

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
PH/MAT/24/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Belbey Salim

Intitulé

Études théoriques des propriétés
fondamentales des composés à base de métaux
de transition

Soutenu le 17/ 06 /2021 devant le jury composé de :

Baaziz Hakim	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Président
Ghellab Torkia	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Latelli Hmida	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2020/2021



REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur ***Dr. Ghellab Torkia*** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.

J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys le ***Professeur Baaziz Hakim*** et le ***Professeur Hmida Latelli*** pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de section de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à ma formation.

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux ***LPCM***, Facultés des Sciences, Département de Physique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

DÉDICACES

- À mes parents.
- À mon frère : D'jalal.
- À mes sœurs : Jamila, Fatima, Zahra, Mona.
- À toute la famille **Belbey** et **Ghellab**.
- À tous ceux qui me sont chers.

BELBEY SALIM

SOMMAIRE

Remerciement	I
Dédicace	II
Sommaire	III
Liste des Figure	VII
Liste des Tableaux	VIII
Liste des abréviations	IX
Introduction générale	2
Référence	4
Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I.1.Introduction	6
I.2.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	8
I.3.L'approximation de Hartree-Fock.....	9
I.4.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
1.4.1.1. Premier théorème.....	10
I-4-1-2. Deuxième théorème	11
I.4.2. Les équations de Kohn-Sham (K-S).....	12
I.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	13
I.4.3.1. L'approximation de la densité local (LDA).....	13
I.4.3.2. L'approximation du gradient généralise (GGA).....	14
I-4-4. Le cycle auto-cohérent	14
Référence.....	16
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.1. Introduction.....	18
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	18
II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	18
II.4. Principe de la méthode LAPW	21
II.5. Les rôles des énergies de linéarisation	22
II.6. Développement en orbitales locales	23
II.6.1. La méthode LAPW+lo.....	24
II.6.2. La méthode APW+lo	25

II.7. Le principe de la méthode FP-LAPW	25
II.8. Le code WIEN2k	25
Référence	28

Chapitre III : Généralités sur les alliages d’Heusler

III .1. Introduction	30
III .2. Origines des moments magnétiques	30
III.3. Comportement magnétiques des matériaux	32
III.3.1. Matériaux Diamagnétiques (DM).....	34
III.3.2. Matériaux Paramagnétiques (PM)	34
III.3.3. Matériaux Ferromagnétiques (FM)	34
III.3.4. Matériaux Ferrimagnétiques (FiM)	35
III.3.5. Matériaux Antiferromagnétiques (AFM).....	35
III.4. Les alliages d’Heusler	36
III.4.1. Les alliages d’Heusler inverses	36
III.4.2. Les alliages d’Heusler quaternaires	37
III.4.3. Les alliages Full-Heusler	37
III.4.4. Les alliages Half-Heusler	37
III.5. Les applications des composés d’Heusler	38
III.6. Les demi-métaux	39
III.7. Les derniers développements	40
III.8. L’intérêt des demi-métaux pour l’électronique de spin	41
III.8.1. Exemples d’utilisation de la GMR	43
III.8.1.1. Le disque dur	43
Référence	44

Chapitre IV :Résultats et discussions

IV.1 Introduction	47
IV.2 La structure cristalline des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr)	47

IV.3. Détails de calculs	49
IV.3.1. Convergence de $R_{MT} * K_{max}$ et NK_{point}	50
IV.4. Les propriétés structurales des composés d'Heusler quaternaires CoFeYGe (Y=Ti, Cr).....	52
VI.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr)	52
IV.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés CoFeYGe (Y = Ti, Cr)	55
IV.5 Propriétés élastiques	56
IV.6 Propriétés électroniques	59
IV.6.1. Structure de bande d'énergie	59
IV.6.2. La densité d'états électronique des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr).....	63
IV.6.2.1. La polarisation de spin	68
IV.7 Propriétés magnétiques	69
References	71
Conclusion générale	73
Résumé	75

Liste des figures

Chapitre I	Figure (I.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	P.15
Chapitre II	Figure (II. 1) : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon $R_{M.T}$ et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	P.19
	Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.	P.23
	Figure (II.3) : Organisation des programmes dans WIEN2K [14].	P.27
Chapitre III	Figure (III.1) : Le moment magnétique.	P.31
	Figure (III. 2) : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.	P.33
	Figure (III.3) : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par une combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	P.36
	Figure (III.4) : Les différentes structures des composés d'Heusler[27].	P.38
	Figure (III.5) : Schémas de la densité d'états pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un HMF, et (d) un semi-conducteur gapless [14].	P.39
	Figure (III.6) : Le facteur de mérite en fonction de la température des matériaux thermoélectriques.	P.41
	Figure (III.7) : Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi-métalliques.	P.42
Chapitre IV	Figure (IV.1) : Les trois différents types de la cellule primitive des composés quaternaires d'Heusler.	P.48
	Figure (IV.2) : Structure cristalline des composés $CoFeYGe$ ($Y=Ti, Cr$). Fe : Bleu, Co : Noir, Ge : Vert Y : Rouge.	P.48
	Figure (IV.3) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ du composé $CoFeCrGe$ pour le type 1.	P.51
	Figure (IV.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ du composé $CoFeTiGe$ pour le type 1.	P.51
	Figure (IV.5) : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois types dans le cas magnétique des composés quaternaires $CoFeYGe$ ($Y = Ti, Cr$).	P.55
	Figure (IV.6) : Structure de bandes de $CoFeCrGe$ calculée avec GGA et mBJ-GGA.	P.61

Figure (IV.7) : Structure de bandes de CoFeTiGe calculée avec GGA et mBJ-GGA.	P.62
Figure (IV.8) : La densité d'états totale et partielle de CoFeCrGe dans le type 1 calculée par GGA et mBJ-GGA.	P.64
Figure (IV.9) : La densité d'états totale et partielle de CoFeTiGe dans le type 1 calculée par GGA et mBJ-GGA.	P.66

Liste des tableaux

Chapitre I	///	/
Chapitre II	///	/
Chapitre III	Tableau (III. 1) : Principales caractéristiques des différents matériaux magnétiques.	P.35
Chapitre IV	Tableau (IV.1) : Les trois différents types de structure cristalline des composés quaternaires d'Heusler.	P.47
	Tableau (IV.2) : La configuration électronique de chaque élément.	P.49
	Tableau (IV.3) : Les valeurs des $R_{MT} * K_{max}$ et K_{point} des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr).	P.52
	Tableau (IV.4) : Les propriétés structurales des composés CoFeCrGe et CoFeTiGe : Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} calculées par GGA.	P.54
	Tableau (IV.5) : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module de cisaillement (G_V , G_R , G_H), le module de compressibilité (B_V , B_R , B_H), et le facteur d'anisotropie (A), la température de fusion T_{melt} , le module de Young (E_V , E_R , E_H), le coefficient de poisson (ν_V , ν_R , ν_H), le rapport B_H/G_H pour les composés CoFeCrGe et CoFeTiGe en utilisant l'approximation GGA.	P.57
	Tableau (IV.6) : Les vitesses de propagation longitudinale et transversale (u_l, u_t), la vitesse moyenne de son (u_m) et la température de Debye.	P.59
	Tableau (IV.7) : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr).	P.63
	Tableau (IV.8) : Les différents types de polarisation en spin.	P.68
	Tableau (IV.9) : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de <i>Fermi</i> avec la polarisation P pour les composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr) calculée par GGA et mBJ-GGA.	P.68
	Tableau (IV.10) : Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des composés CoFeYGe (Y = Ti, Cr) calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	P.69

Liste des abréviations

DFT	La théorie de la fonctionnelle de densité
H	L'Hamiltonien
K-S	Kohn-Sham
T_n	L'énergie cinétique des noyaux
V_{n-n}	L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux
V_{n-e}	L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons
V_{e-e}	L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons
T_e	L'énergie cinétique des électrons
Ψ	La fonction d'onde
E	L'énergie totale
HK	Hohenberg-Kohn
LDA	L'approximation de la densité locale
GGA	L'approximation du gradient généralisé
mBJ	L'approche modifiée de Beck-Johnson
FP – LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total
APW	La méthode des ondes planes augmentées
MT	Muffin-Tin
DOS	La densité des états
R_{MT}	Le rayon de la sphère Muffin-Tin
K_{max}	Le vecteur d'onde réciproque pour les ondes planes
L_o	Les orbitales locales
C₁₁ , C₁₂ , C₄₄	Les constants élastiques du système cubique
G	Le module de cisaillement
B	Le module de compressibilité
A	Le facteur d'anisotropie
E_V, E_R, E_H	Le module de Young de Voigt, Reuss, Hill
ν_V, ν_R, ν_H	Le coefficient de poisson de Voigt, Reuss, Hill
BH/GH	Le rapport de Pugh

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, la physique du solide a connu un essor impressionnant de par la mise au point des nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises et permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux matériaux. Ceci a permis la création d'un grand nombre des matériaux utilisés actuellement dans les nouvelles technologies.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes les méthodes *ab-initio* [1] qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes.

Le calcul *ab-initio* (à partir de premiers principes) consiste à résoudre les équations de la mécanique quantique [2] dans les matériaux réels. Connaissant la composition atomique d'un cristal ou d'une molécule, il serait possible d'en prédire toutes les propriétés physiques à l'aide des simulations numériques.

Cette approche laisse entrevoir des bénéfices technologiques mirobolants. Si l'on peut atteindre la précision souhaitée à un coût numérique raisonnable, la recherche des matériaux de pointe s'en trouve accélérée par les ressources computationnelles disponibles. On imagine par exemple rechercher une propriété particulière dans une base de données des matériaux hypothétiques, ou simplement dans des matériaux connus où cette propriété n'a pas encore été mesurée.

À un niveau plus fondamental, les calculs *ab-initio* permettent d'interpréter les mesures expérimentales et d'en comprendre les mécanismes qui œuvrent à l'échelle nanoscopique. Ils permettent de tester des hypothèses, et de développer des modèles plus simples pour décrire différents phénomènes.

Les propriétés physiques des solides tels que la structure de Heusler peuvent être déterminées par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est la plus utilisable, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. 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.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastique des alliages quaternaires de Heusler composés de $CoFeYGe$ ($Y=Ti, Cr$). Nous avons effectué des calculs dans le cadre des méthodes basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4] en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [5] et aussi nous avons adopté dans les calculs la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentés dans le code de calcul wien2K.

Références :

- [1] Ira N. Levine, Quantum Chemistry, Englewood Cliffs, New jersey, Prentice Hall, 4^e éd. (1991), 455-544.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Comp. Phys. Com* (2012) 147.
- [3] N. Bohr, *Phil. Mag* I 26 (1913) 1.
- [4] N. Bohr, *Phil. Mag* I 26 (1913) 857.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

Chapitre I :
La théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT)

I.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fait partie des méthodes *ab-initio* qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques des matériaux. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par la méthode traditionnelle) par la densité électronique de charge, la DFT est la plus utilisée pour le calcul quantique de la structure électronique. Nous détaillons ensuite les différents niveaux des approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. En 1926, Erwin Schrödinger (prix Nobel en physique en 1933) présente la formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble des électrons et des atomes, sous la forme d'une équation d'onde [1].

En mécanique quantique, cette équation joue un rôle équivalent à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Pour un système donné, l'équation de Schrödinger prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H_T \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = I \frac{\partial \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (I.1)$$

Avec :

$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$: Est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires, électroniques et du temps.

H_T : L'hamiltonien totale, associée à un système possédant plusieurs particules en interaction.

\vec{R}_I, \vec{r}_i : Représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (I.2)$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)

:

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (I.3)$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

- L'énergie cinétique des électrons de mass m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{I.4})$$

- L'énergie cinétique des noyaux de mass M_n :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad (\text{I.5})$$

- L'interaction coulombienne répulsive (électron-électron) :

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

- L'interaction coulombienne répulsive (noyau-noyau) :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.7})$$

- L'interaction coulombienne attractive (noyau-électron) :

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

Donc on peut écrire **l'équation de Schrödinger** sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{I.9})$$

Pour un système possédant M atomes et N électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particule en interaction coulombienne. A titre d'exemple, une solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Max Born et Robert Oppenheimer) supposent que le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. De ce fait, la fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{I.10})$$

Où : Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [2] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [3]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux.

Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors ($T_n \approx 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante ($V_{n-n} = C^{ste}$) [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5].

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

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

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux-électrons.

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.13})$$

Où :

E_e : Représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes. L'équation (I.13) obtenue est plus simple que l'originale, mais elle décrit un problème à N corps dont la résolution reste très difficile à cause de la complexité des interactions électron-électron. Une approche qui a eu du succès a été la réduction de l'équation (I.13) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de Hartree-Fock [6,7].

I.3. L'approximation de Hartree -Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [8] remplace le système à N électrons par N système à un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde Ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm 1/2$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de *Pauli* qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de *Slater* construit à partir de N spin orbitales Ψ_i [9].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est un facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono électroniques Ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

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

Où :

$V_{ext}(\vec{r})$: Représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnée \vec{R}

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.16})$$

$V_H(\vec{r})$: est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonné \vec{r}_i longe dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

$$V_H(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I.17})$$

$V_X(\vec{r})$: Le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$. Les équations de Hartree-Fock diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange :

$$V_X(\vec{r})\Psi(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(r) \quad (\text{I.18})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [10]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de *Fermi* ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique.

I.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

L'équation de Schrödinger traité précédemment et écrite en fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux Hohenberg et Kohn. [11].

1.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur les deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [12].

1.4.1.1. Premier théorème :

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre des électrons fixé l'état fondamental pour un potentiel extérieur du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})+\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I.19})$$

La fonctionnel $E[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système a plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue alors il sera relativement facile d'utiliser le principe pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $E[\rho(\vec{r})]$.

I-4-1-2. Deuxième théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle $E(\rho)$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

$$\left. \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \Rightarrow E(\rho_0) = \text{MIN } E(\rho) \quad (\text{I.20})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I.21})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn pour n'importe quel système a plusieurs électrons.

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

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.22})$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$ et $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Le théorème de Hohenberg et Kohn présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [13].

I.4.2. Les équations de Kohn-Sham (K-S) :

Kohn et Sham [13] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité pour le système interactif (dû à l'introduction du terme de l'échange et de la corrélation) peut être défini par l'expression suivante

$$E_V[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (I.23)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{XC} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} [inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.24)$$

Tel que : $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.25)$$

Avec
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=0}^n |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.26)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I-24, I-25 et I-26), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité nécessite l'introduction de certaines approximations.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (I.27)$$

Alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.28)$$

I.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre des approximations qui sont la LDA et la GGA.

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). L'ensemble de cette procédure est représenté sur la (**Figure I-1**).

I.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique...). Cette dépendance est complexe et, auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange corrélation utilisées étaient celles de ce gaz des électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel.

Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire :

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

Avec :

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

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

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

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

La première méthode de la fonctionnelle de la densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [14].

L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right) \rho(\vec{r})^{3/4} \quad (I.32)$$

Enfin, Ceperley et Alder [15], et plus récemment Ortiz et Ballone [16], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type *Monte-Carlo* quantique.

1.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA Généralised Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle E_{XC} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [17]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{XC} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

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

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

I-4-4. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (I-28) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I-1. La procédure débute par la définition d'une densité de départ ρ_{in} (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques)

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{\alpha i} \rho_{\alpha i}$$

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.34)$$

Où :

H : Représente la matrice hamiltonienne.

S : La matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.35)$$

i : représente la $i^{ème}$ itération.

α : paramètre de mélange.

