, the high σ values of CoVTiAs ($\sigma = 0.4$) and CoVTiSi ($\sigma = 0.3$) indicate that the interatomic forces in the title compound are central. Moreover, the Debye temperature of CoVTiAs is found to be lower than that of CoVTiSi.

Table 3 Calculated band gap (E_g (eV)) of CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) compounds using GGA and GGA-mBJ

Approximation		CoVTiAs		CoVTiSi	
		Type 2	Type 3	Type 2	Type 3
Gap	GGA	–	–	0.197	0.196
E_g (eV)	GGA-mBJ	0.45	0.49	0.427	0.424

The anisotropy factors (A) of the alloys can be expressed as follows:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (6)$$

It is found that A is higher than 1 in all types of both alloys except for CoVTiAs in type 1, which means that the crystals are harder in the $\langle 111 \rangle$ direction. To complete the

study of the mechanical properties, we obtained a three-dimensional (3D) surface, representing the dependence of the Young's modulus on crystallographic directions, which is an effective method to visualize the elastic anisotropy of a material. The 3D closed surfaces that represent the dependence of E on the crystallographic directions of a cubic crystal is defined as follows [23]:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (7)$$

where $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$

$l_1 = \sin \theta \cos \varphi$, $l_2 = \sin \theta \sin \varphi$, and $l_3 = \cos \theta$ are the directional cosines with respect to the x , y , and z axes, respectively. The obtained 3D closed surfaces of the Young's modulus of type 2 CoVTiAs and CoVTiSi are depicted in Figs. 4 and 5, respectively. It is found that the shapes of these surfaces are clearly different from the

