

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

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° :



DOMAINE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICRO-ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

Djafer Hadil et Bouzidi Hind

Intitulé

**Caractérisation des alliages quaternaires
d'Heusler selon leurs propriétés électroniques,
structurales, magnétiques et optiques**

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Djellid Asma	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
Dr. Ghellab Torkia	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
Dr. Hadjab Moufdi	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022 / 2023

REMERCIEMENTS

On remercie Allah le tout-puissant qui nous a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, en nous permettant de mener à terme ce présent travail.

*On remercie très sincèrement notre directrice de thèse, **MCA Ghellab Torkia**, d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires. On est très reconnaissant envers elle pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modestie.*

*On adresse aussi nos vifs remerciements aux membres des jurys le **MCA Djellid Asma** et le **MCA Moufdi Hadjab** pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

On ne laissera pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel du département de l'électronique 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 notre formation.

Enfin, nos 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, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.*

Dédicaces

Je dédie mon travail en premier degré à mon cher père Ahmed et ma mère, que dieu ait pitié de son âme, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi, à ma belle-mère et à mon professeur Ghellab Torkia.

À mes sœurs : Randa, Bassema et Nafissa.

À mes frères : Islam, El-hassan et El-hossine

À mon beau-frère : Hadj.

À mon neveu : Djad.

Au petit poussin : Aicha.

À toute la famille Bouzidi et Louafi.

Mon amie proche : Samia.

Mon amie intime : Hadil

À tous mes amis.

Bouzidi Hind

Dédicaces

Je dédie mon travail à tous ceux qui ont su être présents dans ma vie :

À ma très chère mère Fahima

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon très cher père : Abd El-Razak

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

À mon professeur Ghellab Torkia.

À mes frères : Monsif, Bahae et Khalil

À ma sœur Sara.

À ma chère grand-mère : Yamina

À toute la famille Djafer et Allaoui.

Mes amies intimes : Hind et Ikram.

À tous mes amis.

Djafer Hadil

Table des Matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
I.1.	Introduction	9
I.2.	L'équation de Schrödinger d'un cristal	9
I.3.	L'approximation de Born-Oppenheimer	11
I.4.	L'approximation de Hartree -Fock	12
I.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	14
I.5.1.	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	14
I.5.1.1.	Premier théorème	14
I.5.1.2.	Deuxième théorème	15
I.5.2.	Les équations de Kohn-Sham (K-S)	15
I.5.3.	La fonctionnelle d'échange-corrélation	17
I.5.3.1.	L'approximation de la densité locale (LDA)	17
I.5.3.1.1.	La généralisation de l'approximation LDA (LSDA)	18
I.5.3.2.	L'approximation du gradient généralisé GGA	18
I.6.	L'approximation modifiée de Becke et Johnson mBJ	18
I.7.	Résolution des équations de Kohn-Sham	19
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)		
II.1.	Introduction	24
II.2.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW)	24
II.3.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	24
II.4.	Principe de la méthode LAPW	27
II.5.	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	28
II.6.	Développement en orbitales locales	28

II.6.1.	La méthode LAPW+LO	29
II.6.2.	La méthode APW+lo	30
II.7.	Le principe de la méthode FP-LAPW	30
II.8.	Le code <i>Wien2k</i>	31
Chapitre III : Généralités sur les alliages de Heusler		
III.1.	Introduction	35
III.2.	Origines des moments magnétiques	35
III.3.	Comportement magnétiques des matériaux	36
III.3.1.	Matériaux Diamagnétiques (DM)	37
III.3.2.	Matériaux Paramagnétiques (PM)	38
III.3.3.	Matériaux Ferromagnétiques (FM)	38
III.3.4.	Matériaux Ferrimagnétiques (FiM)	38
III.3.5.	Matériaux Antiferromagnétiques (AFM)	38
III.4.	Les alliages de Heusler	39
III.4.1.	Définition	39
III.4.2.	Les alliages Full-Heusler	40
III.4.3.	Les alliages Half-Heusler	40
III.4.4.	Les alliages de Heusler quaternaires	40
III.5.	Les applications des composés de Heusler	41
III.6.	Les demi-métaux	42
III.7.	Définition de la spintronique	43
III.7.1.	La magnétorésistance géante (GMR) :	44
III.7.2.	Magnétorésistance Tunnel (TMR)	45
Chapitre IV : Résultats et discussions		
IV .1.	Introduction	49
IV.2.	La structure cristalline des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge)	49
IV.3.	Détails de calculs	52
IV.3.1.	Convergence de $R_{MT} * k_{max}$ et NK_{Point}	53

IV.4.	Les propriétés structurales des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) :	59
IV.5.	Propriétés électroniques	66
IV.5.1.	Structure de bande d'énergie	66
IV.5.2.	La densité d'états électronique des composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) :	73
IV.5.3.	La polarisation de spin	82
IV.6.	Propriétés magnétiques	83
IV.7.	Propriétés optiques	86
IV.7.1.	La partie imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'extinction	88
IV.7.2.	Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	92
IV.7.3.	Le spectre de réflectivité	96
IV.7.4.	Le coefficient d'absorption	97
IV.7.5.	La conductivité optique	100
IV.7.6.	La fonction de perte d'énergie	100
Conclusion générale		108

Liste des figures

Chapitre I	Figure (I.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	P.21
Chapitre II	Figure (II. 1) : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	P.25
	Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.	P.29
	Figure (II.3) : Organisation des programmes dans <i>Wien2k</i> [15].	P.32
Chapitre III	Figure (III.1) : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux de	P.35
	Figure (III.2) : Le moment magnétique.	P.36
	Figure (III. 3) : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.	P.37
	Figure (III.4) : Les différentes structures des composés de Heusler [9].	P.41
	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 [16].	P.42
	Figure (III.6) : Concept d'applications des composants spintroniques.	P.44
	Figure (III.7) : Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur [19].	P.45
	Figure (III.8) : Tunnel Magnétorésistance.	P.46
Chapitre IV	Figure (IV.1) : Les trois différents types de la cellule (a) conventionnelle suivant la direction (111), (b) primitive selon la direction $(\bar{1}11)$ (c) configurations octaédriques selon la direction (111), et (d) les octaèdres X_0Z_6 , XZ_6 , X_0X_6 selon la direction (111), des composés quaternaires XX_0YZ .	P.51
	Figure (IV.2) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé RhFeMnSi pour le type III.	P.54
	Figure (IV.3) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé RhFeMnGe pour le type III.	P.55
	Figure (IV.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé IrMnCrSi pour le type III.	P.56

Figure (IV.5) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé IrMnCrGe pour le type I.	P.57
Figure (IV.6) : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois types dans le cas magnétique et non magnétique des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z= Si ; Ge) et IrMnCrZ (Z=Si ; Ge).	P.61
Figure (IV.7) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler RhFeMnSi calculée avec GGA et mBJ-GGA.	P.68
Figure (IV.8) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler RhFeMnGe calculée avec GGA et mBJ-GGA.	P.69
Figure (IV.9) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler IrMnCrSi calculée avec GGA et mBJ-GGA.	P.70
Figure (IV.10) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler IrMnCrGe calculée avec GGA et mBJ-GGA.	P.71
Figure (IV.11) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler RhFeMnSi calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	P.75
Figure (IV.12) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler RhFeMnGe calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	P.77
Figure (IV.13) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler IrMnCrSi calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	P.79
Figure (IV.14) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler IrMnCrGe calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	P.81

<p>Figure (IV. 15) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) avec l'approximation mBJ-GGA.</p>	<p>P.91</p>
<p>Figure (IV. 16) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) avec l'approximation mBJ-GGA.</p>	<p>P.95</p>
<p>Figure (IV. 17) : Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) avec l'approximation mBJ-GGA.</p>	<p>P.99</p>
<p>Figure (IV.18) : Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) avec l'approximation mBJ-GGA.</p>	<p>P.103</p>

Liste des tableaux

Chapitre III	Tableau (III. 1) : Principales caractéristiques des différents matériaux magnétiques.	P.39
Chapitre IV	Tableau (IV.1) : Les trois différents types de la structure cristalline des composés quaternaires de Heusler.	P.50
	Tableau (IV.2) : La configuration électronique de chaque élément.	P.52
	Tableau (IV.3) : Les valeurs des R_{MT} , $R_{MT} * k_{max}$, et K_{Point} des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge).	P.58
	Tableau (IV.4) : Les valeurs des R_{MT} , $R_{MT} * k_{max}$, et K_{Point} des composés quaternaires de Heusler IrMnCrZ (Z = Si, Ge).	P.58
	Tableau (IV.5) : Les propriétés structurales, la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{min} calculées par l'approximation GGA des composés quaternaires de Heusler : (a) RhFeMnSi, (b) RhFeMnGe, (c) IrMnCrSi, et (d) IrMnCrGe.	P.62
	Tableau (IV.6) : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z= Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge).	P.73
	Tableau (IV.7) : Les différents types de polarisation en spin.	P.82
	Tableau (IV.8) : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de <i>Fermi</i> avec la polarisation P pour les composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrY (Z = Si, Ge) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA.	P.82
	Tableau (IV.9) : Les valeurs du moment magnétique total (μ_β) et le moment magnétique partielle des composés : (a) RhFeMnZ (Z=Si ; Ge) et (b) IrMnCrZ (Z=Si ; Ge) calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	P.84
	Tableau (IV.10) : Les valeurs $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) avec les approximations GGA, mBJ-GGA.	P.96

Introduction générale

Introduction :

L'intérêt pour l'étude des alliages de Heusler est de plus en plus grand dans la communauté scientifique depuis que le premier matériau semi-métallique (HM) NiMnSb a été découvert théoriquement par de-Groot en 1983 [1]. En raison de leurs propriétés structurales et magnétiques particulières et intéressantes, ces matériaux sont utilisés pour des applications de spintronique et de magnétoélectronique telles que les filtres de spin, l'injection de spin, la magnétorésistance tunnel, la magnétorésistance géante, le couple de transfert de spin, les capteurs magnétiques, les diodes électroluminescentes de spin, les mémoires non volatiles, les décodeurs, les encodeurs et les dispositifs de calcul quantique [2-8]. Les électrons dans un canal de spin de ces matériaux présentent une nature métallique et une nature semi-conductrice ou isolante dans l'autre canal de spin, avec une polarisation de spin de 100 %, une structure électronique ajustable et une température de Curie élevée [9-11].

En fonction de la stœchiométrie, les alliages de Heusler sont divisés en trois catégories (i) demi-Heusler équiatomique (XYZ) [12-22], (ii) 2:1:1 full-Heusler (X_2YZ) [23-29] et (iii) Heusler quaternaire équiatomique (XX_0YZ), dans lequel X, X_0 , Y sont des éléments de métaux de transition (TM) et Z est le groupe principal d'éléments *sp* [30-40]. Les alliages de Heusler quaternaires équiatomiques (EQH) peuvent être obtenus en remplaçant un élément TM X par un autre élément TM X_0 dans l'alliage de Heusler complet X_2YZ . La structure des alliages EQH contient quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (FCC) interpénétrés, c'est-à-dire un super-réseau ordonné dans lequel le numéro atomique de l'atome X doit être inférieur à celui de l'atome X_0 et le numéro atomique de l'atome Y doit être inférieur à celui des deux autres TM. En général, les alliages EQH cristallisent avec une structure de type LiMgPbSb ou Y, qui sont plus applicables que les autres alliages de Heusler en raison de leur faible dissipation d'énergie. Cela est dû à l'effet du désordre mineur par rapport aux matériaux HM Heusler ternaires et à la longueur très courte de la diffusion du spin requise dans les dispositifs de spintronique [41]. De même, ils présentent des propriétés différentes telles que métalliques, isolantes, semi-conductrices, semi-métalliques et semi-conductrices sans gap de spin.

Dans le cas des métaux, les bandes de conduction et de valence se chevauchent, ce qui fait que le niveau de *Fermi* pénètre dans la bande de conduction, tandis que ces bandes sont séparées par de petit gap pour les semi-conducteurs et de grand gap pour les isolants. Dans les semi-métaux, les bandes de conduction et de valence se chevauchent faiblement sur le plan énergétique. Par ailleurs, les matériaux qui sont métalliques pour les électrons d'un canal de spin et semi-conducteurs ou isolants pour les électrons de l'autre canal de spin sont des demi-

métaux [42]. Si les bords de la bande de conduction et de la bande de valence se touchent juste dans un canal de spin et qu'il y a un gap dans un autre canal de spin au niveau de *Fermi*, cette classe de matériaux est un semi-conducteur sans gap de spin (SGS) [43-44]. Aucune énergie de seuil n'est nécessaire pour déplacer les électrons des états occupés vers les états vides ; ainsi, les SGS ont des propriétés uniques car leurs structures de bandes sont extrêmement sensibles aux influences externes, par exemple à la pression ou au champ magnétique. La mobilité des électrons des SGS est de deux à quatre ordres de grandeur plus élevée que celle des semi-conducteurs classiques. En outre, en fonction des alignements de spin ou de la règle de Slater-Pauling [45], ils sont également classés comme matériaux ferromagnétiques (FM), anti-ferromagnétiques (AFM), ferrimagnétiques (FIM) et paramagnétiques (PM).

Les propriétés semi-métalliques se retrouvent généralement dans les oxydes de pérovskite et les semi-conducteurs magnétiques dilués [46,47], ainsi que dans les alliages de full-Heusler et quaternaires. La présente étude se concentre sur les alliages de Heusler quaternaires semi-métalliques qui cristallisent avec la structure $F\bar{4}3m$, où les atomes X et X₀ avec plus d'électrons de valence occupent les sites 4a (A) et 4b (C), avec moins d'électrons de valence l'atome Y occupe le site 4c (B), et l'élément du groupe principal Z occupe le site 4d (D). La règle d'occupation favorise les alliages EQH qui tendent à former des structures hautement ordonnées plutôt que des structures désordonnées [48-49].

Un certain nombre d'études théoriques et expérimentales révèlent que l'alliage EQH CoFeMnSi présente un caractère semi-métallique [50]. Gao *et al.* [51] ont prédit théoriquement que les alliages EQH CoFeCrAl et CoFeCrSi sont entièrement semi-métalliques, tandis que CoFeCrGa et CoFeCrGe sont presque semi-métalliques. Berri *et al.* [52] ont étudié la structure électronique et les propriétés magnétiques de l'alliage EQH CoFeTiSb et ont prédit une nature ferromagnétique semi-métallique avec un moment magnétique de 2 μ_B . Gao *et al.* et Wang *et al.* [53, 54] ont étudié les alliages EQH à base de Zr ZrFeTiZ (Z = Al, Si, Ge), ZrFeVZ (Z = Al, Ga, In), ZrCoTiZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) et ZrVTiZ (Z = Al, Ga) en utilisant les premiers principes et ont constaté que les alliages EQH à base de Zr sont des semi-conducteurs sans gap de spin et sont des matériaux utiles pour les applications de spintronique. Wang *et al.* [55] ont analysé en détail l'effet d'une déformation uniforme sur les propriétés semi-métalliques des alliages de Heusler quaternaires FeMnCrZ (Z = P, As, Sb, Bi, Se, Te). Jin *et al.* [56] ont réalisé une étude expérimentale sur la phase cubique de CoFeCrSi et CoFeCrGe et ont observé que le composé CoFeCrSi est très stable au traitement thermique, tandis que CoFeCrGe se désintègre en d'autres nouveaux composés lorsque la température atteint 675 K. Bainsla *et al.* [57] ont mesuré expérimentalement que la température de Curie de CoFeMnGe est d'environ 750 K sans aucune

autre transformation de phase jusqu'au point de fusion. De même, dans le CoFeCrAl, la valeur de polarisation de spin actuelle de 0.67 ± 0.02 est déduite des mesures de réaction d'Andreev par contact ponctuel [58].

Ces études théoriques et expérimentales susmentionnées nous ont incités à approfondir les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et optiques des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) en effectuant des calculs de premiers principes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k*. Le potentiel d'échange-corrélation est traité avec l'approximation GGA pour calculer l'énergie totale. De plus, l'approche *mBJ* est utilisée pour calculer les propriétés électroniques, magnétiques, et optiques.

Le manuscrit est structuré autour de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion.

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).
- ✓ Dans le second chapitre, nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW utilisé dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul *Wien2k*.
- ✓ Dans troisième chapitre, nous exposons des généralités sur les alliages de Heusler.
- ✓ Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques), les propriétés magnétiques (les valeurs du moment magnétique total et le moment magnétique partielle), et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction...) des composés quaternaires de Heusler RhFeMnY (Y = Si, Ge) et IrMnCrY (Y = Si, Ge). Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques disponibles en littérature.

Nous terminerons ce travail par une synthèse globale des résultats obtenues donnée sous forme de conclusion générale.

Références :

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sharma, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323.
- [3] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, J. Shi, *Nature* 427 (2004) 821.
- [4] J. Han, G. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 102402.
- [5] D. Kurebayashi, K. Nomura, *Sci. Rep.* 9 (2019) 5365.
- [6] M. E. Jamer, Y. J. Wang, G. M. Stephen, I. J. McDonald, A. J. Grutter, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, *Phys. Rev. Appl.* 7 (2017) 064036.
- [7] L. Bainsla, K. Z. Suzuki, M. Tsujikawa, H. Tsuchiura, M. Shirai, S. Mizukami, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 052403.
- [8] M. I. Khan, H. Arshad, M. Rizwan, S. S. A. Gillani, M. Zafar, S. Ahmed, M. Shakil, *J. Alloys Compd.* 819 (2020) 152964.
- [9] C. Felser, I. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, S. S. Parkin, *APL Mater.* 3 (2015) 041518.
- [10] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 1827.
- [11] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, *Prog. Solid State Ch.* 39 (2011) 1.
- [12] R. Ahmad and N. Mehmood, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (2018) 257.
- [13] S. Kervan, N. Kervan, *J. Supercond. Nov. Magnet.* 30 (2017) 657.
- [14] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, A. Chahed, *J. Magn. Magn. Mater.* 336 (2013) 83.
- [15] A. Lakdja, H. Rozale, A. Chahed, O. Benhelal, *J. Alloys Compd.* 564 (2013) 8.
- [16] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2880.
- [17] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X. Q. Chen, G. M. Stocks, Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 096404.
- [18] R. Benabboun, D. Mesri, A. Tadjer, A. Lakdja, and O. Benhelal, *J. Supercond. Nov. Magnet.* 28 (2015) 2881.
- [19] M. Safavi, M. Moradi, M. Rostami, *J. Supercond. Nov. Magnet.* 30 (2017) 989.
- [20] N. Mehmood and R. Ahmad, *J. Supercond. Nov. Magnet.* 31 (2018) 233.
- [21] D. K. Yadav, S. R. Bhandari, G. C. Kaphle, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 116527.
- [22] R. Paudel, G. C. Kaphle, M. Batouche, J. Zhu, *Int. J. Quantum Chem.* 120 (2020) e26417.
- [23] C. Osman, T. Ferhat, A. Murat, K. Nazmiye, K. Selcuk, *J. Supercond. Nov. Magnet* 29 (2016) 2573.

- [24] L. Jia, L. Yangxian, Z. Cuoxing, S. Yubao, S. Q. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 24250.
- [25] L. Hongzhi, Z. Zhu, L. Ma, S. Xu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (2007) 7121.
- [26] X. M. Zhang, G. Z. Xu, Y. Du, E. K. Liu, Z. Y. Liu, G. D. Liu, W. H. Wang, G. H. Wu, *EPL* 104 (2013) 27012.
- [27] S. V. Faleevet, Y. Ferrante, J. Jeong, M. G. Samant, B. Jones, S. S. P. Parkinet, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 045140.
- [28] S. Cherida, W. Benstaalia, A. Abbada, S. Bentataa, T. Lantria, and B. Abbarb, *Solid State Commun.* 260 (2017) 14.
- [29] R. Dhakal, S. Nepal, R. B. Ray, R. Paudel, and G. C. Kaphle, *J. Magn. Magn. Mater.* 503 (2020) 166588.
- [30] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 3089.
- [31] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [32] G. Z. Xu, E. Liu, Y. Du, G. J. Li, *EPL* 102 (2013) 17007.
- [33] G. Y. Gao, L. Hu, K. L. Yao, B. Luo, N. Liu, *J. Alloy. Comp.* 551 (2013) 539.
- [34] M. Khodami F. Ahmadian, *J. Supercond. Nov. Magnet.* 28 (2015) 3027.
- [35] S. Berri, *J. Supercond. Nov. Magnet.* (2016) 29 (2016) 1309.
- [36] L. Zhang, Z. X. Cheng, X. T. Wang, R. Khenata, H. Rozale, *J. Supercond. Nov. Magnet.* 31 (2018) 189.
- [37] R. Paudel, J. Zhu, *Physica B Condens. Matter* 557 (2019) 45.
- [38] L. Zhang, X. Wang, Z. Cheng, *J. Alloys Compd.* 718 (2018) 63.
- [39] R. Paudel, J. Zhu, *J. Magn. Magn. Mater.* 453 (2018) 10.
- [40] R. Paudel, F. Zhou, M. Liao, J. Zhu, *J. Phys. Chem. Solids* 136 (2020) 109190.
- [41] L. Bainsla, K. G. Suresh, *Appl. Phys. Rev.* 3 (2016) 031101.
- [42] R. A. de Groot, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 54 (1986) 1377.
- [43] X. L. Wang, *Phy. Rev. Lett.* (2008) 100, 156404.
- [44] R. Choudhary, A. Kashyap, D. Paudyal, D. J. Sellmyer, R. Skomski, *J. Magn. Magn. Mater* 497 (2020) 166058.
- [45] A. R. Williams, V. I. Moruzzi, A. P. Malozemo, K. Terakura, *IEEE Trans. Magn.* 19 (1983) 1983.
- [46] H. V. Leuken R. A. de Groot, *Phy. Rev. Lett.* 74 (1995) 1171.
- [47] V. Pardo W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 054415.
- [48] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, and J. Winterlik, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 224416.

- [49] G. Z. Xu, E. K. Liu, Y. Du, G. J. Li, G. D. Liu, W. H. Wang, G. H. Wu, *EPL* 102 (2013) 17007.
- [50] P. Klaer, B. Balke, V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, H. J. Elmers, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 144413.
- [51] G. Y. Gao, L. Hu, K. L. Yao, B. Luo, and N. Liu, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 539.
- [52] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, *J. Magn. Magn. Matter.* 378 (2015) 7.
- [53] Q. Gao, H. H. Xie, X. R. Hu, *Superlattices Microstruct.* 85 (2015) 536.
- [54] X. Wang, Z. Cheng, J. L. Wang, X. L. Wang, G. Liu, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 7176.
- [55] P. Wang, J. B. Xia, H. B. Wu, *J. Magn. Magn. Matter.* 490 (2019) 165490.
- [56] Y. Jin, P. Kharel, P. Lukashev, S. Valloppilly, B. Staten, J. Herran, I. Tutić, M. Mitrakumar, B. Bhusal, A. O. Connell, K. Yang, Y. Huh, R. Skomski, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 053903.
- [57] L. Bainsla, K. G. Suresh, A. K. Nigam, M. R. Manivel, B. C. Varaprasad, Y. K. Takahashi, K. Hono, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 203902.
- [58] L. Bainsla, A. I. Mallick, A. A. Coelho, A. K. Nigam, B. C. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, A. Alam, K. G. Suresh, and K. Hono, *J. Magn. Magn. Matter.* 394 (2015) 82.

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

I.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode *ab-initio* puissante pour prédire les propriétés physiques des matériaux en calculant leur structure électronique. Son objectif principal est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique, utilisée dans les méthodes traditionnelles d'étude de la structure de la matière, par la densité électronique de charge, qui est plus facile à calculer. La DFT est la méthode la plus utilisée pour le calcul quantique de la structure électronique des matériaux. Pour mettre en œuvre la DFT, des approximations sont nécessaires pour simplifier l'équation de la densité électronique, notamment pour les énergies cinétiques et d'échange-correlation des électrons. Il existe différents niveaux d'approximations, depuis les plus simples jusqu'aux plus sophistiquées pour prendre en compte les effets complexes. La DFT a des applications dans la recherche en chimie et en physique, ainsi que dans l'industrie pour la conception de nouveaux matériaux et la modélisation de réactions chimiques. En 1926, Erwin Schrödinger, lauréat du prix Nobel en physique en 1933, a présenté la formalisation mathématique du mouvement des électrons et des atomes sous la forme d'une équation d'onde [1].

En effet, en mécanique quantique, l'équation de Schrödinger joue un rôle fondamental, comparable à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique.

