

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : Ph/MAT/03/2020



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : SASSOUI Khadidja

Intitulé

**Contribution à l'étude théorique des propriétés
physiques de quelques composés Heusler**

Soutenu le /09 /2020 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université de M'sila	Président
Baaziz Hakim	Université de M'sila	Rapporteur
Saad-essaoud Saber	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

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

Avant tout, je remercie ALLAH, le tout puissant, pour m'avoir accordé la santé et la force, ainsi que la volonté et le courage pour dépasser toutes les difficultés pour réaliser ce travail.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur le Professeur **BAAZIZ Hakim** pour le bon suivi de mon travail, de plus ces conseils, sa patience et pour ces encouragements.*

*Je remercie sincèrement les membres du Jury : le **Professeur CHARIFI Zoulikha**, et le docteur **Saad-essaoud Saber** maître de Conférences à l'université de M'sila d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM (Enseignants, Doctorants), particulièrement **MCA Ghellab Torkia** et le **Doctorant Mekki Houria** qui ont participé à notre formation dans cette thèse.*

*Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants et les doctorants du Département de Physique de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, particulièrement le professeur **SAHNOUNE Foudil** qui a contribué à ma formation tout au long de ces années d'études.*

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amies et mes camarades d'études, par leurs encouragements et leurs assistance morale, qui m'a permis de réaliser ce mémoire dans les bonnes conditions.

SASSOUI KHADIDJA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Les plus chères personnes dans ma vie : mes parents.

À mes frères et mes sœurs.

À toute ma famille et tous ceux qui m'ont encouragé.

À tous mes ami(e)s.

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à réaliser
ce travail.*

SASSOUI Khadidja

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure.I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	11
Figure.I.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	13
Figure.II.1	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	20
Figure.II.2	Les fenêtres d'énergies multiple	25
Figure.II.3	L'organigramme des programmes du code WIEN2K.	30
Figure.III.1	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par une combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	32
Figure.III.2	Structures $C1_b$ et $L2_1$ adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler	33
Figure.III.3	Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X_2YZ (b).	35
Figure.III.4	La structure Zinc Blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.	36
Figure.III.5	Classification des matériaux magnétiques.	37
Figure.III.6	Densité d'états de l'alliage demi-Heusler NiMnSb.	38
Figure.III.7	Illustration schématique de l'origine du gap dans le canal spin down dans les alliages demi-Heusler.	38
Figure.III.8	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).	40
Figure.III.9	Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.	43
Figure.IV.1	Structure cristalline des composé RbCrZ (Z=S, Se, Te) dans les trois types.	48
Figure.IV.2	Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction de paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ des composés RbCrSe pour le type 3.	52

Figure.IV.3	Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première Zone irréductible de Brillouin.	52
Figure.IV.4.a	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas :magnétique et non magnétique du composé <i>RbCrS</i> dans les trois types.	55
Figure.IV.4.b	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas :magnétique et non magnétique du composé <i>RbCrSe</i> dans les trois types.	56
Figure.IV.4.c	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé <i>RbCrTe</i> dans les trois types.	57
Figure.IV.5	La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés <i>RbCrZ</i> (Z=S, Se, Te).	60
Figure.IV.6	Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi.	62
Figure.IV.7	Représentation de la première Zone de Brillouin des structures CFC.	63
Figure.IV.8.a	La structure de bandes du composé <i>RbCrS</i> pour le type 1 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.	64
Figure.IV.8.b	La structure de bandes du composé <i>RbCrSe</i> pour le type 1 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.	65
Figure.IV.8.c	La structure de bandes du composé <i>RbCrTe</i> pour le type 3 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.	66
Figure.IV.9.a	La densité d'états électroniques du <i>RbCrS</i> dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	69
Figure.IV.9.b	La densité d'états électroniques du <i>RbCrSe</i> dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	70
Figure.IV.9.c	La densité d'états électroniques du <i>RbCrTe</i> dans le type 3 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	71