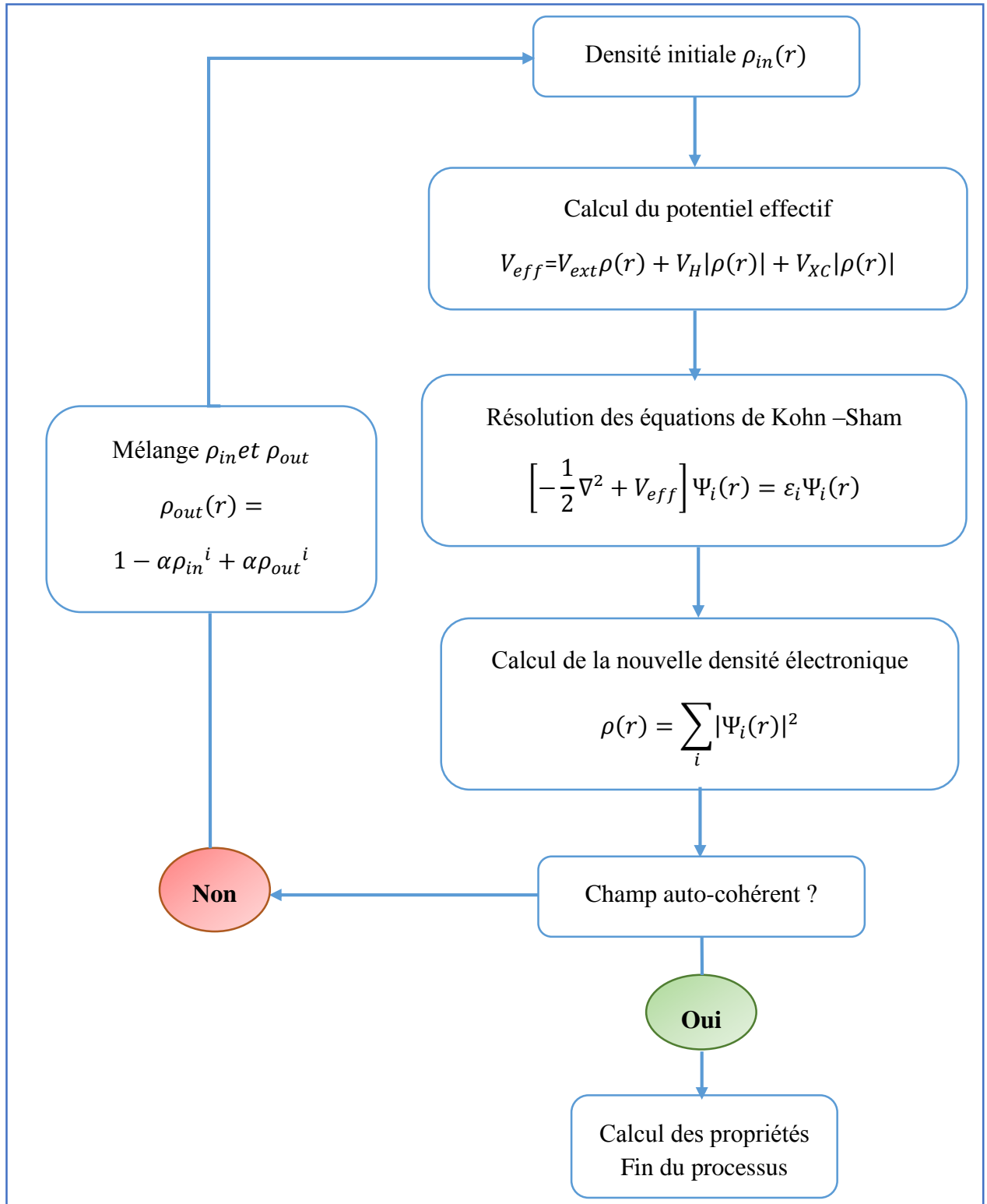


Figure (I.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

Références :

- [1] E. Schrödinger, *Quantization as a Problem of Proper Values (Part I)*, *Ann. Phys.* (1926).
- [2] R. G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press, Oxford* (1989)
- [3] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253-1266.
- [4] Frank Jensen, 2nd ed, *Riley* (2007).
- [5] J.M. Thijssen, *Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [6] D. R. Hartree, *Proc Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [7] V. Fock. *Z. Phys* 62 (1930) 795.
- [8] D. D. Koelling and G.O. Abrman, *J. Phys.F5*. 2041 (1975).
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [10] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State physics, Saunders College.* (1976).
- [11] D.S. SHOLL, J.A. STECKEL, *Wiley* (2009).
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136. (1964) 864.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 (1965) 140.
- [14]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [15]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [16]. G. Ortiz et P. Ballone. *Phys. Rev. B* 50 (1994) (3).
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.

Chapitre II :

*La méthode des ondes planes augmentées
linéarisées à potentiel total*

(FP-LAPW)

II.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des propriétés des solides et leurs points communs est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui serait présentée dans les paragraphes suivantes :

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2-3] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [4]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [5] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} v(r)y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k v_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential-LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Dans l'article de Slater 2, l'idée qui est l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à la proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, à séparer l'espace en deux régions :

1. Une région interne des sphères atomiques S de rayon $R_{M.T}$ qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée Muffin-Tin sphère (nid d'abeille).
2. La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle.

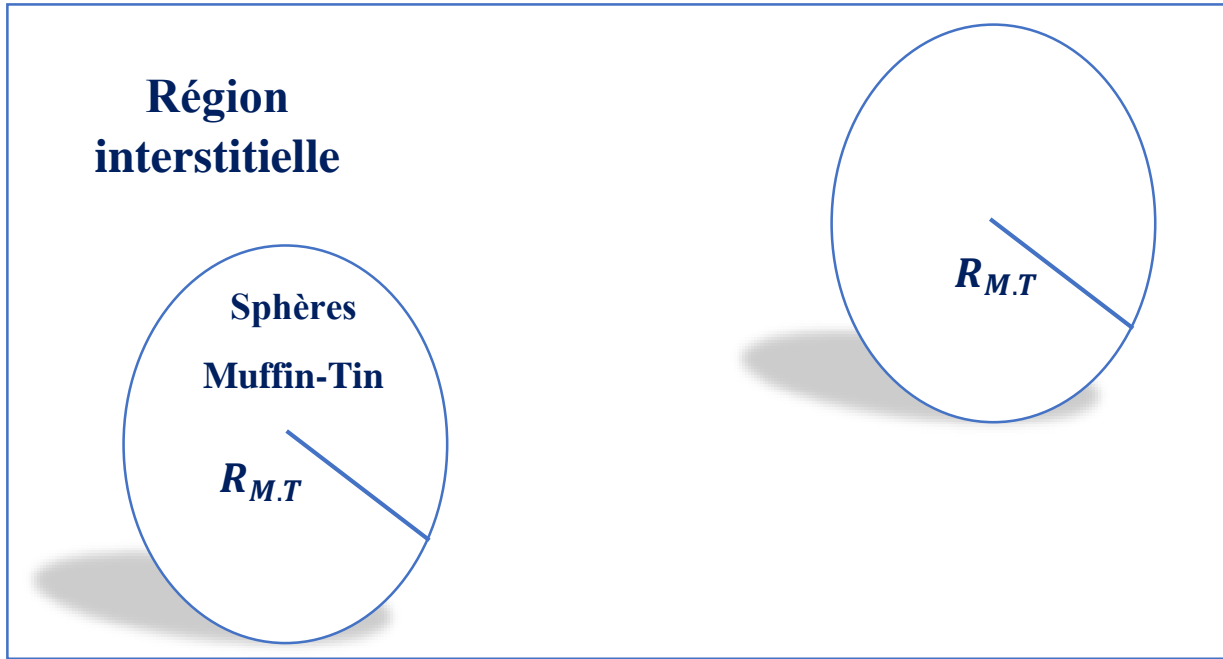


Figure (II. 1) : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon $R_{M.T}$ et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

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

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

Avec :

$R_{M.T}$: Rayon de la sphère MT.

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G, A_{lm} : Coefficients de développement.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

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.

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, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.5})$$

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 apparait au dénominateur de l'équation (II-4). En effet, suivant le paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère M.T, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions des ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [6] et par Andersen [1].

II.4. Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [7,1], Koelling et Arberman [7,8] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans M.T sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $U'_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définis comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = 0 \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions radiales $U'_l(r)$ et $U_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère M.T, la continuité avec les ondes planes. La forme explicite des fonctions de base de la méthode LAPW [9] est :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{M.T} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} U'_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondents à la fonction $U'_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-Tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [7] où la fonction $U_l(r)$ être développée en fonction de dérivée $U'_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0) U'_l(r, E_0) + o((E - E_0)^2) \quad (\text{II.8})$$

Où : $U'_l(r, E_0) = \frac{dU_l}{dE}$.

$o((E - E_0)^2)$: Représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère M.T, mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode

LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_0)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_0)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de 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 la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U'_l sera différente de zéro.

II.5. Les rôles des énergies de linéarisation :

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $(E - E_0)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $(E - E_0)^4$ ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales pour chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

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

II.6. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [10,11] et les métaux de transition [12,13]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur.

Pour pouvoir remédier cette situation on a recours :

- ❖ Soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples (voir Figure (II.2)).
- ❖ Soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

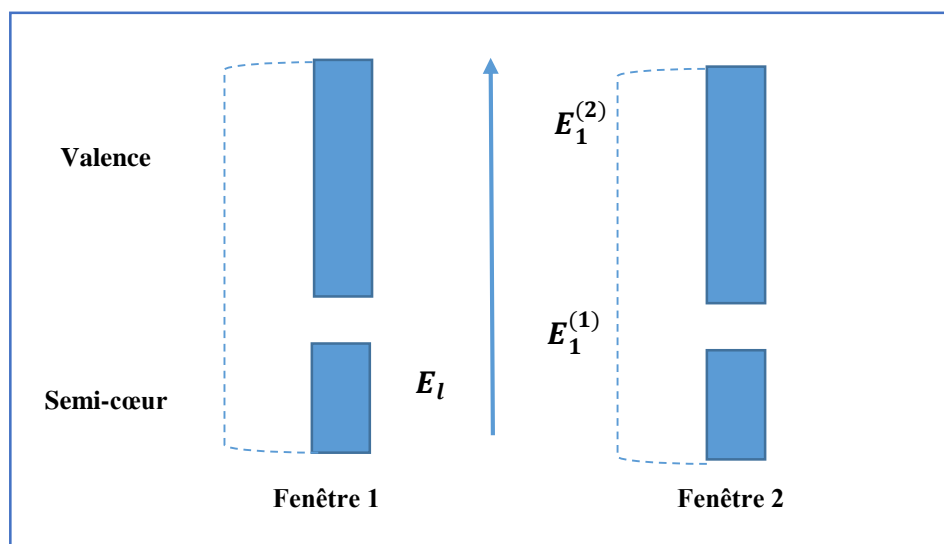


Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

II.6.1. 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 [14] a donné des 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 des de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{M.T} \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U'_l(r, E_l)C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

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 d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est 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.

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [15] 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 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.

II.6.2. La méthode APW+lo :

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{M,T} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{M,T} \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

- ❖ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{M,T} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U'_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{M,T} \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états **3d** des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [16].

II.7. Le principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k [17], la base LAPW donnée par l'équation (II-6) et la base APW+lo donnée par les équations (II-1) et (II-10) sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudié comme c'est expliqué ci-dessus. En revanche, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. En effet, le potentiel décrivant les interactions entre les noyaux et les électrons peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère Muffin-Tin. Il est développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique Muffin-Tin) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles) :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k v_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel a une dépendance angulaire l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II.8. Le code WIEN2k :

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. WIEN2k utilise la méthode full-potential (linearized) augmented plane-wave and local-orbitals [FP-(L)APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

À l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [18]. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, et WIEN2K [17].

L'utilisation et le déroulement des différents programmes de WIEN2K sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II-3). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

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 bandes, 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.

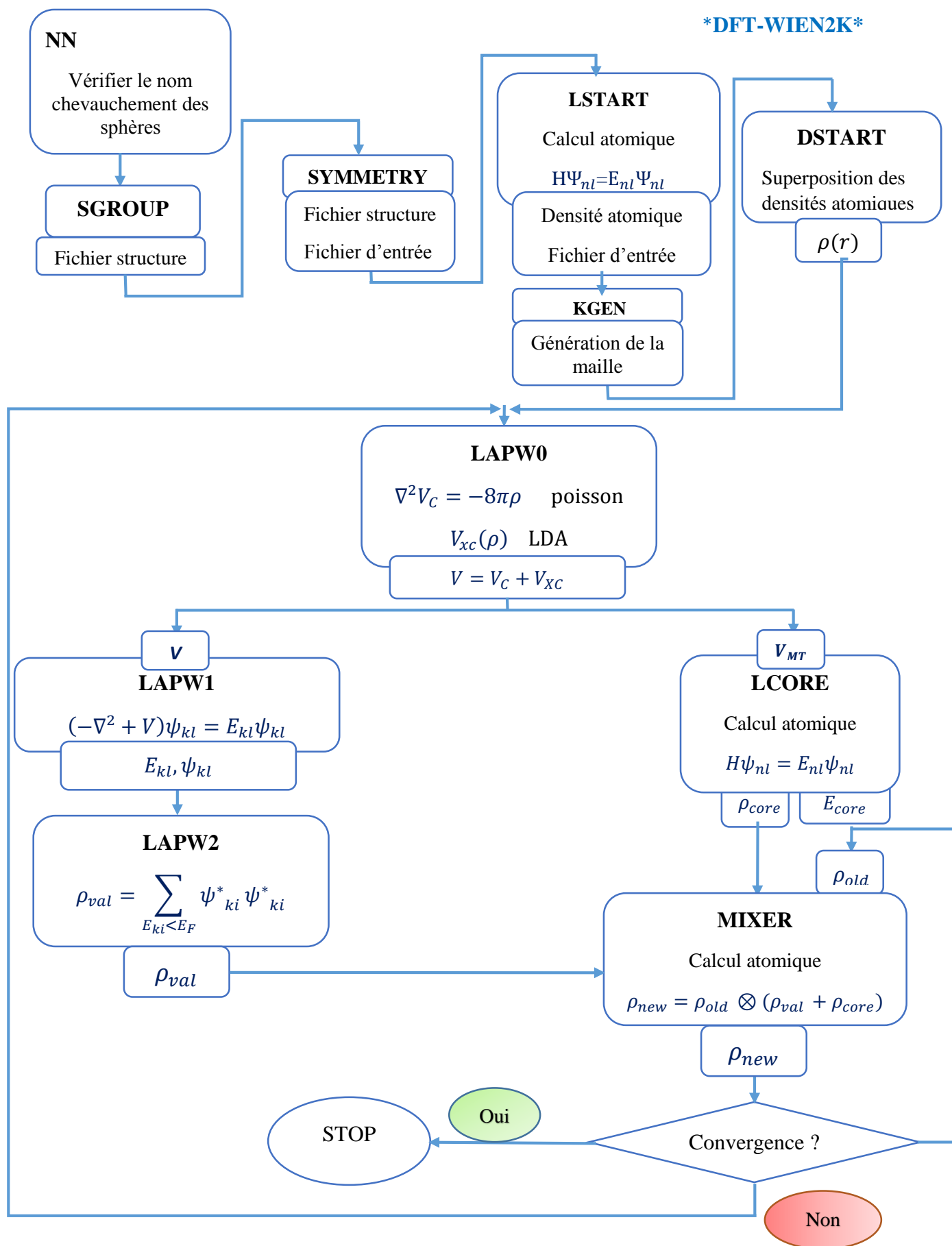


Figure (II.3) : Organisation des programmes dans WIEN2K [14].

Références :

- [1] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [3] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1 (1964) 35.
- [4] T.L. Loucks, *New York* (1967).
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24 (1981) 864.
- [6] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [7] H. C. Hwang, and J. Henkel, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 4100.
- [8] D. D. Koelling et G. O. Arbman, *J. Phys. F (Metal Phys.)* 5 (1975) 2041.
- [9] J.M. Thijssen, *Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [10] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.
- [11] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5849.
- [12] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [13] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [14] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [15] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [16] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, (2001) 195134.
- [17] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.

Chapitre III :

Généralités sur les alliages d'Heusler

III. Les matériaux magnétiques et les alliages Heusler :

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel la thèse s'inscrit. Tout d'abord, le magnétisme et l'origine du moment magnétique. Ensuite, les différentes formes de magnétisme sont présentées. Finalement, les principales caractéristiques des alliages d'Heusler sont détaillées.

III .1. Introduction :

Le magnétisme, le phénomène par lequel les matériaux exercent une force ou une influence attirante ou répulsive sur d'autres matériaux, est connu depuis des milliers d'années. Cependant, les principes et mécanismes sous-jacents qui expliquent le phénomène magnétique complexes et subtils, et leur compréhension a échappé aux scientifiques jusqu'à des temps relativement récents. Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Les propriétés magnétiques des solides sont variées et sont intéressantes à la fois des points de vue appliqués et fondamentaux. Pour la plupart des applications, une magnétisation spontanée telle que fournie par ferro-ou ferrimagnétisme est nécessaire. Plusieurs de nos dispositifs technologiques modernes s'appuient sur le magnétisme et les matériaux magnétiques, notamment au niveau industriel alternateurs, transformateurs (indispensables à la production et au transport de l'électricité), machines de toutes sortes, capteurs..., au niveau du transport tous les moteurs électriques automobile, trains, avions..., au niveau ménager réfrigérateurs, tables chauffantes à induction..., au niveau de l'horlogerie : montres à aiguilles non mécaniques..., au niveau informatique enregistrement magnétique des ordinateurs au niveau de la santé imagerie par résonance magnétique, magnétoencéphalographie,...

III .2. Origines des moments magnétiques :

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont une conséquence des moments magnétiques associés aux électrons individuels. Chaque électron dans un atome a des moments magnétiques qui proviennent de deux sources [1] (Figure. III.1).