I.2. L'équation de Schrödinger d'un cristal :

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

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

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 :

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

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

Le problème général en physique du solide peut être formulé sous la forme d'une équation de mouvement pour 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) :

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

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

- L'énergie cinétique des électrons de mass m_e :

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

- L'énergie cinétique des noyaux de mass M_n :

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

- 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) :

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

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

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

Pour un système comportant M atomes et N électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+M)$ particules en interaction coulombienne. Par exemple, un solide typique comporte de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui interagissent mutuellement et se déplacent dans le champ coulombien des $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions, qui sont également en interaction mutuelle. Cependant, l'équation de Schrödinger dans cette forme est trop complexe pour être résolue analytiquement. Ainsi, différents niveaux d'approximations doivent être envisagés. 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.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born Oppenheimer, qui est le premier niveau d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N+M)$ particules, repose sur l'hypothèse que le traitement des électrons et des noyaux de façon séparée est la seule possibilité pour simplifier le problème et résoudre l'équation de Schrödinger. Ainsi, on considère deux parties distinctes pour le système : une partie nucléaire et une partie électronique. La fonction d'onde est alors écrite comme :

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

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

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

L'approximation de Born Oppenheimer repose sur l'approximation adiabatique connue sous le nom d'« approximation adiabatique de BO » [2]. Cette approximation est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [3]. Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons (environ 2000 fois). Ainsi, les électrons peuvent se déplacer beaucoup plus rapidement que les noyaux dans le solide. Cette différence de vitesse permet de considérer que les noyaux sont immobiles pendant que les électrons se déplacent et ajustent leur position. En d'autres termes, l'approximation adiabatique de BO permet de négliger l'influence des mouvements des noyaux sur les électrons lors de la résolution de l'équation de Schrödinger.

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 :

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

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

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.4. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [8] est une méthode utilisée en physique quantique pour calculer les propriétés des systèmes à plusieurs électrons. Elle suppose que le système à N électrons peut être remplacé par N systèmes à un seul électron qui se déplacent dans un potentiel créé par les noyaux atomiques (supposés fixes) et les autres électrons. Cette méthode est basée sur l'approximation orbitalaire, qui consiste à écrire la fonction d'onde du système à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde, chacune dépendant des coordonnées d'un seul électron. Cette approche permet de simplifier le calcul en réduisant le nombre de variables à considérer. Le spin électronique est 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 orbitaire. 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_e [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 :

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

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

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

$V_H(\vec{r})$: 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 .

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

$V_x(\vec{r})$: 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 est une approximation très utile en physique moléculaire, mais elle présente certaines limites dans le cas des métaux. 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.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

L'équation de Schrödinger traitée 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].

I.5.1. 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].

1.5.1.1. Premier 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} . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I.19})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: 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.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.20})$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$ 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. La fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ 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.5.1.2. Deuxième théorème :

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'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 $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right]_{\rho=\rho_0} = 0 \Rightarrow E(\rho_0) = \text{Min}(E(\rho)) \quad (\text{I.21})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

Alors 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.5.2. 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 :

$$E[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.22})$$

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. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.23})$$

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

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.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.24})$$

Avec
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=0}^n |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.25})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations ((I.23), (I.24) et (I.25)), appelés les équations de Kohn-Sham.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{I.26})$$

Alors :
$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

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.

I.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La première approximation est dite de densité locale, (LDA ou LSDA si on tient compte du spin). Ici, l'énergie d'échange-corrélation en chaque point de l'espace est remplacée par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, ayant la même densité au point considéré. Malgré les succès de cette approximation, des expressions tenant compte des variations de la densité électronique au voisinage du point considéré ont été développées (approximation de type gradient généralisé (GGA)), améliorant généralement l'accord avec les données expérimentales. Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développées parmi lesquelles on cite les suivantes.

I.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ Kohn et Sham proposaient dès 1965, l'approximation de la densité locale (LDA) [14], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.28)$$

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

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.29)$$

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

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

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [15] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (I.31)$$

I.5.3.1.1. La généralisation de l'approximation LDA (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité. Le système et ε_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [16,17] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.32)$$

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

I.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé GGA :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

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

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

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. À titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [18,19]. Les volumes d'équilibre et les modules de compressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [20].

I.6. L'approximation modifiée de Becke et Johnson mBJ :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [21] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA. Messieurs Tran et Blaha

proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [22], sous la forme suivante :

$$V_{X\sigma}^{mbj}(r) = C V_{X\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{I.34})$$

Avec :

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

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

$V_{X\sigma}^{mbj}(r)$: est le potentiel de Becke-Roussel.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $C = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [22]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour C est la suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.35})$$

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

I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_i(r) \quad (\text{I.36})$$

Où les $\varphi_i(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de haute symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent

illustré par l'organigramme de la Figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I.37})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.25).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.38})$$

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

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N équations.

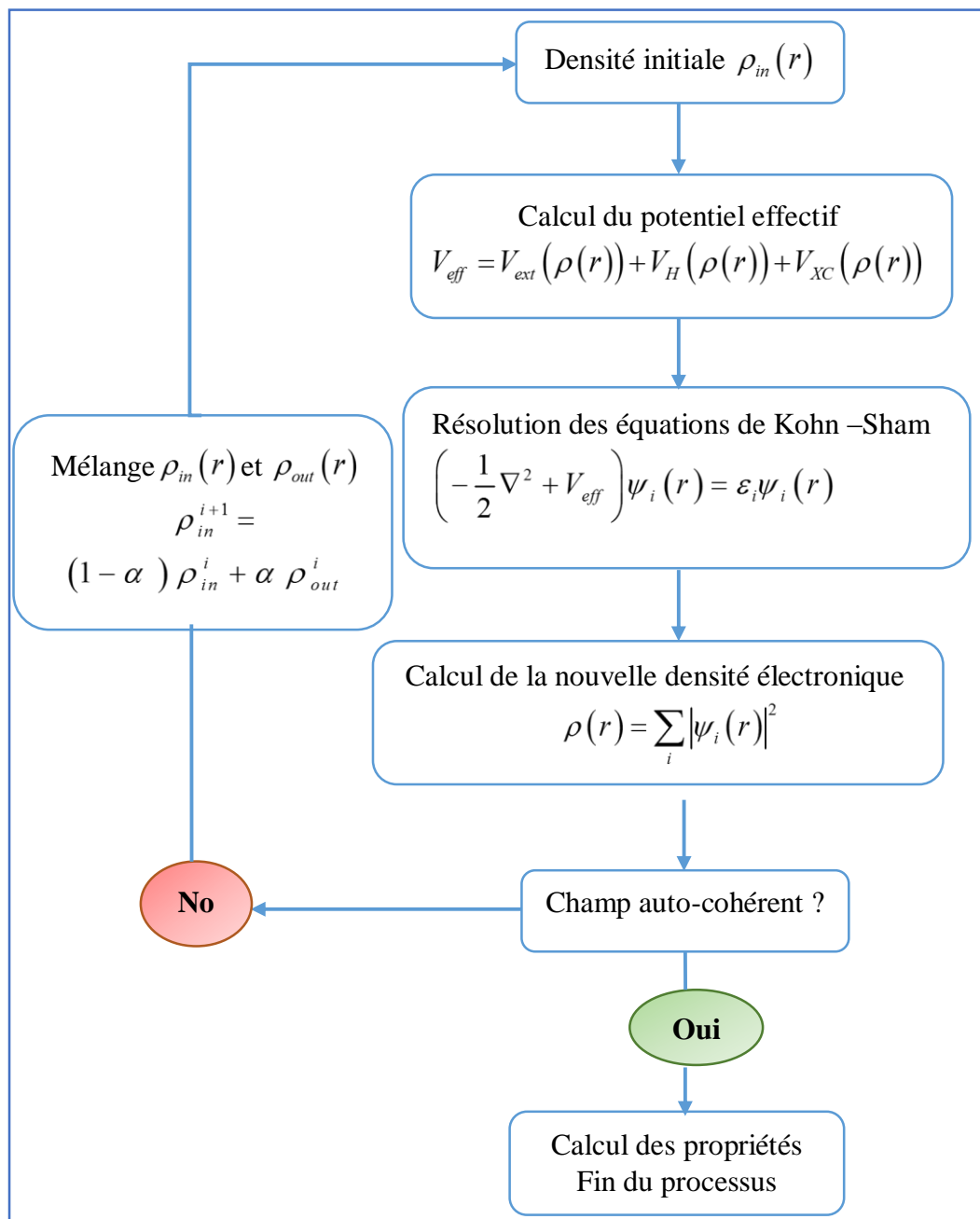


Figure (I.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham.

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, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136. (1964) 864.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 (1965) 140.
- [14] L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [15] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [16] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*1 (1967) 567.
- [17] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [18] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [19] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [20] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1997.
- [21] F. Tran, P. Blaha, *Phys Rev.Lett* 102 (2009) 226401.
- [22] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

Chapitre II :

**La méthode des ondes planes augmentées
linéarisées avec un 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 avec un potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul. Elle serait présentée dans les paragraphes suivantes.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un 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

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} V(r) Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{M.T} \end{array} \right\} \quad (\text{II.1})$$

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) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [2-4]. En 1937, il introduisait les ondes planes augmentées (APW) [6] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. Cette méthode (APW) consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.

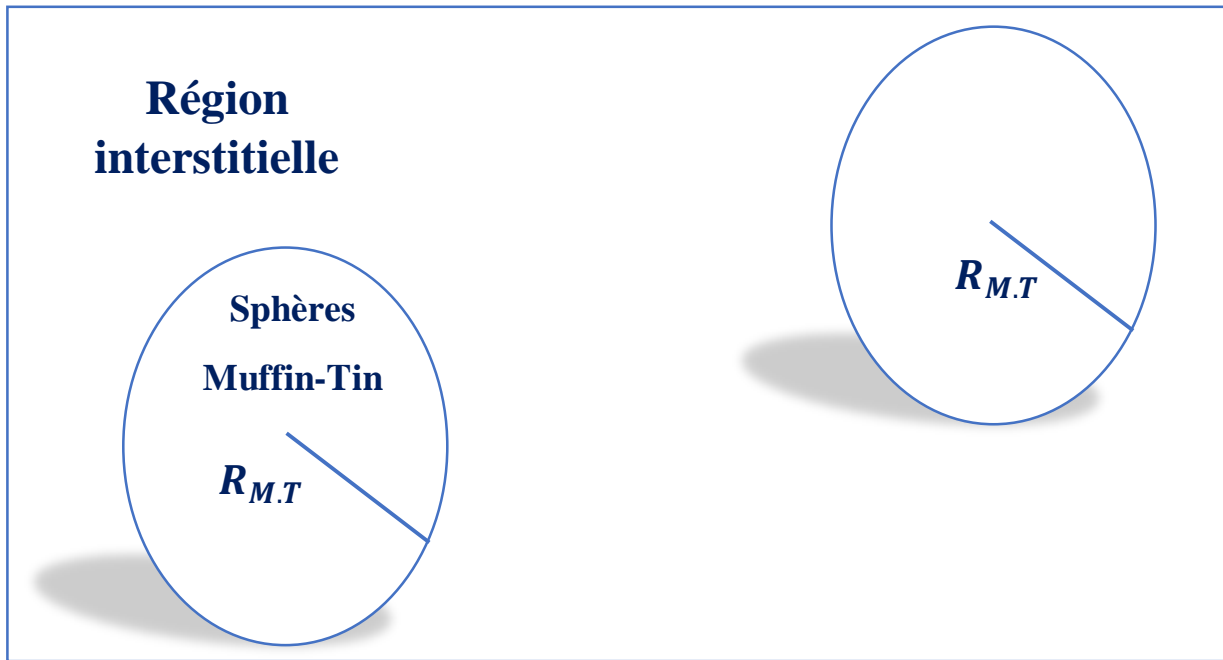


Figure (II. 1) : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon $R_{M.T}$ et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

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

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > R_{M.T} \end{array} \right\} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$R_{M.T}$: Rayon de la sphère MT.

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G et 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 la sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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 :

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

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_0 est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l est un coefficient variationnel dans la méthode (APW).

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

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

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [1], ainsi que celui de Koelling et Abrman [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

II.4. Principe de la méthode LAPW :

Dans cette méthode, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [1] :

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) \quad r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} \quad r > r_0 \end{array} \right\} \quad (\text{II.7})$$

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

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

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [8] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{II-8})$$

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

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$ [1]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

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

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et $O(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur propre E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [9].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode LAPW dépend du choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [10].

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 $4f$ [11,12] et les métaux de transition [9,10]. 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.

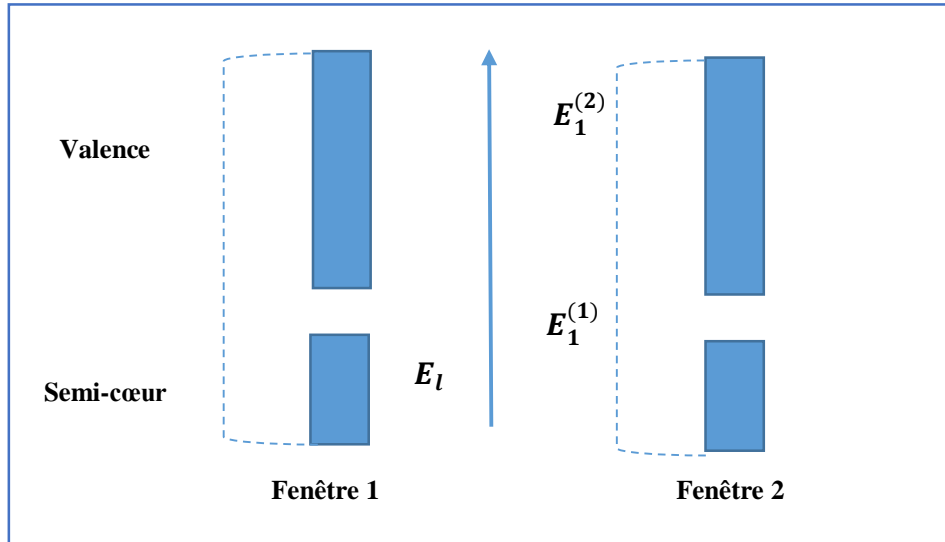


Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

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 [13] 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 de ces fonctions.

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

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

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

II.6.2. La méthode APW+lo :

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

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

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm} U_l(r, E_L) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

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 [14].

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* [15], la base LAPW donnée et la base APW+lo donnée 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) :

$$V(\mathbf{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r < r_0 \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > r_0 \end{array} \right\} \quad (\text{II.12})$$

Pour : $r < r_0$: Le potentiel a une potentiel car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace. 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* :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode LAPW, implémentée dans le code *Wien2k*. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les 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.

KGEM : 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 auto-cohérent 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 à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

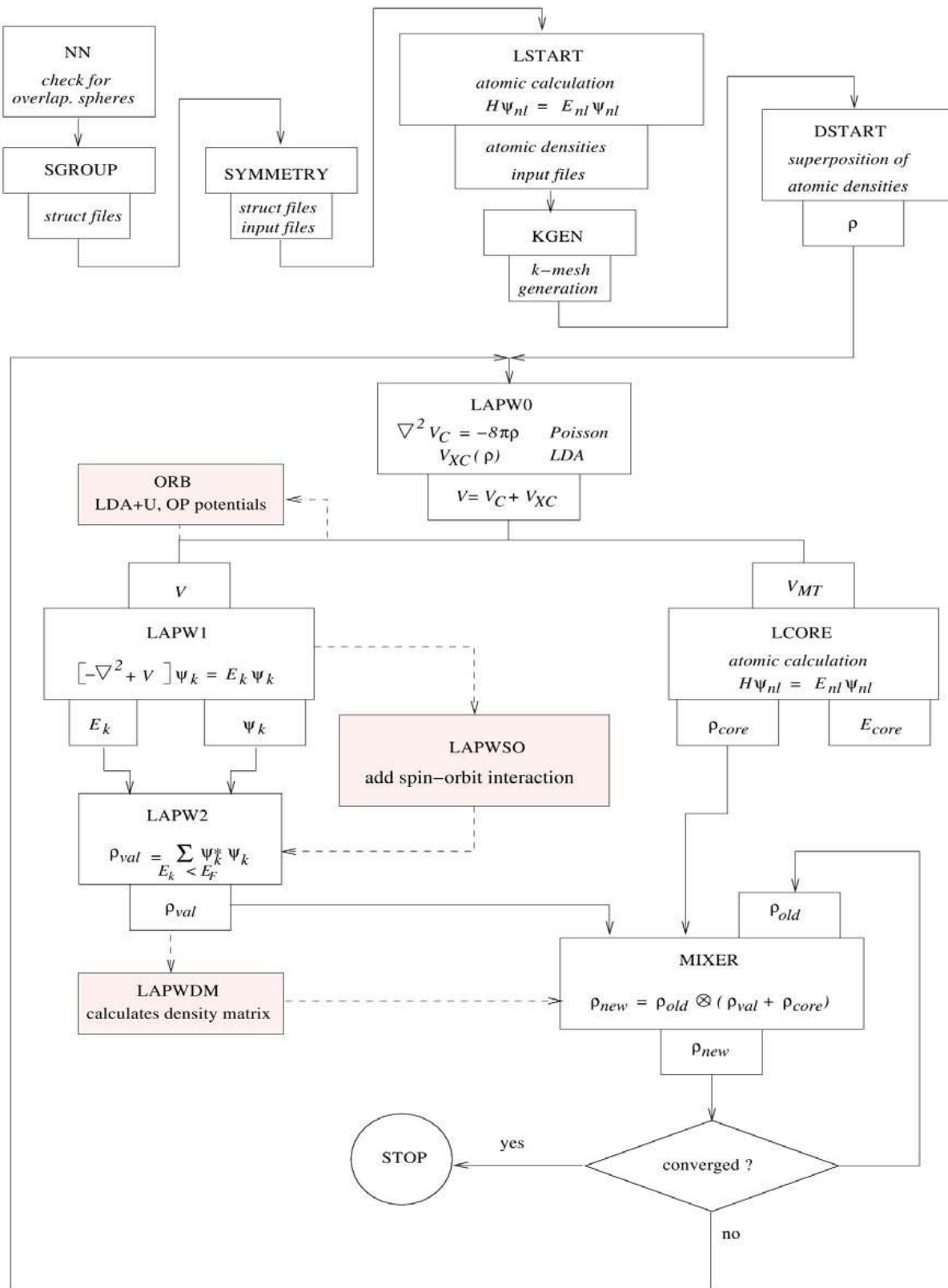


Figure (II.3) : Organisation des programmes dans *Wien2k* [15].

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).
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24 (1981) 864.
- [6] Im Tsidilkovski, 19 (1982) 35.
- [7] D. D. Koelling, G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [8] S. Cottenier, *ISBN 90807215* (2002) 1-4.
- [9] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [10] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [11] D. J. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5849.
- [13] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [14] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted et L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, (2001) 195134.
- [15] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259.

Chapitre III :

Généralités sur les alliages de Heusler

III.1. Introduction :

Les métaux semi-magnétiques des alliages de Heusler sont devenus un domaine d'intérêt pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliage de Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement des demi-métaux, des semi-conducteurs, des supraconducteurs et bien d'autres, les principales combinaisons des alliages de Heusler sont présentées dans la figure suivante :

Le tableau périodique des éléments est coloré pour indiquer les éléments utilisés dans les alliages de Heusler. Les éléments sont classés en deux catégories : Full-Heusler (X_2YZ) et Half-Heusler (XYZ).

Full-Heusler (X_2YZ): Les éléments sont colorés en rouge, bleu, vert et orange. Les groupes d'éléments utilisés sont les groupes 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100.

Half-Heusler (XYZ): Les éléments sont colorés en rouge, bleu, vert et orange. Les groupes d'éléments utilisés sont les groupes 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100.

Figure (III.1) : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux de Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

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 (voir la Figure (III.2)) [3].

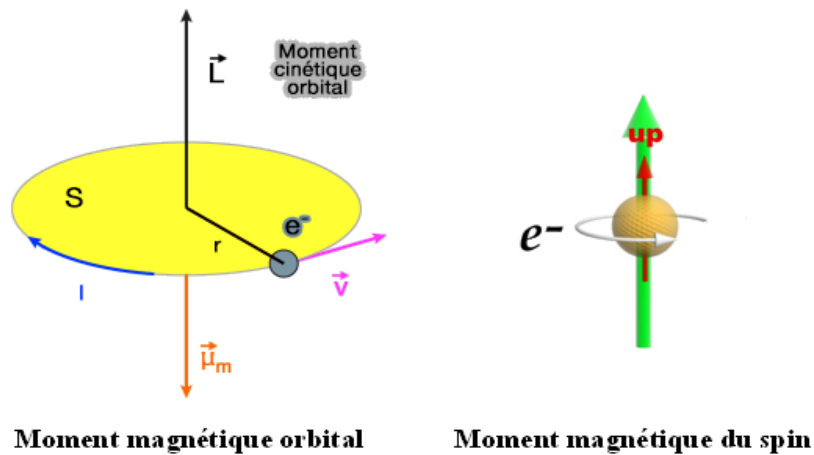


Figure (III.2) : Le moment magnétique.

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.

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 la susceptibilité magnétique χ dépend au comportement magnétique des matériaux (Figure (III. 3)).

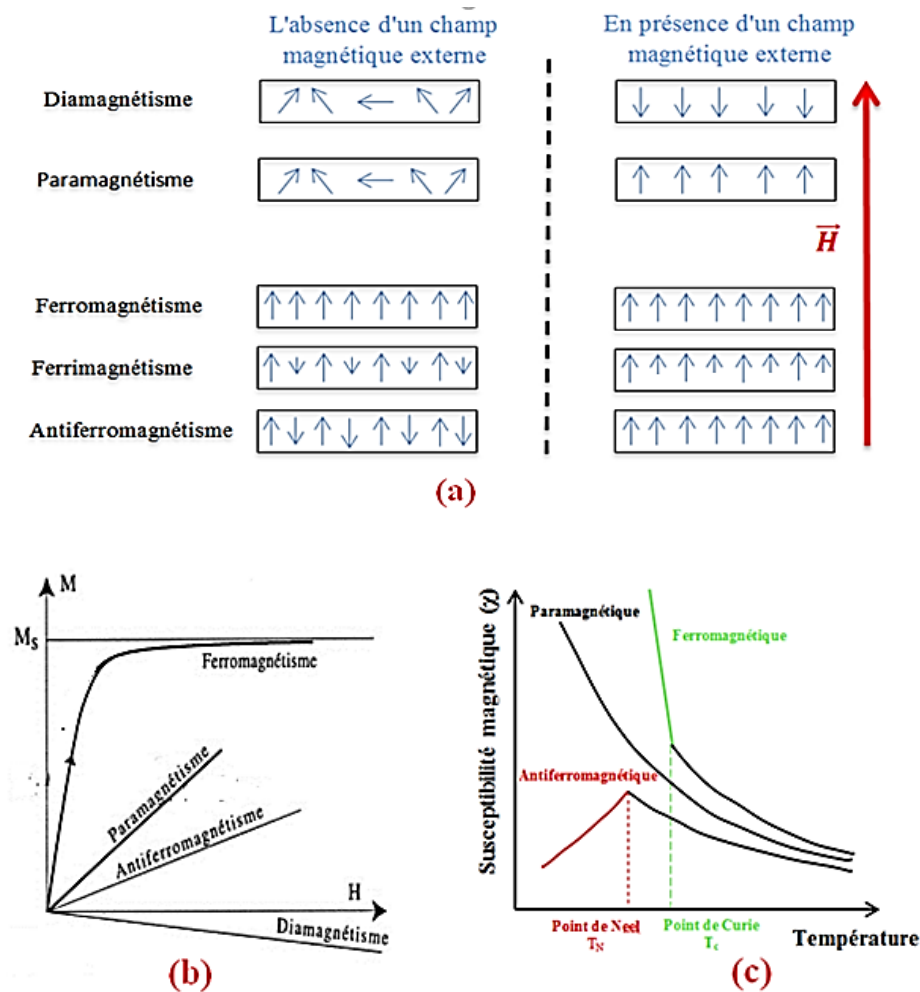


Figure (III. 3) : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.

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

III.3.1. Matériaux Diamagnétiques (DM) :

Le diamagnétique est un faible magnétique, ne dépend pas de la température et est la propriété fondamentale de toute matière. Le diamagnétique 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 [4]. Le diamagnétique touche tous les matériaux mais il est souvent masqué par d'autres manifestations du magnétisme (paramagnétique ou ferromagnétique). Il existe plusieurs matériaux diamagnétiques typiques.

III.3.2. Matériaux Paramagnétiques (PM) :

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

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) :

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

III.3.5. Matériaux Antiferromagnétiques (AFM) :

Si les moments magnétiques des sous-réseaux représentés dans la Figure (III. 3) (a) sont égaux en grandeur et en sens inverse, le moment magnétique net est nul. Ce type d'alignement magnétique s'appelle antiferromagnétisme.

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

Type de 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 ($T_N = -151^\circ\text{C}$)

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 de *Néel* (Figure (III. 3) (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 de Heusler :

III.4.1. Définition :

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage, X_2YZ est la formule générale des alliages de Heusler, généralement les métaux de transition sont X et Y, et Z est l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique. Rarement, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [5]. L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co_2MnSi [6]. Parfois, il y a des exceptions où l'ordre

de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple LiCu_2Sb et YPd_2Sb [7], l'intérêt majeur de certains alliages de Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présentent une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice.