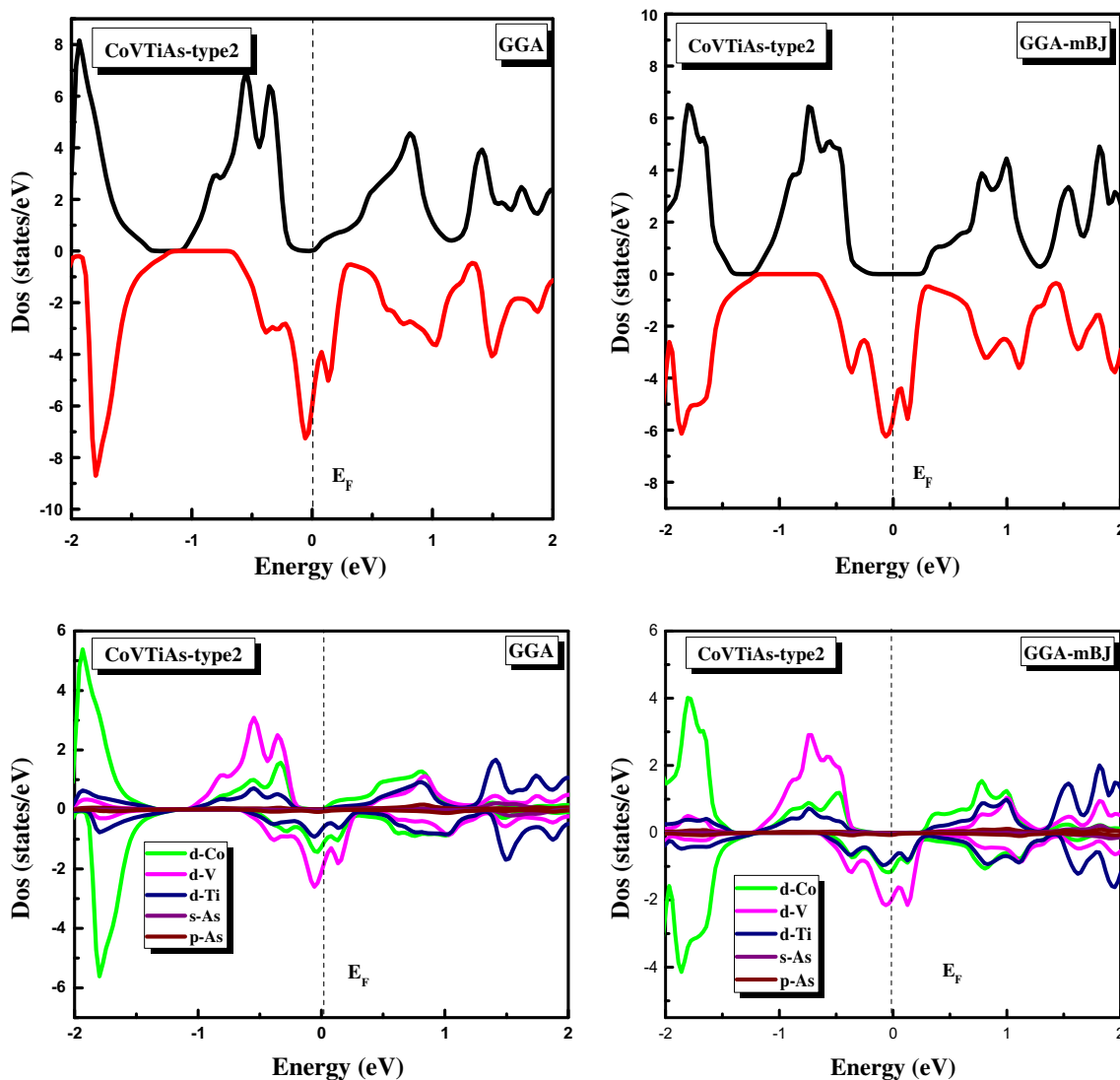


Fig. 7 Partial and total density (DOS) CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) with GGA and GGA-mBJ approximations in type 2 structure