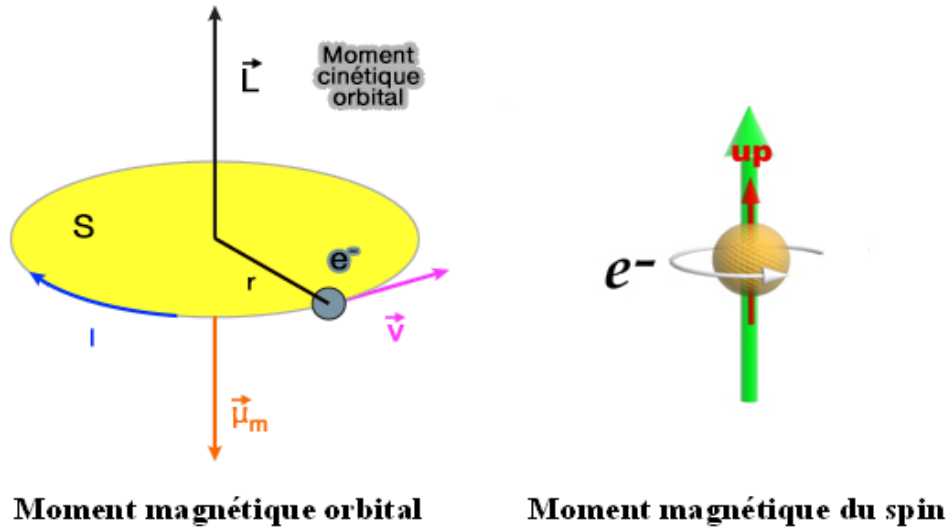


Figure (III.1) : Le moment magnétique.

Le moment magnétique orbital $\vec{\mu}_l$:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \tag{III.1}$$

Où : $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ est le magnéton de Bohr, cette équation signifie que l'électron est assimilé à une boucle de courant infinitésimale dont le moment cinétique orbital est quantifié .

Le moment magnétique spin $\vec{\mu}_s$:

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \tag{III.2}$$

Où : $g \approx 2$ est le facteur de Landé.

Dans le cas du couplage spin-orbite, le moment cinétique total est déterminé comme :

$\vec{T} = \vec{L} + \vec{S}$, ou \vec{T} est donc la somme des moments totaux orbitaux $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et de spins $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ et le moment magnétique total \vec{T} est alors relié à par l'expression :

$$\vec{\mu}_T = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{T} \tag{III.3}$$

Avec : $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2T(T+1)}$.

Le moment magnétique total d'un atome est simplement la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin de chaque électron. Suivant les orbitales des électrons et leur nombre, l'atome aura un moment magnétique plus ou moins important. Dans un cristal, les atomes sont disposés de manière régulière. L'aimantation du cristal, qu'on peut observer expérimentalement, est la somme des moments magnétiques de chaque atome. Elle est maximale lorsque tous les moments magnétiques des atomes sont orientés dans la même direction. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par

volume. Une autre caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique $\vec{\chi}$ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (\text{III.4})$$

D'une manière générale, $\vec{\chi}$ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope (le matériau est isotrope et l'aimantation est colinéaire au champ magnétique), la susceptibilité devient un scalaire χ .

III.3. Comportement magnétiques des matériaux :

Le mouvement orbital et de rotation des électrons et l'interaction entre ces électrons est l'origine du magnétisme. Différents types de matériaux magnétiques sont dus à la différence de leur réponse aux champs magnétiques externes. Certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La raison en est que, dans certains matériaux, il existe une forte interaction entre les aimants atomiques, où, comme dans d'autres matériaux, il n'y a pas d'interaction entre les aimants atomiques. L'orientation du moment, M et χ dépend du comportement magnétique des matériaux (**Figure III. 2**).

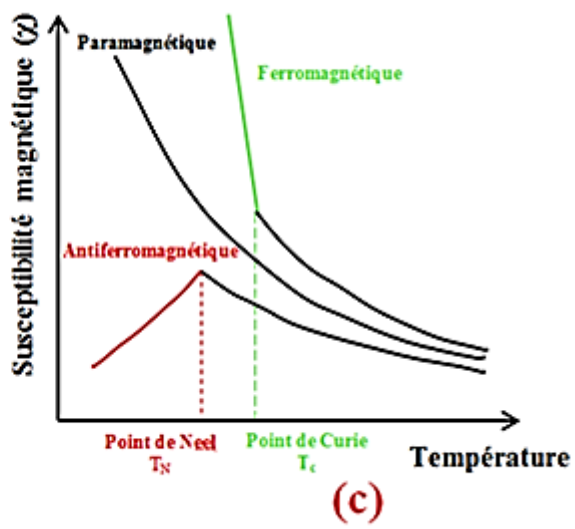
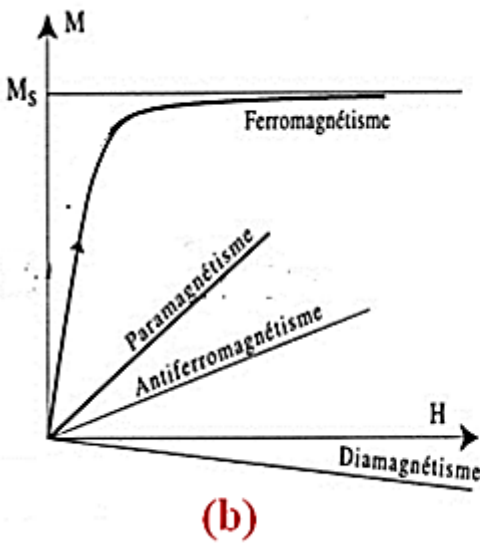
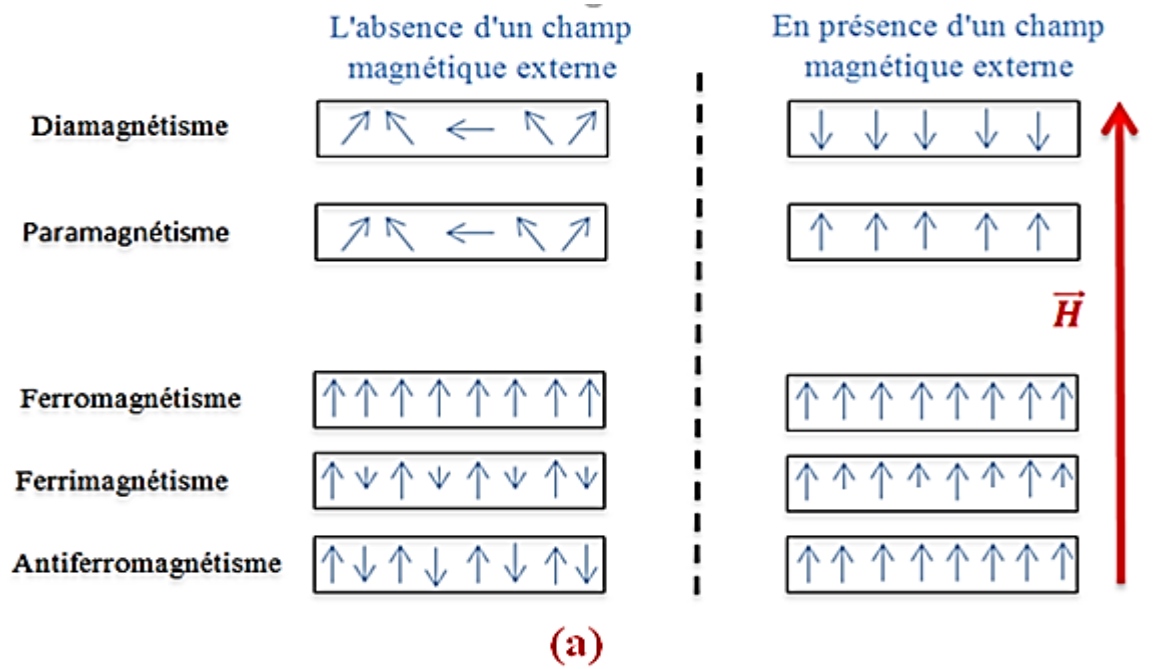


Figure (III. 2) : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.

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

III.3.1. Matériaux Diamagnétiques (DM) :

Le diamagnétisme est un faible magnétisme, ne dépend pas de la température et est la propriété fondamentale de toute matière. Le diamagnétisme est principalement dû au comportement non coopératif des électrons orbitaux sous l'application du champ magnétique externe. Dans les matériaux diamagnétiques, tous les atomes ont des électrons appariés et il n'y a pas d'électrons non fatigués dans les coquilles. Ainsi, le moment magnétique net de l'atome d'une substance diamagnétique est nul. Cependant, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué sur ces matériaux, ils sont magnétisés en face de la direction du champ. Ainsi, ils ont une aimantation négative. Cela signifie que pour les substances diamagnétiques, la sensibilité est négative [2]. Le diamagnétisme touche tous les matériaux mais il est souvent masqué par d'autres manifestations du magnétisme (paramagnétisme ou ferromagnétisme). Il existe plusieurs matériaux diamagnétiques typiques.

III.3.2. Matériaux Paramagnétiques (PM) :

Le paramagnétisme résulte quand ils s'alignent préférentiellement, par rotation, avec un champ externe tel qu'illustré à la Figure (III. 2) (a). Ces dipôles magnétiques sont actionnés individuellement sans interaction mutuelle entre les dipôles adjacents. En effet, les dipôles s'alignent avec le champ externe, ils l'améliorent, donnant lieu à une perméabilité relative supérieure à l'unité et à une susceptibilité magnétique relativement petite mais positive. Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérés comme non magnétiques car ils ne présentent qu'une aimantation qu'en présence d'un champ externe.

III.3.3. Matériaux Ferromagnétiques (FM) :

Lorsque nous pensons aux matériaux magnétiques, les matériaux les plus courants qui nous apparaissent sont le fer, le nickel et la magnétite. Ceux-ci sont généralement appelés substances ferromagnétiques. Dans ce type de corps ferromagnétiques les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie. Avec ce type de matériaux on peut observer une grande orientation des moments magnétique déjà avec des champs magnétiques extérieurs faibles. Les matériaux ferromagnétiques ont une susceptibilité magnétique χ positive et grande.

III.3.4. Matériaux Ferrimagnétiques (FiM) :

Dans un matériau ferrimagnétique, les directions des moments magnétiques sont parallèles et les sens des moments magnétiques voisins sont opposés (Figure (III. 2) (a)) ce qui devrait mener à un magnétisme global n'est pas nulle car les différents moments magnétiques élémentaires ne présentent pas le même module. De quoi observer une aimantation spontanée du matériau, même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué. Une aimantation toutefois généralement plus faible que dans le cas d'un matériau ferromagnétique.

III.3.5. Matériaux Antiferromagnétiques (AFM) :

Si les moments magnétiques des sous-réseaux représentés dans la Figure (III. 2) (a) sont égaux en grandeur et en sens inverse, le moment magnétique net est nul. Ce type d'alignement magnétique s'appelle antiferromagnétisme.

Type matériau	Susceptibilité	χ en fonction de la température	Exemples
Diamagnétique	$\cong -10^{-6}$	Indépendant	Cu, Ag, Au, molécule Organique
Paramagnétique	$\cong +10^{-3}$	$\chi = C/T$ (loi de Curie)	Na, Cr ($T_N = 35^\circ\text{C}$), Mn (-173°C), Al, Mo, Ti, Zr
Ferromagnétique	Très grande et positive	$\chi \rightarrow +\infty$	Fe ($T_C = 770^\circ\text{C}$), Co ($T_C = 1131^\circ\text{C}$), Ni ($T_C = 358^\circ\text{C}$)
Ferrimagnétique	Grande et positive	$\chi \rightarrow +\infty$	Fe_2O_3
Antimagnétique	Petite et positive	$\chi \propto \frac{1}{T}$	NiO ($T_N = 257^\circ\text{C}$), MnO ($T_N = -151^\circ\text{C}$)

Tableau (III. 1) : Principales caractéristiques des différents matériaux magnétiques

Avec C : est la constante de Curie et T_C est la température de Curie.

La principale raison de l'antiferromagnétisme est le comportement de la susceptibilité au-dessus de certaines températures critiques, appelé la température Néel (Figure. III.2 (c)), désigné par (T_N). La susceptibilité des substances paramagnétiques obéit à la loi de Curie-Weiss, mais avec une interception négative indiquant la présence d'interactions d'échange négatives.

III.4. Les alliages d'Heusler :

L'alliage d'Heusler, l'un des premiers alliages magnétiques composés des métaux qui, à leur état pur, ne sont pas magnétiques. Les alliages sont nommés d'après Fritz Heusler, ingénieur et chimiste allemand au début du XXe siècle, 1903 [3]. Aujourd'hui, les composés d'Heusler sont un grand groupe avec ~ 1500 membres qui possèdent une large gamme de propriétés matérielles [4].

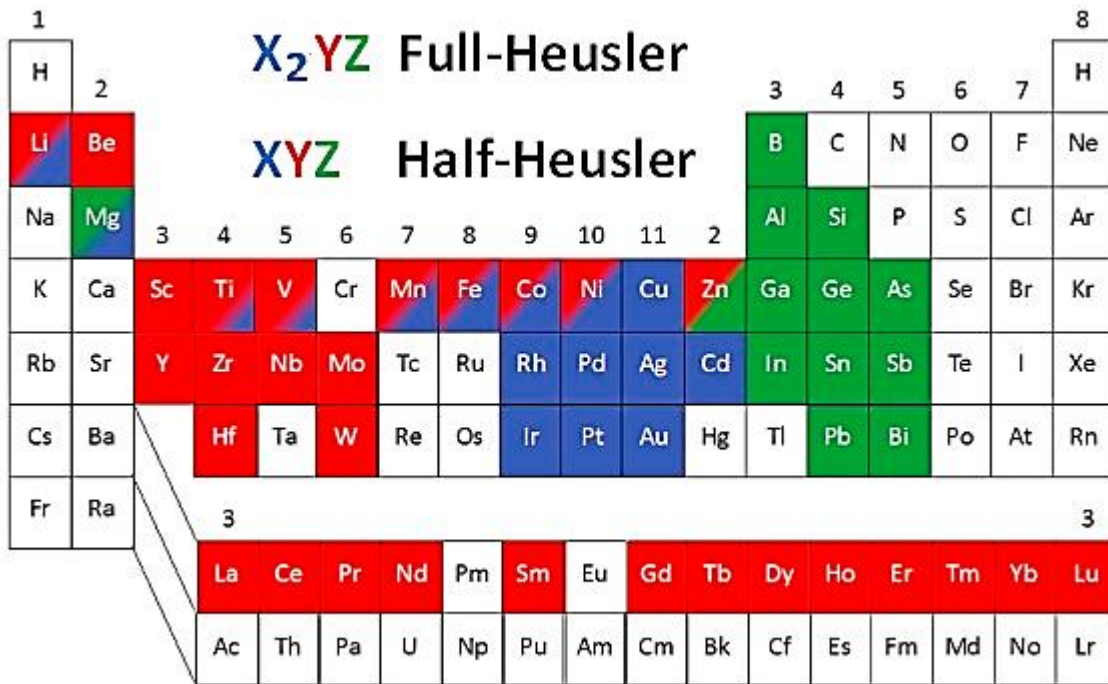


Figure (III.3) : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par une combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

III.4.1 Les alliages d'Heusler inversés :

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 . Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb . Ici, l'élément électropositif est

mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).

Dans la structure full-Heusler, les deux atomes X sont équivalents par symétrie. Pour étudier les deux atomes X séparément, on utilise souvent le groupe d'espace N°216 ($F\bar{4}3m$) c'est-à-dire l'un des atomes X occupe le site 4c (1/4, 1/4, 1/4) et l'autre occupe le site 4d (3/4, 3/4, 3/4). Les atomes Y et Z occupent les sites 4a (0, 0, 0) et 4d (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Dans ce cas, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période une autre structure dit structure Heusler inverse est observée.

Cette structure présente le prototype Hg_2CuTi , et encore décrite par quatre sous-réseaux (CFC) qui s'interpénètrent. Il est également possible de distinguer ces alliages d'Heusler inversés des alliages d'Heusler normaux par la formule (XY) XZ. Cette structure d'Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2YZ avec $Z(Y) > Z(Mn)$ [5].

III.4.2 Les alliages d'Heusler quaternaires :

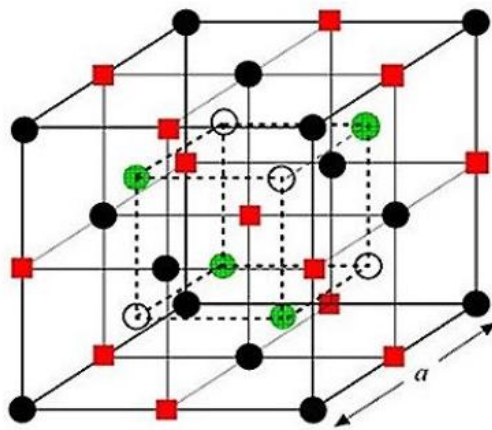
Une autre famille des alliages d'Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom de composés d'Heusler de type $LiMgPdSb$ appelés les alliages d'Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [6].