III.4.2. Les alliages Full-Heusler :

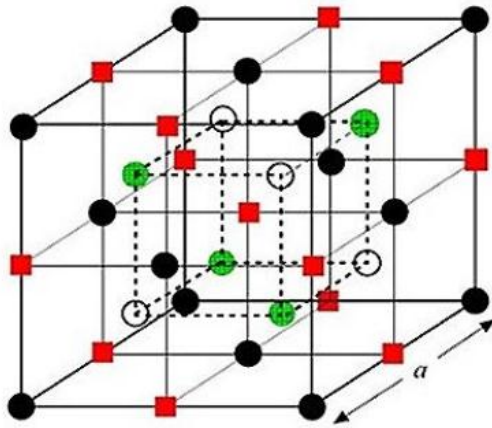
La formule générale des alliages Full-Heusler est X_2YZ dont X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. X_2YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype.

III.4.3. Les alliages Half-Heusler :

Alliages Half-Heusler ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique, les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différant, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique, d'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité. Finalement, les trois permutations sont possibles à trouver, en début de la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre rares, alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seule moitié de la classification périodique.

III.4.4. Les alliages de Heusler quaternaires :

Une autre famille des alliages de Heusler de type LiMgPdSn , également connue sous le nom de composés de Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(\text{XX}')\text{YZ}$ 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 [8].



	●	○	■	●
	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 [9].

III.5. Les applications des composés de Heusler :

Les composés de Heusler, nommés d'après Fritz Heusler, un physicien suisse qui les a découverts au début du XXe siècle, sont des matériaux à structure cristalline spéciale qui présentent une grande variété de propriétés intéressantes. Ces composés, qui sont généralement des alliages ternaires, ont trouvé de nombreuses applications dans différents domaines de la science et de la technologie. Les composés de Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés magnétiques uniques. Certains de ces composés sont des matériaux ferromagnétiques à température ambiante, ce qui les rend extrêmement utiles pour les applications dans les domaines de l'électronique de spin et du stockage de données magnétiques. Ils sont également prometteurs pour la réalisation de dispositifs de spintronique tels que les générateurs de spin et les dispositifs de détection magnétique. En plus de leurs propriétés magnétiques, les composés de Heusler sont également connus pour leurs propriétés de transport électronique exceptionnelles. Certains d'entre eux présentent des propriétés de semi-conducteurs, tandis que d'autres sont des conducteurs métalliques. Ces caractéristiques les rendent adaptés à des applications dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique, notamment pour la fabrication de transistors à haute mobilité électronique, de diodes électroluminescentes organiques (OLED) et de cellules solaires. En outre, les composés de Heusler ont également été étudiés pour leurs propriétés thermoelectriques. Certains de ces composés présentent un effet Seebeck élevé, ce qui signifie qu'ils peuvent convertir efficacement une différence de température en une tension électrique. Cela ouvre des possibilités pour leur utilisation dans des applications de refroidissement thermoelectrique, de

récupération d'énergie thermique et de conversion thermoélectrique. En résumé, les composés de Heusler offrent une gamme étendue d'applications potentielles allant de l'électronique de spin à la thermélectrique. Leur combinaison unique de propriétés magnétiques, de transport électronique et thermélectrique en fait des matériaux prometteurs pour la prochaine génération de dispositifs électroniques, de stockage de données, d'énergie et de refroidissement.

III.6. Les demi-métaux :

La structure électronique des composés de Heusler est sensible à la pression appliquée. 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-métalllicité des structures presque semi-métalliques en raison d'un déplacement du niveau de *Fermi* vers le milieu du gap [11-12].

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 [10]. La Figure (III.5) présente les schémas de la densité d'états pour divers composés de Heusler. La structure de bande de plusieurs composés de 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 [11-13]. Ce comportement est connu sous le nom de ferromagnétique semi-métallique (HMF). Ces composés pourraient être des semi-conducteurs sans gap (gapless) 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* [14]. La demi-métalllicité et les propriétés de spin gapless ont fait des composés de Heusler de bons candidats pour les dispositifs spintroniques [15].

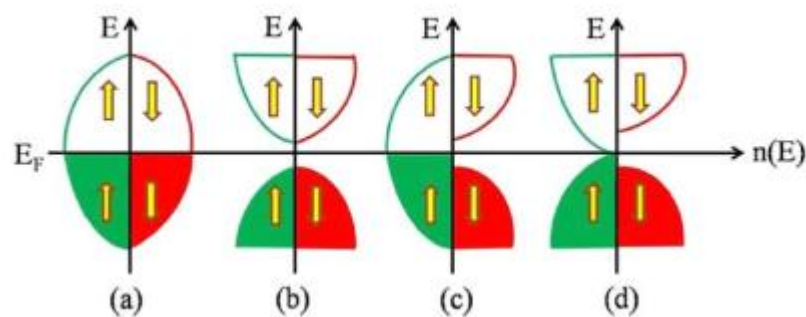


Figure (III.5) : Schémas de la densité d'états pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un HMF, et (d) un semi-conducteur gapless [16].

I.7. Définition de la spintronique :

La spintronique, également connue sous le nom d'électronique de spin, est une branche de la science et de la technologie qui exploite la propriété quantique fondamentale des particules subatomiques appelée "spin" pour la manipulation, la détection et le contrôle de l'information. Contrairement à l'électronique conventionnelle qui se concentre sur la charge électrique des électrons, la spintronique se concentre sur l'orientation du spin des électrons. Le spin est une propriété intrinsèque des particules subatomiques, y compris les électrons, qui peut être considérée comme une sorte de rotation intrinsèque. Dans la spintronique, on exploite la possibilité de manipuler l'orientation du spin des électrons pour stocker et transmettre des informations. Cette propriété du spin offre des avantages potentiels par rapport à l'électronique conventionnelle, car elle permet non seulement de stocker des informations sous forme de charges électriques, mais aussi sous forme de l'orientation du spin des électrons. La spintronique a ouvert de nouvelles perspectives en matière de dispositifs électroniques. Elle a conduit au développement de composants tels que les diodes tunnel magnétiques (DTM), les transistors à effet de champ magnétiques (FET) et les mémoires magnétiques, qui utilisent le spin des électrons pour des opérations de stockage et de traitement de l'information. La spintronique a également trouvé des applications dans les capteurs magnétiques, les têtes de lecture/écriture des disques durs, les dispositifs de conversion de courant spin-orbite, ainsi que dans la réalisation de dispositifs logiques à faible consommation d'énergie. En résumé, la spintronique est un domaine de recherche et de technologie qui exploite le spin des électrons pour stocker, transmettre et manipuler l'information. En tirant parti de cette propriété quantique fondamentale, la spintronique offre de nouvelles possibilités pour le développement de dispositifs électroniques plus rapides, plus efficaces et plus compacts. (Voir Figure (III.6)) [17-18].

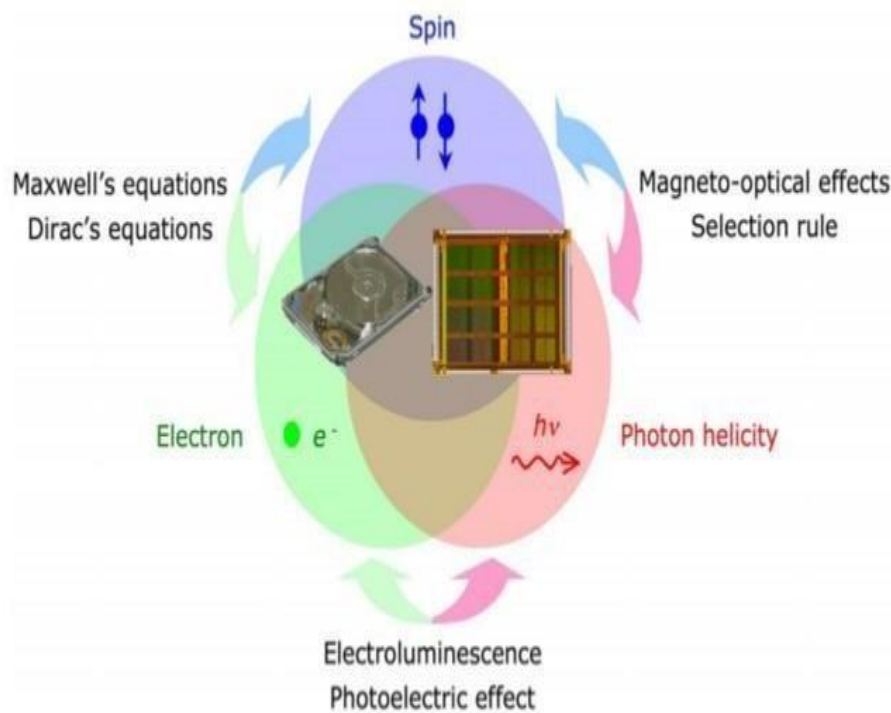


Figure (III.6) : Concept d'applications des composants spintroniques.

III.7.1. La magnétorésistance géante (GMR) :

La magnétorésistance géante (GMR) est un phénomène physique qui se produit dans certains matériaux présentant une structure de couches minces magnétiques et non magnétiques alternées. Elle se caractérise par des variations significatives de la résistance électrique en fonction de l'orientation relative des moments magnétiques dans ces couches. La GMR a été découverte en 1988 par les physiciens français Albert Fert et Peter Grünberg, qui ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 pour leurs travaux sur ce sujet. Cette découverte a révolutionné le domaine de la technologie de stockage de données magnétiques. Le phénomène de GMR repose sur l'interaction entre les électrons qui traversent les différentes couches du matériau. Lorsque les moments magnétiques des couches magnétiques sont alignés de manière parallèle, la résistance électrique est faible, permettant ainsi un fort courant électrique. En revanche, lorsque les moments magnétiques sont alignés de manière antiparallèle, la résistance électrique est élevée, limitant le courant électrique. Cette dépendance de la résistance électrique en fonction de l'orientation magnétique est à la base de la GMR.

La GMR est utilisée dans de nombreuses applications, en particulier dans les têtes de lecture/écriture des disques durs. Grâce à la GMR, il est possible d'obtenir une lecture précise

des informations magnétiques stockées sur le disque dur, en détectant les variations de résistance induites par les champs magnétiques des bits d'information. Cela a permis d'augmenter considérablement la capacité de stockage des disques durs tout en réduisant leur taille physique (Voir la Figure (III.7)).



Figure (III.7) : Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur [19].

En outre, la GMR a également trouvé des applications dans d'autres domaines tels que la spintronique et les capteurs magnétiques. Dans la spintronique, la GMR est utilisée pour la fabrication de dispositifs tels que les diodes tunnel magnétiques (DTM) et les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Les capteurs magnétiques à base de GMR sont utilisés pour la détection précise des champs magnétiques dans des domaines tels que la navigation, la surveillance de courant et les applications biomédicales.

III.7.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR) :

La magnétorésistance tunnel (TMR) est un phénomène physique observé dans les structures de couches minces magnétiques. Elle se manifeste par une variation de la résistance électrique en fonction de l'orientation relative de deux couches magnétiques séparées par une fine barrière isolante. Le principe de base de la TMR repose sur l'effet tunnel quantique. Lorsque des électrons se déplacent d'une couche magnétique à travers la barrière isolante vers une autre couche magnétique, ils peuvent traverser cette barrière grâce à l'effet tunnel. L'intensité du courant tunnel dépend de l'orientation relative des aimants dans les couches magnétiques.

Lorsque les aimants sont alignés parallèlement, la résistance est minimale, car le courant tunnel est plus élevé. En revanche, lorsque les aimants sont alignés antiparallèlement, la résistance est

maximale, car le courant tunnel est plus faible. La TMR est souvent utilisée dans les dispositifs électroniques de stockage de données magnétiques tels que les têtes de lecture/écriture des disques durs et les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Elle permet d'obtenir des performances améliorées en termes de densité de stockage, de vitesse d'écriture/lecture et de consommation d'énergie. La TMR a ouvert la voie à des avancées majeures dans le domaine de l'informatique et des technologies de l'information en permettant le développement de dispositifs de stockage plus compacts, plus rapides et plus efficaces.

Tunneling Magnetoresistance (TMR)

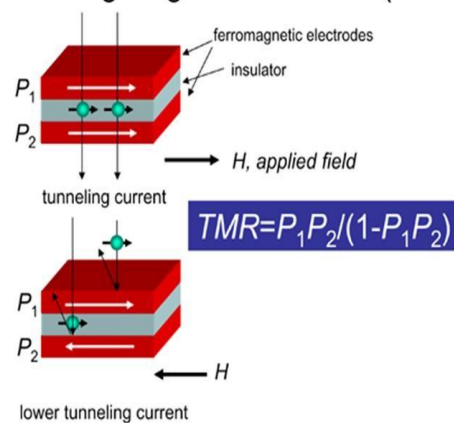


Figure (III.8) : Tunnel Magnéto-résistance.

Références :

- [1] R. A. de Groot, F.M. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024-2027.
- [2] F. Heusler, *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [3] J. Degauque, *Journal de Physique IV Colloque* (1992).
- [4] L. Pauling, *Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and physical Character*, 114 (1927) 767.
- [5] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 (2003)104330.
- [6] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 (1997) 1909.
- [7] M. Morcrettea, D. Larchera, J. M. Tarascona, K. Edstromb, J. T. Vaugheyc, M. M. Thackerayc, *Electrochim Acta* 52 (2007) 5339.
- [8] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [9] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, K. Özdoğan, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 064408.
- [10] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 224416.
- [11] G. Y. Gao, L. Hu, K. L. Yao, B. Luo, Liu N, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 539–43.
- [12] D. D. Enamullah, K. G. Johnson. A. Alam. Suresh, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 184102.
- [13] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07E901.
- [14] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616–39.
- [15] L. Bainsla, A. I. Mallick, A. A. Coelho, A. K. Nigam, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, A. Alam, K. G. Suresh, K. Hono, *J. Magn. Magn. Mater.* 394 (2015) 82–6.
- [16] L. Bainsla, A. I. Mallick, M. M. Raja, A. K. Nigam, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, A. Alam, K. G. Suresh and K. Hono, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 104408.
- [17] M. Ziese, M. J. Thornton (ed) *Spin Electronics* (Berlin: Springer).
- [18] G. A. Prinz, *Science* 282 (2001) 1660.
- [19] R. J. Jr. Soulen *et al*, *Science* 85 (1998) 282.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

La compréhension profonde des propriétés structurales et électroniques des alliages de 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 étude est d'analyser les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et optiques des composés quaternaires de Heusler $RhFeMnZ$ ($Z = Si, Ge$) et $IrMnCrZ$ ($Z = Si, Ge$). Les propriétés structurales comprennent le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivé, les propriétés électroniques comprennent la structure des bandes et la densité d'états totale et partielle, les propriétés optiques calculent les différents paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion et le spectre de perte d'énergie, et enfin l'étude des propriétés magnétiques nous permet de calculer les moment magnétiques total et partiel des atomes qui constituent les alliages.

IV.2. La structure cristalline des composés quaternaires de Heusler $RhFeMnZ$ ($Z = Si, Ge$) et $IrMnCrZ$ ($Z = Si, Ge$) :

Les composés quaternaires de Heusler sont une classe des composés 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 quaternaires de Heusler 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).

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

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)
Y-Type I	X=(Rh; Ir)	X ₀ =(Fe; Mn)	Z=(Ge; Si)	Y=(Mn; Cr)
Y-Type II	X=(Rh; Ir)	Z=(Ge; Si)	X ₀ =(Fe; Mn)	Y=(Mn; Cr)
Y-Type III	X ₀ =(Fe; Mn)	Z=(Ge; Si)	X=(Rh; Ir)	Y=(Mn; Cr)

La représentation de la structure cristalline des composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) est schématisée dans la Figure (IV.1) :

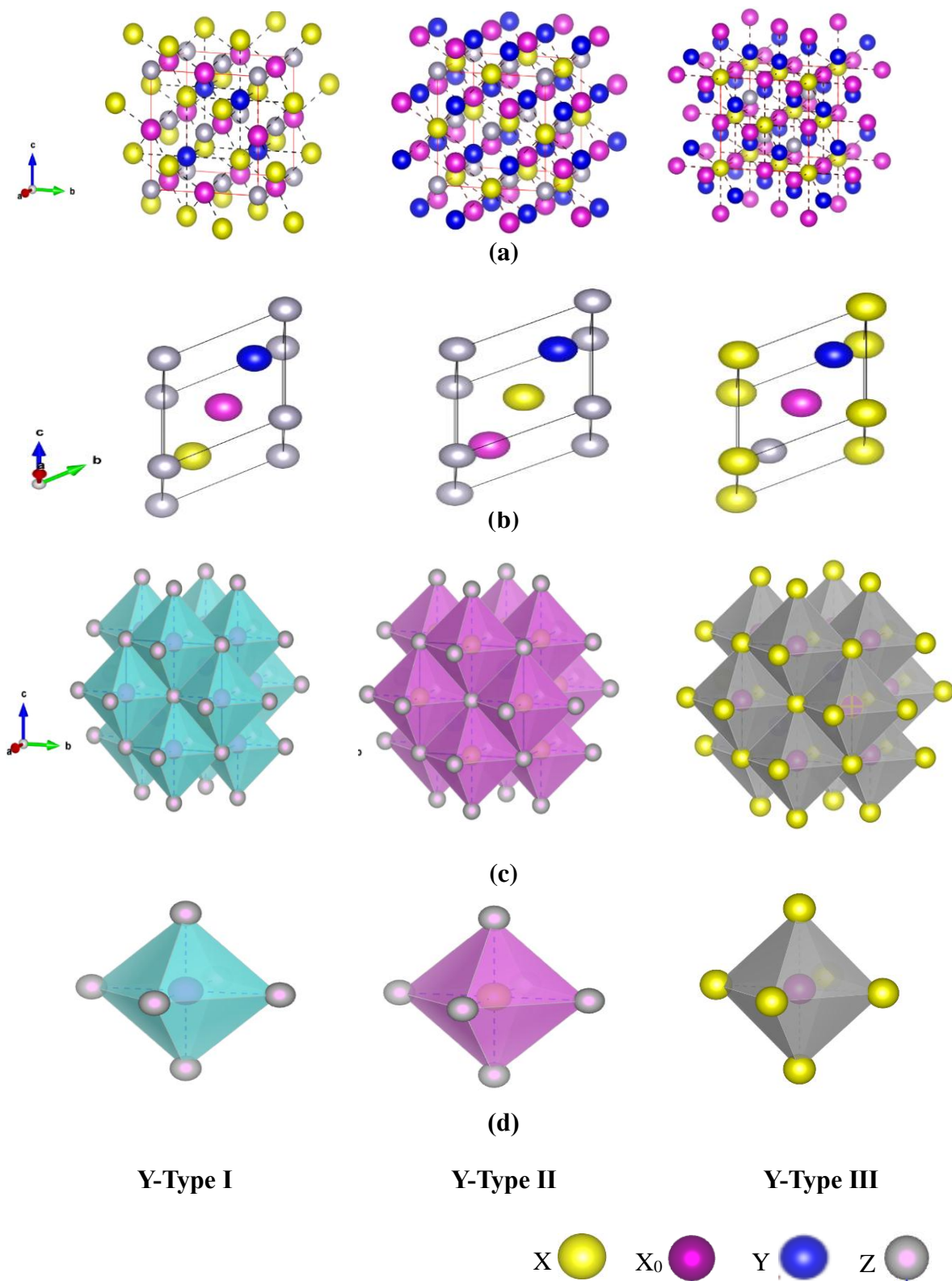


Figure (IV.1) : Les trois différents types de la cellule (a) conventionnelle suivant la direction (111), (b) primitive selon la direction $(\bar{1}11)$ (c) configurations octaédriques selon la direction (111), et (d) les octaèdres X_0Z_6 , XZ_6 , X_0X_6 selon la direction (111), des composés quaternaires XX_0YZ .

Ces composés présentent des propriétés intéressantes telles que : un ferromagnétique semi-métallique, un semi-conducteur avec un gap nul (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).

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

Element	Symbole	Numéro atomique	Configuration électronique
Rhodium	Rh	45	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹
Fer	Fe	26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Manganèse	Mn	25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
Chrome	Cr	24	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Iridium	Ir	77	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
Germanium	Ge	32	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
Silicium	Si	14	[Ne] 3s ² 3p ²

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 avec un potentiel total (FP-LAPW) [3], 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, Ernzerhof** (2008) [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 et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- ❖ La région interstitielle est la région qui reste entre les sphères.

Pour étudier les différentes propriétés, la première étape peut consister à déterminer les meilleures valeurs des paramètres importants :

- ✓ Les rayons de **Muffin-Tin** (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a) : Les valeurs que nous avons utilisées pour les atomes Rh, Fe, Mn, Ir, Cr, Si, et Ge représentent un bon choix pour notre calcul (Tableau (IV. 3) et (IV. 4)).

Ce choix est basé sur deux critères :

- 1) Assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-Tin).
 - 2) Éviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin).
- ✓ Le paramètre de coupure $R * k_{\max} = R^{\min}_{\text{MT}} * k_{\max}$ avec R^{\min}_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et k_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - ✓ G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
 - ✓ Le nombre de points K_{points} considérés dans la zone irréductible de *Brillouin*.

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

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

Dans cette section, nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure $R_{\text{MT}} * k_{\max}$ et la grille d'échantillonnage de la zone de *Brillouin* appelée K_{points} pour chacun des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z=Si, Ge) et IrMnCrZ (Z=Si, Ge). Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale des composés RhFeMnSi, RhFeMnGe, et IrMnCrSi de type III et IrMnCrGe de type I en utilisant l'approximation GGA. Ensuite nous avons tracé les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction de $R_{\text{MT}} * k_{\max}$ et du K_{points} pour déterminer le paramètre de coupure optimal et le nombre de points K dans la première zone de *Brillouin*. Les figures (IV.2), (IV.3), (IV.4) et (IV.5) montrent la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points spéciaux K_{Points} et de $R_{\text{MT}} * k_{\max}$.

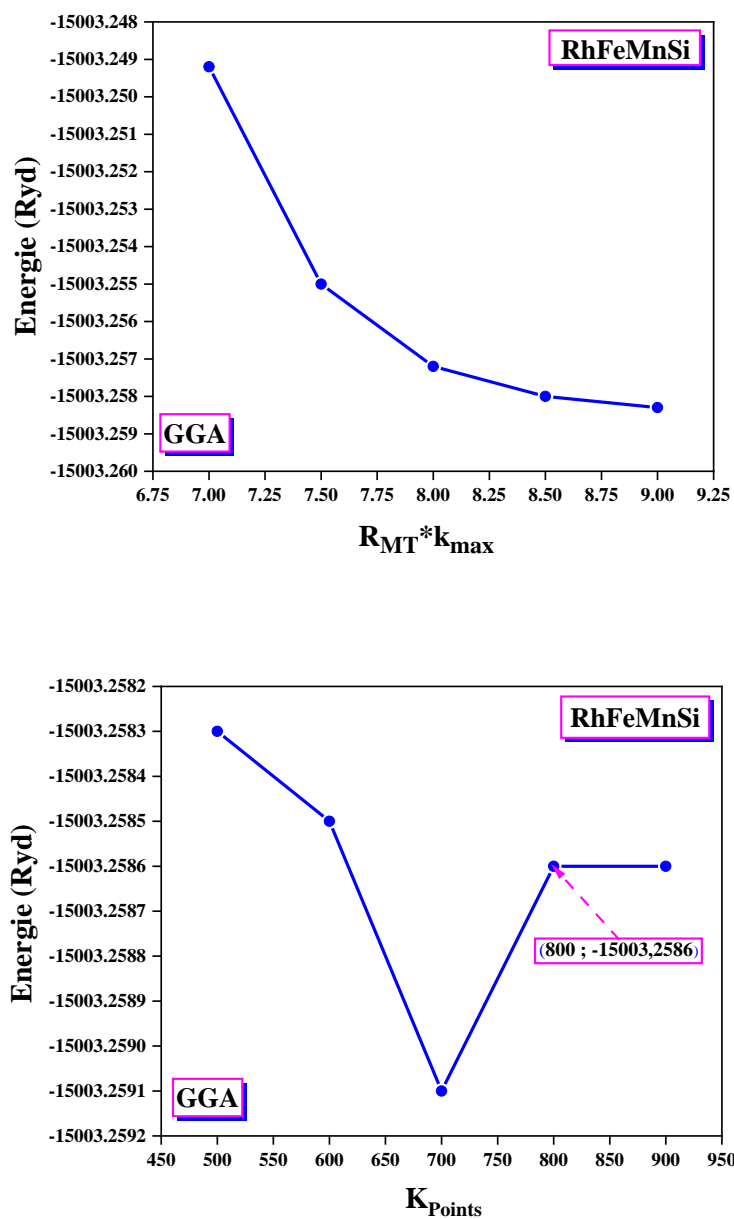


Figure (IV.2) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé RhFeMnSi pour le type-III.