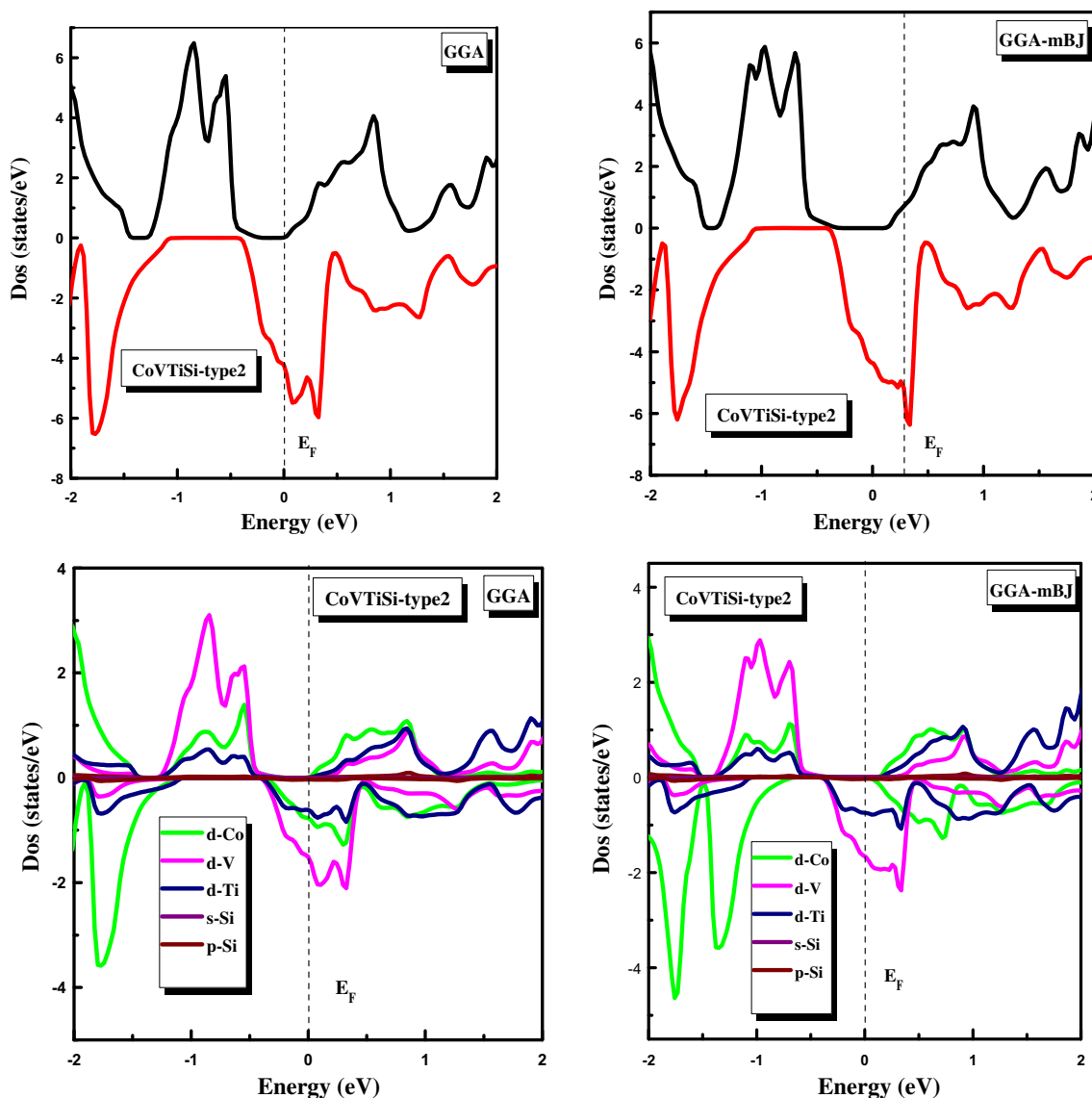


Fig. 7 (continued)

spherical shape, which indicates the presence of a strong elastic anisotropy in the studied quaternary Heusler alloys. We also plotted the cross-sections of these surfaces in different planes. From the 2D plane projections, one can see that the Young's modulus at different planes has a large anisotropic character.

3.3 Electronic and Magnetic Properties

In this subsection, we present the electronic and magnetic properties of these quaternary Heusler alloys using GGA and mBJ functionals. The band structures of CoVTiX ($X = \text{As, Si}$) alloys were calculated using the theoretical equilibrium lattice constants along high symmetry directions of the first Brillouin zone, see Fig. 6. Both CoVTiAs and CoVTiSi are found to exhibit a metallic behavior in the case of type 1

structure using GGA and mBJ approximations. For the case of type 2 CoVTiAs, GGA calculations predict a metallic behavior in the spin-up and spin-down channels, see Fig. 6a. However, using the GGA-mBJ approximation, the minority spin remains metallic, whereas the majority spin exhibits a metallic behavior due to the downward and upward shifts of the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM), respectively. The majority spin band of the type 2 CoVTiAs alloy is found to be 0.45 eV, which extends from the Γ high symmetry point at the VBM to the X high symmetry point at the CBM that leads to a 100% spin polarization at the Fermi level. Similarly, CoVTiAs and CoVTiSi alloys of type 3 show half metallicity due to the semiconducting and metallic characters of the majority and minority spin channels, respectively, in agreement with CoMnCrZ ($Z = \text{Al, Si, Ge, and As}$) alloys [14]. The results

of GGA-mBJ approximation are believed to present good predictions for the band structures. It has been found that the band gaps of 15 out of 27 semiconductors are in agreement with experiment within a 5% error or less for both GW and the mBJ potentials [32]. However, the computations using GGA-mBJ functional is less time consuming with reasonable results as compared with GW. Previous electronic structure calculations of Fe₂VAl alloy, using GGA-mBJ functional, predicted a band gap of 0.22 eV [33], which is in a good agreement with the experimental values in the range of 0.1–0.2 eV [34]. A half-metallic behavior is also predicted for the case of CoVTiSi, where the minority band structure exhibits a metallic structure, whereas the majority spin channel is semiconducting. It is obvious that the band gap decreases when replacing As by Si. The band gap values are listed in Table 3. To confirm the nature of band structure of the studied compounds, the total and partial densities of states are depicted in Fig. 7. From this figure, one can see that the region between –13 and –11.5 eV of CoVTiAs shows the contribution of 4s orbitals of As atom for both majority and minority spin channels and two bands between –6 and –3 belong to p states with small contributions from the Co d states. The region extending from –4 eV to the Fermi energy is mainly formed by Co, V, and Ti d states. The d states of Co, V, and Ti transition metals are found to be the main contribution of the conduction band. For CoVTiSi compound, in both the majority and minority spin channels, significant contributions to the total density of states in the energy range between –9 and –7 eV, come from s states of Si atom. The second region of the valence band from –6 to –3 eV contains the small contributions of Si p orbitals and Co d orbitals. The remaining region between –3 and 5 eV shows a strong hybridization of Co, V, and Ti 3d orbitals. The density of states also confirms that these quaternary Heusler alloys are half-metallic ferromagnets using mBJ functional, which suggests these compounds as candidate materials for future spintronic applications. In Table 4, we present the calculated spin total and partial magnetic moments per formula unit for the studied quaternary Heusler compounds. The total moments of type 2 CoVTiAs and CoVTiSi alloys are found to be 1 and 2 μ_B , respectively. The main contribution of the total magnetic moment comes from Co and V local magnetic moments, which are found to be ferromagnetically coupled. However, Ti and As, and Si exhibit very small local magnetic moments. The magnetic moment is defined as the difference between the integral of the spin-up and spin-down densities of states. This explains the higher total and local magnetic moments in the case of CoVTiSi than those of CoVTiAs, which is attributed to the shift of the d states in the valence band of the minority spin channel to higher energy levels in the case of CoVTiSi as compared with CoVTiAs, see Fig. 7. To the best of our knowledge, there are neither experimental nor theoretical