III.4.3 Les alliages Full-Heusler :

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ dont X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée $L2_1$ prototype de cette structure régulière est Cu_2MnAl [7, 8]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (N° 225).

III.4.4 Les alliages Half-Heusler :

Les Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centro symétrique (groupe spatial N°216, $Fm\bar{3}m$, $C1_b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [9]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4).



	●	○	■	●
	A	B	C	D
Full Heusler	X	Y	X	Z
Half Heusler	X	Y		Z
Quaternary Heusler	X	Y	X	Z
Inverse Heusler	X	X	Y	Z

Figure (III.4) : Les différentes structures des composés de Heusler [27].

III.5 Les applications des composés d'Heusler :

Les composés de Heusler ont suscité un grand intérêt depuis leur découverte [10]. Ces composés sont devenus un domaine de recherche important en raison de leurs nouvelles propriétés telles que la température de Curie élevée [11-12] et la polarisation de spin élevée [13-16] qui peuvent être utilisées dans différentes applications telles que les injecteurs de spin et les jonctions tunnel magnétiques [17-18]. De plus, les composés d'Heusler ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés thermoélectriques prometteuses qui peuvent être utilisées pour la récolte d'énergie dans les générateurs thermoélectriques [19-21].

Les composés full-Heusler ont une structure chimique X_2YZ , où X et Y sont des atomes métalliques de transition ou de terres rares et Z est l'élément du groupe principal. Les électrons de valence de l'atome de métal de transition Y sont inférieurs aux électrons de valence de l'atome de métal de transition X. Ils cristallisent dans une structure $L2_1$ avec un groupe spatial de $Fm\bar{3}m$ qui consiste en quatre sous-réseaux cubiques interpénétrés à faces centrées [22].

Les composés full-Heusler inversés ont la structure chimique X_2YZ , qui est la même structure que le composé full-Heusler, mais les électrons de valence de l'atome X sont inférieurs aux électrons de valence de l'atome Y. Le prototype de ces composés est le Hg_2TiCu qui cristallise en structure X_α avec une séquence d'atomes X-X-Y-Z [23]. Cependant, la moitié des composés d'Heusler ont une formule chimique XYZ, où l'un des quatre sous-réseaux est vacant. La structure cristalline de ce type de composés est $C1_b$ avec un groupe spatial de $F\bar{4}3m$ [24]. Le composé quaternaire d'Heusler de formule chimique $XX'YZ$ est formé en remplaçant l'un des atomes de métal de transition X par un autre (X') dans le composé d'Heusler complet, où l'atome Y a moins de valence que l'atome de métal

de transition X et ce dernier a moins d'électrons de valence que X. La structure du composé d'Heusler quaternaire est de type Y avec un groupe spatial de $F\bar{4}3m$ (#216) [25]. La présence des états d partiellement remplis des atomes de métal de transition dans les composés d'Heusler conduit à de nouvelles propriétés magnétiques.

Les composés quaternaires de Heusler présentent une dissipation de puissance plus faible en raison d'une résistivité de diffusion du désordre moins importante que les composés pseudo ternaires tels que $\text{Co}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Z}$ [26].

III.6. Les demi-métaux :

La structure électronique des composés d'Heusler est sensible à la pression appliquée. A Un léger changement de la constante du réseau peut conduire à une transition d'un comportement semi-métallique à un comportement métallique ou à une augmentation de la semi-métallicité des structures presque semi-métalliques en raison d'un déplacement du niveau de *Fermi* vers le milieu du gap [28-29].

Les propriétés électroniques et magnétiques dépendent de la configuration structurale du cristal où les différents ordres atomiques pour le même composé présentent des propriétés électroniques et magnétiques différentes [26]. La figure (III.5) présente les schémas de la densité d'états pour divers composés d'Heusler. La structure de bande de plusieurs composés d'Heusler s'est avérée être différente de celle des métaux et des semi-conducteurs, où la structure de bande d'un canal de spin se comporte comme un métal, et l'autre canal de spin possède un comportement semi-conducteur [28,30]. Ce comportement est connu sous le nom de ferromagnétique semi-métallique (HMF). Ces composés pourraient être des semi-conducteurs sans interstice de spin semi-conducteurs où, en plus de la bande interdite dans un canal de spin, il y a une bande interdite nulle dans l'autre canal de spin à travers le niveau de *Fermi* [44]. La demi-métallicité et les propriétés de spin gapless ont fait des composés d'Heusler de bons candidats pour les dispositifs spintronique [15].

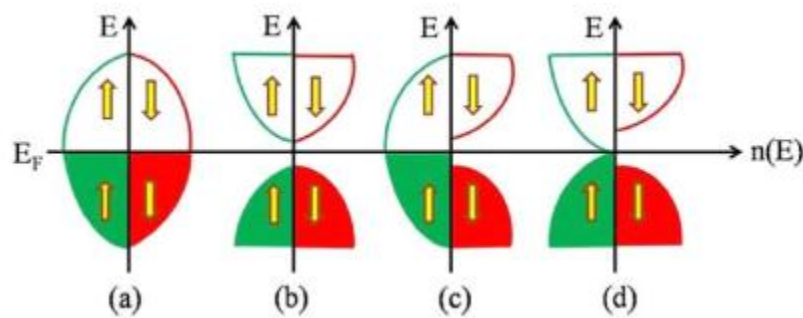


Figure (III.5) : Schémas de la densité d'états pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un HMF, et (d) un semi-conducteur gapless [14].

Le ferromagnétisme semi-métallique se traduit par une forte polarisation de spin. Les propriétés électroniques peuvent être décrites par la polarisation du spin à l'énergie de *Fermi*. La polarisation de spin (P) est exprimée comme suit [31] :

$$P = \frac{\rho_{up}(E_F) - \rho_{dn}(E_F)}{\rho_{up}(E_F) + \rho_{dn}(E_F)} \cdot 100\% \quad (\text{III.5})$$

Où $\rho_{up}(E_F)$ et $\rho_{dn}(E_F)$ sont les densités d'états de spin up et de spin down au niveau de E_F , respectivement, où $P = 100\%$ représente une demi-métallicité complète qui correspond à une densité d'états nulle dans les canaux de spin supérieur ou inférieur. La règle de Slater-Pauling représente la relation entre la concentration d'électrons de valence et la densité d'états totale. Concentration d'électrons de valence et le moment magnétique de spin total. Il est bien connu que les composés d'Heusler suivent cette règle [45,32,33], où elle est utilisée pour prédire le moment magnétique de spin total du composé. La règle de Slater-Pauling est donnée par :

$$M_{\text{tot}} = (Z_{\text{tot}} - 2N_{\downarrow})\mu_{\beta} \quad (\text{III.6})$$

Ici, M_{tot} est le moment magnétique total, et Z_{tot} et N_{\downarrow} sont le nombre d'électrons de valence totaux et le nombre d'électrons de valence à spin réduit, respectivement.

III.7 Les derniers développements :

La plupart des études théoriques sur les composés d'Heusler complets et semi complets ont été consacrées aux propriétés de transport électronique et magnétique. Parmi les différents types de composés d'Heusler, les composés d'Heusler complets sont les structures les plus étudiées. Les composés d'Heusler complets à base de cobalt ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur comportement semi-métallique et de leurs températures de Curie élevées [36]. Récemment, l'attention s'est portée sur les composés d'Heusler quaternaires.

Certains de ces composés ont montré des propriétés prometteuses pour les dispositifs spintroniques et les applications thermoélectriques [45,37-38]. Certains de ces composés tels que CoFeMnSi, CoFeCrAl, CoMnCrSi, CoFeVSi, et FeMnCrSb ont montré un comportement semi-conducteur sans vide de spin [39]. De plus, les calculs de structure électronique *ab-initio* ont montré un ferromagnétique semi-métallique pour les composés CoFeMnZ ($Z = \text{Al, Ga, Si ou Ge}$) avec des températures de Curie élevées [26]. Kundu et al. ont prédit des températures de Curie élevées et un comportement semi-métallique pour les composés CoTcMnSi et CoRhMnSi [34]. De plus, les composés d'Heusler ont été intensivement étudiés pour leurs propriétés prometteuses en tant que bons matériaux thermoélectriques qui peuvent être utilisés pour la récolte d'énergie et la réfrigération [19, 20, 40]. Bhat et Gupta ont étudié les propriétés thermoélectriques des matériaux suivants CoMnTiAl et FeMnTiAl composés quaternaires d'Heusler et des valeurs prédites de coefficient Seebeck de

31 et $20 \mu\text{VK}^{-1}$, respectivement [38]. La Figure (III.6) montre l'efficacité thermoélectrique des différents matériaux.

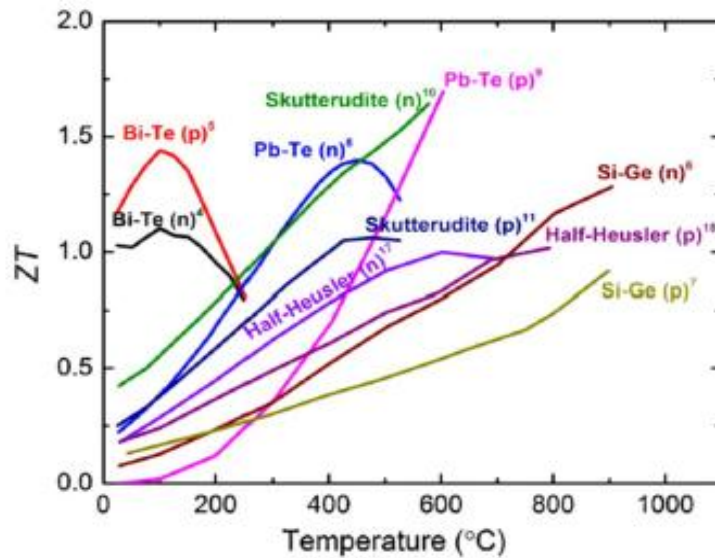


Figure (III.6) : Le facteur de mérite en fonction de la température des matériaux thermoélectriques [35].

Les composés d'Heusler à base de cobalt ont montré une relation linéaire entre la température de Curie et la concentration des électrons de valence [31]. Il est constaté que la valeur de la température de Curie est la plus élevée pour les composés ayant un grand nombre d'électrons de valence. La synthèse expérimentale a montré que Co_2FeSi possède la température de Curie la plus élevée de 1100 K parmi les autres alliages avec un moment magnétique de spin total de $6\mu_B$ [41]. Ces résultats étaient en bon accord avec l'investigation théorique utilisant des calculs *ab-initio* [42,43]. Block et al. ont trouvé un effet magnétorésistif de 30% pour le composé semi-métallique $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ à 300 K et 0.1 T, ce qui démontre que ce matériau est un bon candidat pour être utilisé comme capteur magnétique.

I.8. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :

Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métallique) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métallique. Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux

électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure (III.7) : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure (III.7)), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure (III.7)), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

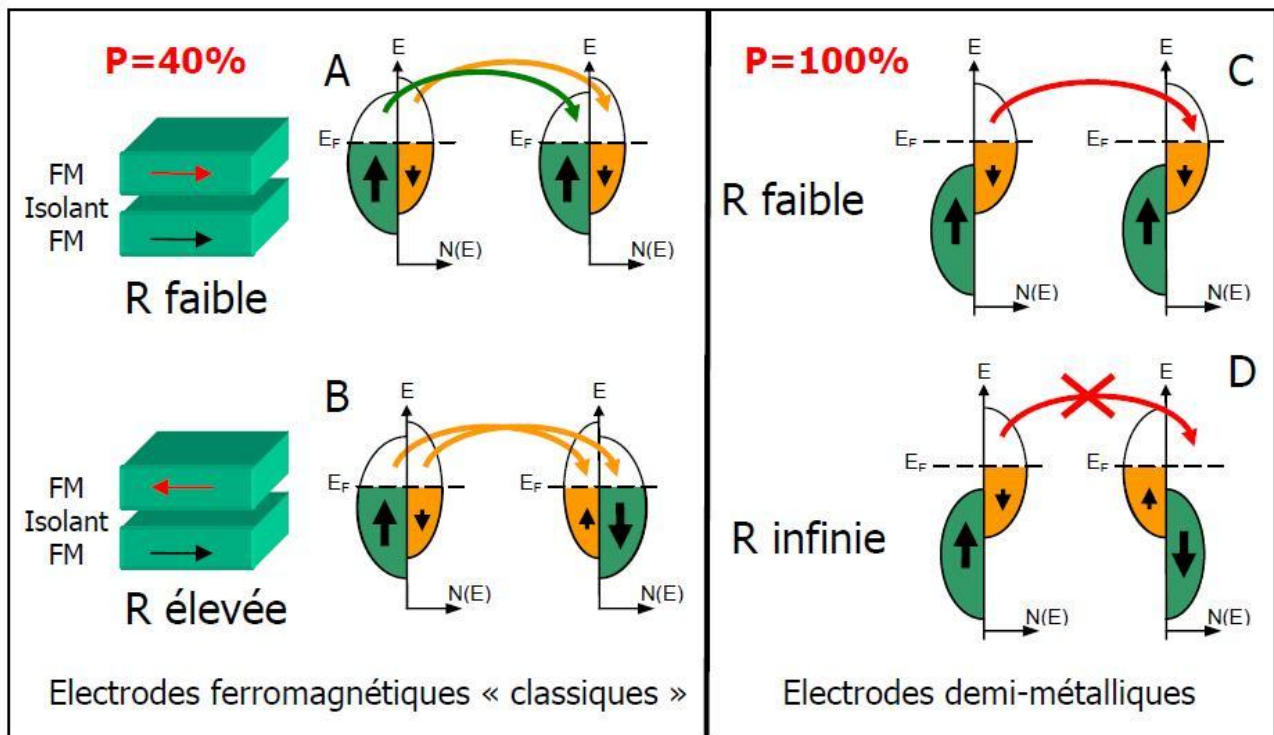


Figure (III.7) : Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi-métalliques.

III.8.1. Exemples d'utilisation de la GMR :**III.8.1.1. Le disque dur :**

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

Récemment, une nouvelle technologie est venue accroître énormément les capacités de stockage des disques dur : la GMR dépassant les données qu'on peut stocker dans un disque dur classique. Un disque dur est un composant nécessaire à tout ordinateur actuel, car il contient le système d'exploitation ainsi que les applications installées sur l'ordinateur. Il sert également de stockage pour les données comme les films, les travaux photos, les rapports, etc.

Références :

- [1] J. Degauque, *Journal de Physique IV Colloque* (1992).
- [2] L. Pauling, *Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and physical Character*, 114 (1927) 767.
- [3] F. Heusler, *Verh. Dtsch, Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [4] C. J. Palmstrøm, *Progressin Crystal Growth and Characterization of Materials* 62 (2016)371-397.
- [5] V. V. Surikov, V. N. Zhordochkin, and T. Y. Astakhova. *Hyperfine Interact.* 59 (1990) 469.
- [6] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [7] Friedrich Heusler, *Über magnetische Manganlegierungen* 5 (1903) 219.
- [8] A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 144 (852) (1934) 340–359.
- [9] P. J. Webster. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32 (6) (1997) 1221–1231.
- [10] Fr. Heusler *Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen Z. Für Angew. Chem.* 17 (1904) 260–4.
- [11] Bainsla L, Raja M M, Nigam A K and Suresh K G, *J. Alloys Compd.* 5 (2015) 631–651.
- [12] Kroth K, Balke B, Fecher G H, Ksenofontov V, Felser C and Lin H-J, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 202509.
- [13] Bainsla L, Suresh K G, Nigam A K, Manivel Raja M, Varaprasad B S D Ch S, Takahashi Y K and Hono K, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 203902.
- [14] Bainsla L, Mallick A I, Raja M M, Nigam A K, Varaprasad B S D Ch S, Takahashi Y K, Alam A, Suresh K G and Hono K, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 104408.
- [15] Bainsla L, Mallick A I, Coelho A A, Nigam A K, Varaprasad B S D Ch S, Takahashi Y K, Alam A, Suresh K G and Hono K, *J. Magn. Magn. Mater.* 394 (2015) 82–6.
- [16] Bhat T M and Gupta D C, *J. Magn. Magn. Mater.* 449 (2018) 493–9.
- [17] Dong X Y, Adelman C, Xie J Q, Palmstrøm C J, Lou X, Strand J, Crowell P A, Barnes J- P and Petford-Long A K, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 102107.
- [18] Sakuraba Y, Hattori M, Oogane M, Ando Y, Kato H, Sakuma A, Miyazaki T and Kubota H, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 192508.
- [19] B. Hamad, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 10887–96.
- [20] Vikram V, Kangsabanik J, Enamullah E and Alam A, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 6131–9.
- [21] Fu C, Bai S, Liu Y, Tang Y, Chen L, Zhao X and Zhu T, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8144.
- [22] O. Heusler, *Ann. Phys.* 411 (1934) 155–201.
- [23] Özdog̃an K and Galanakis I, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) L34–6.
- [24] Drews J, Eberz U and Schuster H-U, *J. Common Met.* 116 (1986) 271–8.