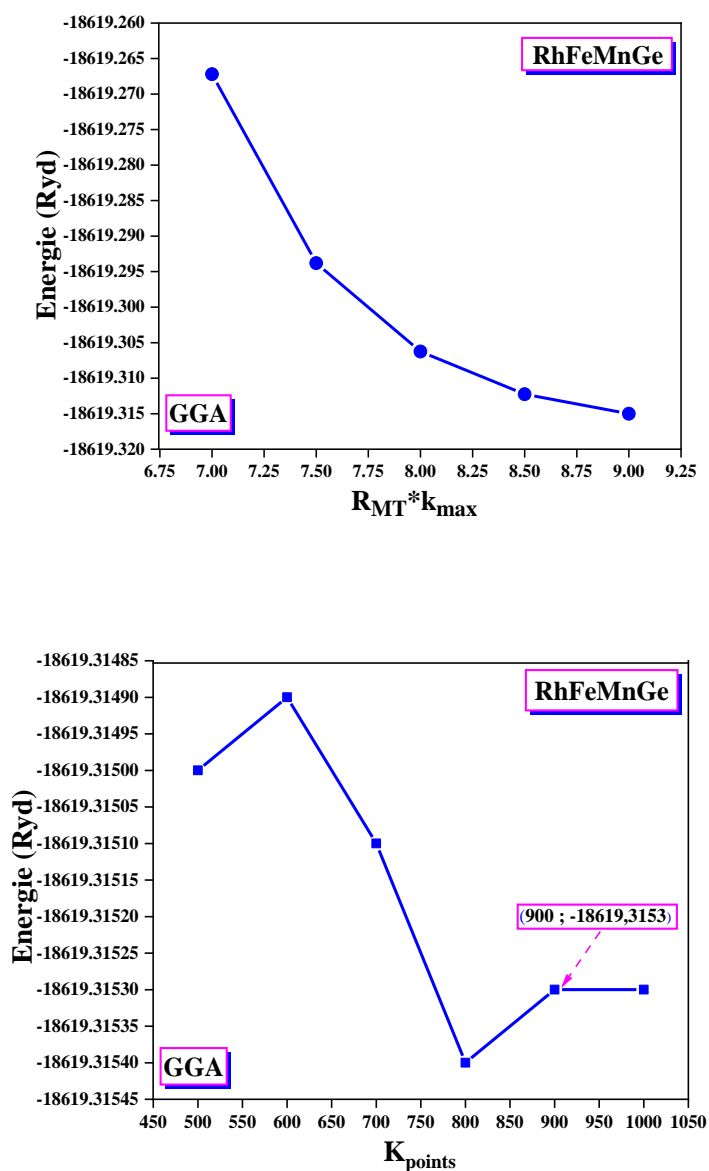


Figure (IV.3) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé RhFeMnGe pour le type III.

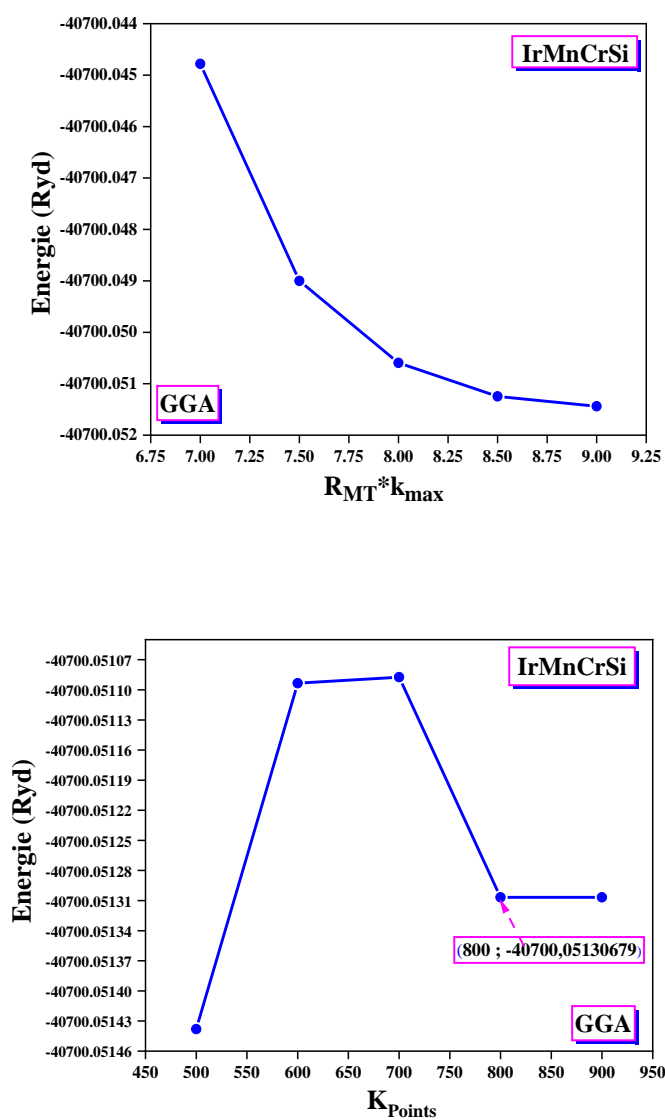


Figure (IV.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé IrMnCrSi pour le type III.

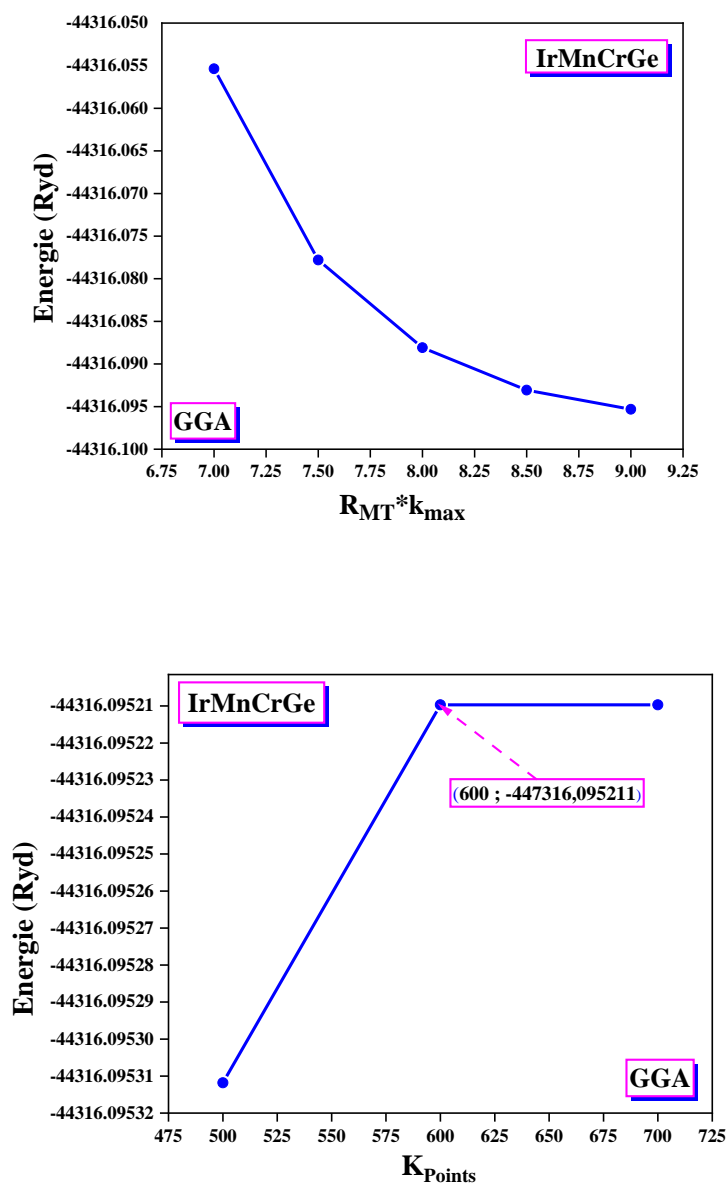


Figure (IV.5) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et du nombre de points spéciaux K_{Points} du composé IrMnCrGe pour le type I.

Tableau (IV.3) : Les valeurs des R_{MT} , $R_{MT} * k_{max}$, et K_{Point} des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge).

Les Composés	Les atomes	R_{MT}			K_{Point}	$R_{MT} * k_{max}$
		Type I	Type II	Type III		
RhFeMnSi	Rh	2.24	2.27	2.24	800	9
	Fe	2.24	2.27	2.24		
	Mn	2.24	2.27	2.24		
	Si	1.19	1.93	0.25		
RhFeMnGe	Rh	2.42	2.33	2.28	900	9
	Fe	2.42	2.33	2.28		
	Mn	2.42	2.33	2.28		
	Ge	2.36	2.27	2.23		

Tableau (IV.4) : Les valeurs des R_{MT} , $R_{MT} * k_{max}$, et K_{Point} des composés quaternaires de Heusler IrMnCrZ (Z = Si, Ge).

Les Composés	Les atomes	R_{MT}			K_{Point}	$R_{MT} * k_{max}$
		Type I	Type II	Type III		
IrMnCrSi	Ir	2.33	2.34	2.32	800	9
	Mn	2.22	2.23	2.20		
	Cr	2.22	2.17	2.20		
	Si	1.88	1.94	1.86		
IrMnCrGe	Ir	2.38	2.39	2.38	600	9
	Mn	2.26	2.28	2.32		
	Cr	2.26	2.22	2.15		
	Ge	2.21	2.28	2.15		

D'après les tableaux, nous remarquons que les quatre composés ont la même valeur de $R_{MT}k_{\max} = 9$. Tandis que la valeur de $K_{\text{points}} = 800$ pour les composés RhFeMnSi et IrMnCrSi, et pour les composés RhFeMnGe et IrMnCrGe, $K_{\text{points}} = 900$ et $K_{\text{points}} = 600$, respectivement.

IV.4. Les propriétés structurales des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) :

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 quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z=Si ; Ge) et IrMnCrZ (Z=Si ; Ge). L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V et le calcul a été effectué avec l'approximation GGA. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compressibilité à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [9] donnée par :

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

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 $E(V)$.

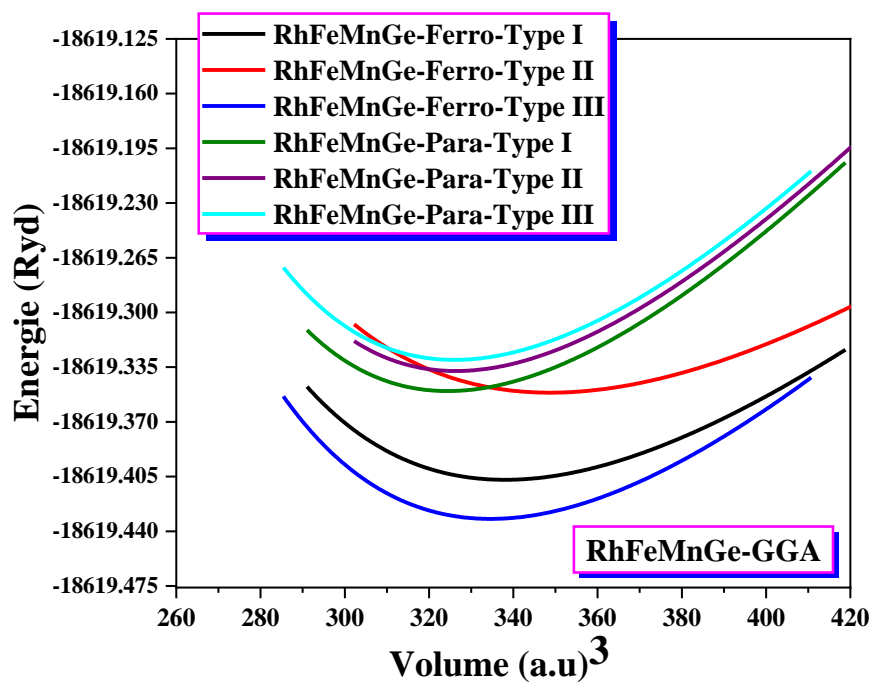
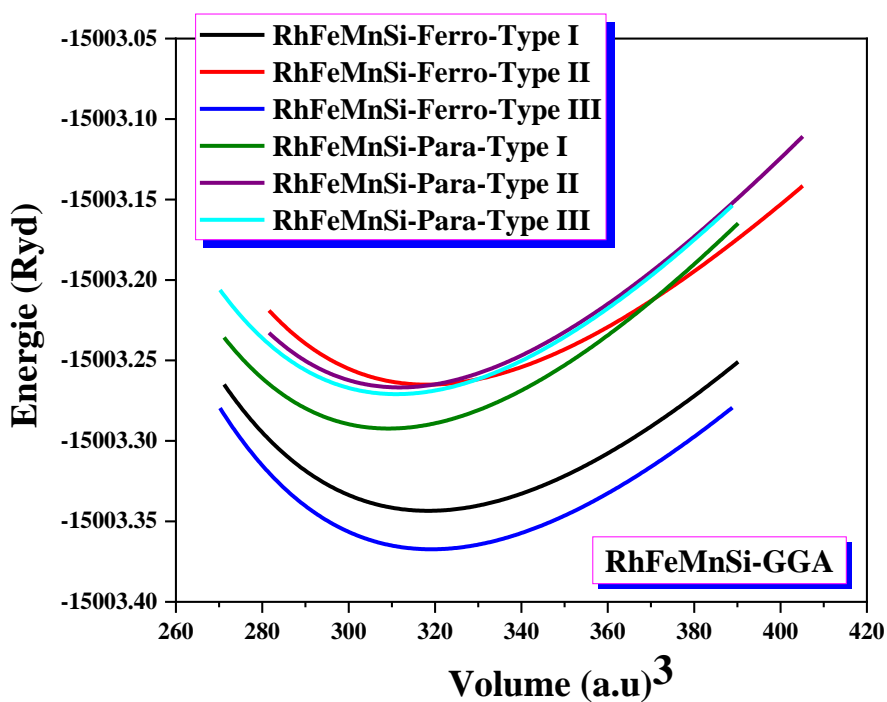
B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante :

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

B' : la première dérivée du module de compressibilité est donnée par :

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

Pour trouver le type le plus stable entre les trois types pour chaque composé dans le cas magnétique (Ferromagnétique) et non magnétique (Paramagnétique) il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans la Figure (IV.6). Nous avons aussi comparé nos résultats obtenus pour le paramètre du réseau a , le module de compressibilité et sa dérivée avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature relative aux quatre composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) et nous les avons reportés dans le Tableau (IV.5).



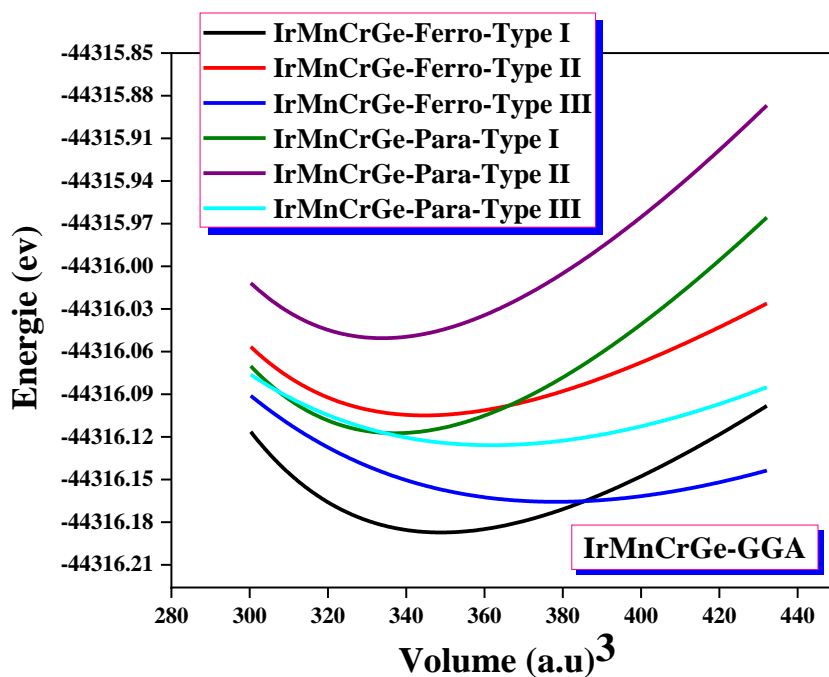
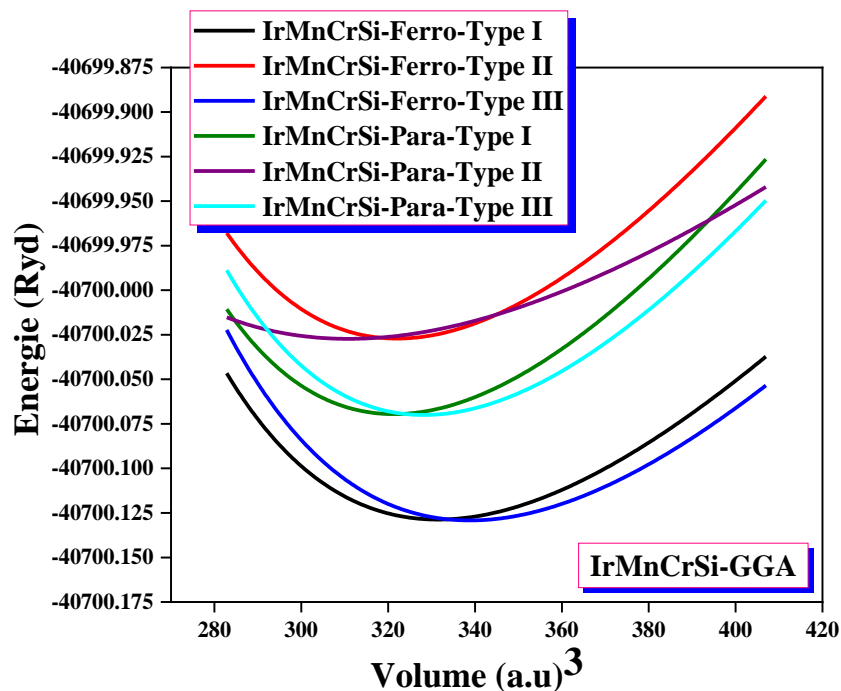


Figure (IV.6) : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les trois types dans le cas magnétique et non magnétique des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z= Si ; Ge) et IrMnCrZ (Z=Si ; Ge).

Tableau (IV.5) : Les propriétés structurales, la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{\min} calculées par l'approximation GGA des composés quaternaires de Heusler : (a) RhFeMnSi, (b) RhFeMnGe, (c) IrMnCrSi, et (d) IrMnCrGe.

(a) RhFeMnSi

Les composés	Les types	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
			Para	Ferro	
RhFeMnSi	Type I	a (Å)	5.6812	5.7367	5.8088
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-2.24%	-1.25%	
		B (GPa)	272.9219	243.3475	-
		B'	4.5879	4.4336	-
		E_{\min} (Ryd)	-15003.292311	-15003.343466	-
		Volume (u.a) ³	309.3543	318.5163	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	4.00396	4.75
	Type II	a (Å)	5.6970	5.7357	5.8821
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-3.24%	-2.55%	
		B (GPa)	270.9099	246.5291	-
		B'	4.7522	4.9458	-
		E_{\min} (Ryd)	-15003.266694	-15003.265039	-
		Volume (u.a) ³	311.9388	318.3400	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	4.00396	0.34
	Type III	a (Å)	5.6923	5.7408	5.8021
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-1.92%	-1.06%	
		B (GPa)	268.9799	247.8967	-
		B'	4.6117	4.7484	-
		E_{\min} (Ryd)	-15003.270950	-15003.367394	-
		Volume (u.a) ³	311.1674	319.1910	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	4.00396	4.01

Suite du Tableau (IV.5) : (b) RhFeMnGe

Les composés	Le type	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
			Para	Ferro	
RhFeMnGe	Type I	a (Å)	5.7730	5.8522	5.9475
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-3.02%	-1.62%	
		B (GPa)	260.5828	195.3703	-
		B'	4.9976	5.0820	-
		E_{min} (Ryd)	-18619.350241	-18619.407125	-
		Volume (u.a) ³	324.5982	338.1390	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	4.01912	5.28
	Type II	a (Å)	5.7836	5.9135	6.0225
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-4.13%	-1.84%	
		B (GPa)	256.8395	157.0286	-
		B'	4.9157	4.5418	-
		E_{min} (Ryd)	-18619.337331	-18619.351351	-
		Volume (u.a) ³	326.3797	348.8749	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	4.01912	0.52
	Type III	a (Å)	5.7826	5.8320	5.9089
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-2.18%	-1.31%	
		B (GPa)	257.1644	230.3151	-
		B'	5.0481	4.9608	-
		E_{min} (Ryd)	-18619.330361	-18619.432145	-
		Volume (u.a) ³	326.2104	334.6513	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	4.01912	4.07

Suite du Tableau (IV.5) : (c) IrMnCrSi

Les composés	Les types	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
			Para	Ferro	
IrMnCrSi	Type I	a (Å)	5.7543	5.8140	5.8909
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-2.37%	-1.32%	
		B (GPa)	288.7840	239.8292	-
		B'	4.7055	5.2779	-
		E_{min} (Ryd)	-40700.069523	-40700.128800	-
		Volume (u.a) ³	321.4513	331.5536	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	2.01600	4.75
	Type II	a (Å)	5.7788	5.7790	5.9115
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-2.29%	-2.29%	
		B (GPa)	282.3439	276.0708	-
		B'	5.1844	4.7078	-
		E_{min} (Ryd)	-40700.027244	-40700.027117	-
		Volume (u.a) ³	325.5707	325.6022	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	2.01600	0.34
	Type III	a (Å)	5.7531	5.8138	5.8485
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-1.65%	-0.59%	
		B (GPa)	288.8124	239.5831	-
		B'	4.7541	5.0769	-
		E_{min} (Ryd)	-40700.070064	-40700.129284	-
		Volume (u.a) ³	321.2561	5.7531	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	2.01600	4.01

Suite du Tableau (IV.5) : (d) IrMnCrGe.

Les composés	Les types	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
			Para	Ferro	
IrMnCrGe	Type I	a (Å)	5.8476	5.9146	6.0098
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-2.77%	-1.60%	
		B (GPa)	268.4090	214.4218	-
		B'	4.7417	5.8120	-
		E_{min} (Ryd)	-44316.117401	-44316.187361	-
		Volume (u.a) ³	337.3425	349.0752	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	2.01600	5.28
	Type II	a (Å)	5.8603	5.9223	6.0425
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-3.10%	-2.02%	
		B (GPa)	265.0354	174.3036	-
		B'	4.5826	6.0502	-
		E_{min} (Ryd)	-44316.050534	-44316.105029	-
		Volume (u.a) ³	339.5461	350.4442	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	2.01600	0.52
	Type III	a (Å)	5.8418	5.8771	5.9509
		$(\Delta a/a)_{theo}$	-1.86%	-1.25%	
		B (GPa)	269.9556	245.6076	-
		B'	4.7039	5.0864	-
		E_{min} (Ryd)	-44316.125885	-44316.165717	-
		Volume (u.a) ³	336.3433	342.4712	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	2.01600	4.07

La structure des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) 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 configurations disponibles les composés quaternaires de Heusler ont un état ferromagnétique. Cet état est de **type III** pour les composés RhFeMnSi, RhFeMnGe, et IrMnCrSi et de **type I** pour le composé IrMnCrGe. Les paramètres du réseau optimisé sont donnés dans le Tableau (IV.5), qui sont en excellent accord avec d'autres travaux théoriques [10]. Le paramètre de maille optimisé des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) présente un bon accord avec la valeur théorique rapportée par **Nepal et al.** [10]. Le module de compressibilité dans la phase ferromagnétique du composé IrMnCrSi est le plus grand ensuite RhFeMnSi puis IrMnCrGe et enfin RhFeMnGe.

La présente recherche constitue le premier cas de divulgation des valeurs énergétiques relatives à l'état fondamental V , B_0 et B' des composés quaternaires de Heusler RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi et IrMnCrGe. En l'état actuel des connaissances, il n'existe pas de données publiées concernant les valeurs du module de compressibilité de ces matériaux fascinants. Les résultats obtenus par le calcul, tels que présentés dans ce chapitre, peuvent faciliter le lancement d'initiatives empiriques visant à caractériser ces matériaux innovants.

IV.5. 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-GGA. Nous calculons les structures des bandes électroniques suivant les directions de haute symétrie ainsi que la densité d'états des composés RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$), et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$).

IV.5.1. Structure de bande d'énergie :

La théorie des bandes est un modèle important en physique du solide pour comprendre les propriétés électroniques et optiques des matériaux. Elle considère les électrons comme des particules quantiques qui se déplacent dans un cristal et interagissent avec les atomes qui le composent.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde, les bandes d'énergie sont représentées dans la région réciproque, qui est la représentation de Fourier de la structure cristalline du matériau. Seules les directions de plus

hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* sont souvent prises en compte pour simplifier le calcul des propriétés électroniques. 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 du 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 et les densités d'états.

Nous avons calculé les bandes d'énergie pour les quatre composés RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) le long des lignes de hautes symétries de la première zone de *Brillouin*, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant l'approximation GGA dans le type le plus stable.