Table 4 Total magnetic moment (μ_{tot} (μ_B)), local magnetic moment per atom (Co, V, Ti, As, Si), and magnetic moment in the interstitial region (μ_{int}) in CoVTiX (X = As, Si) compounds

Approximation	GGA					
	CoVTiAs compounds			CoVTiSi compounds		
	Type 1	Type 2	Type 3	Type 1	Type 2	Type 3
μ_{int}	0.21	0.24	0.24	0.61	0.40	0.40
μ_{Co}	0.66	0.11	0.11	1.23	0.27	0.27
μ_{V}	0.12	0.65	0.65	1.11	1.27	1.27
μ_{Ti}	0.31	0.02	0.02	0.82	0.076	0.075
μ_{X}	0.009	–0.018	–0.018	–0.010	–0.009	–0.009
μ_{tot}	1.31	1.00	0.99	3.76	2.00	2.00

magnetic moments obtained for these quaternary Heusler compounds in the literature.

4 Conclusions

The structural, electronic, magnetic, and mechanical properties of CoVTiX (X = As, Si) quaternary Heusler alloys were investigated using DFT calculations. Three possible different types were investigated for these alloys, where the type 2 ferromagnetic structure was found to be energetically more favorable than types 1 and 3. The mechanical properties reveal that the studied compounds are mechanically stable in their energetically stable phase. This study shows that these quaternary Heusler compounds possess a gap in the majority spin channel with a half-metallic ferromagnetic behavior, which is suitable for spintronic applications. The results in this work appear promising for future experimental investigations.

Funding Information This work is supported by the Algerian University research project (CNEPRU) under No. B00L02UN280120140051

References

1. Galanakis, I., Dederichs, G.A., Papanikolaou, N.: J. Phys. D **39**, 765 (2006)
2. Xu, D., Liu, G., Fecher, G.H., Felser, C., Li, Y., Liu, H.: J. Appl. Phys. **105**, 07E901 (2009)
3. Xu, G.Z., Liu, E.K., Du, Y., Li, G.J., Liu, G.D., Wang, W.H., Wu, G.H.: Europhys. Lett. **102**, 17007 (2013)
4. Galanakis, I.: J. Phys.: Condens. Matter **16**, 3089 (2004)
5. Balke, B., Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Felser, C.: Phys. Rev B **74**, 104405 (2006)
6. Alijani, V., Winterlik, J., Fecher, G., Naghavi, S., Felser, C.: Phys. Rev. B **83**, 184428 (2011)
7. Gao, G.Y., Hu, L., Yao, K.L., Luo, B., Liu, N.: J. Alloy. Compd. **551**, 539 (2013)
8. Nehra, J., Sudheesh, V.D., Lakshmi, N., Venugopalan, K.: Phys. Status Solidi RRL **7**, 289 (2013)