- [25] W. Jeitschko, *Trans.* 1 (1970) 3159–62.
- [26] Alijani V, Ouardi S, Fecher G H, Winterlik J, Naghavi S S, Kozina X, Stryganyuk G, Felser C, Ikenaga E, Yamashita Y, Ueda S and Kobayashi K, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 224416.
- [27] Galanakis I, Şaşıoğlu E, Blügel S and Özdoğan K, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 064408.
- [28] Gao G Y, Hu L, Yao K L, Luo B and Liu N, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 539–43.
- [29] Enamullah, Johnson D D, Suresh K G and Alam A, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 184102.
- [30] Dai X, Liu G, Fecher G H, Felser C, Li Y and Liu H, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07E901.
- [31] Graf T, Parkin S S P and Felser C, *IEEE Trans. Magn.* 47 (2011) 367–73.
- [32] Luo H, Liu G, Meng F, Wang L, Liu E, Wu G, Zhu X and Jiang C, *Mater. Sci.* 50 (2011) 3119–22.
- [33] Skaftouros S, Özdoğan K, Şaşıoğlu E and Galanakis I, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 024420.
- [34] Kundu A, Ghosh S, Banerjee R, Ghosh S and Sanyal B, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1803.
- [35] Pei Y, LaLonde A, Iwanaga S and Snyder G J, *Sci.* 4 (2011) 2085.
- [36] Graf T, Felser C and Parkin S S P, *Solid State Chem.* 39 (2011) 1–50.
- [37] Alijani V, Winterlik J, Fecher G H, Naghavi S S and Felser C, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [38] Bhat T M and Gupta D C, *RSC Adv.* 6 (2016) 80302–9.
- [39] Xu G Z, Liu E K, Du Y, Li G J, Liu G D, Wang W H and Wu G H, *EPL Europhys. Lett.* 102 (2013) 17007.
- [40] B. Hamad, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 6595–602.
- [41] Wurmehl S, Fecher G H, Ksenofontov V, Casper F, Stumm U, Felser C, Lin H-J and Hwu Y, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08J103.
- [42] Wurmehl S, Fecher G H, Kandpal H C, Ksenofontov V, Felser C, Lin H-J and Morais J, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184434.
- [43] J. Kübler, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 9795–807.
- [44] Sootsman J R, Chung D Y and Kanatzidis M G, *Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616–39.
- [45] Özdoğan K, Şaşıoğlu E and Galanakis I, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 1939.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1 Introduction :

La compréhension profonde des propriétés structurales et électroniques des alliages d'Heusler exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaître la façon avec laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques du point de vue microscopique.

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés structurales telles que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, ainsi que les propriétés électroniques telles que : la structure des bandes, la densité d'états totale et partielle, les propriétés élastiques et magnétiques des composés d'Heusler quaternaires CoFeYGe (Y=Ti, Cr).

IV.2 La structure cristalline des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr) :

Les composés d'Heusler quaternaires sont une classe des composés d'Heusler qui consistent en quatre atomes différents dans la cellule unitaire avec un groupe spatial de $F\bar{4}3m$ (#216). La formule chimique est XX_0YZ , où X, X_0 et Y sont des atomes des métaux de transition et Z est un atome de métalloïde. En général, la structure est stable lorsque le nombre d'électrons de valence de l'atome X est supérieur à celui des atomes X_0 et Y et que le nombre d'électrons de valence de l'atome Y est inférieur à celui de l'atome X_0 [1]. Les composés d'Heusler quaternaires peuvent être cristallisés dans l'un des trois types différents de structures cristallines, à savoir les structures de type Y, comme le montrent le Tableau (IV.1) et la Figure (IV.1).

Type	4a (0,0,0)	4c ($1/4, 1/4, 1/4$)	4b ($1/2, 1/2, 1/2$)	4d ($3/4, 3/4, 3/4$)
Type I	X=(Co)	X_0 =(Fe)	Y	Z=(Ge)
Type II	X=(Co)	Y	X_0 =(Fe)	Z=(Ge)
Type III	X_0 =(Fe)	Y	X=(Co)	Z=(Ge)

Tableau (IV.1) : Les trois différents types de structure cristalline des composés quaternaires d'Heusler.

La représentation de la structure cristalline des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr) est schématisée dans la Figure (IV.1) et Figure (IV.2) :

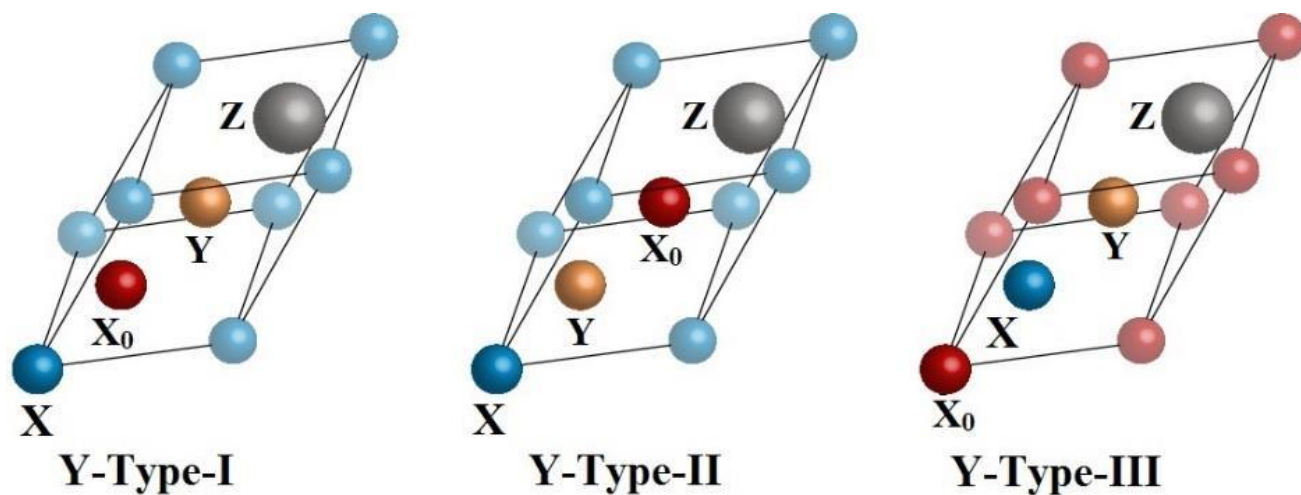


Figure (IV.1) : Les trois différents types de la cellule primitive des composés quaternaires d'Heusler.

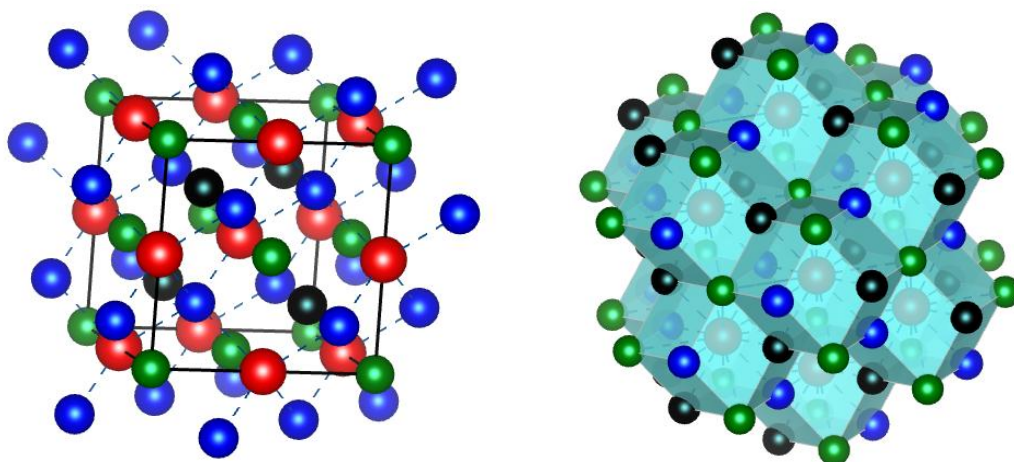


Figure (IV.2) : Structure cristalline des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr).

Fe : Bleu, Co : Noir, Ge : Vert Y : Rouge.

Ces composés présentent des propriétés intéressantes telles que : un ferromagnétique semi-métallique, un semi-conducteur avec un gap nulle (Gapless), une température de Curie élevée et de bonnes propriétés thermoélectriques [2].

La configuration électronique de chaque élément est présentée dans le Tableau (IV.2).

Element	Symbol	Numéro atomique	Configuration électronique
Cobalt	Co	27	$[\text{Ar}]_{18} 3d^7 4s^2$
Fer	Fe	26	$[\text{Ar}]_{18} 3d^6 4s^2$
Germanium	Ge	32	$[\text{Ar}]_{18} 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Chrome	Cr	24	$[\text{Ar}]_{18} 3d^5 4s^1$
Titanium	Ti	22	$[\text{Ar}]_{18} 3d^2 4s^2$

Tableau (IV.2) : La configuration électronique de chaque élément.

IV.3. Détails de calculs :

Les propriétés physico-chimiques sont calculées par une méthode *ab-initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3], avec un potentiel total implémentée dans le code Wien2k [4]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : **Generalized Gradient Approximation**) paramétrisée par **Perdew, Burke et Ernzerhof** [5].
- L'approximation modifiée de **Beck-Johnson** (mBJ) [6].

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

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

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

- ✓ Les rayons de **Muffin-Tin** (R_{MT}), donnés en unités atomique (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour les atomes Co, Fe, Ge, Cr et Ti représentent un bon choix pour notre calcul (**Tableau (IV.3)**). Ce choix est basé 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 $RK_{\max} = R_{\text{MT}}^{\min} * K_{\max}$ avec R_{MT}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- ✓ G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- ✓ Le nombre de points K considéré dans la zone irréductible de *Brillouin*.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de *Brillouin* a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorst** et **Pack** [7,8].

IV.3.1. Convergence de $R_{\text{MT}} * K_{\max}$ et NK_{point} :

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

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr) dans le type 1 en utilisant l'approximation GGA. Nous montrons sur la Figure (IV.3) et Figure (IV.4) la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points spéciaux K-points et de $R_{\text{MT}} * K_{\max}$.

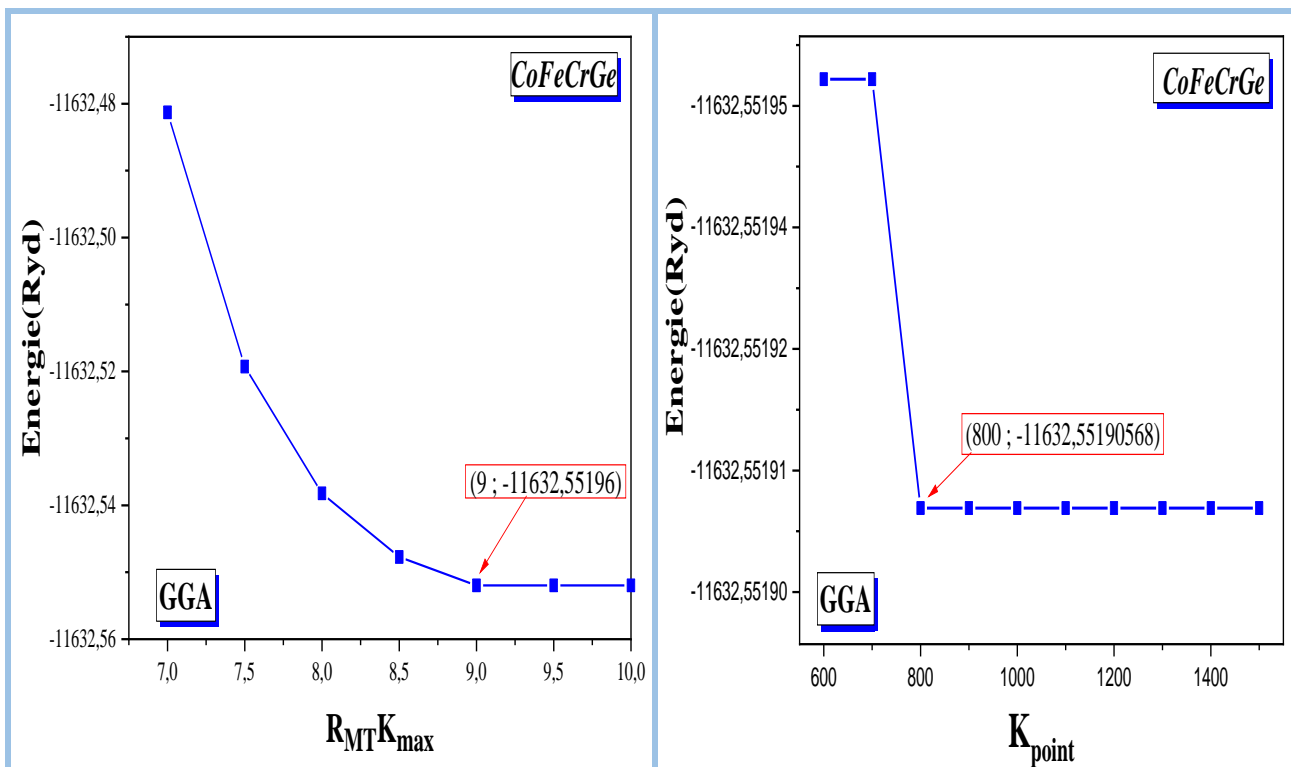


Figure (IV.3) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ du composé CoFeCrGe pour le type 1.

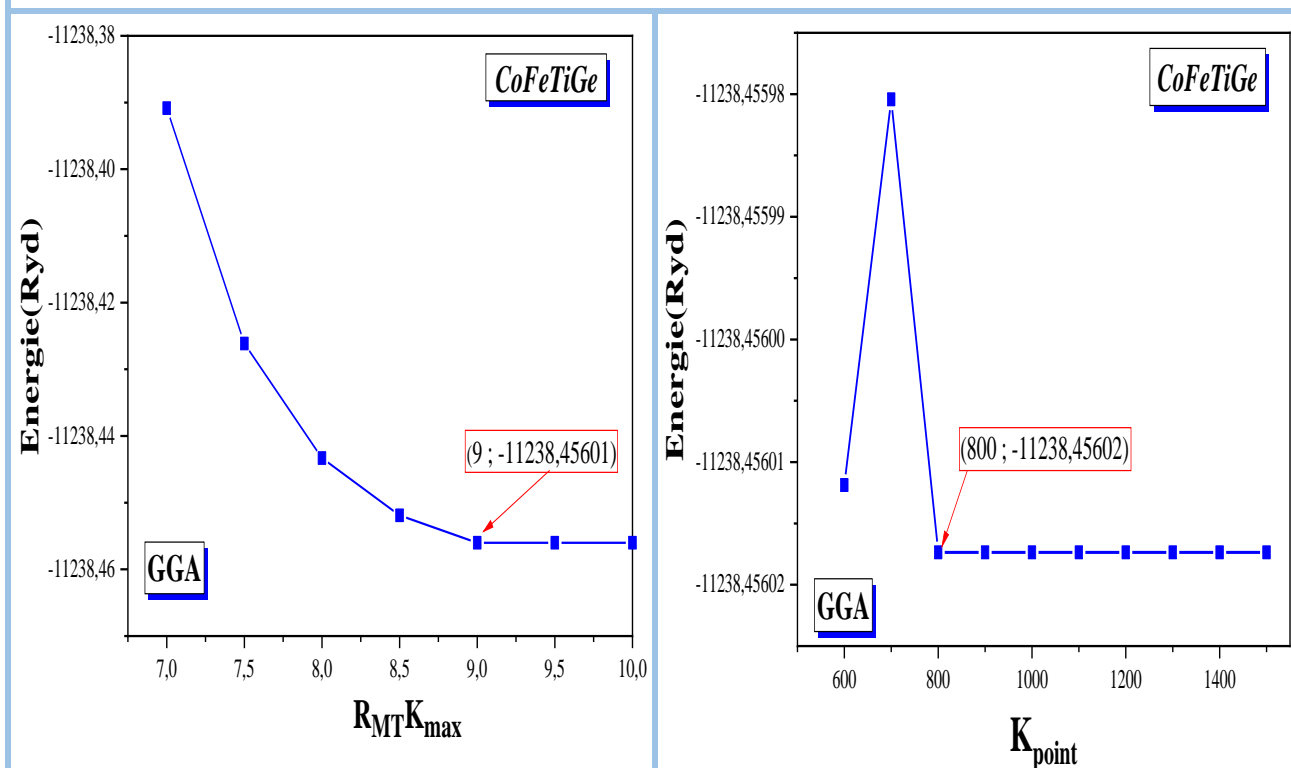


Figure (IV.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ du composé CoFeTiGe pour le type 1.