La structure de bandes des composés quaternaires de Heusler RhFeMnSi, RhFeMnGe et IrMnCrSi de [type III](#) et de [type I](#) pour le composé IrMnCrGe, calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA, est illustrée dans les Figures (IV.7), (IV.8), (IV.9) et (IV.10).

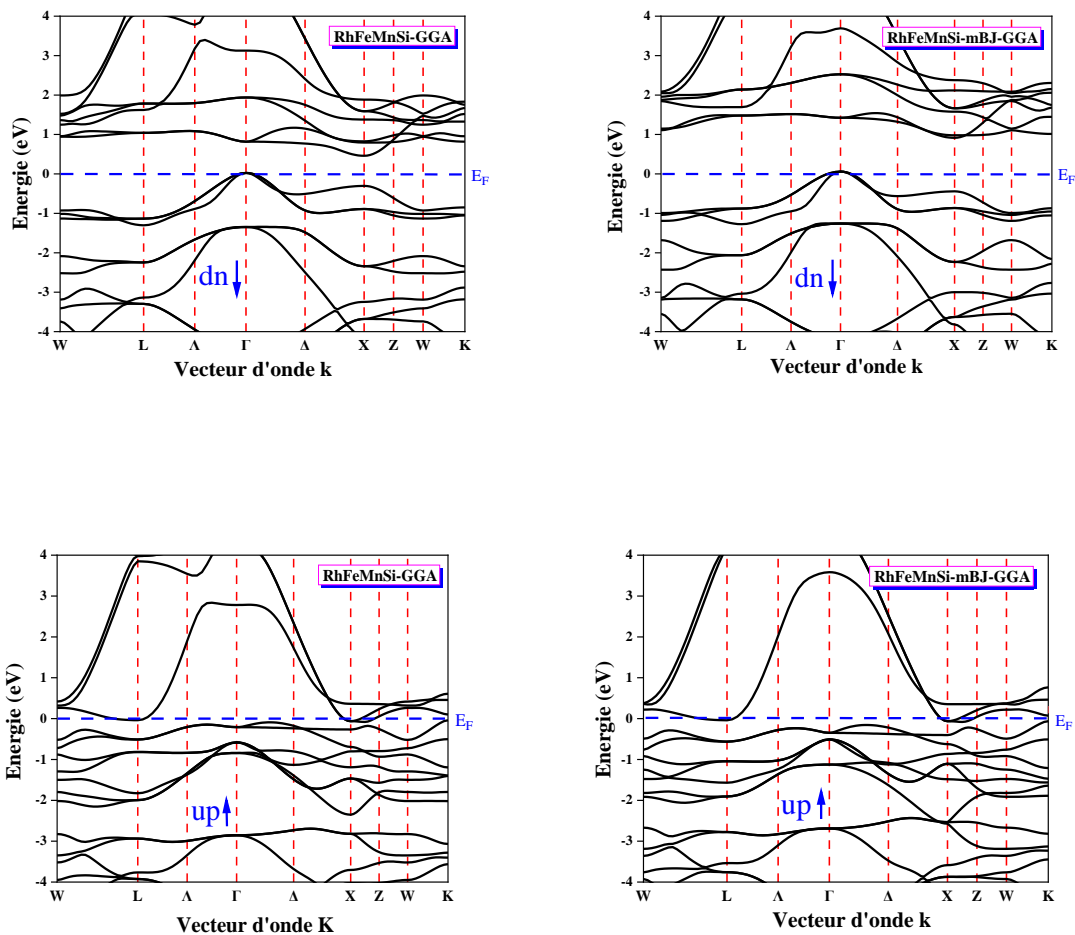


Figure (IV.7) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler RhFeMnSi calculée avec GGA et mBJ-GGA.

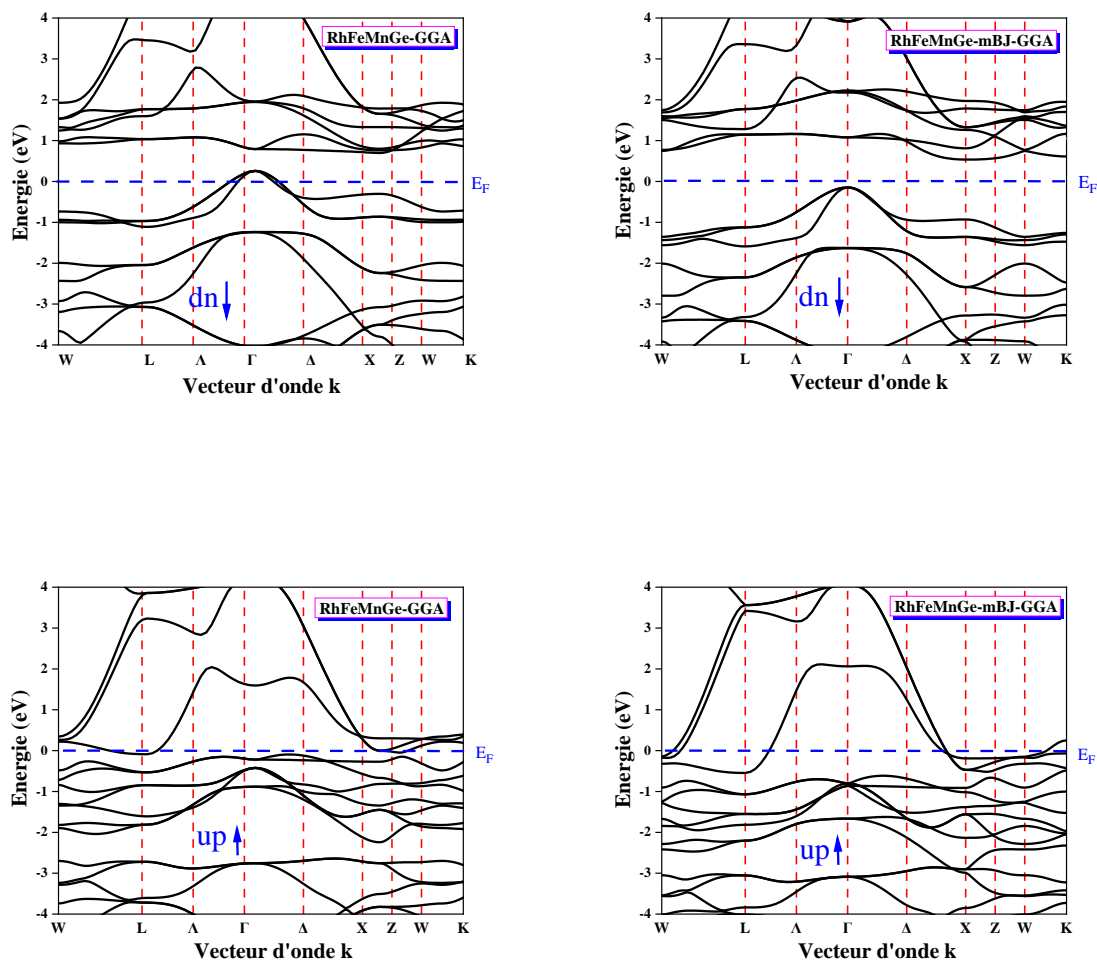


Figure (IV.8) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler RhFeMnGe calculée avec GGA et mBJ-GGA.

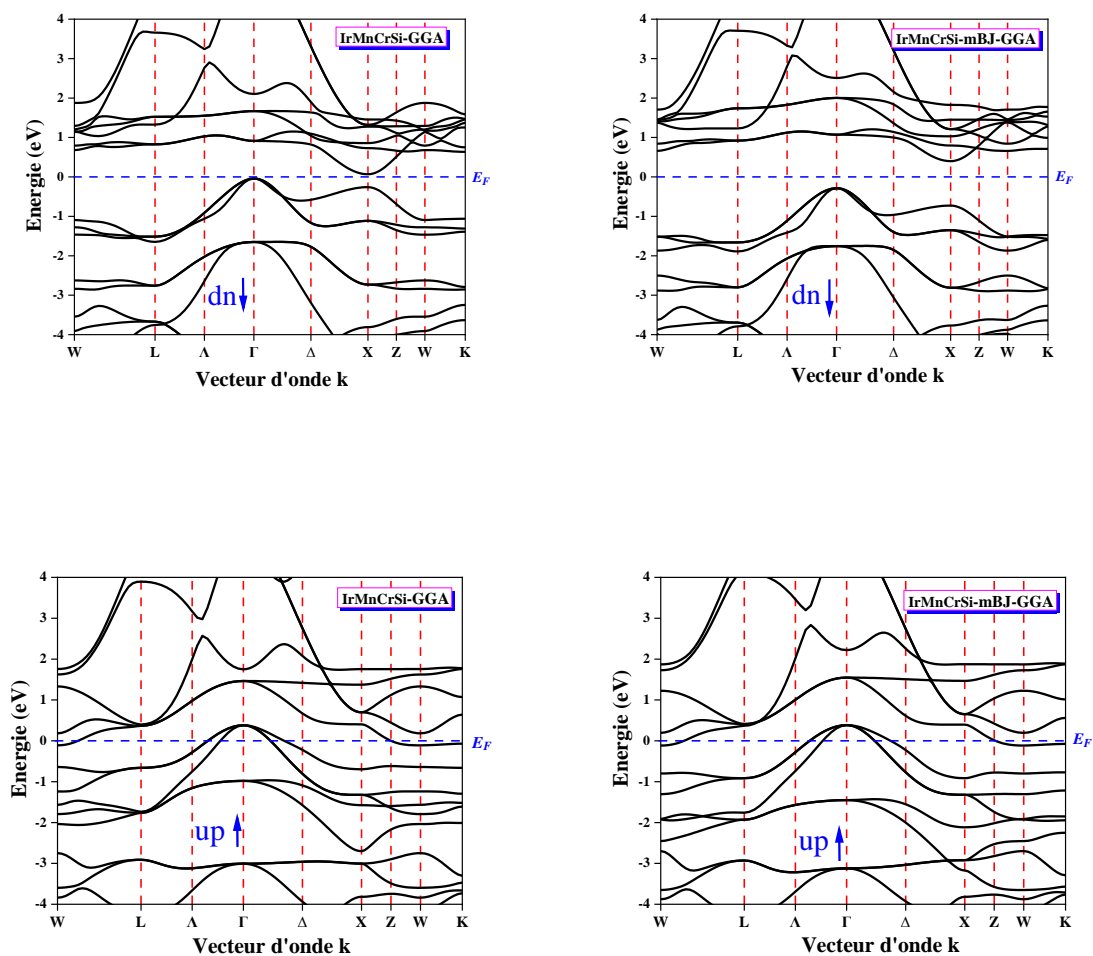


Figure (IV.9) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler IrMnCrSi calculée avec GGA et mBJ-GGA.

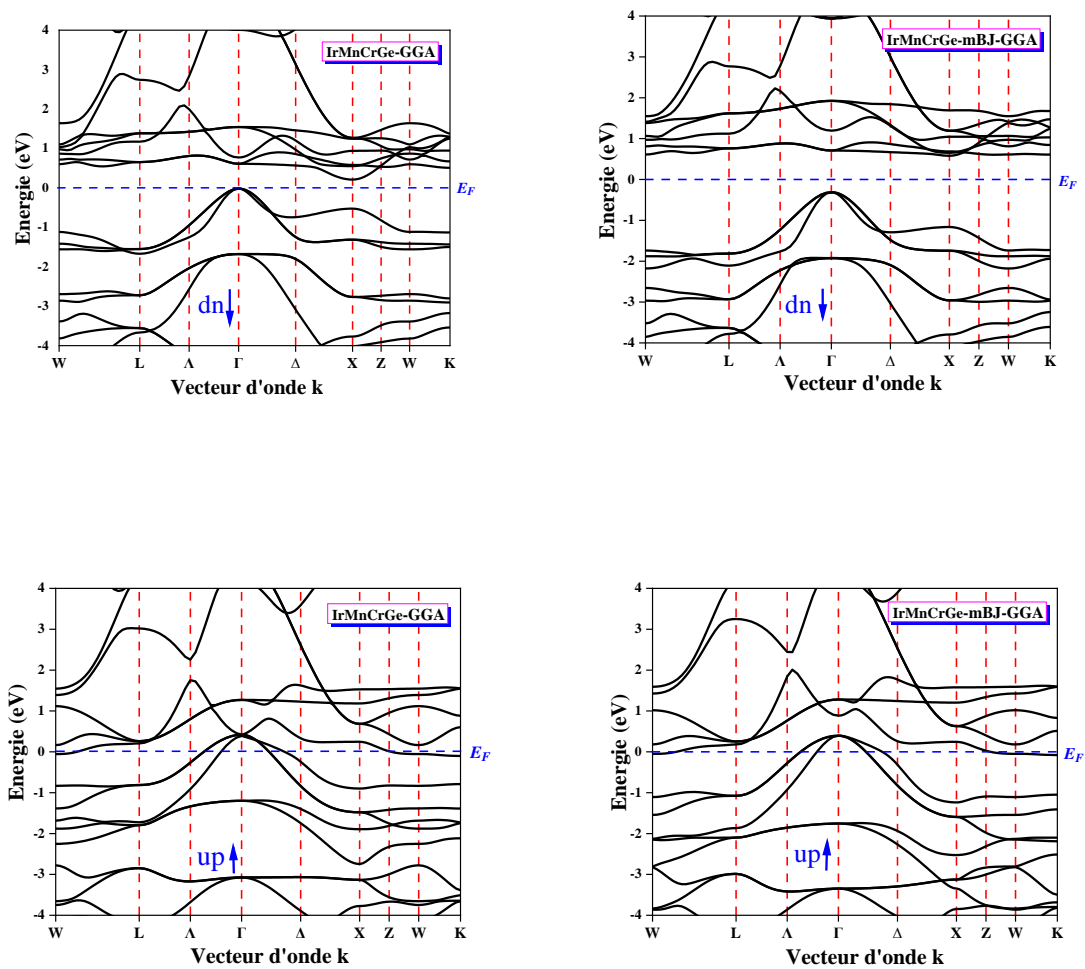


Figure (IV.10) : Structure de bandes du composé quaternaire de Heusler IrMnCrGe calculée avec GGA et mBJ-GGA.

La structure de bandes polarisées en spin a été calculée le long des chemins de haute symétrie de la première zone de *Brillouin* pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnSi, RhFeMnGe et IrMnCrSi de **type III** et de **type I** pour le composé IrMnCrGe. On a trouvé que les composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) ont un comportement demi-métallique comme le montrent les Figures (IV.7), (IV.8), (IV.9) et (IV.10) avec les deux approximations GGA et mBJ-GGA car les bandes des spins majoritaires traversent le niveau d'énergie de *Fermi* et possèdent donc un comportement métallique, tandis que la structure des bandes des spins minoritaires présente une nature semi-conductrice. Sauf pour le composé RhFeMnGe qui représente une nature métallique avec l'approximation GGA.

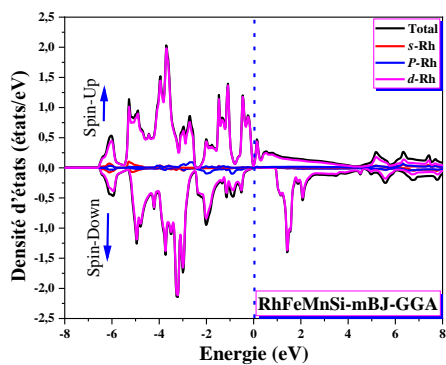
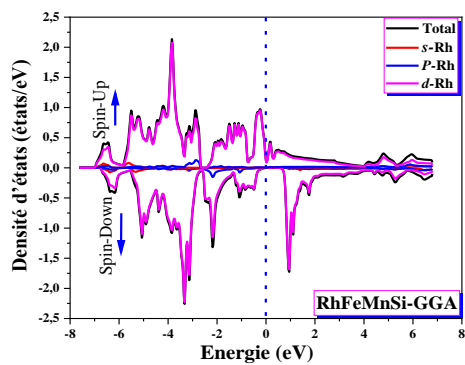
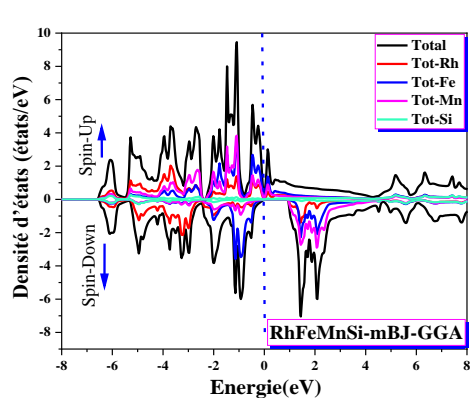
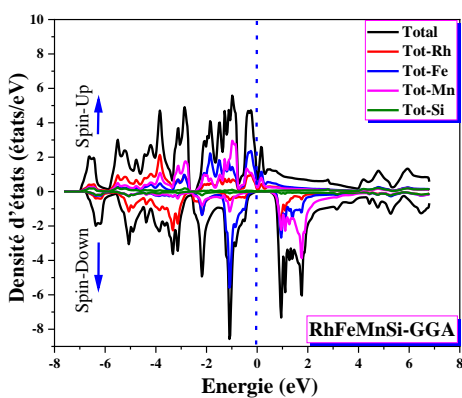
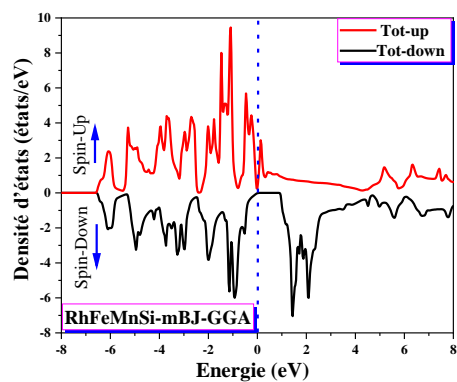
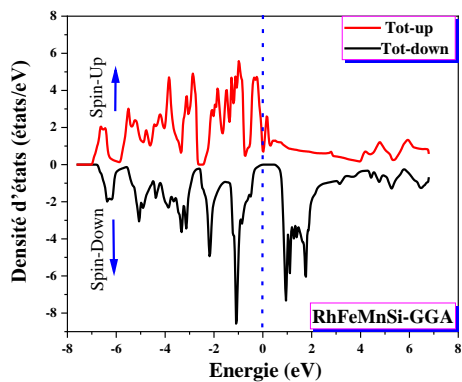
Pour les spins minoritaires : Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés respectivement aux points de symétrie élevés Γ et X, et l'énergie de *Fermi* est proche du VBM (semi-conducteurs de type *p*) sauf pour le composé IrMnCrGe, l'énergie de *Fermi* est proche du CBM (semi-conducteurs de type *n*). Ainsi dans le canal de spin minoritaire et en employant l'approximation mBJ-GGA les composés quaternaires de Heusler RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe présentent une bande interdite indirecte de 0.957 eV, 0.66 eV, 0.745, et 0.891 eV, respectivement, comme le montre le Tableau (IV.6). On peut conclure que nos matériaux sont des **demi-métaux** à l'aide de l'approximation mBJ-GGA.

Tableau (IV.6) : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge).

Les composés	Les spins	E_g (eV)	
		GGA	mBJ-GGA
RhFeMnSi- Type III	Up	/	/
	Down	0.525	0.957
RhFeMnGe Type III	Up	/	/
	Down	/	0.66
IrMnCrSi Type III	Up	/	/
	Down	0.172	0.745
IrMnCrGe Type I	Up	/	/
	Down	0.228	0.891

IV.5.2. La densité d'états électronique des composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge):

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction. Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totale et partielle des composés quaternaires RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) avec les approximations GGA et mBJ-GGA. La densité d'états totale et partielle des composés RhFeMnSi, RhFeMnGe et IrMnCrSi de type III et de type I pour le composé IrMnCrGe calculée par GGA et mBJ-GGA est représentée dans les Figures (IV.11), (IV.12), (IV.13) et (IV.14).



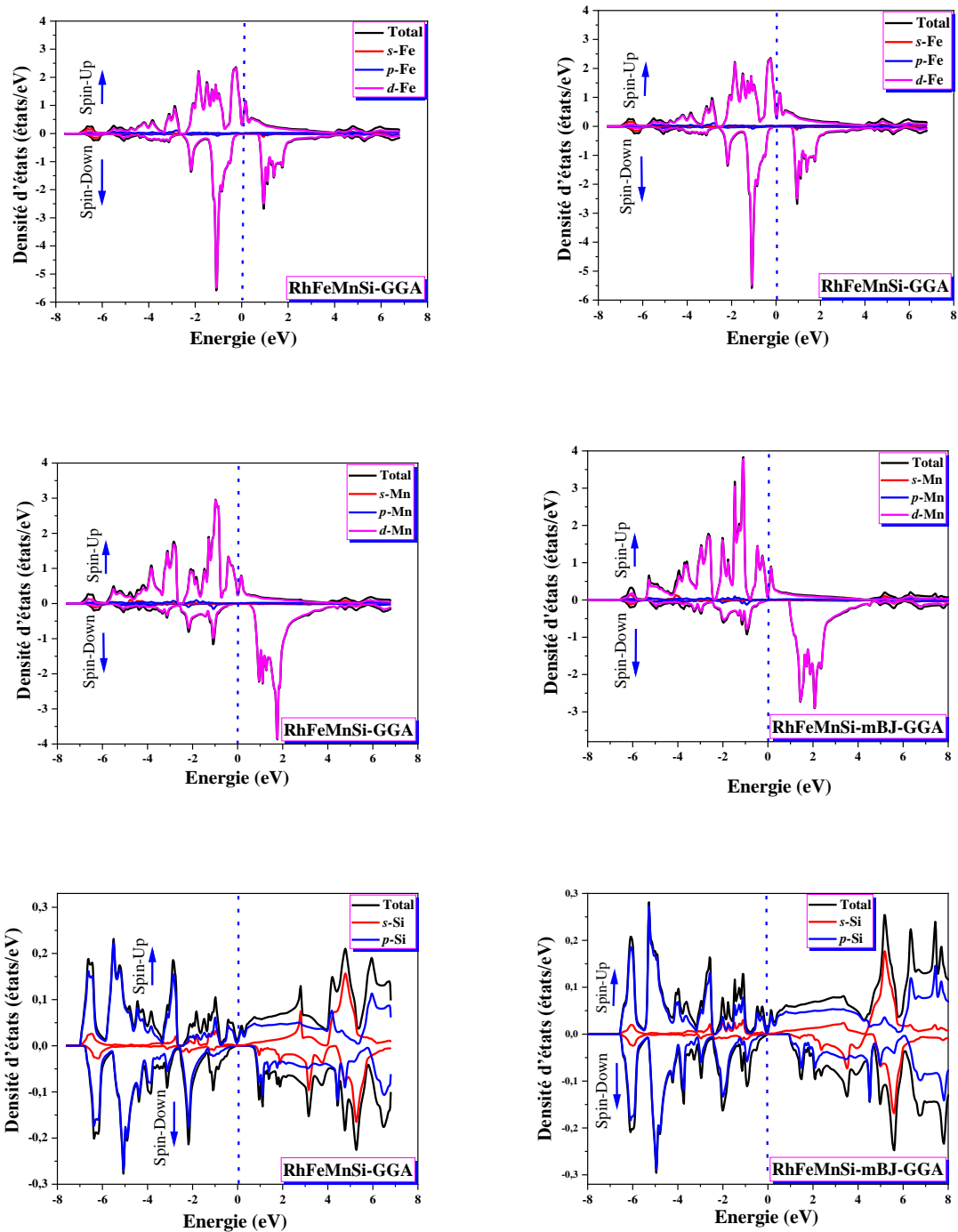
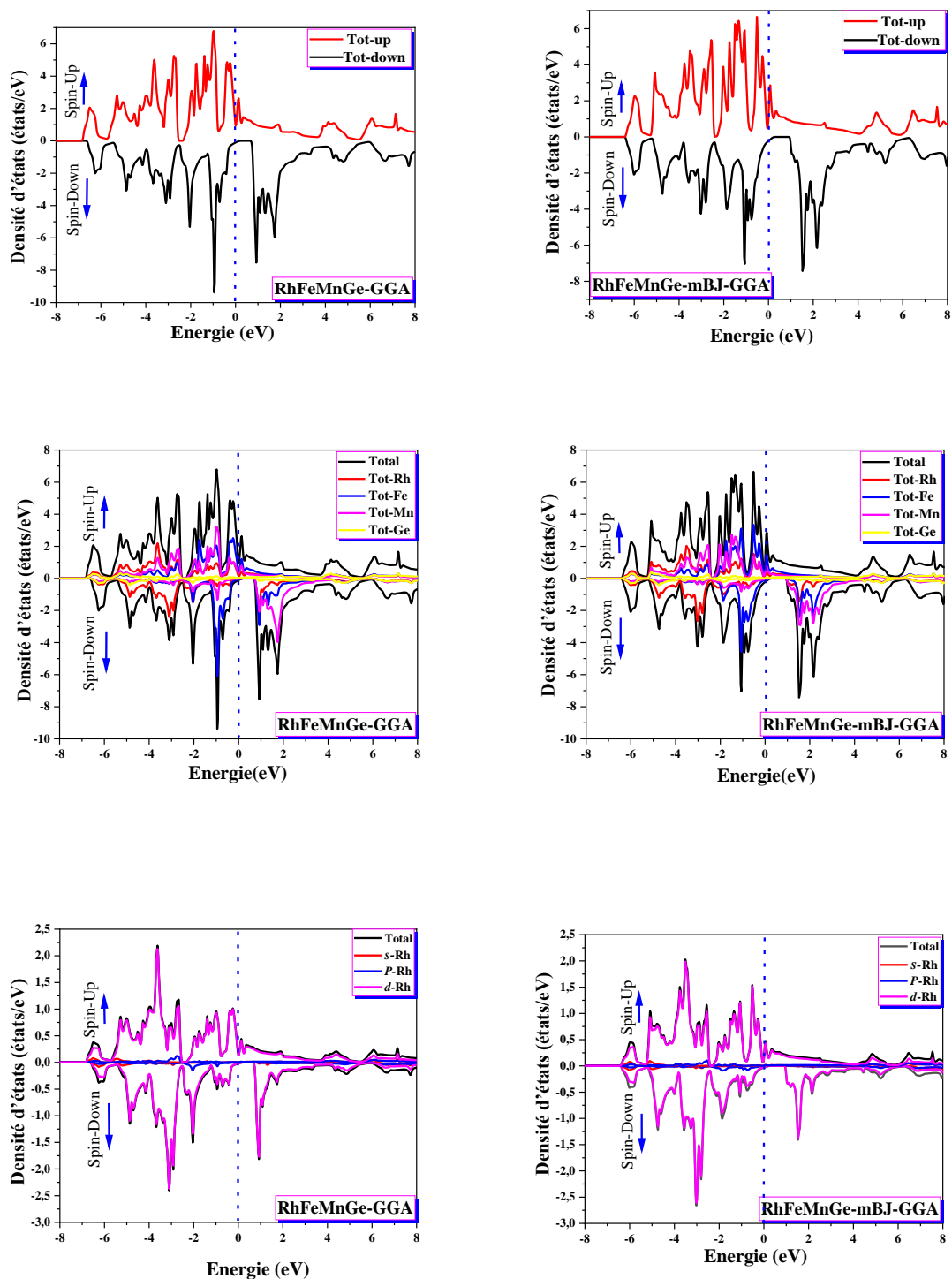


Figure (IV.11) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler RhFeMnSi calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.