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Tableau.III.1	Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 _b .	35
Tableau.III.2	Les différents types du comportement magnétique.	37
Tableau.IV.1	Les positions des atomes des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).	47
Tableau. IV.2	Les valeurs de R_{MT} , K_{point} et $R_{MT} * K_{max}$ des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).	51
Tableau.IV.3	Le paramètre de la maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' .	58
Tableau.IV.4	Les distances entre proche voisin N-N des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).	61
Tableau.IV.5	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).	68
Tableau.IV.6	Les différences types de polarisation en spin.	73
Tableau.IV.7	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA avec la polarisation P pour les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).	74
Tableau.IV.8	Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (Rb, Cr, S, Se, Te) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA.	76

Sommaire

Introduction générale	1
Référence	4

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

I.1.Introduction	5
I.2.L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	5
I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.4.L'approximation de Hartree-Fock.....	7
I.5.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
I.5.1. Introduction.....	8
I.5.2. L'approche de Thomas-Fermi.....	9
I.6.Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	9
I.6.1. Théorème 1.....	9
I.6.2. Théorème 2.....	10
I.6.3. Equation de Kohn-Sham.....	10
I.6.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	11
I.7.Différents types de fonctionnelles.....	14
I.7.1. L'approximation de la densité local (LDA).....	14
I.7.2. L'approximation du gradient généralise (GGA).....	15
I.7.3. L'approximation du potentiel modifié mBJ-GGA.....	16
I.8.Conclusion.....	17
Référence.....	18

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

II.1. Introduction.....	19
II.2. La méthode des ondes planes augmentée (APW).....	19

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	22
II.3.1. Principe de la méthode (LAPW).....	22
II.3.2. Les énergies de linéarisation (E_l)	23
II.3.3. Détermination des fonctions de base.....	24
II.4. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	24
II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple	24
II.4.2. Méthode LAPW+LO.....	25
II.4.3. Méthode APW+Lo	26
II.5. Description générale du code de simulation WIEN2K	27
II.5.1. L'algorithme de WIEN2K	28
II.5.2. Le calcul SCF	28
II.5.3. Calcul des propriétés.....	29
Référence	31

Chapitre III : Généralités sur les alliages d'Heusler et half-Heusler

III.1. Introduction.....	32
III.2. Les alliages d'Heusler.....	33
III.2.1. Définition.....	33
III.2.1.1. Structure cristalline	33
III.2.2. Les alliages d'Heusler inverses	34
III.2.3. Les alliages d'Heusler quaternaires.....	34
III.2.4. Les alliages Full-Heusler.....	34
III.2.5. Les alliages Half-Heusler.....	34
III.2.5.1. Structure cristalline.....	35
III.3. Le Magnétisme et les alliages d'Heusler	36
III.3.1. Les différentes formes de magnétisme	36

III.3.2. Origine du gap dans les alliages demi-Heusler.....	38
III.3.3. Rôle de l'élément <i>s-p</i> dans les alliages demi-Heusler.....	39
III.3.4. Le comportement de Slater-Pauling.....	40
III.4. Les demi-métaux	40
III.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique.....	41
III.5.1. Définition de la spintronique	41
III.5.2. Magnétorésistance Géante (GMR).....	42
III.5.3. Magnétorésistance Tunnel (TMR).....	43
III.5.4. Les applications.....	44
Référence.....	45

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	47
IV.2. La structure cristalline des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).....	47
IV.3. Détails de calculs	49
IV.3.1. Convergence de $R_{MT} * K_{max}$ et NK_{point}	50
IV.4. Les propriétés structurales des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)	53
VI.4.1. Détermination des paramètres structurales des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)	53
IV.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés RbCrZ (Z=S, Se et Te).....	59
IV.4.3. Les distances interatomiques	61
IV.5. Les propriétés électroniques des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).....	62
IV.5.1. Structure de bande d'énergie.....	62
IV.5.2. Gap énergétique des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)	68
IV.5.3. La densité d'états électronique	69
IV.5.3.1. La polarisation de spin	73
IV.6. Les propriétés magnétiques des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)	74

IV.6.1. Moment magnétique de composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)	74
Référence.....	78
Conclusion générale	79

Introduction Générale

Introduction Générale :

La physique des matériaux constitue un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Ce domaine ne fera que progresser plus en plus dans les applications technologiques, les notions fondamentales de la physique du solide avec un aperçu des principales caractéristiques des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres...), leur élaboration et leurs applications. Une attention particulière est accordée aux propriétés structurales, mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électroniques (diélectriques, semiconducteurs, conducteurs), magnétiques et même thermodynamiques.