Les Composés	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	R_{MT}	Positions Atomiques	K_{Point}	$R_{MT} * K_{max}$
CoFeCrGe	Co	1.92	(0,0,0)	800	9
	Fe	1.92	(0.5,0.5,0.5)		
	Cr	1.83	(0.25,0.25,0.25)		
	Ge	1.83	(0.75,0.75,0.75)		
CoFeTiGe	Co	1.94	(0,0,0)	800	9
	Fe	1.94	(0.5,0.5,0.5)		
	Ti	1.84	(0.25,0.25,0.25)		
	Ge	1.84	(0.75,0.75,0.75)		

Tableau (IV.3) : Les valeurs des $R_{MT} * K_{max}$ et K_{point} des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr).

- ❖ D'après le tableau, nous remarquons que les composés ont la même valeur de ($R_{MT}K_{max}=9$) et de ($K_{point} = 800$).

IV.4. Les propriétés structurales des composés d'Heusler quaternaires CoFeYGe (Y=Ti, Cr) :

VI.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr) :

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 composés d'Heusler quaternaires CoFeYGe (Y=Ti, Cr).

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 [9] donnée par :

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

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

V_0 : est le volume de l'état fondamental.

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

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

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

B' : la dérivée du module de compressibilité :

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

Nous avons comparé nos résultats obtenus pour le paramètre du réseau a , le module de compressibilité et sa dérivée avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature relative aux deux composés CoFeCrGe et CoFeTiGe, nous les avons reportés dans le Tableau (IV.4).

Les composés	Le type	Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs
CoFeCrGe	Type 1	a (Å)	5.7140	Exp 5.77 [10] Theo 5.71 [11] Theo 5.71 [12]
		B (GPa)	213.9083	/
		B'	5.0148	/
		E _{min} (Ryd)	-11632.563439	/
		Volume (u.a)	314.7446	
	Type 2	a (Å)	5.7610	/
		B (GPa)	179.9973	/
		B'	4.9480	/
		E _{min} (Ryd)	-11632.553060	/
		Volume (u.a)	322.5710	/
	Type 3	a (Å)	5.7560	/
		B (GPa)	159.25	/
		B'	6.0104	/
		E _{min} (Ryd)	-11632.522089	/
		Volume (u.a)	321.8237	/
CoFeTiGe	Type 1	a (Å)	5.8161	Theo 5.81 [11] Theo 5.81 [12]
		B (GPa)	199.4151	/
		B'	4.7001	/
		E _{min} (Ryd)	-11238.53385	/
		Volume (u.a)	331.9475	/
	Type 2	a (Å)	5.9434	/
		B (GPa)	156.4593	/
		B'	4.2354	/
		E _{min} (Ryd)	-11238.465901	/
		Volume (u.a)	354.1915	/
	Type 3	a (Å)	5.9436	/
		B (GPa)	136.6312	/
		B'	5.1338	/
		E _{min} (Ryd)	-11238.450790	/
		Volume (u.a)	354.2289	/

Tableau (IV.4) : Les propriétés structurales des composés CoFeCrGe et CoFeTiGe : Les constantes du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{\min} calculées par GGA.

IV.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés CoFeYGe (Y = Ti, Cr) :

Pour trouver le type le plus stable entre les trois types pour chaque composé dans le cas magnétique il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans la Figure (IV.5) :

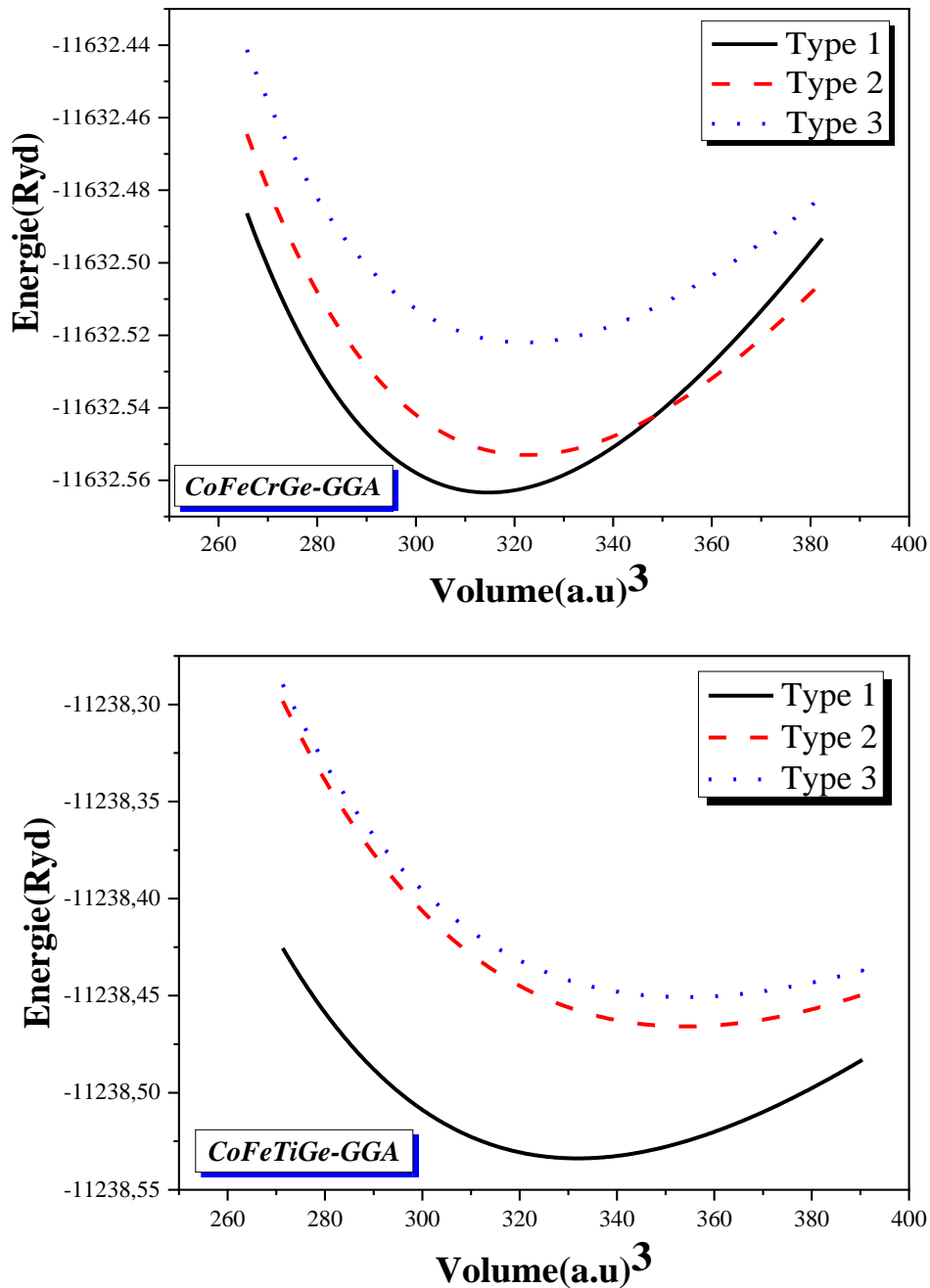


Figure (IV.5) : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois types dans le cas magnétique des composés quaternaires CoFeYGe (Y = Ti, Cr).

La structure des composés quaternaires d'Heusler CoFeYGe (Y = Ti, Cr) pourrait avoir l'un des trois types de structure, voir Tableau (IV.1). Par conséquent, tous les types ont été étudiés, et les énergies de l'état fondamental ont été comparées. Parmi les trois structures, le **Y-type-1** s'est avéré être la structure la plus stable. Les paramètres du réseau optimisés sont donnés dans le Tableau (IV.4), qui sont en excellent accord avec d'autres travaux théoriques [11, 12]. Le paramètre de maille optimisé de CoFeCrGe présente un bon accord avec la valeur expérimentale rapportée par **Enamullah et al** [10].

IV.5 Propriétés élastiques :

La stabilité mécanique des composés quaternaires CoFeYGe (Y = Ti, Cr) a été étudiée en réalisant les critères de **Born-Haug** pour une structure cubique, qui sont donnés comme suit :

$$\text{Les conditions :} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_{11} - C_{12}}{2} > 0 \\ \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(IV. 4)} \\ \text{(IV. 5)} \\ \text{(IV. 6)} \end{array}$$

Ici, C_{11} , C_{12} et C_{44} représentent les trois constantes élastiques indépendantes, qui sont présentées dans le Tableau (IV.5). Les valeurs des constants élastiques satisfont aux critères de Born-Haug. Par conséquent, la structure **Y-type-1** des composés quaternaires d'Heusler CoFeYGe (Y = Ti, Cr) est mécaniquement stable. Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν), le coefficient de Pugh (B/G) et l'anisotropie, et le facteur d'anisotropie (A) ont été calculés et ils sont donnés dans le Tableau (IV.5).

Les propriétés mécaniques ont été étudiées en utilisant les constants élastiques calculés comme décrit par les équations suivantes :

$$B_V = B_R = B_H = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{(IV. 7)}$$

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

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{(IV. 9)}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{(IV. 10)}$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad \text{(IV. 11)}$$

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad \text{(IV. 12)}$$

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

Où B_R est le module de compressibilité de Reuss et B_V est le module de compressibilité de Voigt.

G_R est le module de cisaillement de Reuss et G_V est le module de cisaillement de Voigt.

	CoFeCrGe		CoFeTiGe	
	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
C_{11} (GPa)	232.3006	354.08 ^{a)}	243.7195	328.45 ^{b)}
C_{12} (GPa)	192.4042	141.92 ^{a)}	165.6151	138.62 ^{b)}
C_{44} (GPa)	126.4749	66.99 ^{a)}	104.6229	71.10 ^{b)}
G_V (GPa)	83,86	-	78.39	-
G_R (GPa)	40,33	-	62.58	-
G_H (GPa)	62,09	63.23 ^{a)}	70.49	74.05 ^{b)}
B_H (GPa)	205.702	212.64 ^{a)} 215.17 ^{c)}	191.649	201.89 ^{b)}
A	0.634	0.62 ^{a)}	0.267	0.76 ^{b)}
T_{melt} (K)	2225.896	2584 ^{a)}	2293.38	2484 ^{b)}
E_V (GPa)	221.49	-	206.96	-
E_R (GPa)	113.57	-	169.33	-
E_H (GPa)	169,26	171.26 ^{a)}	188.37	197.81 ^{b)}
ν_V	0.320	-	0.320	-
ν_R	0.407	-	0.352	-
ν_H	0,362	0.366 ^{a)}	0.336	0.337 ^{b)}
B_H/G_H	3,31	3.36 ^{a)}	2.72	2.72 ^{b)}

a, b) Ref. [12] Theo; c) Ref. [11] Theo

Tableau (IV.5) : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module de cisaillement (G_V , G_R , G_H), le module de compressibilité (B_V , B_R , B_H), et le facteur d'anisotropie (A), la température de fusion T_{melt} , le module de Young (E_V , E_R , E_H), le coefficient de poisson (ν_V , ν_R , ν_H), le rapport B_H/G_H pour les composés CoFeCrGe et CoFeTiGe en utilisant l'approximation GGA.

La valeur du module de compressibilité du composé quaternaire de Heusler CoFeCrGe est en accord avec le résultat théorique précédent, voir Tableau (IV.5). La valeur du module de compressibilité de CoFeTiGe est plus petite que celle de CoFeCrGe, ce qui indique que ce dernier composé a une plus grande résistance à la compression. Néanmoins, E et G sont plus petits pour CoFeCrGe que pour CoFeTiGe. Cela signifie que le composé CoFeTiGe est plus rigide et que la force de cisaillement provoque une plus grande déformation latérale.

Le coefficient de Poisson correspond à l'extension transversale par rapport à la contraction axiale. La valeur du coefficient de Poisson de CoFeTiGe est plus élevée que celle de CoFeCrGe. Le facteur d'anisotropie pourrait indiquer un comportement élastique anisotrope si la valeur de A n'est pas unitaire. Le CoFeCrGe et le CoFeTiGe possèdent tous deux une valeur de A inférieure à un.

Pour déterminer si un matériau est fragile (cassable) ou malléable, **Pugh [13]** a proposé le rapport $\frac{B_H}{G_H} < 1.75$ comme critère. Si $\frac{B_H}{G_H} > 1.75$ le matériau est malléable alors que si $\frac{B_H}{G_H} < 1.75$ on dit que le matériau est fragile. Le Tableau (IV.5) montre que les rapports de Pugh des composés CoFeCrGe et CoFeTiGe sont respectivement de 3,31 et 2,72. Par conséquent, ces composés sont ductiles.

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 [14-16] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 14}) \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 15})$$

Où ρ est la densité du composé obtenue à partir des constantes du réseau (a_0) et des masses moléculaires du cristal.

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (\text{IV. 16}) \quad \text{et} \quad M = \frac{\sum M_t}{N_A} \quad (\text{IV. 17})$$

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 [14-17] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 18})$$

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 [14-17] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{IV.19})$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, N_a est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité de la molécule, M est le poids moléculaire, et n est le nombre d'atomes dans la molécule. Le Tableau (IV.6) présente les résultats obtenus pour les matériaux CoFeCrGe et CoFeTiGe :

	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
CoFeCrGe	2699.04	5817.65	3039.85	399.115
CoFeTiGe	2978.9	5996.51	3343.03	431.216

Tableau (IV.6) : Les vitesses de propagation longitudinale et transversale (v_l, v_t), la vitesse moyenne de son (v_m) et la température de Debye.

Il ressort de ce tableau que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus rapidement que les ondes élastiques de cisaillement (ondes transversales).

IV.6 Propriétés électroniques :

L'étude de la structure électronique d'un matériau nécessite la détermination de la structure de bande électronique et la densité d'états. Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW avec les deux approximations GGA et mBJ. Nous calculons les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'états des composés CoFeCrGe et CoFeTiGe suivant les directions de haute symétrie.

IV.6.1. Structure de bande d'énergie :

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

Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première Zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par

une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Pour les systèmes magnétiques, les structures de bandes dépendent de la polarisation de spin, de ce fait, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et à spin-down séparément, ces considérations incluent les structures de bandes.

Nous avons calculé les bandes d'énergie dans les composés CoFeCrGe et CoFeTiGe le long des lignes de haute symétrie de la première zone de *Brillouin*, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant les approximations GGA, mBJ-GGA dans le type le plus stable.

Les Figure (IV.6) et Figure (IV.7) représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de *Brillouin*.

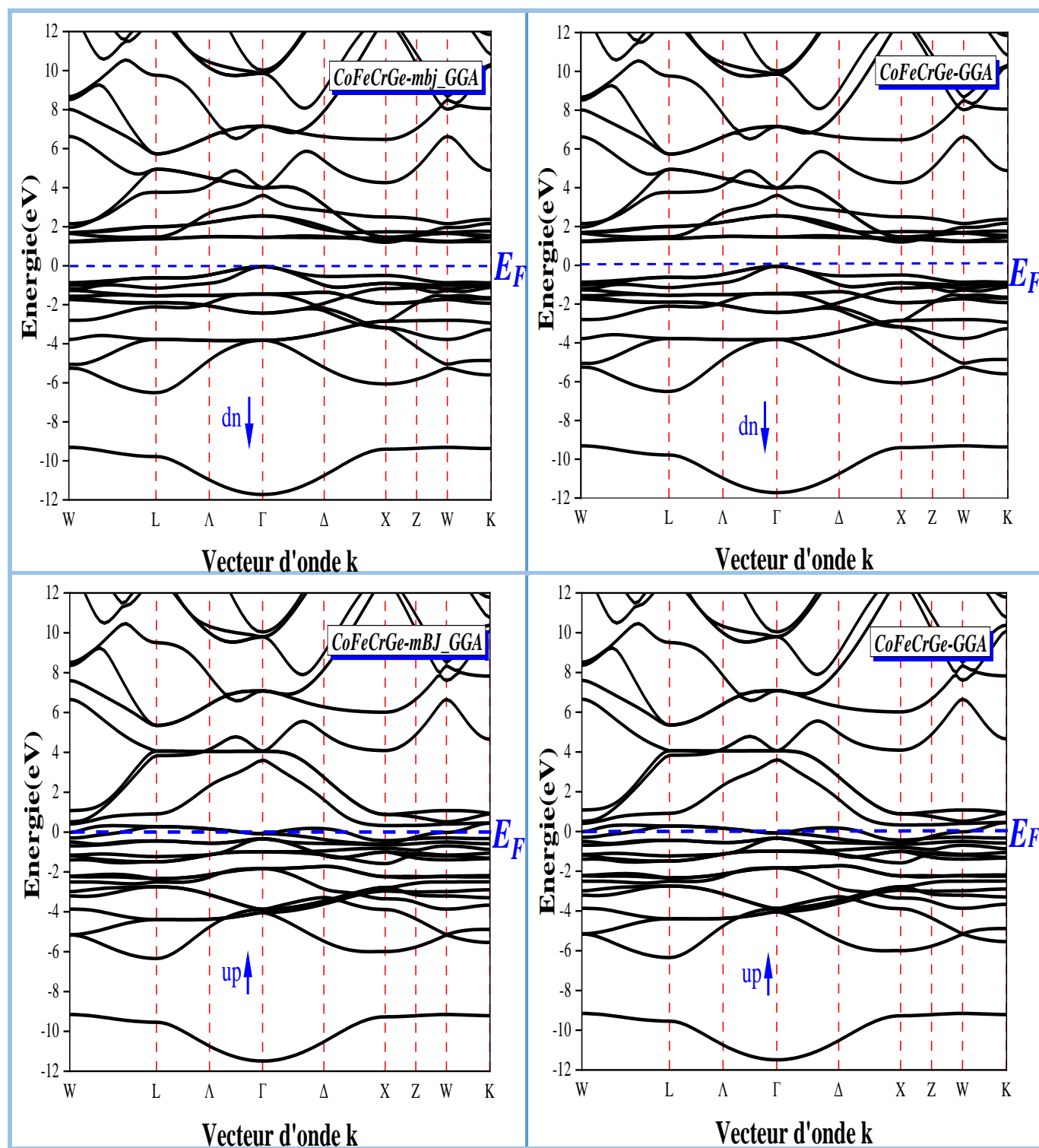


Figure (IV.6) : Structure de bandes de CoFeCrGe calculée avec GGA et mBJ-GGA.