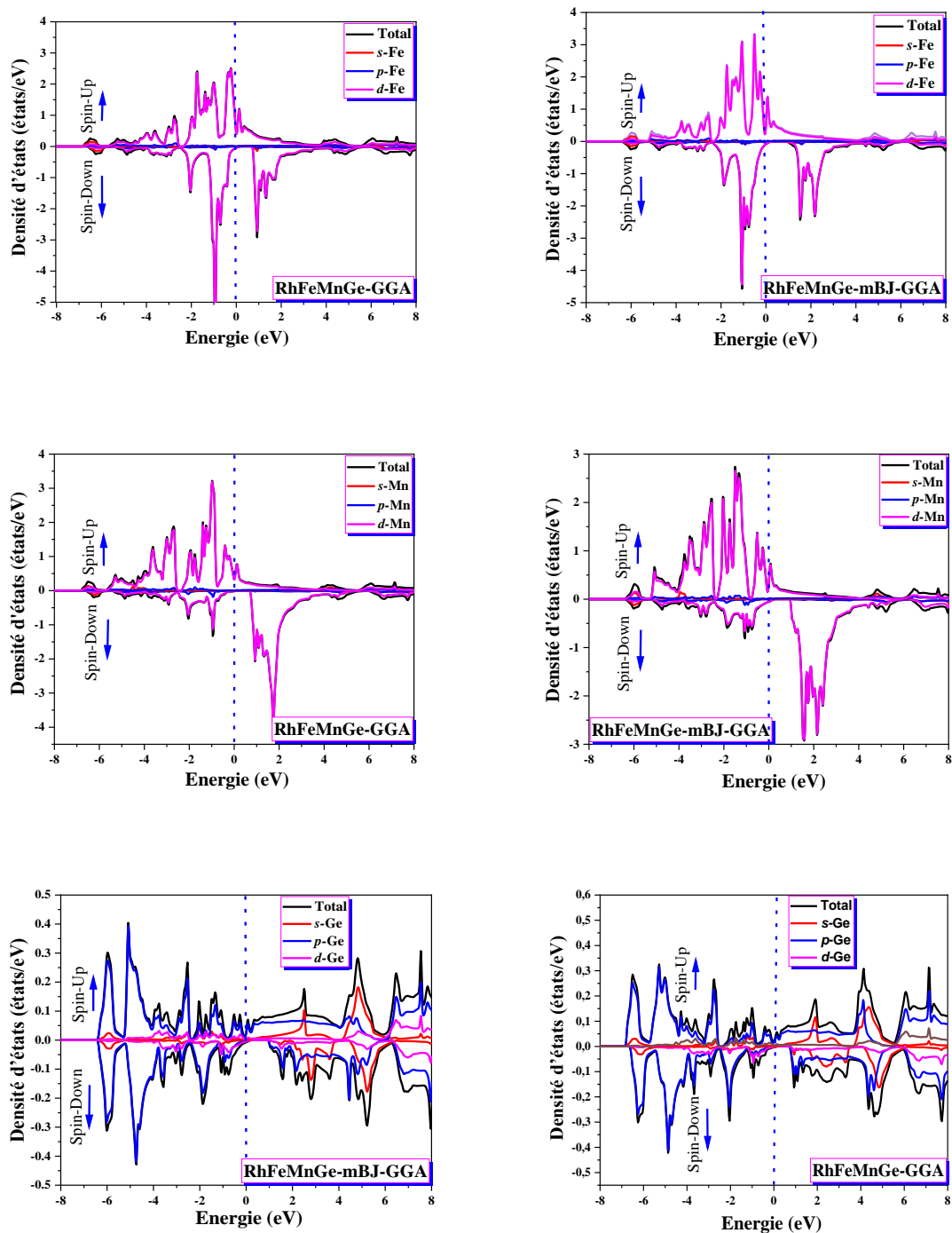
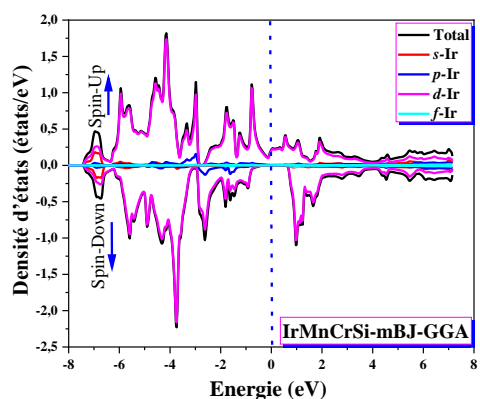
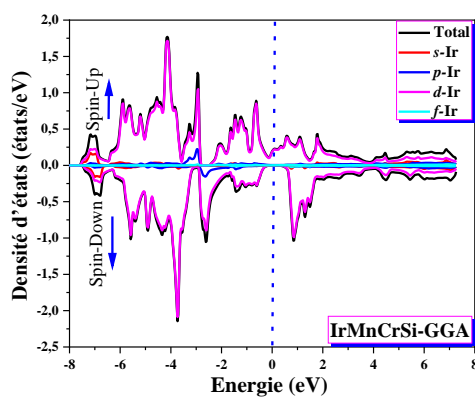
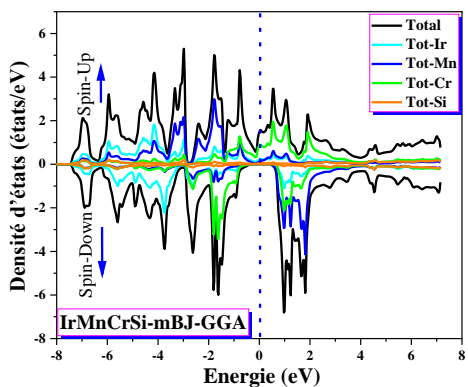
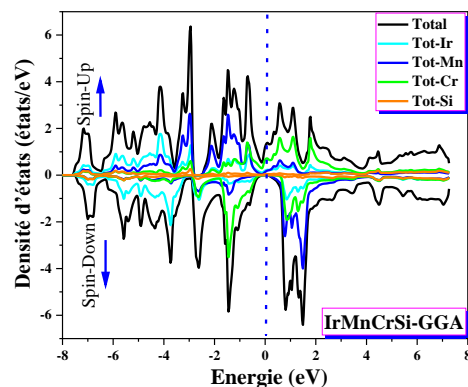
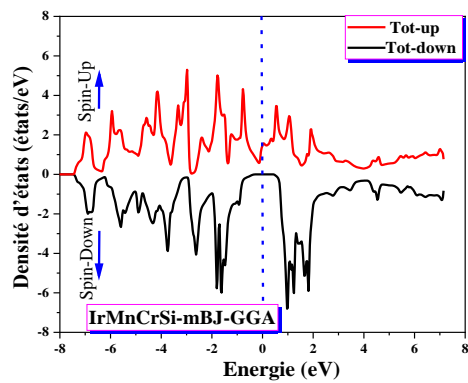
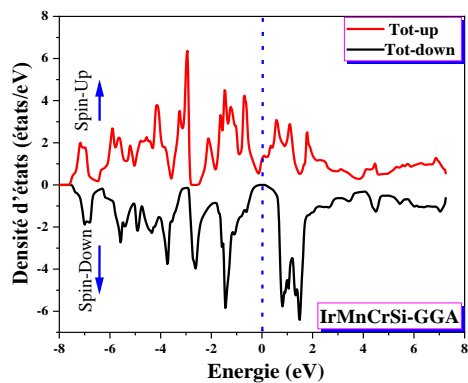


Figure (IV.12) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler RhFeMnGe calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.



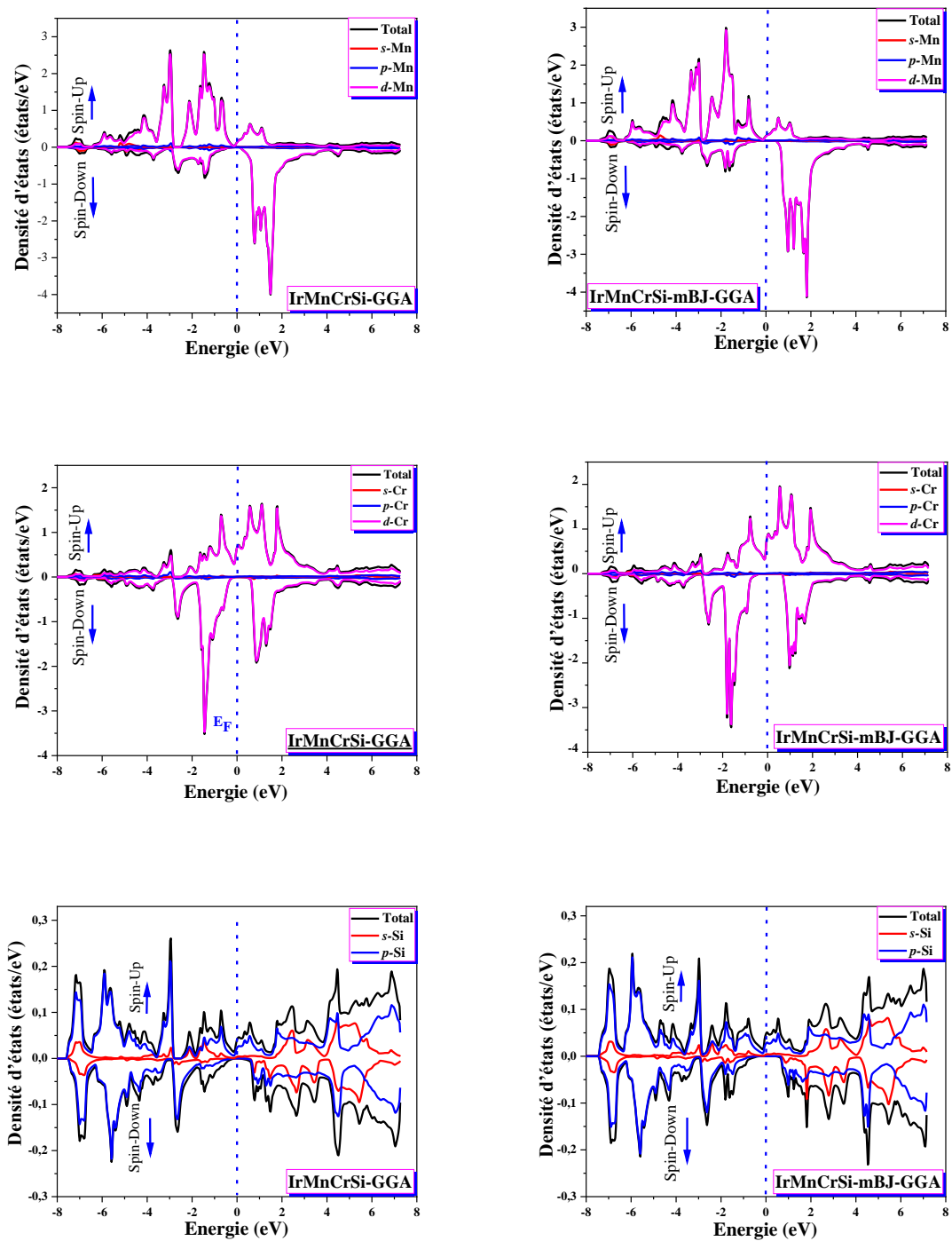
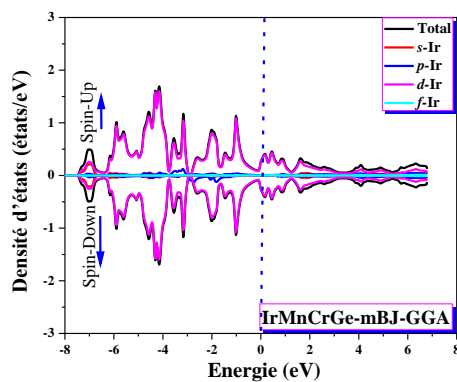
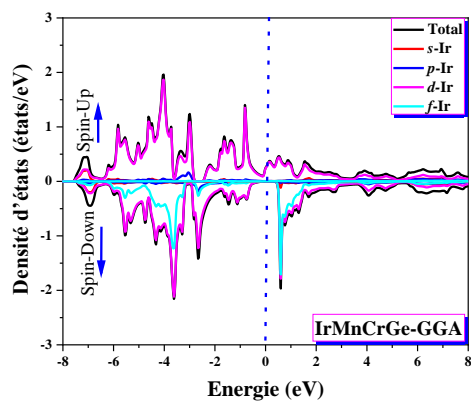
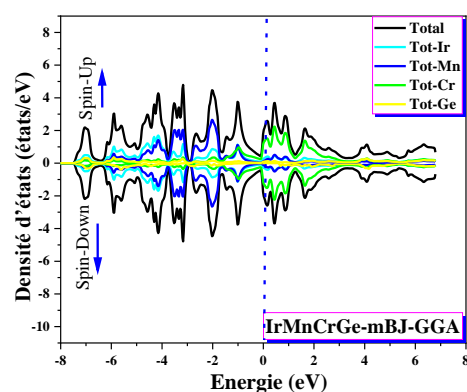
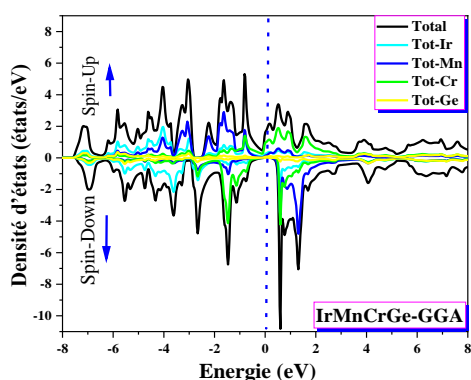
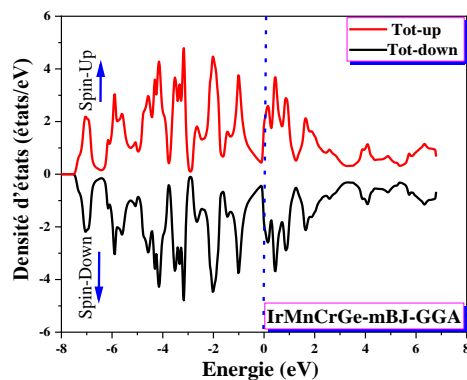
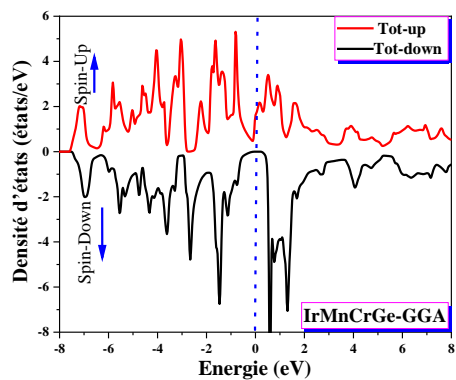


Figure (IV.13) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler IrMnCrSi calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.



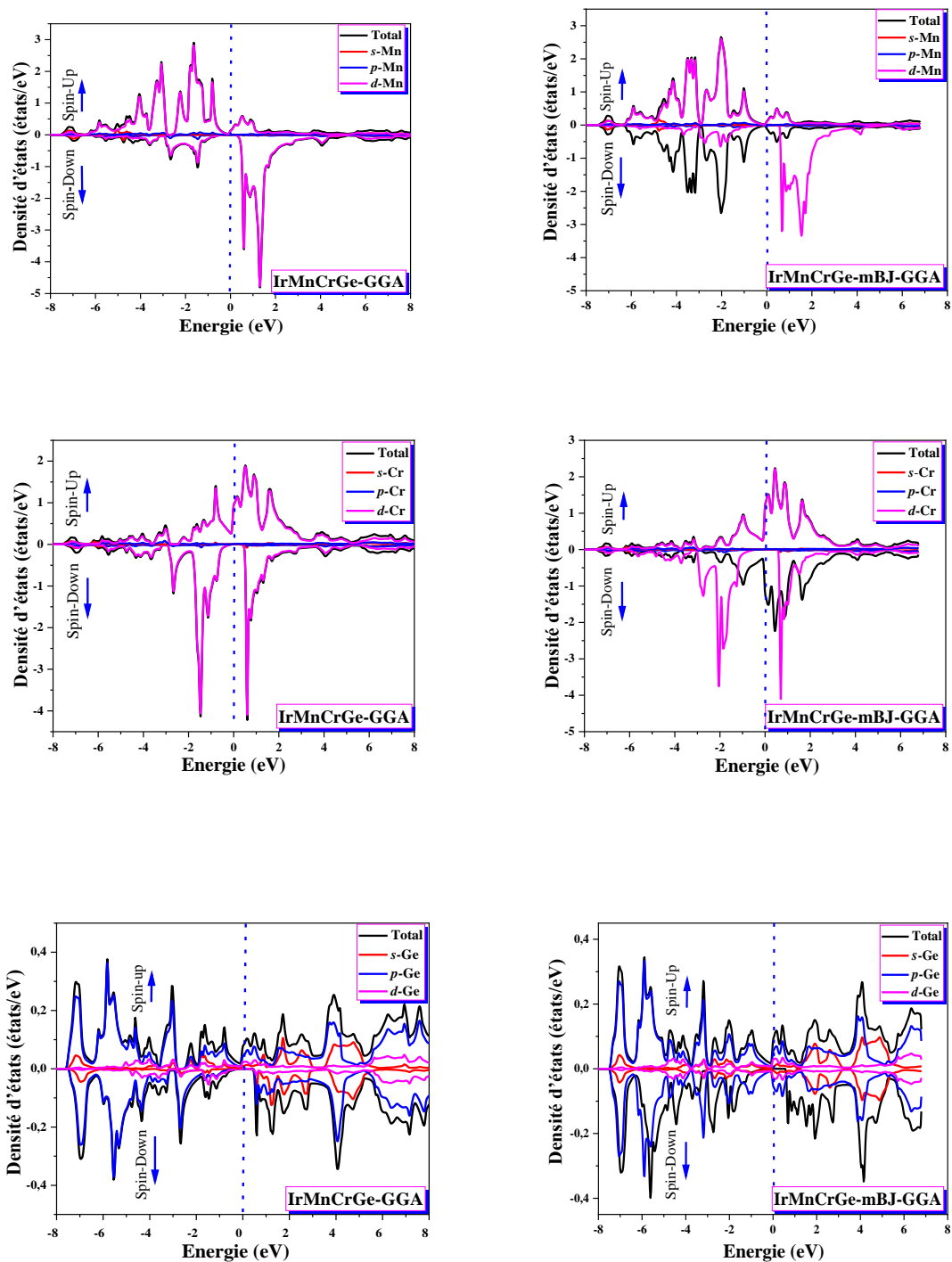


Figure (IV.14) : La densité d'états totale et partielle du composé quaternaire de Heusler IrMnCrGe calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.

Pour les composés quaternaires RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$), au-dessous du niveau de *Fermi*, les atomes Fe, Mn et Rh ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires due aux électrons de la couche $3d$ et $4d$, respectivement, et pour les spins minoritaires les atomes Fe et Rh ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales due aux électrons de la couche $3d$ et $4d$, respectivement.

Pour les composés IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$), au-dessous du niveau de *Fermi*, les atomes Mn et Ir ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires, cette contribution est due aux électrons $3d$ -Mn et $5d$ -Ir, respectivement, tandis que les atomes Ir et Cr ont une contribution dominée au-dessous du niveau de *Fermi* pour les spins minoritaires due aux électrons de la couche $5d$ -Ir et $3d$ -Cr, respectivement.

En ce qui concerne la bande de conduction, nos composés ont une contribution mixte des orbitales d des atomes X, X₀ et Y et la contribution de l'atome Z est négligée.

IV.5.3. 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 :

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

Tableau (IV.7) : Les différents types de polarisation en spin.

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

Tableau (IV.8) : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de *Fermi* avec la polarisation P pour les composés RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrY ($Z = \text{Si, Ge}$) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA.

	GGA			mBJ-GGA		
	$N(E_F)$		P	$N(E_F)$		P
	$N(E_F)\downarrow$	$N(E_F)\uparrow$		$N(E_F)\downarrow$	$N(E_F)\uparrow$	
RhFeMnSi	0	0.06	100%	0	0.03	100%
RhFeMnGe	0.05	0.24	65%	0	0.29	100%
IrMnCrSi	0	0.56	100%	0	0.66	100%
IrMnCrGe	0	1.09	100%	0	1.37	100%

Les composés de Heusler quaternaires de RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) sont considérés comme des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques en raison de leur polarisation élevée du spin électronique. La polarisation du spin électronique a été calculée à l'énergie de *Fermi* en utilisant l'équation (IV.4), qui est une méthode couramment utilisée pour évaluer la polarisation du spin dans les matériaux. Dans le cas des composés RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrY ($Z = \text{Si, Ge}$), il a été constaté que leur polarisation de spin électronique est de 100 % avec l'approximation mBJ-GGA (voir les résultats du Tableau (IV.8)). La densité d'états confirme également que ces composés quaternaires de Heusler RhFeMnGe-*Type III*, IrMnCrSi-*Type III* et IrMnCrGe-*Type I* 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 [11].

IV.6. Propriétés magnétiques :

Les moments magnétiques locaux et totaux calculés sous la constante du réseau d'équilibre des composés RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA, sont indiqués dans le Tableau (IV.9).

Tableau (IV.9) : Les valeurs du moment magnétique total (μ_{β}) et le moment magnétique partiel des composés : (a) RhFeMnZ (Z=Si ; Ge) et (b) IrMnCrZ (Z=Si ; Ge) calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA.

(a) RhFeMnZ (Z = Si, Ge)

Les composés	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
		GGA	mBJ-GGA	
RhFeMnSi	M (Interstitielle)	0.01435	-0.15181	/
	M(Rh) (μ_{β} /atom)	0.27736	0.21992	0.29
	M(Fe) (μ_{β} /atom)	0.82163	0.91756	0.85
	M(Mn) (μ_{β} /atom)	2.89530	3.02453	2.95
	M(Si) (μ_{β} /atom)	-0.02311	-0.04750	-0.05
	M(Tot) (μ_{β} /atom)	4.00396	4.00054	4.01
RhFeMnGe	M (Interstitielle)	0.01435	-0.15181	/
	M(Rh) (μ_{β} /atom)	0.27736	0.21992	0.26
	M(Fe) (μ_{β} /atom)	0.80159	0.91304	0.80
	M(Mn) (μ_{β} /atom)	2.95640	3.13221	3.05
	M(Ge) (μ_{β} /atom)	-0.03058	-0.06317	-0.05
	M(Tot) (μ_{β} /atom)	4.01912	4.05019	4.07

Suite du Tableau (IV.9) : (b) IrMnCrZ (Z = Si, Ge)

Les composés	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
		GGA	mBJ-GGA	
IrMnCrSi	M (Interstitielle)	0.04583	-0.01761	/
	M(Ir) (μ_B /atom)	0.18455	0.21043	0.20
	M(Mn) (μ_B /atom)	2.77456	3.04083	3.00
	M(Cr) (μ_B /atom)	-1.00184	-1.25871	-1.26
	M(Si) (μ_B /atom)	0.02202	0.02524	0.03
	M(Tot) (μ_B /atom)	2.02511	2.00018	2.00
IrMnCrGe	M (Interstitielle)	0.05354	-0.02771	/
	M(Ir) (μ_B /atom)	0.21788	0.24943	0.24
	M(Mn) (μ_B /atom)	2.98500	3.31372	3.22
	M(Cr) (μ_B /atom)	-1.28169	-1.57838	-1.54
	M(Ge) (μ_B /atom)	0.04126	0.04309	0.04
	M(Tot) (μ_B /atom)	2.01600	2.00016	2.00

Les composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) sont des matériaux ferromagnétiques avec un moment magnétique total de $4 \mu_B$, tandis que les composés IrMnCrZ (Z = Si, Ge) présentent un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total de $2 \mu_B$. La principale contribution du moment magnétique total des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) provient des moments magnétiques locaux des atomes de manganèse (Mn). Les atomes de silicium (Si) et de germanium (Ge) présentent une contribution négligeable au moment magnétique total.