9. Bainsla, L., Suresh, K.G., Nigam, A.K., Manivel Raja, M., Varaprasad, B.S.D.Ch.S., Takahashi, Y.K., Hono, K.: *J. App. Phys.* **116**, 203902 (2014)
10. Berri, S., Ibrir, M., Maouche, D., Attallah, M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **371**, 106 (2014)
11. Wei, X.P., Zhang, Y.L., Chu, Y.D., Sun, X.W., Sun, T., Guo, P., Deng, J.B.: *J. Phys. Chem. Solids* **82**, 28 (2015)
12. Gao, Y.C., Gao, X.: *AIP Adv.* **5**, 057157 (2015)
13. Elahmar, M.H., Rached, H., Rached, D., Khenata, R., Murtaza, G., BinOmran, S., Ahmed, W.K.: *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 165 (2015)
14. Mohamedi, M.W., Chahed, A., Amar, A., Rozale, H., Lakdja, A., Benhelal, O., Sayede, A.: *Eur. Phys. J. B* **89**, 267 (2016)
15. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-1-2 (2001)
16. Perdew, J.P., Burke, S., Ernzerhof, M.: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
17. Tran, F., Blaha, P.: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009)
18. Jepsen, O., Andersen, O.K.: *Sol. Stat. Commun.* **9**, 1763 (1971)
19. Wilson, J.A., Yoffe, A.D.: *Phys. Adv.* **18**, 193 (1969)
20. Murnaghan, F.D.: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944)
21. Ozdogan, K., Sasiogolu, E., Galanakis, I.: *J. Appl. Phys.* **113**, 193903 (2013)
22. Born, M., Huang, K.: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon, Oxford (1956)
23. Nye, J.F.: *Properties of Crystals*. Oxford University Press, New York (1985)
24. Adachi, S.: *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*. Wiley, New York (1992)
25. Adachi, S.: *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley, New York (2005)
26. Grimvall, G.: *Thermo Physical Properties of Materials*. North-Holland, Amsterdam (1999)
27. Zhao, H., Chang, A., Wang, Y.: *Physica B* **404**, 2192 (2009)
28. Voight, W.: Johnson Reprint Corp (1928)
29. Reuss, A., Angew, Z.: *Math. Mech.* **9**, 49 (1929)
30. Bing, L., Feng, L.R., Yong, Y., Dong, Y.X.: *Chin. Phys. B* **19**, 076201 (2010)
31. Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P.A., Johansson, B.: *J. Appl. Phys.* **84**, 4891 (1998)
32. Camargo-Martínez, J.A., Baquero, R.: *Rev. Mex. Fis.* **59**, 453 (2013)
33. Shastri, S.S., Pandey, S.K.: *Comput. Mater. Sci.* **143**, 316 (2018)
34. Okamura, H., Kawahara, J., Nanba, T., Kimura, S., Soda, K., Mizutani, U., Nishino, Y., Kato, M., Shimoyama, I., Miura, H., Fukui, K., Nakagawa, K., Nakagawa, H., Kinoshita, T.: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3674 (2000)

Abstract :

In this work, we present the results obtained from studies conducted with the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method in the framework of the density functional theory (DFT). The GGA approximation was used in the calculation of the structural, elastic properties of the Heusler compounds CoVTiX (X = As, Si) and the Ti₂CoSi, Mn₂CoAl and Cr₂ZnSi compounds, while mBJ was used to calculate the electronic and magnetic properties of all studied materials except optical and thermoelectric properties, they were calculated only in Ti₂CoSi, Mn₂CoAl and Cr₂ZnSi. For the latter, we have also used the Engel-Vosko approximation (EV-GGA). The results obtained showed that the values of the lattice parameters provided by the GGA approximation could be the closest to the experimental values, for this reason we used them in the study of the electronic, magnetic, elastic. While optical and thermoelectric properties the GGA-mBJ could be the closest to the experimental values for all materials processed in this thesis. In CoVTiAs and CoVTiSi the most stable structure is the structure of type 2 and for Ti₂CoSi, Mn₂CoAl and Cr₂ZnSi is the structure of type (Hg₂CuTi). The results of the structural study of our materials showed that the latter are more stable in the ferromagnetic phase (FM) than in the antiferromagnetic phase (AFM) and nonmagnetic (NM), and their total magnetic moments are integers. With the exception of the Cr₂ZnSi compound, the more stable phase is the AFM phase, all the materials being half-metals with a spin polarization of 100%. Heusler alloys CoVTiX (X = As, Si) meet the criteria of mechanical stability; they are ductile, rigid and mechanically anisotropic. For the optical properties, we have studied the dielectric function, the absorption coefficient, the reflectivity spectrum the refractive index, the extinction coefficient, the energy loss function, the optical conductivity for Ti₂CoSi, Mn₂CoAl and Cr₂ZnSi compounds. At the end of this work, we calculated the thermoelectric properties such as the Seebeck coefficient, the thermal and electrical conductivity and the merit factor in the BoltzTraP code for Ti₂CoSi, Mn₂CoAl and Cr₂ZnSi. Our results show that these materials can be used as optical detectors and spintronic applications.