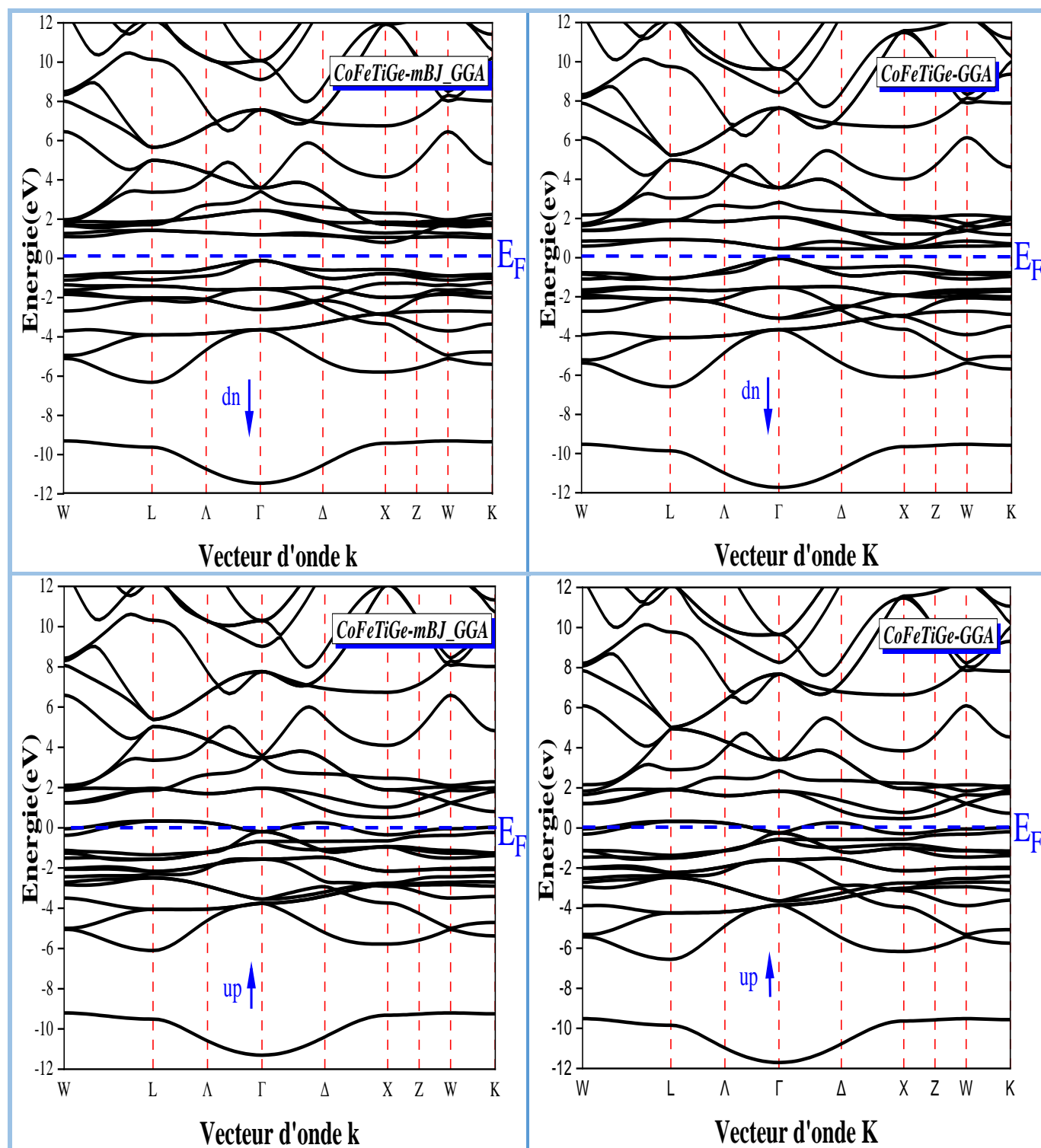


Figure (IV.7) : Structure de bandes de CoFeTiGe calculée avec GGA et mBJ-GGA.

La structure de bandes polarisée en spin a été calculée le long des chemins de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les composés quaternaires d'Heusler CoFeYGe (Y = Ti, Cr). On a trouvé que les composés CoFeYGe (Y = Ti, Cr) ont un comportement demi-métallique comme le montre Les Figure (IV.6) et Figure (IV.7). Les bandes du spin majoritaire traversent le niveau d'énergie de Fermi et possèdent donc un comportement métallique, tandis que la structure de bandes du spin minoritaire présente une nature semi-conductrice.

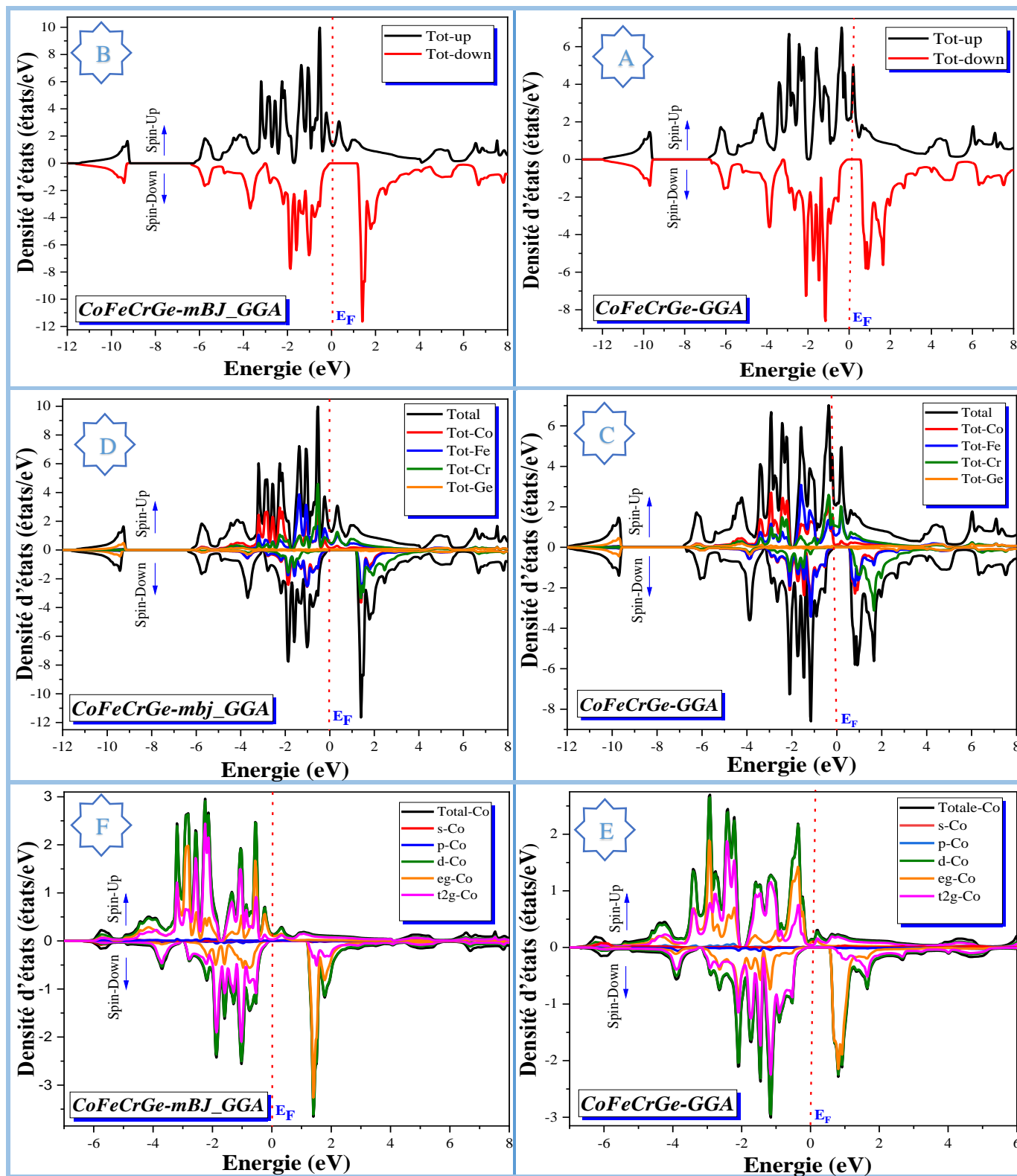
Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés respectivement aux points de symétrie élevés Γ et X, et l'énergie de Fermi est proche du VBM. Ainsi, CoFeCrGe et CoFeTiGe présentent une bande interdite indirecte de 0,640 eV et 0,489 eV, respectivement, dans le canal de spin minoritaire. Ces valeurs sont en accord avec d'autres études comme le montre le Tableau (IV.7). On peut conclure que nos matériaux sont des demi-métaux.

Les composés	Les spins	E_g (eV)		Autre calculs GGA
		GGA	mBJ-GGA	
CoFeCrGe	Up	-	-	-
	Down	0.640	1.43	Theo 0.481 [10] Theo 0.412 [12]
CoFeTiGe	Up	-	-	-
	Down	0.489	0.977	Theo 0.424 [10] Theo 0.383 [12]

Tableau (IV.7) : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr).

IV.6.2. La densité d'états électronique des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr):

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction. Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculée la densité d'états (DOS) totale et partielle des composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr) avec les approximations GGA et mBJ-GGA La densité d'états totale et partielle des composés CoFeCrGe et CoFeTiGe pour le Y-type-1 calculée par GGA et mBJ-GGA est représentée dans les Figure (IV.8) et Figure (IV.9).



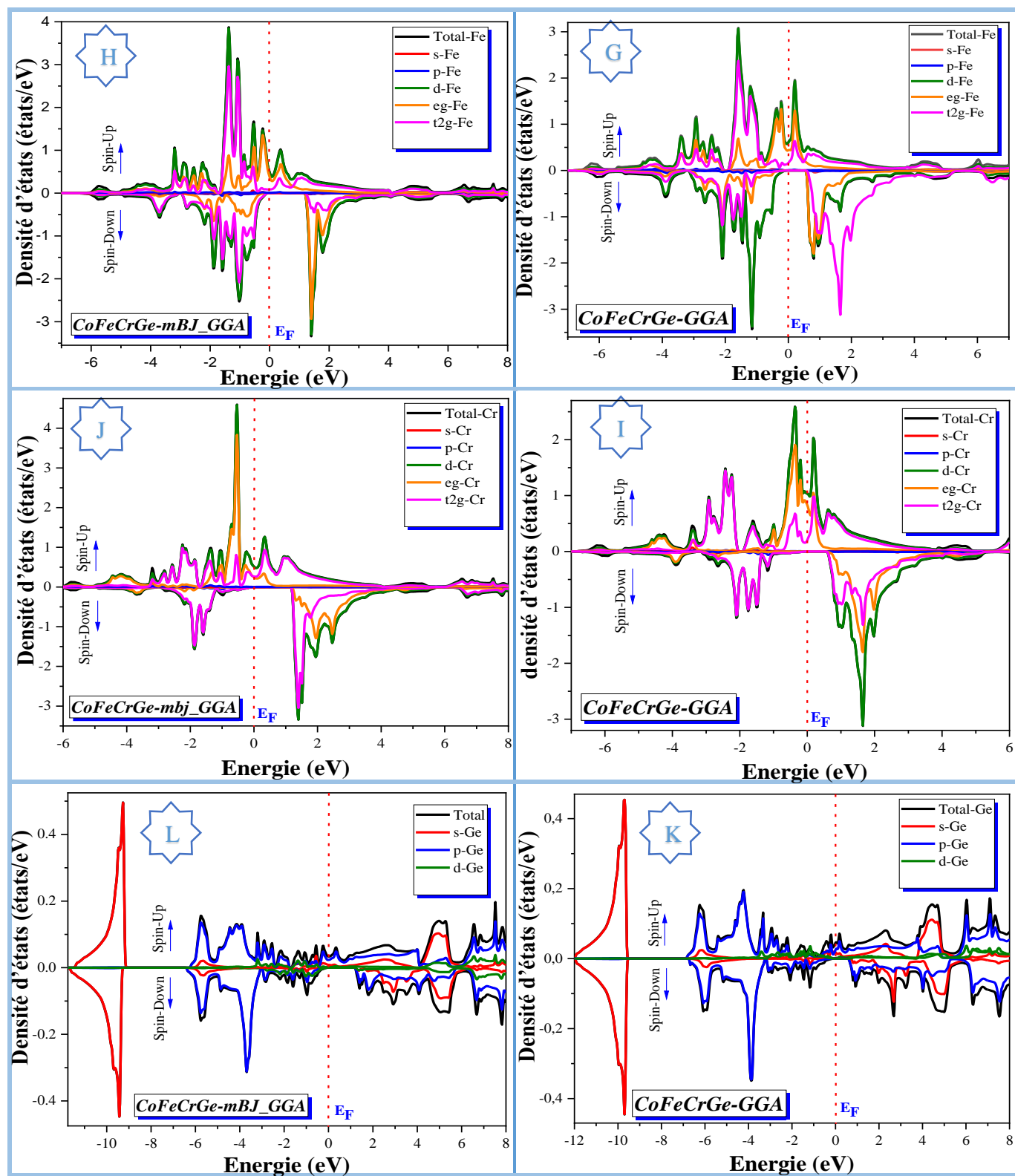
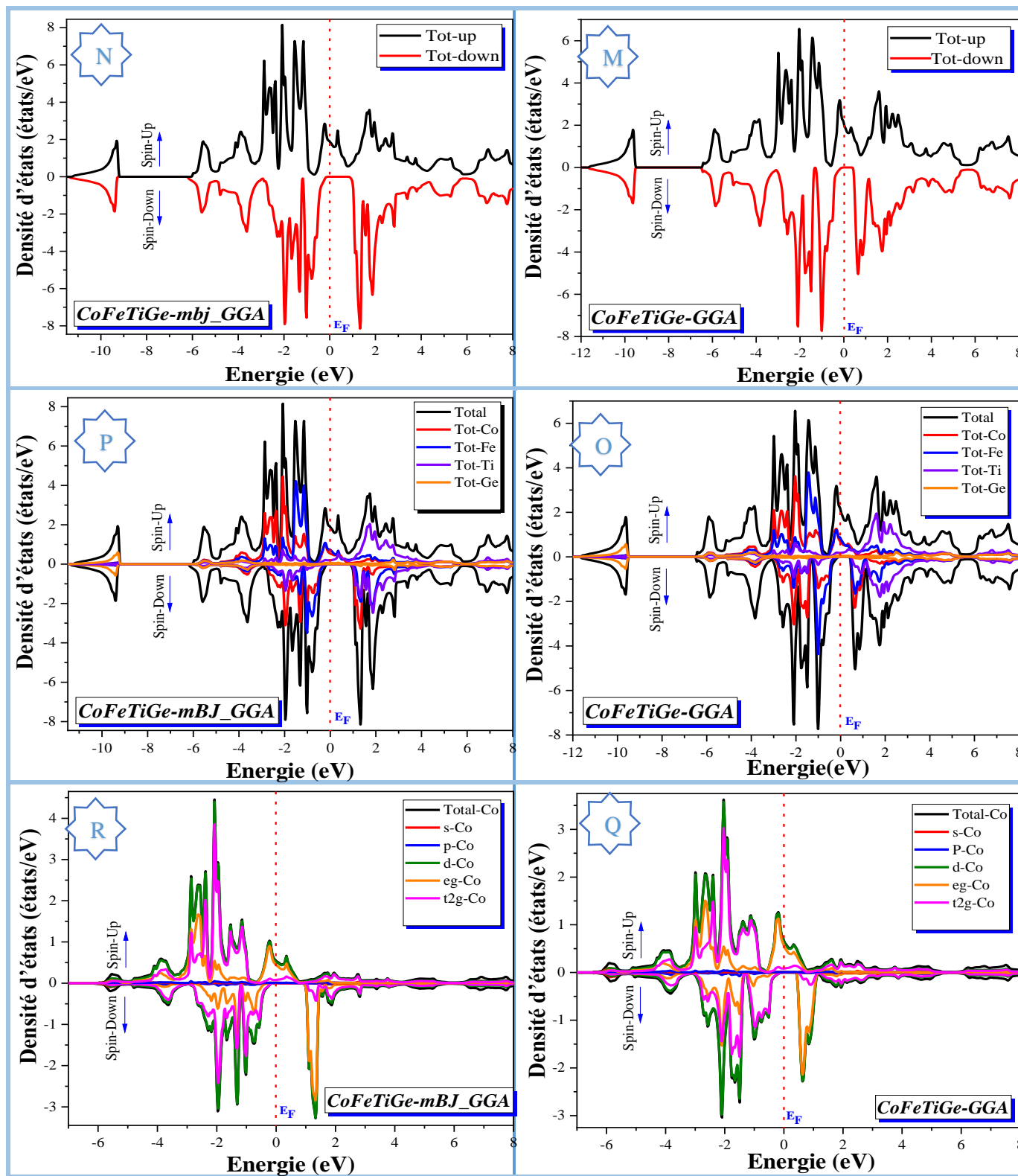


Figure (IV.8) : La densité d'états totale et partielle de CoFeCrGe dans le type 1 calculée par GGA et mBJ-GGA.