L'une des propriétés les plus intéressantes des composés de Heusler est probablement la règle de Slater-Pauling qui permet de prédire le moment magnétique de spin total, M_{Tot} , du composé en connaissant le nombre total d'électrons de valence, N_v . Les ferromagnétiques semi-métalliques parfaits et les semi-conducteurs sans gap de spin suivent strictement cette règle

dans les composés de Heusler en raison de leur valeur entière du moment magnétique de spin total. Les électrons de valence dans tous les composés de Heusler peuvent être soit dans des états de spin haut, soit dans des états de spin bas, ce qui fait que la différence de leur nombre donne la valeur observée du moment magnétique de spin total. Dans les composés de Heusler quaternaires, la position relative des états d des atomes Y par rapport à X et X' peut souvent conduire à une règle de Slater-Pauling complexe. Tous nos composés obéissent à la règle suivante :

$$M_{Tot} = (N_v - 24) \mu_\beta \quad (IV.5)$$

Tous les composés présentent une valeur entière pour le moment magnétique total dans la structure stable, une condition préalable pour que les composés soient semi-métalliques.

IV.7. Propriétés optiques :

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux [12].

Dans les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [13] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (IV.6)$$

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe [14] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (IV.7)$$

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

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [15-16] :

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

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

En effet, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [17, 18] :

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

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

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

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

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

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

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV.12})$$

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

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

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

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.13})$$

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

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{IV.14})$$

Elles sont définies par les relations suivantes [19, 20] :

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

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.16})$$

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [21, 22] :

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV.17})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [23] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{IV.18})$$

IV.7.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'extinction

En utilisant l'approximation mBJ-GGA, nous avons calculé les différentes propriétés optiques des composés RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) telles que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ pour une gamme d'énergie allant de 0 à 55 eV. Les transitions entre chaque paire de bandes occupées et inoccupées déterminent la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Ensuite, l'origine de chaque pic peut être déterminée à partir de la contribution de chaque transition électronique d'un état de valence occupé à un état de conduction vide. Les spectres optiques proviennent des bandes de valence supérieures vers les bandes de conduction inférieures.

D'après la Figure (IV.15), les comportements des spectres de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ des quatre half-metals sont presque les mêmes. Le bord d'absorption optique est le premier point

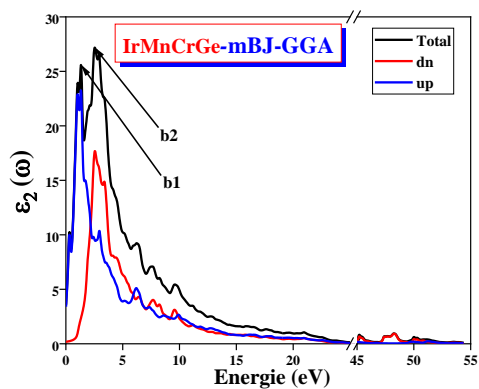
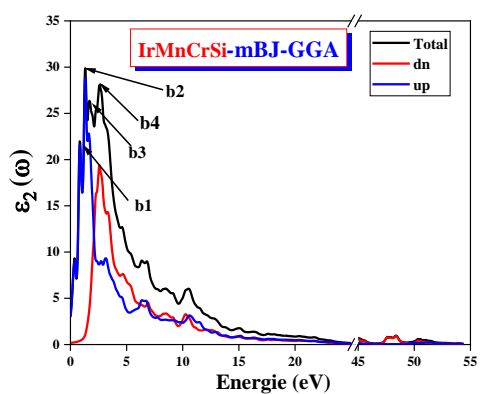
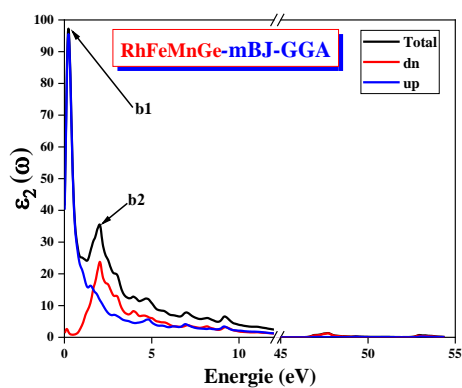
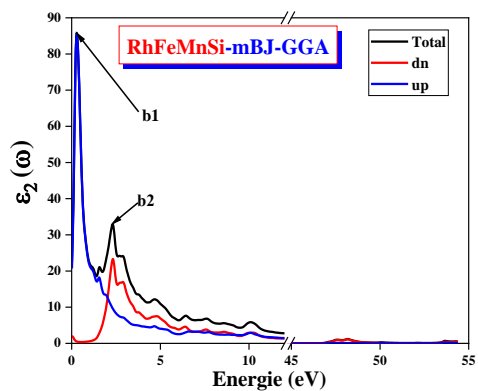
critique pour déterminer quelle est la division entre les bandes de valence (VB) et les bandes de conduction (CB). Cela donnera le seuil de la transition optique indirecte entre la bande de valence supérieure V1 et la bande de conduction inférieure C1 (transition $V1 \rightarrow C1$) ; le comptage des bandes se fait à partir du bas (haut) de la bande de conduction (valence). Autrement connu comme le bord d'absorption fondamental.

Nous avons identifié deux pics d'absorption fondamentaux, indiqués par b1 et b2, situés aux énergies : 0.2610 eV et 2.2765 eV pour RhFeMnSi, 0.31293 eV et 2.68032 eV pour RhFeMnGe, 0.3197 eV et 2.5442 eV pour IrMnCrGe. Tandis que pour le quatrième composé IrMnCrSi on a quatre pics fondamentaux b1, b2, b3, et b4 situés aux énergies 0.8299 eV, 1.3197 eV, 1.7007 eV, et 2.6531 eV. Dans la région infrarouge nous trouvons les pics b1 pour tous les composés. Tandis que pour les autres pics b2, b3, et b4, ils appartiennent au spectre visible. Ces pics sont dus aux transitions électroniques de l'état majoritaire de b1 et aux transitions des états minoritaires de b2 sauf pour IrMnCrSi, ces pics sont dus aux transitions électroniques de l'état majoritaire pour les deux pics b1, et b2, pour le pic b3 ces pics sont dus aux transitions électroniques mixtes (majoritaires+minoritaires), et pour le pic b4 ces pics sont dus aux transitions électroniques minoritaires. Dans l'état minoritaire, le maximum d'absorption de la fonction diélectrique de RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi et IrMnCrGe se produit lorsque l'énergie est de 2.3264 eV, 2.8708 eV, 2.5986 eV, et 2.5442 eV, respectivement, et dans l'état majoritaire se produit à une énergie de 0.1276 eV, 0.2857 eV, 1.3197 eV et 1.0497 eV respectivement.

L'absorption optique des quatre composés est de l'ordre suivant $\epsilon_2(\text{RhFeMnGe}) > \epsilon_2(\text{RhFeMnSi}) > \epsilon_2(\text{IrMnCrSi}) > \epsilon_2(\text{IrMnCrGe})$. Les spectres des quatre composés évoluent vers une énergie plus faible de RhFeMnGe à IrMnCrSi à IrMnCrGe et à RhFeMnSi. Ceci s'explique par le fait que la valeur de la bande interdite diminue en passant de RhFeMnSi à IrMnCrGe à IrMnCrSi et à RhFeMnGe.

La variation du spectre du coefficient d'extinction $k(\omega)$ est représentée dans la Figure (IV.15). La valeur maximale du coefficient d'extinction $k(\omega)$ observé correspond à l'énergie de 0.4217 eV, 0.3945 eV pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, respectivement qui appartient à la région infrarouge, due aux transitions interbandes des états minoritaires, et de 3.4422 eV, et 3.5510 eV pour IrMnCrSi, et IrMnCrGe, ceci est dû aux transitions interbandes des états majoritaires appartenant à la région visible. Cette valeur correspond au zéro des parties dispersives $\epsilon_1(\omega)$. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de

la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est nulle. Après ce pic, le coefficient d'extinction diminue lentement avec l'augmentation des énergies des photons pour tous les composés.



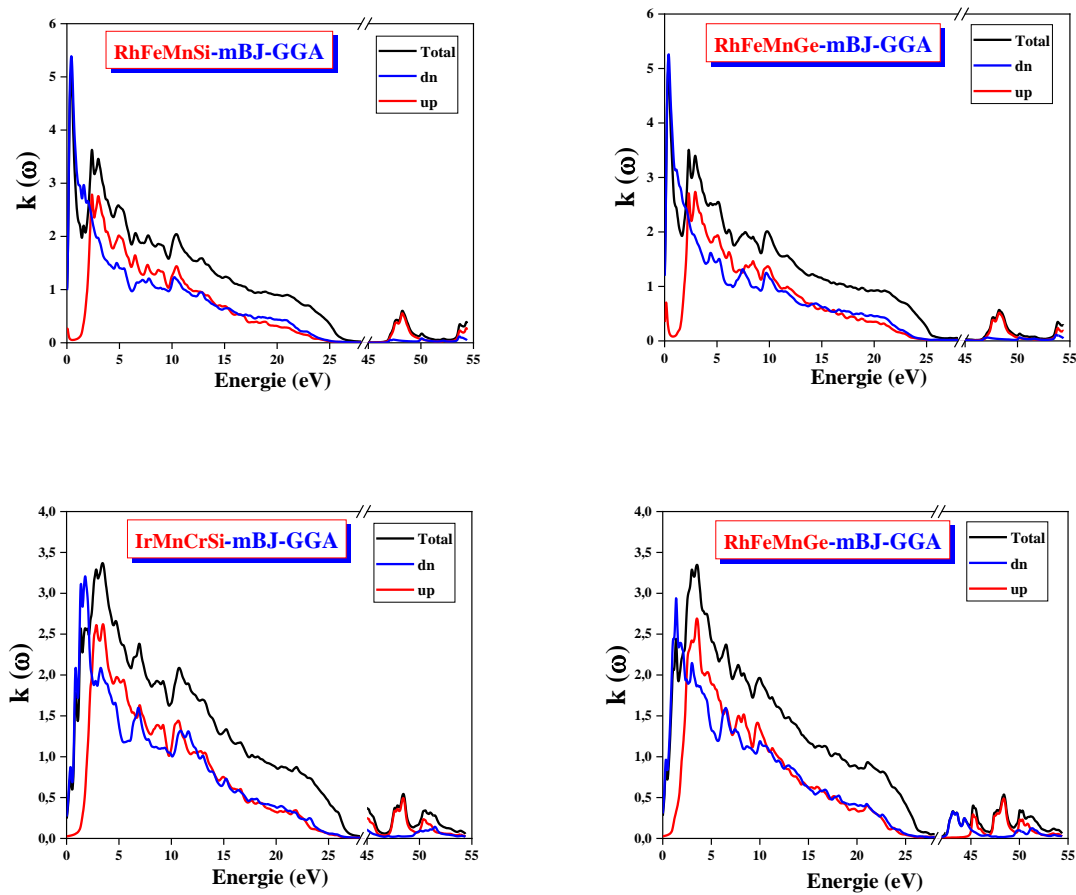


Figure (IV. 15) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.7.2. Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig [24], présentées dans la Figure (IV. 16). Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculées et résumées dans le Tableau (IV.10). Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics).

La Figure (IV. 16) montre les résultats calculés de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique des composés quaternaires de Heusler RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe. Le passage à zéro des spectres signifie la non-existence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés, la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ devient nulle, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle ($\varepsilon_1(\omega)=0$) et, par conséquent, l'absorption est maximale.

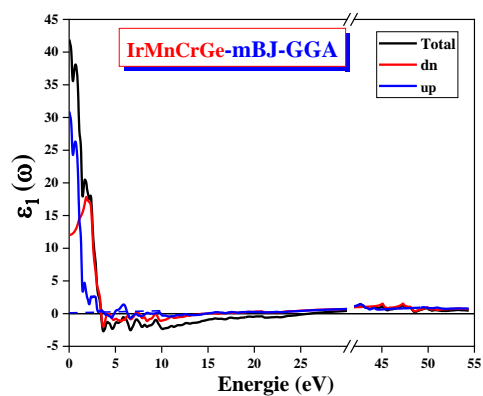
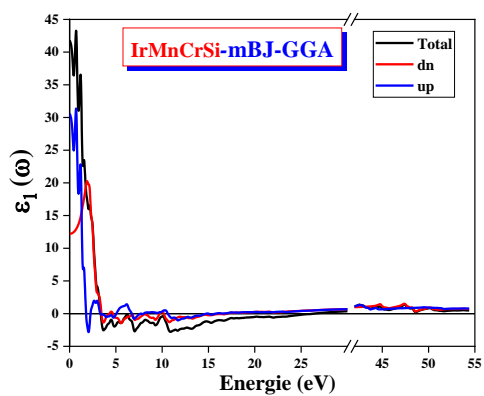
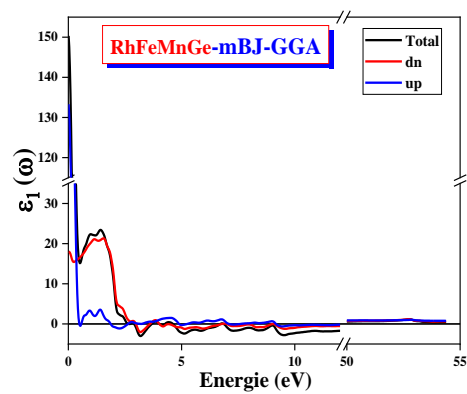
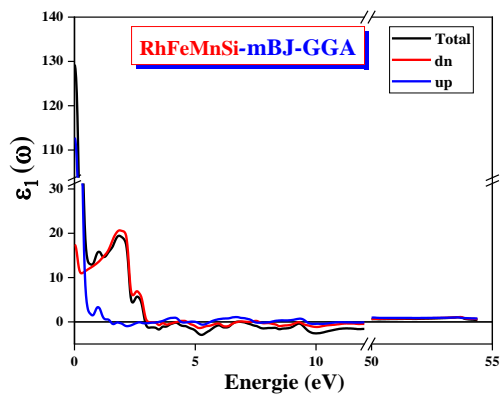
À partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie $\varepsilon_1(\omega)$ dispersive atteint à nouveau le zéro.

Les principaux pics de $\varepsilon_1(\omega)$ obtenus à partir des calculs mBJ-GGA sont situés dans le spectre infrarouge. La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies 2.7650 eV, 2.6803 eV, 1.7007 eV et 2.5424 eV pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi et IrMnCrGe respectivement. Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, un minimum suivi d'une lente progression vers zéro à nouveau autour de 24.6467 eV, 25.2999 eV, 26.4086 eV et 26.0004 eV pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe respectivement. Le pic d'intensité la plus élevée est observé pour RhFeMnGe puis RhFeMnSi ensuite IrMnCrGe et enfin IrMnCrSi.

La partie réelle de la fonction diélectrique dans la région de basse énergie est négative, ce qui est principalement dû à une valeur de coefficient d'extinction $k(\omega)$ supérieure à l'indice de réfraction $n(\omega)$ $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 < 0$ [25] et ces valeurs correspondent à la réflexion maximale des photons incidents dans ces régions. La grande valeur négative de ε_1 des basses énergies est due au mécanisme des électrons libres et la valeur positive de ε_1 est généralement liée aux transitions entre bandes d'électrons de liaison [26].

La limite inférieure d'énergie de $\varepsilon_1(\omega)$ donne lieu à la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ c'est-à-dire $\varepsilon_1(0) = \varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$. Les valeurs de la $\varepsilon_1(0)$ sont rassemblées dans le Tableau ((IV.10). Lorsque la valeur de l'écart énergétique diminue, la valeur statique $\varepsilon_1(0)$ augmente ; ceci est en accord avec le modèle de Penn qui est basé sur l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$ [27], où $\hbar\omega_p$ est l'énergie du plasma ; $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g . Ainsi, une plus petite E_g donne une plus grande $\varepsilon_1(0)$. Nous avons remarqué une faible anisotropie dans la partie réelle de la fonction diélectrique pour tous les composés.

L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchi après avoir atteint l'interface. Dans les dispositifs optiques, pour la réflexion interne totale, il détermine également l'angle critique. Ces propriétés optiques renforcent son importance dans de nombreuses applications. Les spectres sont représentés sur la Figure (IV. 16) où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par la relation suivante : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent des pics nets au bord de la bande interdite d'énergie. Les indices de réfraction à fréquence zéro des composés sont respectivement ($n = 11.4374$, $n = 11.0410$, $n = 6.48040$, $n = 6.46929$), pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi et IrMnCrGe, respectivement à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Nous pouvons donc conclure que la valeur maximale de l'indice de réfraction est attribuée au RhFeMnSi. La valeur de l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 25 eV et après cela, elle commence à augmenter lentement et elle a également présenté un comportement non linéaire. L'indice de réfraction $n(0)$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale ni théorique n'est disponible pour la comparaison.



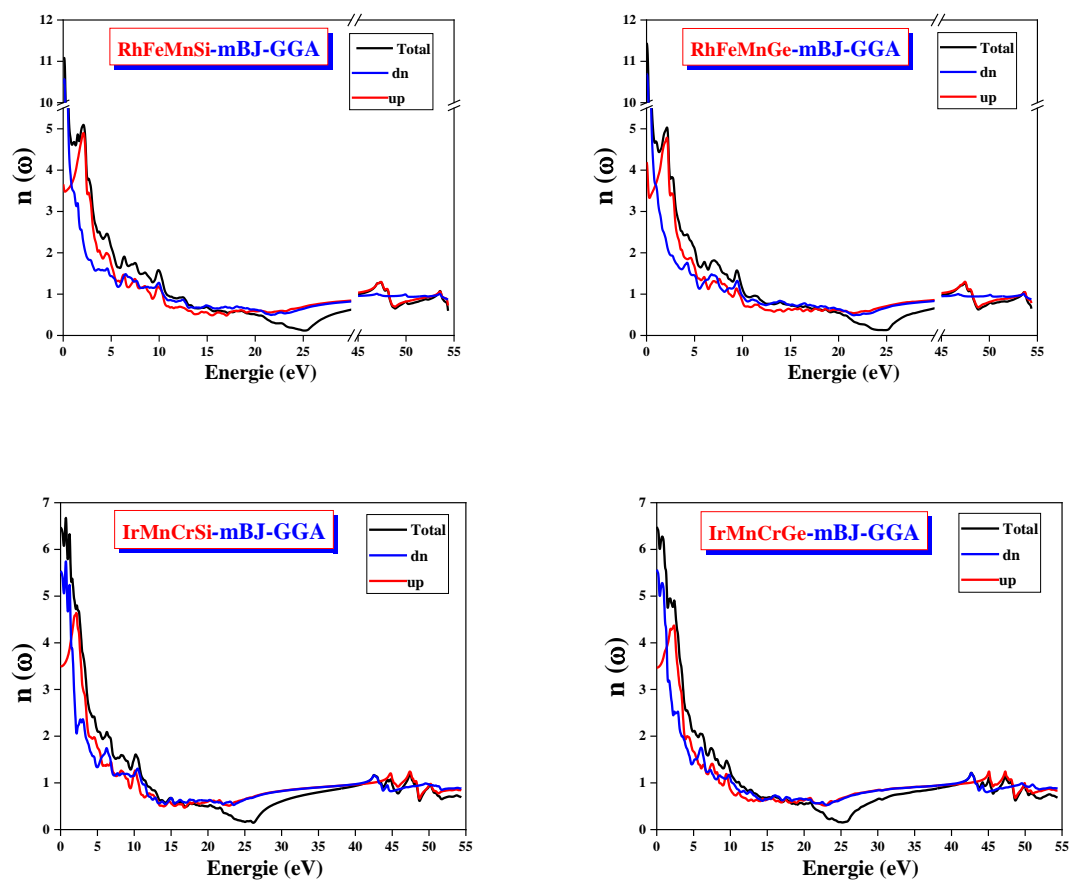


Figure (IV. 16) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) avec l'approximation mBJ-GGA.

Tableau ((IV.10) : Les valeurs $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculées des composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) avec les approximations GGA, mBJ-GGA.

Composés	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		
	Spins	GGA	mBJ-GGA	Spins	GGA	mBJ-GGA
RhFeMnSi	Up	118.358	108.534	Up	10.9498	10.4649
	Down	15.0531	13.3245	Down	3.88010	3.65903
	Total	132.411	120.859	Total	11.5683	11.0410
RhFeMnGe	Up	133.290	112.793	Up	11.6728	10.6875
	Down	18.0230	17.4710	Down	4.24841	4.19413
	Total	150.313	129.264	Total	12.3747	11.4374
IrMnCrSi	Up	27.1787	30.5917	Up	5.21546	5.53748
	Down	15.0750	12.2006	Down	3.88282	3.49303
	Total	41.2537	41.7923	Total	6.42449	6.46929
IrMnCrGe	Up	33.2390	30.8918	Up	5.77351	5.56646
	Down	16.1136	12.0270	Down	4.01440	3.46810
	Total	48.3526	41.9188	Total	6.95920	6.48040

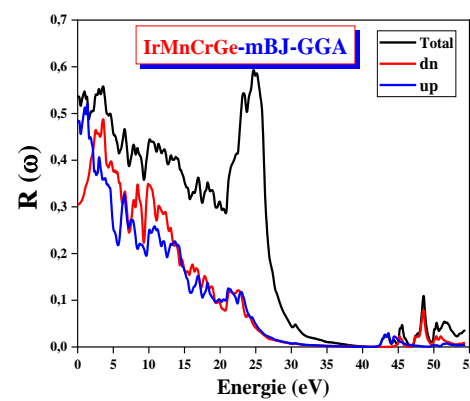
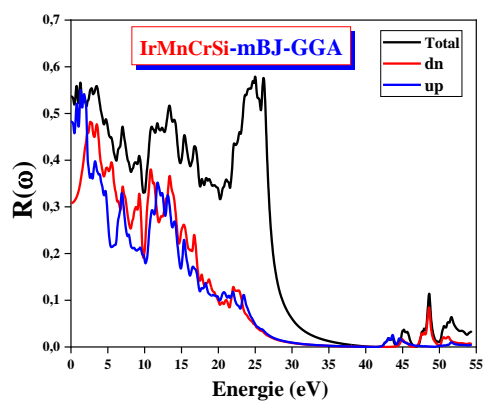
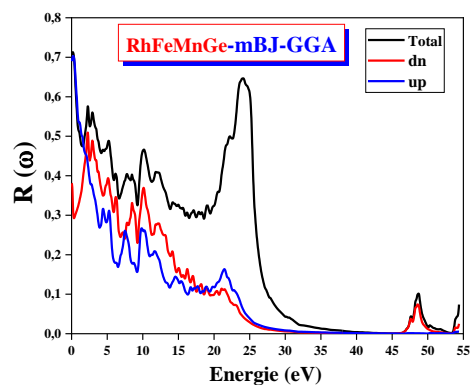
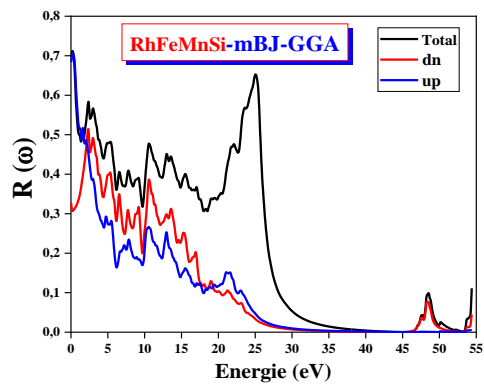
Les propriétés optiques telles que les spectres de réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $I(\omega)$ peuvent être estimées à partir des parties réelles et imaginaires obtenues à partir de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence des photons.