Key words : Heusler alloys, FP-LAPW, DFT, half-metals, thermoelectric properties, Spintronic.

ملخص :

في هذه العمل ، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات التي أجريت باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT). تم استخدام تقريب GGA في حساب الخواص البنيوية ، والخصائص المرونية لمركبات هسلر $CoVTiX$ ($X = As, Si$) وكذا المركبات Ti_2CoSi و Mn_2CoAl و Cr_2ZnSi بينما تم استخدام تقريب mBJ في حساب الخواص الإلكترونية و المغناطيسية لجميع المواد المدروسة ما عدا الخصائص البصرية و الكهروحرارية فقد حسبت فقط في المركبات Ti_2CoSi و Mn_2CoAl و Cr_2ZnSi . أخيرًا ، استخدمنا أيضًا التقريب (EV-GGA) Engel-Vosko. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن قيم معاملات الشبكة التي يوفرها تقريب GGA يمكن أن تكون الأقرب إلى القيم التجريبية ، ولهذا السبب استخدمناها في دراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية و المرونية ، بينما الخصائص البصرية والكهروحرارية فان التقريب الاقرب الي التجريبية هو GGA-mBJ لجميع المواد التي تمت دراستها في هذه الرسالة .

في المركبات $CoVTiAs$ و $CoVTiSi$ الهيكل الأكثر استقرارا هو الهيكل من النوع 2 وبالنسبة لـ Ti_2CoSi و Mn_2CoAl و Cr_2ZnSi هو الهيكل من النوع (Hg_2CuTi). أظهرت نتائج الدراسة الهيكلية لموادنا أن هذه الأخيرة أكثر استقرارا في الطور المغناطيسي (FM) مقارنة بالطور المضاد المغناطيسي (AFM) وغير المغناطيسي (NM) ، وعزومها المغناطيسية الإجمالية هي أعداد صحيحة. فيما عدا المركب Cr_2ZnSi ، فإن المرحلة الأكثر استقرارا هي الطور AFM، حيث تكون جميع المواد نصف معدنية مع استقطاب دوران بنسبة 100٪.

سبائك هسلر $CoVTiX$ ($X = As, Si$) تلبى معايير الاستقرار الميكانيكي ؛ هي صلبة، غير لينة، و متباينة الخواص ميكانيكيا. بالنسبة للخصائص البصرية التي درسناها هي ثابت العزل الكهربائي ، معامل الامتصاص ، طيف الانعكاس ، قرينة الانكسار ، الناقلية البصرية لمركبات Ti_2CoSi و Mn_2CoAl و Cr_2ZnSi ، في نهاية هذا العمل ، قمنا بحساب الخواص الكهروحرارية مثل معامل Seebeck والناقلية الحرارية والكهربائية ومعامل الجودة وذلك باستعمال البرنامج BoltzTraP للمركبات السابقة . وبينت نتائجنا ان هذه المواد يمكن استعمالها كأجهزة الكشف البصري وتطبيقات spintronic .

الكلمات المفتاحية : سبائك هسلر ، FP-LAPW ، DFT، نصف المعادن ، الخواص الكهروحرارية ، spintronic.