Grace aux caractéristiques étonnantes des matériaux magnétiques, les chercheurs ont découvert des nouvelles fonctionnalités et technologies formidables, et ont développé des dispositifs électroniques surtout après la découverte de la magnétorésistance qui ouvre la porte devant une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

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

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

En réalité, la spintronique se base principalement sur le phénomène du courant polarisé en spin.

Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications

électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a simulé un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques[1].

Et puisque, l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, c'est la nature humaine ; il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenues beaucoup plus rapide. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même thermodynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau...etc. même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg-Kohn [2] et Kohn-Sham [3] dans les années 60 et 70.

L'objectif principale de cette mémoire est d'étudier les propriétés structurales (le paramètre de réseau cristallin, le module de compressibilité), électroniques (structure de bandes, la densité d'états électronique), magnétiques des alliages half-Heusler RbCrZ (Z=S, Se, Te) qui se cristallise dans la structure cubique à face centré de type $C1_b$ à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [4. 5].

Ce travail que nous présentons est composé de quatre chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

Dans le premier chapitre, tout d'abord, nous présentons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calcul de structures électroniques. Puis, nous décrivons les équations de Kohn-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger. Ainsi, nous présentons les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées à savoir : L'approximation du gradient généralisé (GGA) avec l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ-GGA)[6].

Dans le deuxième chapitre, nous allons rappeler le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), et nous terminons par la représentation de code Wien2k [7].

Le troisième chapitre contient des informations sur les alliages Heusler et half-Heusler et leurs applications les plus connus.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, des composés RbCrZ ($Z=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Référence :

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

Chapitre I

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1.Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes des électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [1].

Les électrons et les noyaux forment un système à N corps très complexe, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile ou impossible. Différentes méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème, celle qui a eu un grand succès et qui est devenue la plus utilisée est la DFT ; avec l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est possible de décrire le système de particules (noyaux et électrons) à partir des données fondamentales comme le paramètre du réseau.

L'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [2] :

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

Dans laquelle :

- H : est l'opérateur Hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).
- ψ : la fonction d'onde du cristal.
- E : l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien H est défini par :

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

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux :

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

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

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

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

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

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

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

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

- T_e est l'énergie cinétique des électrons :

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

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

Donc Hamiltonien totale écrit :

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

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger basées, en premier lieu, sur la diminution du nombre de particules du système étudié. La première d'elles est celle de l'approximation de Born-Oppenheimer [3], qui suppose que l'on peut découpler les mouvements des électrons de celui des noyaux, c'est pourquoi elle est qualifiée adiabatique, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes deviendra nouvelle origine des énergies. La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

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

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

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

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

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.11})$$

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

L'équation obtenue (I.10) est plus simple que l'originale (I.2), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron.

C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

I.4. L'approximation de Hartree-Fock

L'une des premières positions de résoudre l'équation de Schrödinger est celle de Hartree. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de Hamiltonien sous la forme approchée :

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

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres sans tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin, comme conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le Principe d'exclusion de Pauli [5], n'est pas pris en compte.

La seconde conséquence étant plus grave que la première. Fock [6], a proposé le principe d'exclusion de Pauli et dans ce cas la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7], composée de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (\text{I.14})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation [8].

Donc, on se ramène à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

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

$V_x(\vec{r})$: 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 :

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

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. 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. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.5.1. Introduction

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N_e électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant plus d'informations. Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas [10], et Fermi [11], qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Thomas et Fermi ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [12], qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique.

I.5.2. L'approche de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- L'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec les noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}}}{10m} \quad (\text{I.17})$$

I.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [13] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

I.6.1. Théorème 1 :

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

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d(r) \quad (\text{I.18})$$

$$\text{Avec : } F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{I.19})$$

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

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

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

I.6.2. Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I.20})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.6.3. Equation de Kohn-Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [14] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée.