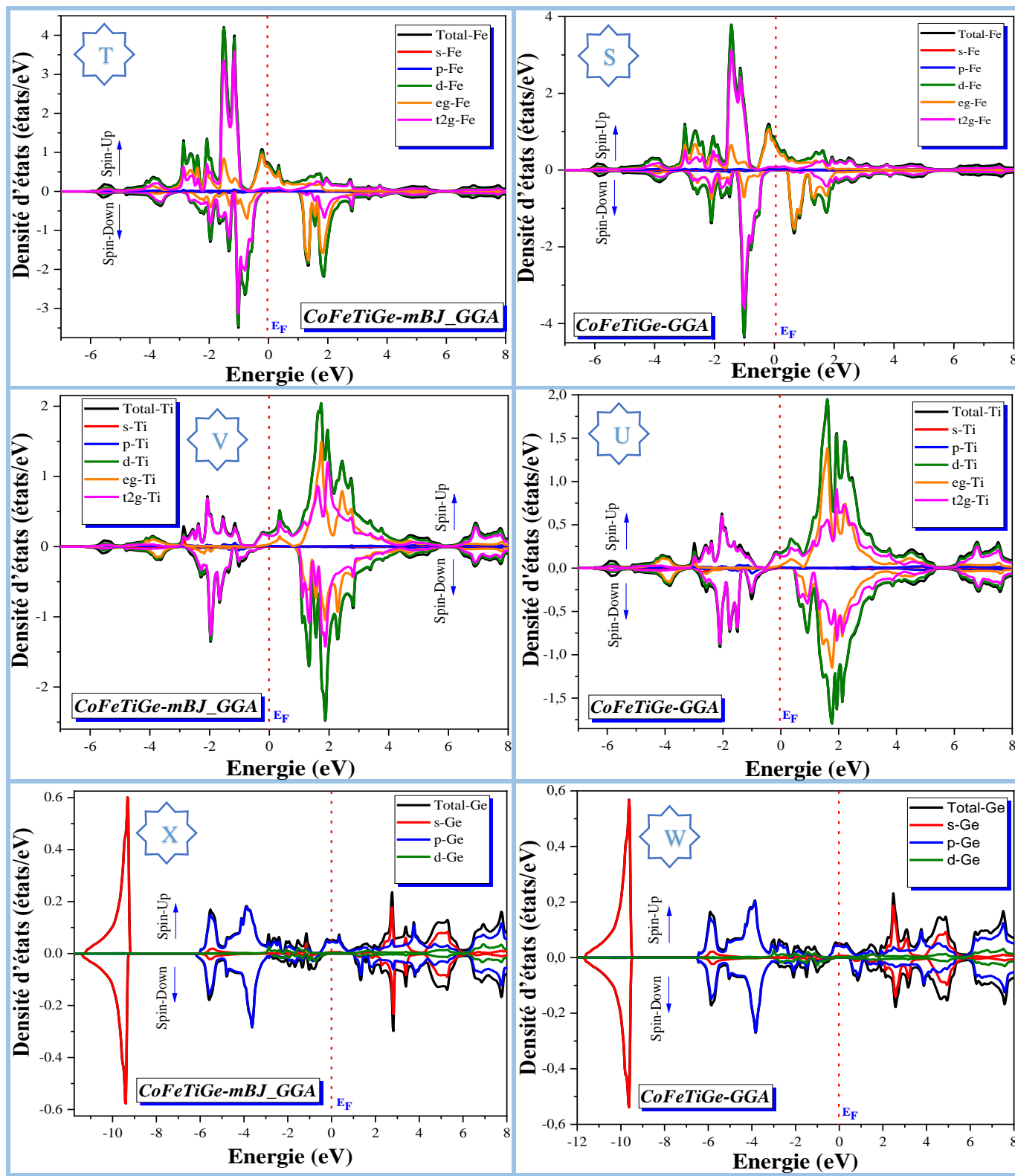


Figure (IV.9) : La densité d'états totale et partielle de CoFeTiGe dans le type 1 calculée par GGA et mBJ-GGA.

Pour le composé CoFeCrGe, au-dessous du niveau de *Fermi*, les atomes Fe et Co ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires et des spins minoritaires due aux électrons de la couche *3d* et les atomes Cr ont une contribution dominée pour les spins majoritaires au-dessous de niveau de *Fermi* et pour les spins minoritaires au-dessus de ce dernier.

Pour le composé CoFeTiGe,- les atomes Co ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires et des spins minoritaires au-dessous du niveau de *Fermi*, cette contribution due aux électrons *3d-Co*, tandis que les atomes Fe ont une contribution dominé au-dessous du niveau de *Fermi* pour les spins majoritaires et au- dessus de lui pour les spins minoritaires dominés par la contribution des électrons *3d-Fe*.

IV.6.2.1. La polarisation de spin :

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 :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \tag{IV. 20}$$

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

Tableau (IV.8) : Les différents types de polarisation en spin.

Approximation	CoFeCrGe			CoFeTiGe		
	N(E _F)		P	N(E _F)		P
	N(E _F) [↓]	N(E _F) [↑]		N(E _F) [↓]	N(E _F) [↑]	
GGA	0	29.31	100%	0	27.94	100%
mBJ-GGA	0	19.08	100%	0	25.42	100%

Tableau (IV.9) : La densité électronique totale N(E_F) up et down au niveau de *Fermi* avec la polarisation P pour les composés CoFeYGe (Y=Ti, Cr) calculée par GGA et mBJ-GGA.

La polarisation du spin électronique des composés d'Heusler quaternaires de CoFeYGe (Y = Ti, Cr) a été calculée à l'énergie de *Fermi* en utilisant l'équation (IV.20). Les composés d'Heusler quaternaires CoFeYGe (Y = Ti, Cr) montrent une polarisation de spin électronique de 100% en raison de l'absence de densité d'états de

spin minoritaire à E_F . Par conséquent, ces composés sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques [18]. La densité d'états confirme également que ces composés quaternaires d'Heusler sont des demi-métaux ferromagnétiques (Half-metals) en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA, ce qui suggère que ces composés sont des matériaux candidats pour les futures applications spintroniques.

IV.7 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques locaux et totaux calculés sous la constante du réseau d'équilibre des composés CoFeYGe ($Y = \text{Ti}, \text{Cr}$) sont indiqués dans le Tableau (IV.10).

Les composés	Les grandeurs	Nos calculs GGA	mBJ-GGA	Autre calculs
CoFeCrGe	M (Interstitielle)	0.15606	-0.06991	/
	M(Co) (μ_B /atom)	1.03357	1.17025	1.01 ^{a)}
	M(Fe) (μ_B /atom)	0.24741	0.37297	0.19 ^{a)}
	M(Cr) (μ_B /atom)	1.57813	1.55205	1.83 ^{a)}
	M(Ge) (μ_B /atom)	-0.01492	-0.02414	-0.04 ^{a)}
	M(TOT) (μ_B /atom)	3.00025	3.00122	3.00 ^{a)} 3.00 ^{b)}
	M (Interstitielle)	-0.12442	-0.31021	/
CoFeTiGe	M(Co) (μ_B /atom)	0.58756	0.75318	0.55 ^{a)} 0.56 ^{b)}
	M(Fe) (μ_B /atom)	0.65504	0.78542	0.69 ^{a)} 0.72 ^{b)}
	M(Ti) (μ_B /atom)	-0.11525	-0.22116	-0.23 ^{a)} -0.32 ^{b)}
	M(Ge) (μ_B /atom)	-0.00283	-0.00767	-0.01 ^{a)} 0.04 ^{b)}
	M(TOT) (μ_B /atom)	1.00010	0.99956	1.00 ^{a)} 1.00 ^{b)}
a) Ref. [10] Theo; b) Ref. [12] Theo				

Tableau (IV.10) : Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des composés CoFeYGe ($Y = \text{Ti}, \text{Cr}$) calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA.

Le composé CoFeCrGe présente un matériau ferromagnétique avec un moment magnétique total de $3,0 \mu_B$, tandis que CoFeTiGe présente un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total de $1,0 \mu_B$. La principale contribution du moment magnétique total de CoFeCrGe, CoFeTiGe provient des moments magnétiques locaux des atomes de (Fe) et de (Cr), (Co). L'atome métalloïde (Ge) présente une contribution négligeable au moment magnétique total. La règle de Slater-Pauling pourrait indiquer la demi-métallicité d'un matériau en utilisant son moment magnétique total, où la valeur entière du moment magnétique total fait référence à un comportement demi-métallique. La règle de Slater-Pauling des composés CoFeYGe (Y = Ti, Cr) est donnée par l'équation suivante équation :

$$M_{TOT} = (Z_{TOT} - 24)\mu_B \quad (IV. 21)$$

Où, M_{TOT} est le moment magnétique total et Z_{TOT} est le nombre cumulé d'électrons de valence.

Références:

- [1] Alijani V, Winterlik J, Fecher G H, Naghavi S S and Felser C, *Phys. Rev. B* 83(2011) 184428.
- [2] Raad Haleoot and Bothina Hamad, *J. Phys. Condens. Matter* 32 (2020) 075402.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *WIEN97, Vienna University of Technology* (1997).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [7] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [9] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [10] Enamullah, Venkateswara Y, Gupta S, Varma M R, Singh P, Suresh K G and Alam A, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 224413.
- [11] Enamullah, Johnson D D, Suresh K G and Alam A, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 184102.
- [12] Zhang Y J, Liu Z H, Li G T, Ma X Q and Liu G D, *J. Alloys Compd.* 616 (2014) 449–53.
- [13] S.F. Pugh, *Philos. Mag* 45 (1954) 823.
- [14] A. Bouhemadou, *Braz. J. of Phys.* 40(1), (2010) 52.
- [15] S. Boucetta, T. Chihi, B. Ghebouli, M. Fatmi, *Materials Science Poland.* 28 (1) (2010) 347.
- [16] E. Schreiber, O. L. Anderson and S. N. Schreiber, *Mc Graw-Hill, Education, New York*, (1974).
- [17] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids.* 24 (7) (1963) 909.
- [18] Mazin I I, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1427–30.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous faisons des investigations sur les différentes propriétés physiques des matériaux étudiés à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages d'Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés mécaniques (structurales et élastiques), électroniques et magnétiques des composés d'Heuslers quaternaires CoFeYGe (Y = Ti, Cr).

La structure des composés quaternaires d'Heusler CoFeYGe (Y = Ti, Cr) pourrait avoir l'un des trois types de structure. Par conséquent, tous les types ont été étudiés, et les énergies de l'état fondamental ont été comparées. Parmi les trois structures, le Y-type-1 s'est avéré être la structure la plus stable. Les paramètres du réseau optimisés sont en excellent accord avec d'autres travaux théoriques. Le paramètre de maille optimisé de CoFeCrGe présente un bon accord avec la valeur expérimentale.

Ensuite nous avons focalisé nos visions sur les propriétés élastiques de ces composés où une évaluation sur les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , et C_{44}) est faite, d'après l'ensemble de ces résultats élastiques obtenus, d'autres paramètres élastiques sont déterminées.

La valeur du module de compressibilité du composé quaternaire de Heusler CoFeCrGe est en accord avec le résultat théorique précédent. La valeur du module de compressibilité de CoFeTiGe est plus petite que celle de CoFeCrGe, ce qui indique que ce dernier composé a une plus grande résistance à la compression. Néanmoins, E et G sont plus petits pour CoFeCrGe que pour CoFeTiGe. Cela signifie que le composé CoFeTiGe est plus rigide et que la force de cisaillement provoque une plus grande déformation latérale. La valeur du coefficient de Poisson de CoFeTiGe est plus élevée que celle de CoFeCrGe. Le CoFeCrGe et le CoFeTiGe possèdent tous deux une valeur d'anisotropie A inférieure à un. Les rapports de Pugh des composés CoFeCrGe et CoFeTiGe sont respectivement de 3,31 et 2,72. Par conséquent, ces composés sont ductiles.

Les propriétés électroniques ont été restreintes à l'analyse des structures de bande, l'analyse de la densité d'états qui donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergies. La structure de bandes polarisée en spin a été calculée le long des chemins de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les composés quaternaires d'Heusler CoFeYGe (Y = Ti, Cr). Les bandes du spin majoritaire traversent le niveau d'énergie de Fermi et possèdent donc un comportement m

étallique, tandis que la structure de bandes du spin minoritaire présente une nature semi-conductrice.

Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés respectivement aux points de symétrie élevés Γ et X , et l'énergie de *Fermi* est proche du VBM. Ainsi, CoFeCrGe et CoFeTiGe présentent une bande interdite indirecte de 0,640 eV et 0,489 eV, respectivement, dans le canal de spin minoritaire. Ces valeurs sont en accord avec d'autres études antérieures. On peut conclure que nos matériaux sont des **demi-métaux**.

Le composé CoFeCrGe présente un matériau ferromagnétique avec un moment magnétique total de $3,0 \mu_B$, tandis que CoFeTiGe présente un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total de $1,0 \mu_B$. La principale contribution du moment magnétique total de CoFeCrGe, CoFeTiGe provient des moments magnétiques locaux des atomes de (Fe) et de (Cr), (Co). L'atome métalloïde (Ge) présente une contribution négligeable au moment magnétique total.

Abstract :

The structural, electronic, magnetic and elastic properties of the CoFeYGe (Y=Ti, Cr) quaternary Heusler compounds were calculated by the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on density functional theory (DFT) using the Wien2K code. For the exchange and correlation potential we used the GGA and mBJ-GGA approximations. Furthermore, the study showed that quaternary Heusler compounds, such as CoFeYGe, where Y is Ti or Cr, are ferromagnetic half-metallic materials with full electron spin polarisation. The compound CoFeCrGe exhibits a ferromagnetic material with a total magnetic moment of $3.0 \mu\beta$, while CoFeTiGe shows ferrimagnetic behaviour with a total magnetic moment of $1.0 \mu\beta$.

key words: Heusler, Demi-metal, mBJ-GGA.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés d'Heusler quaternaires de CoFeYGe (Y=Ti, Cr) ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de Wien2K. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations GGA et mBJ-GGA. De plus, l'étude a montré que les composés quaternaires d'Heusler, tels que CoFeYGe, où Y est Ti ou Cr, sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation complète du spin électronique. Le composé CoFeCrGe présente un matériau ferromagnétique avec un moment magnétique total de $3,0 \mu\beta$, tandis que CoFeTiGe présente un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total de $1,0 \mu\beta$.

Mots clés : Heusler, Demi-metal, mBJ-GGA.

ملخص :

تم حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والمرنة لمركبات Heusler الرباعية CoFeYGe (Y=Ti, Cr) بواسطة طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام كود Wien2K بالنسبة لطاقة التبادل والارتباط، استخدمنا تقريب GGA و mBJ-GGA علاوة على ذلك، أظهرت الدراسة أن مركبات Heusler الرباعية، مثل CoFeYGe، حيث Y هي Ti أو Cr، هي مواد نصف معدنية مغناطيسية مع استقطاب دوران إلكترون كامل. يُظهر المركب CoFeCrGe مادة مغناطيسية ذات عزم مغناطيسي إجمالي قدره $3.0 \mu\beta$ ، بينما يُظهر CoFeTiGe سلوكًا مغناطيسيًا مع عزم مغناطيسي إجمالي يبلغ $1.0 \mu\beta$.

كلمات البحث: Heusler, Demi-metal, mBJ-GGA