Résumé :

Dans ce travail, nous présentons les résultats obtenus des études faites avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation GGA a été utilisée dans le calcul des propriétés structurales élastiques des composés de Heusler CoVTiX ($X = \text{As}, \text{Si}$) et des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , tandis que le mBJ a été utilisé pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques de tous les matériaux étudiés. À l'exception des propriétés optiques et thermoélectriques, elles ont été calculées uniquement dans Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi . Pour ces derniers, nous avons également utilisé l'approximation Engel-Vosko (EV-GGA). Les résultats obtenus ont montré que les valeurs des paramètres de réseau fournies par l'approximation GGA pourraient être les plus proches des valeurs expérimentales. C'est pourquoi nous les avons utilisées dans l'étude des propriétés électroniques, magnétiques, élastiques pendant que les propriétés optiques et thermoélectriques, le GGA-mBJ pourrait être le plus proche des valeurs expérimentales pour tous les matériaux traités dans cette thèse. Dans les composés CoVTiAs et CoVTiSi la structure la plus stable est la structure de type 2 et pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi est la structure de type (Hg_2CuTi) . Les résultats de l'étude structurale de nos matériaux ont montré que ces derniers sont plus stables dans la phase ferromagnétique (FM) que dans la phase antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM), et leurs moments magnétiques totaux sont des entiers. À l'exception du composé Cr_2ZnSi , la phase plus stable est la phase AFM, tous les matériaux sont des demi-métaux avec une polarisation de spin de 100%. Les alliages d'Heusler CoVTiX ($X = \text{As}, \text{Si}$) obéissent aux critères de stabilité mécanique ; ils sont ductiles, rigides et mécaniquement anisotropes. Pour les propriétés optiques nous avons calculé la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, La fonction de perte d'énergie et la conductivité optique pour les composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi . À la fin de ce travail, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et électrique et le facteur de mérite dans le code BoltzTraP pour les Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi . Nos résultats montrent que ces matériaux peuvent être utilisés en tant que détecteurs optiques et applications spintroniques.

Mots clés : Les alliages d'Heusler, FP-LAPW, DFT, demi-métaux, propriétés thermoélectriques, Spintronique.

Résumé :

Dans ce travail, nous présentons les résultats obtenus des études faites avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation GGA a été utilisée dans le calcul des propriétés structurelles élastiques des composés de Heusler CoVTiX ($X = \text{As}, \text{Si}$) et des composés Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi , tandis que le mBJ a été utilisé pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques de tous les matériaux étudiés. À l'exception des propriétés optiques et thermoélectriques, elles ont été calculées uniquement dans Ti_2CoSi , Mn_2CoAl et Cr_2ZnSi . Pour ces derniers, nous avons également utilisé l'approximation Engel-Vosko (EV-GGA). Nos résultats étaient très similaires pour toutes les propriétés des matériaux étudiés avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Mots clés : Les alliages d'Heusler, FP-LAPW, DFT, demi-métaux, propriétés thermoélectriques, Spintronique.

Abstract :

In this work, we present the results obtained from studies conducted with the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method in the framework of the density functional theory (DFT). The GGA approximation was used in the calculation of the structural, elastic properties of the Heusler compounds CoVTiX ($X = \text{As}, \text{Si}$) and the Ti_2CoSi , Mn_2CoAl and Cr_2ZnSi compounds, while mBJ was used to calculate the electronic and magnetic properties of all studied materials except optical and thermoelectric properties, they were calculated only in Ti_2CoSi , Mn_2CoAl and Cr_2ZnSi . For the latter, we have also used the Engel-Vosko approximation (EV-GGA). Our results were very similar in all properties of the studied materials with the theoretical and experimental results available

Key words : Heusler alloys, FP-LAPW, DFT, half-metals, thermoelectric properties, Spintronic.

ملخص :

في هذه العمل ، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات التي أجريت باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT). تم استخدام تقريب GGA في حساب الخواص البنيوية ، والخصائص المرونية لمركبات هسلر CoVTiX ($X = \text{As}, \text{Si}$) وكذا المركبات Ti_2CoSi و Mn_2CoAl و Cr_2ZnSi بينما تم استخدام تقريب mBJ في حساب الخواص الإلكترونية و المغناطيسية لجميع المواد المدروسة ما عدا الخصائص البصرية و الكهروحرارية فقد حسبت فقط في المركبات Ti_2CoSi و Mn_2CoAl و Cr_2ZnSi . أخيراً، استخدمنا أيضاً التقريب (EV-Engel-Vosko (EV-GGA) . نتائجنا كانت جد مطابقة في كل الخصائص المدروسة للمركبات المدروسة مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة .

الكلمات المفتاحية : سبائك هسلر ، FP-LAPW ، DFT ، نصف المعادن ، الخواص الكهروحرارية ، spintronic.