L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.21})$$

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

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$F_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{I.22})$$

Avec T_{KS} L'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} | \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.23})$$

E_H : L'énergie d'Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (I.24)$$

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right] \varphi_i(r) = \xi_i \varphi_i(r) \quad (I.25)$$

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

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

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.27)$$

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

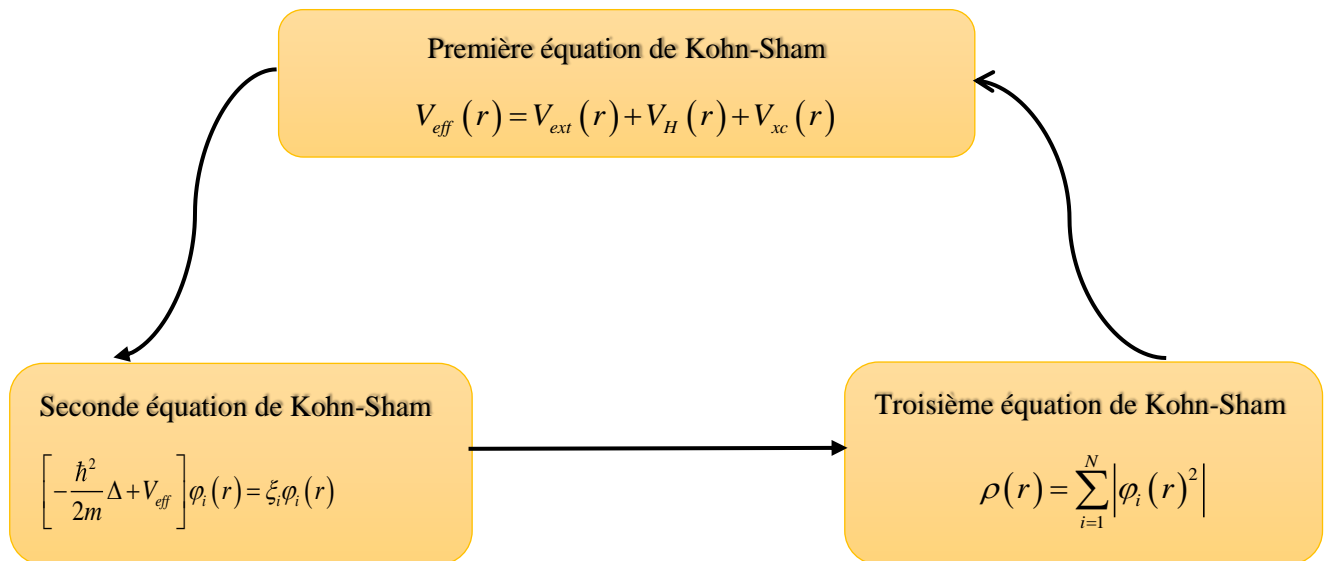


Figure.I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.6.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{ji} \phi_i(r) \quad (\text{I.28})$$

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

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première Zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (Figure I.2). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.29})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.21). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.30})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être

poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

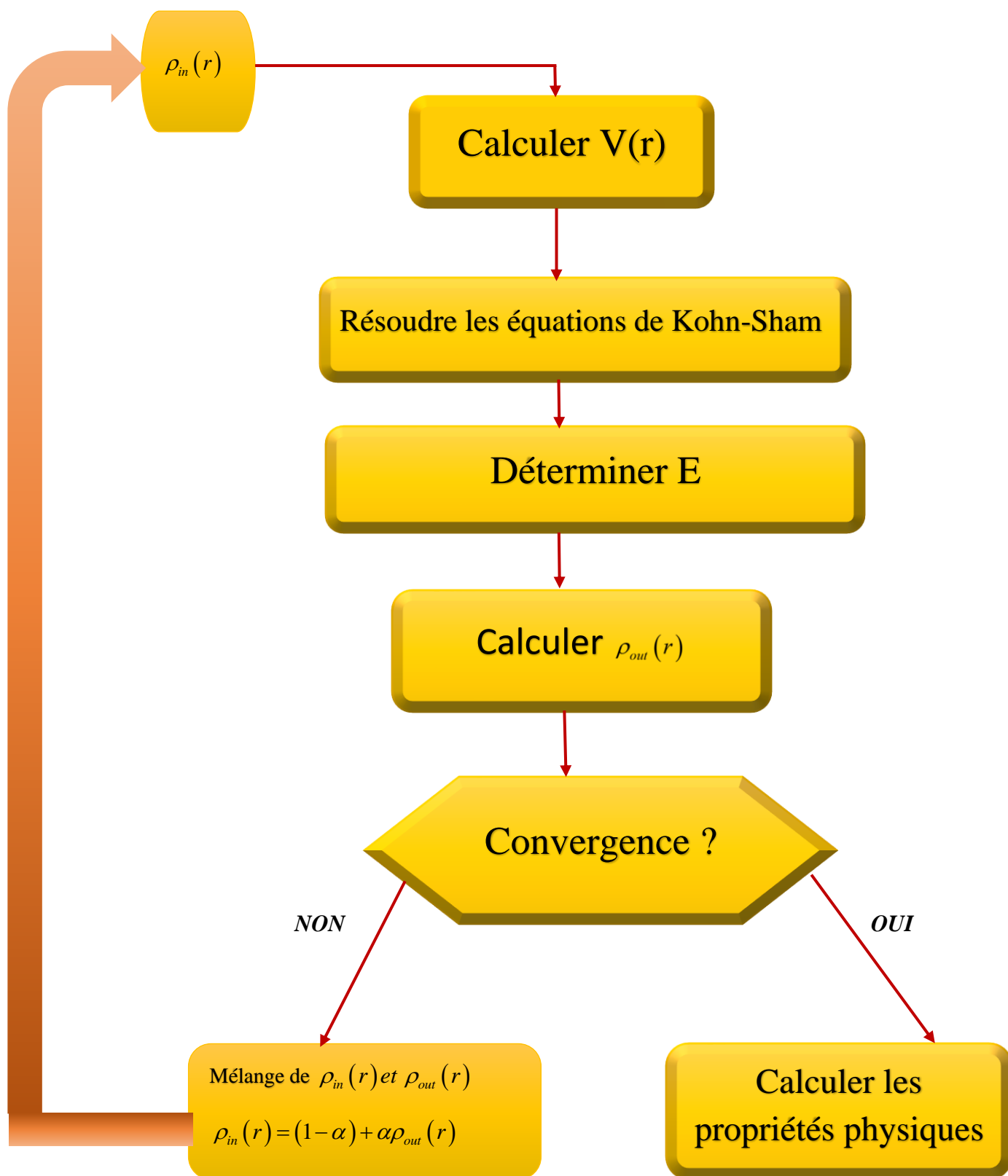


Figure.I.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$, et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

I.7. Différents types de fonctionnelles.

I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

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

L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.31)$$

Telle que $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

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

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.32)$$

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

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] \quad (I.33)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.34)$$

Donc le potentiel d'échange et de corrélation donné par :

$$V_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r})) \varepsilon_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.35)$$

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides. Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes ou des métaux comportant des métaux de transition et autre problème la bande interdite.

La LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [15]. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donnée naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

I.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. c-à-d inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation.

Dans ce cas, la contribution de l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I.36)$$

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

La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre bien qu'elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), aussi fournissent des bons résultats pour les modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans la LDA.

I.7.3. L'approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{eff},\sigma}^{KS} \right] \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \xi_{i,\sigma} \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{I.37})$$

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

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

$$V_{\text{eff},\sigma}^{KS} = V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{I.38})$$

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

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

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [16] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par apport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides). La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [17] est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{\text{mbj}}(r) = cv_{x;\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.39})$$

Avec :

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

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

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

Le potentiel Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien.

$x_\sigma(r)$ est déterminée par une équation non-linéaire impliquant $\rho_\sigma, \nabla_{\rho_\sigma}, \nabla^2 \rho_\sigma$ et t_σ

La fonction b_σ est donné par :

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.40})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson [17]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle.

Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [17]. Ce

paramètre a été choisis pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\bar{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.41})$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système. $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$. Généralement, le gap augmente avec le paramètre c [18].