IV.7.3. Le spectre de réflectivité

La Figure (IV. 17) représente la variation de la réflectivité de nos composés. La réflectivité $R(\omega)$ a commencé à 68.38 %, 69.02 %, 48.26 %, et 48.47 % pour le canal de spin minoritaire et à 32.77 %, 38.09 %, 30.78 %, et 30.51 % pour les états majoritaires, ce qui conduit à une réflectivité totale de 69.75 %, 70.71 %, 53.66 %, et 53.73 % pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe, respectivement. Le pic principal est à une énergie de 0.2313 eV, 0.1768 eV, 24.9936 eV, et 24.6943 eV pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe, respectivement. Nous avons remarqué que le composé RhFeMnSi a la réflectivité la plus élevée, suivi par RhFeMnGe, ensuite IrMnCrGe et finalement IrMnCrSi.

IV.7.4. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption totale $I(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons des composés quaternaires de Heusler étudiés est présenté sur la Figure (IV. 17). Aux basses énergies, $I(\omega)$ augmente rapidement près de la région ultraviolette proche puis il diminue après il augmente à nouveau pour atteindre un deuxième pic et il diminue à nouveau après il augmente encore une fois pour atteindre un troisième pic, les deux derniers pics appartiennent à la région ultraviolette lointaine. Les transitions interbandes et intrabandes dans le spectre de bande électronique entre diverses symétries élevées sont responsables de la production de ces pics. Alors dans la région ultraviolette, il a été noté que pour tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Ensuite, ces composés peuvent bien absorber le spectre ultraviolet faible et moyen, comme le montre la figure (IV. 17). Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 2.9178-24.7759 eV, et 47.1337-54.3547 eV pour RhFeMnSi, 4.5579-23.9424 eV, et 47.3886-54.3819 eV pour RhFeMnGe, 3.4694-24.2392 eV, et 43.0620-51.7152 eV pour IrMnCrSi, 3.3878-24.7872 eV, et 42.9258-51.6336 eV pour IrMnCrGe. Le RhFeMnSi a le coefficient d'absorption le plus élevé à une énergie de 48.2322 eV, puis le RhFeMnGe a une énergie de 48.2594 eV, puis le IrMnCrSi a une énergie de 48.4771 eV et le dernier IrMnCrGe a une énergie de 48.3954 eV. Puisque nos composés ont une large bande d'absorption en plus, ils ont une intensité considérable. Alors nous pouvons conclure que nos composés peuvent être utilisés comme dispositifs optoélectroniques.



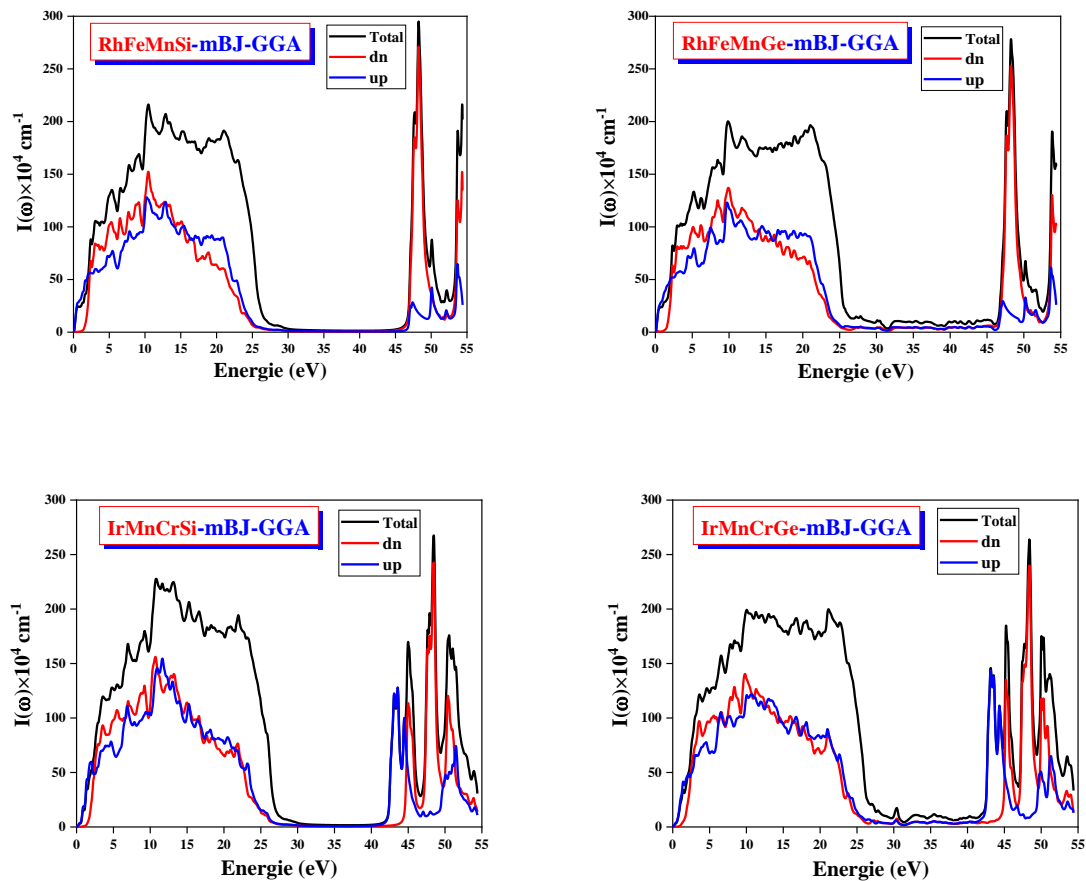


Figure (IV. 17) : Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.7.5. La conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [28] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{IV.19})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [29] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{IV.20})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (IV.18). Le pic principal de la conductivité optique est de 2.3265 eV, 2.2721 eV, 3.3334 eV, et 2.9524 eV pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe respectivement, il appartient à la région visible.

IV.7.6. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie est un facteur essentiel décrivant la perte d'énergie des électrons se déplaçant rapidement dans le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Cela peut être décrit par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV.21})$$

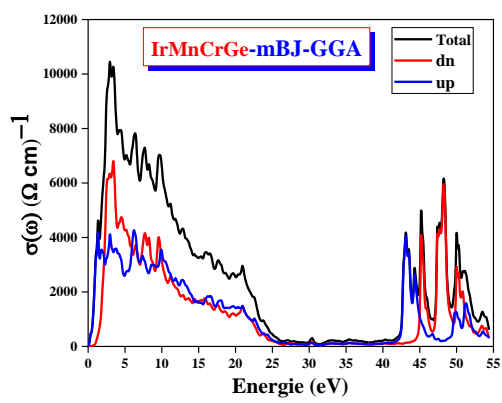
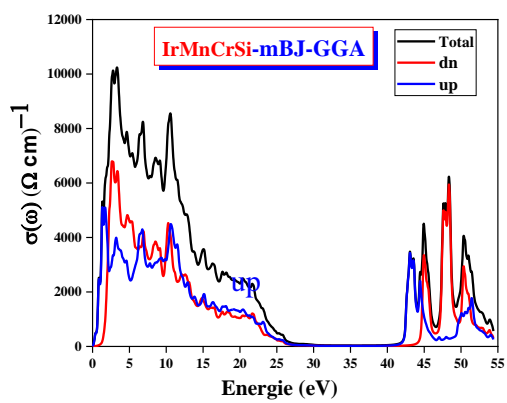
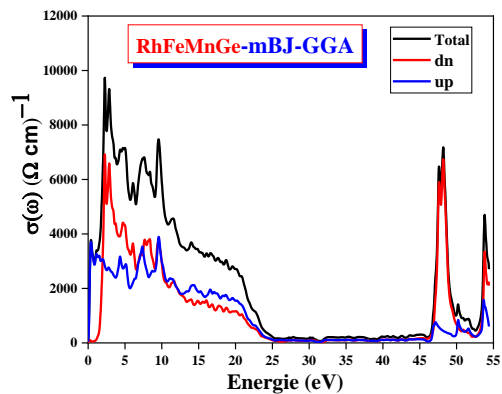
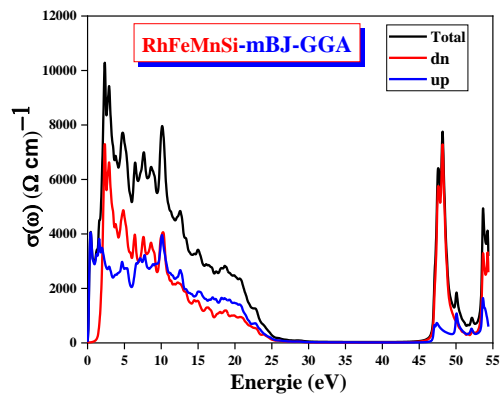
Cela peut aussi être écrit comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV.22})$$

Comme le montre la Figure (IV. 18) :

Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 25.1569 eV et 26.2181 eV pour RhFeMnSi. Le pic intense est observé à une énergie de 25.6467 eV. En ce qui concerne RhFeMnGe, son intervalle d'énergie est de 24.8031-25.7011 eV et se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le plus élevé est à 25.2999 eV. Le pic intense est observé à une énergie de 26.4086 eV (26.0004 eV) pour IrMnCrSi (IrMnCrGe). Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie entre

25.8644-26.8440 eV (25.1841-26.5447) eV pour IrMnCrSi (IrMnCrGe). Notez que pour les composés RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe, le pic principal se produit lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro. La fréquence du plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, à titre d'exemple, l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pic est de 24.6467 eV, 25.2999 eV, 26.4086 eV et 26.0004 eV pour RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe respectivement. Alors, la fréquence plasmatique ω_p est de $3.7445 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $3.8437 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $4.0122 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ et $3.9502 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi, et IrMnCrGe respectivement.



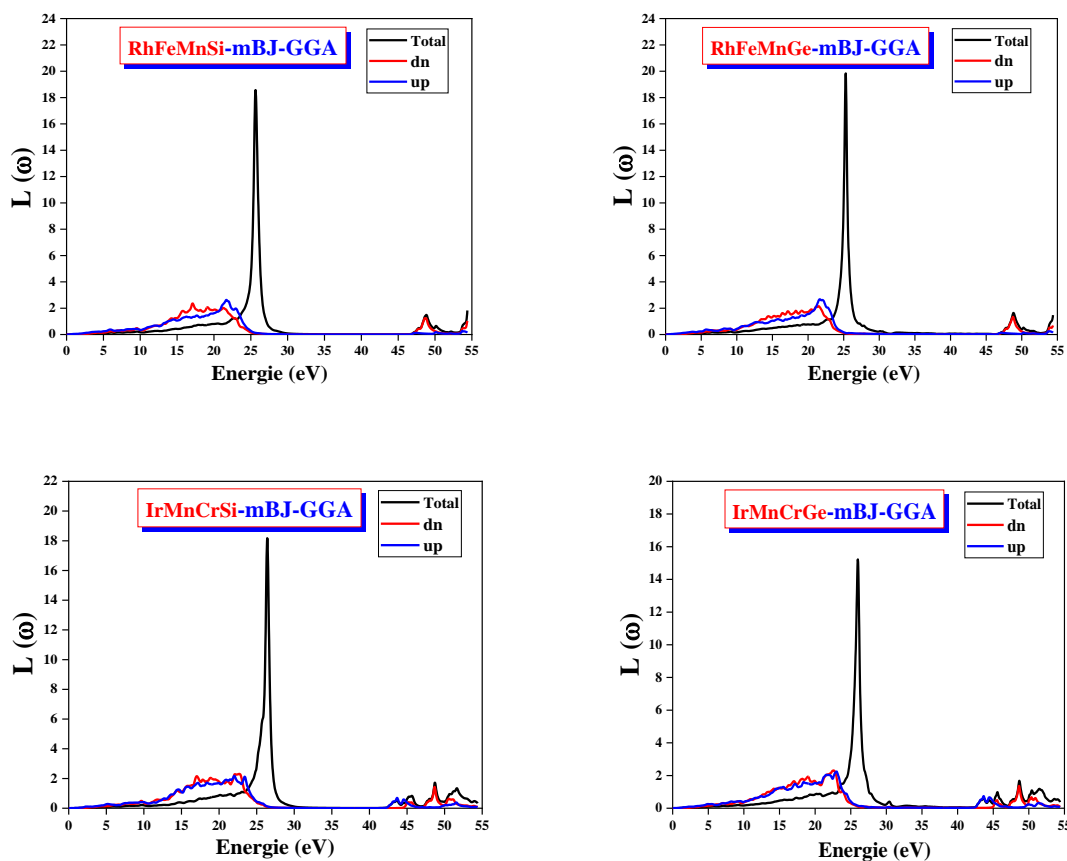


Figure (IV.18) : Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) avec l'approximation mBJ-GGA.

Références:

- [1] V. Alijani, Winterlik J, Fecher G H, S. S. Naghavi and C. Felser, *Phys. Rev. B* 83(2011) 184428.
- [2] R. Haleoot, B. Hamad, *J. Phys. Condens. Matter* 32 (2020) 075402.
- [3] P. Hohenberg, 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, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 100(13) (2008) 136406.
- [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] S. Nepal, R. Dhakal, I. Galanakis, S. M. Winter, R. P. Adhikari, and G. C. Kaphle *Phys. Rev. Materials* 6 (2022) 114407.
- [11] I. I. Mazin, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1427–30.
- [12] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [13] H. Mathieu, *4 Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [14] N. V. Smith, *Phys. Rev. B*3 (1971) 1862.
- [15] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, *Pergamon Press, Oxford*, (1973).
- [16] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8610.
- [17] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [18] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [19] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [20] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).
- [21] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58 (2012) 71.
- [22] J. L. Erskine et E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.
- [23] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [24] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M.
- [25] F. Wooten, *Academic press New York and London* (1972), Olson, et S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1221.
- [26] A. Bakhshayeshi, M. M. Sarmazdeh, R. T. Mendi, A. Boochani: *J. Electron. Mater* 1.

-
- [27] D. R. Penn, *Phys. Rev.B* 128 (1962) 2093.
- [28] J. M. Khoshman, P. Jakkala, D. C. Ingram, M. E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.
- [29] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

Conclusion générale

Conclusion générale :

La présente étude propose une analyse théorique des diverses caractéristiques physiques présentées par les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$). L'étude a été menée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW). L'importance technologique et industrielle des alliages Heusler a suscité notre intérêt, c'est pourquoi nous souhaitons les étudier. Cette étude porte sur les caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques des composés de Heusler quaternaires, en particulier RhFeMnZ (où Z représente Si ou Ge) et IrMnCrZ (où Z représente Si ou Ge).

Les composés quaternaires de Heusler CoFeYGe (où Y représente soit Ti, soit Cr) présentent trois types structuraux distincts. Par conséquent, une analyse complète a été menée sur toutes les catégories et les énergies de leurs états fondamentaux ont été juxtaposées. L'état ferromagnétique est présenté par les composés de Heusler quaternaires parmi les diverses configurations accessibles. Les composés RhFeMnSi, RhFeMnGe et IrMnCrSi présentent un comportement de type III dans cet état, tandis que le composé IrMnCrGe présente un comportement de type I.

La présente étude révèle que le paramètre de réseau optimisé des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (où Z représente Si ou Ge) et IrMnCrZ (où Z représente Si ou Ge) présente un niveau satisfaisant de conformité avec la valeur théorique rapportée par Nepal et al. Les composés IrMnCrSi, RhFeMnSi, IrMnCrGe et RhFeMnGe présentent des degrés variables de module de compressibilité dans leurs phases ferromagnétiques respectives. Plus précisément, le module de compressibilité le plus élevé est observé dans l'IrMnCrSi, suivi par le RhFeMnSi, l'IrMnCrGe et le RhFeMnGe, dans cet ordre.

La présente étude constitue la première divulgation des paramètres énergétiques de l'état fondamental V , B_0 et B' pour les composés quaternaires de Heusler RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi et IrMnCrGe. À notre connaissance, il n'existe pas de données publiées concernant les valeurs du module de compressibilité de ces matériaux étonnants.

La présente étude a consisté à calculer la structure de bande polarisée en spin pour divers composés quaternaires de Heusler, à savoir RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi type III, et IrMnCrGe type I. Les composés RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) présentent un comportement semi-métallique selon les approximations GGA et mBJ-GGA. Cela est dû au comportement métallique des bandes de spin majoritaires, qui traversent le niveau d'énergie de

Fermi, tandis que la structure des bandes de spin minoritaires présente une nature semi-conductrice. À l'exception du composé RhFeMnGe, qui présente des propriétés métalliques lorsque l'on utilise l'approximation GGA.

Dans le cas des spins minoritaires, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés aux points de symétrie élevés de Γ et X, respectivement. Il convient de noter que l'énergie de *Fermi* est proche du VBM pour les semi-conducteurs de type *p*, à l'exception du composé IrMnCrGe où elle est située près du CBM, ce qui en fait un semi-conducteur de type *n*.

Les composés de Heusler quaternaires RhFeMnSi, RhFeMnGe, IrMnCrSi et IrMnCrGe présentent une bande interdite indirecte de 0,957 eV, 0,66 eV, 0,745 et 0,891 eV, respectivement, lorsqu'ils sont analysés dans le canal de spin minoritaire et en utilisant l'approximation mBJ-GGA. Les composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) ont été identifiés comme des candidats potentiels pour des applications en spintronique en raison de leur remarquable polarisation du spin électronique, qui est estimée à 100 % dans l'approximation mBJ-GGA.

Les composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) sont des matériaux ferromagnétiques avec un moment magnétique total de $4 \mu_B$, tandis que les composés IrMnCrZ (Z = Si, Ge) présentent un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total de $2 \mu_B$. La principale contribution du moment magnétique total des composés quaternaires de Heusler RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) provient des moments magnétiques locaux des atomes de manganèse (Mn). Tous nos composés obéissent à la règle de Slater-Pauling $M_{Tot} = (N_V - 24) \mu_B$.

Cette étude présente les caractéristiques optiques des composés de Heusler quaternaires RhFeMnZ (où Z représente Si ou Ge) et IrMnCrZ (où Z représente Si ou Ge). Cette étude présente et analyse les modèles généraux des paramètres optiques, y compris les composantes réelles et imaginaires de la constante diélectrique, du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction. Les résultats indiquent des écarts énergétiques minimes entre ces paramètres. La constante diélectrique statique ($\epsilon_1(0)$) et l'indice de réfraction ($n(0)$) présentent une tendance croissante de l'IrMnCrGe à l'IrMnCrSi, puis au RhFeMnSi et enfin au RhFeMnGe. Les composés RhFeMnZ (Z = Si, Ge) et IrMnCrZ (Z = Si, Ge) présentent une absorption dans la région ultraviolette (UV), ce qui en fait des options prometteuses pour des applications dans les photodétecteurs UV, les émetteurs de lumière UV et l'électronique de puissance. Cela est dû à leurs limites d'absorption fondamentales et à la présence des pics d'absorption les plus élevés.

Abstract

Quaternary Heusler alloys, specifically RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) and IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$), have garnered significant attention in recent years due to their unique structural, electronic, magnetic, and optical properties. These alloys exhibit a combination of favorable attributes, making them promising candidates for various applications, including photovoltaic cells, optical fibers, thermoelectric modules and spintronic sensors. The structural characteristics of RhFeMnZ and IrMnCrZ alloys are governed by the Heusler crystal structure, which typically consists of two interpenetrating face-centered cubic sublattices. This configuration facilitates the formation of a wide range of stable compositions with tunable lattice parameters, allowing for tailoring of material properties. From an electronic perspective, these alloys possess complex band structures with diverse features, such as spin-polarized bands, half-metallicity, or semiconducting behavior, depending on the specific alloy composition and the choice of Z element. This attribute is crucial for spintronic applications, where control over spin polarization and transport properties is essential. Regarding magnetic properties, RhFeMnZ and IrMnCrZ alloys exhibit diverse magnetic behavior, including ferromagnetism, and ferrimagnetism, which can be modulated by varying the alloy composition and by external factors such as temperature or strain. Understanding and controlling these magnetic properties are vital for developing advanced magnetic storage devices and spintronic devices. The optical properties of these alloys are also of interest, as they offer potential applications in magneto-optics and optoelectronics. The incorporation of different Z elements introduces variations in the electronic structure, leading to modifications in the optical properties such as bandgap energies, absorption spectra, and refractive indices. These features enable the tuning of the alloy's optical response for specific applications. Further research and exploration of these alloy systems hold great promise for advancing technology in various fields.

Keywords : Half-metallicity, optical response, spintronic devices, optoelectronics.

Résumé

Les alliages Heusler quaternaires, en particulier RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$), ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années en raison de leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques uniques. Ces alliages présentent une combinaison d'attributs favorables qui en font des candidats prometteurs pour diverses applications, notamment les cellules photovoltaïques, les fibres optiques, les modules thermoélectriques et les capteurs spintroniques. Les caractéristiques structurales des alliages RhFeMnZ et IrMnCrZ sont régies par la structure cristalline de Heusler, qui consiste

généralement en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Cette configuration facilite la formation d'une large gamme de compositions stables avec des paramètres de réseau réglables, ce qui permet d'adapter les propriétés du matériau. D'un point de vue électronique, ces alliages possèdent des structures de bandes complexes présentant diverses caractéristiques, telles que des bandes polarisées en spin, une demi-métallicité ou un comportement semi-conducteur, en fonction de la composition spécifique de l'alliage et du choix de l'élément Z. Cet attribut est crucial pour les applications de spintronique. Cet attribut est crucial pour les applications de spintronique, où le contrôle de la polarisation du spin et des propriétés de transport est essentiel. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, les alliages RhFeMnZ et IrMnCrZ présentent divers comportements magnétiques, notamment le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme, qui peuvent être modulés en faisant varier la composition de l'alliage et par des facteurs externes tels que la température ou la déformation. La compréhension et le contrôle de ces propriétés magnétiques sont essentiels pour développer des dispositifs de stockage magnétique et des dispositifs de spintronique avancés. Les propriétés optiques de ces alliages sont également intéressantes, car elles offrent des applications potentielles en magnéto-optique et en optoélectronique. L'incorporation de différents éléments Z introduit des variations dans la structure électronique, ce qui entraîne des modifications des propriétés optiques telles que les énergies de la bande interdite, les spectres d'absorption et les indices de réfraction. Ces caractéristiques permettent de régler la réponse optique de l'alliage pour des applications spécifiques. La poursuite de la recherche et de l'exploration de ces systèmes d'alliage est très prometteuse pour faire progresser la technologie dans divers domaines.

Mots clés : Demi-métallicité, réponse optique, dispositifs spintroniques, optoélectronique.

ملخص

حظيت سبائك Heusler الرباعية، على وجه التحديد RhFeMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) و IrMnCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) باهتمام كبير في السنوات الأخيرة نظرًا لخصائصها الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية الفريدة. تعرض هذه السبائك مجموعة من السمات المفضلة، مما يجعلها مرشحة واعدة لتطبيقات مختلفة، بما في ذلك الخلايا الكهروضوئية والألياف الضوئية والوحدات الكهروحرارية وأجهزة الاستشعار المغزلية. تخضع الخصائص الهيكلية لسبائك RhFeMnZ و IrMnCrZ للبنية البلورية Heusler، والتي تتكون عادةً من شبكتين فرعيتين متداخلتين مركزهما الوجه. يسهل هذا التكوين تشكيل مجموعة واسعة من التراكيب المستقرة مع معلمات شبكية قابلة للضبط، مما يسمح بتخصيص خصائص المواد. من منظور إلكتروني، تمتلك هذه السبائك هيكل نطاقات معقدة ذات ميزات متنوعة، مثل العصابات المستقطبة الدورانية، أو نصف معدنية، أو سلوك شبه موصل، اعتمادًا على تركيبة السبائك المحددة واختيار عنصر Z. هذه السمة مهمة للتطبيقات spintronic، حيث يكون التحكم في استقطاب الدوران وخصائص النقل أمرًا ضروريًا. فيما يتعلق بالخصائص المغناطيسية، تُظهر سبائك RhFeMnZ و IrMnCrZ سلوكًا مغناطيسيًا متنوعًا، بما في ذلك المغناطيسية الحديدية، و فيريمانيتيز، والتي يمكن تعديلها عن طريق تغيير تكوين السبيكة والعوامل الخارجية مثل درجة الحرارة أو الإجهاد. يعد فهم هذه الخصائص المغناطيسية والتحكم فيها أمرًا حيويًا لتطوير أجهزة التخزين المغناطيسية المتقدمة والأجهزة spintronic. الخصائص البصرية لهذه السبائك هي أيضًا ذات أهمية، لأنها توفر تطبيقات محتملة في علم البصريات المغناطيسية والإلكترونيات

الضوئية. يؤدي دمج عناصر Z المختلفة إلى اختلافات في البنية الإلكترونية، مما يؤدي إلى تعديلات في الخصائص البصرية مثل طاقات فجوة الحزمة، وأطياف الامتصاص، ومؤشرات الانكسار. تتيح هذه الميزات ضبط الاستجابة الضوئية للشبكة لتطبيقات محددة. المزيد من البحث والاستكشاف لأنظمة السبائك هذه يبشر بالخير لتطوير التكنولوجيا في مختلف المجالات.

الكلمات المفتاحية: نصف معدنية، استجابة بصرية، أجهزة سبينترونيك، إلكترونيات ضوئية.