I.8. Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Dans ce chapitre, nous avons présenté la DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail.

De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses application. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Référence:

- [1] I. H. Calderon, **Optical properties, and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors**, in II-VI semiconductors materials and their Applications, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [2] Kittel, introduction à la physique de l'état solide, (1996).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
- [5] W. Pauli Jr., Z. Phys. 31, 765 (1925).
- [6] V. Fock, Z.Phys.,126(1930), 62, 795 (1930).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976).
- [10] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [11] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).
- [12] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc.26 ,376(1930).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [14] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [15] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids," Physical Review B, vol. 53, no. 3, 1996.
- [16] F. Tran and P. Blaha, phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [18] Koller D, Tran F, Blaha P. Merits and Limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, Phys. Rev. B83, 195134-195144 (2011).

Chapitre II

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

II.1. Introduction :

Il existe différentes méthodes de calculs des structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précisées. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées est développée par Andersen[1], la méthode (FP-LAPW) constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater[2]. Ainsi, avant de la décrire, nous allons tout d'abord présenter la méthode APW. Pour un cristal, l'espace est divisée en deux régions.

La première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K développé par Blaha et Schwarz[3], basé sur la méthode FP-LAPW.

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

Slater [2] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basé sur la DFT.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ❖ Des sphères « Muffin-Tin » (MT) (I) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ❖ Une région interstitielle restante (II) (l'espace vide).

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse[4].

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure (II-1).

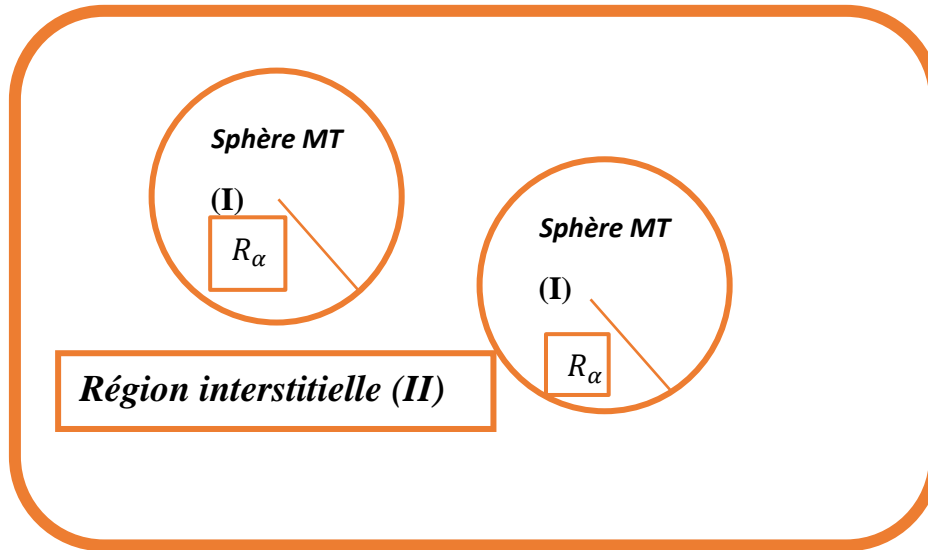


Figure II.1: Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

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

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha : r \in II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha : r \in I \end{array} \right\} \quad (II-1)$$

Ω : Le volume de la cellule

R_α : Représente le rayon de la sphère MT

C_G et A_{lm} : Les coefficients de développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

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

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère[1], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II-3)$$

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation Muffin-Tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-4})$$

j_l : La fonction de Bessel

R_α : Est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnelle dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_1(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_1(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [5] et Anderson [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison

linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

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

II.3.1. Principe de la méthode (LAPW) :

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

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

Ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW) :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{array} \right\} \quad (\text{II-6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . 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 :

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

Avec : $O\left((E - E_l)^2\right)$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Le passage vers cette méthode introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

Si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.3.2. Les énergies de linéarisation (E_l) :

Pour obtenir de meilleurs 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 dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et $O(E - E_l)^4$ respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égale à la valeur de E nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états du cœur avec la même valeur l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non-orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de l'énergie E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergies ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique E_l , doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande à le même l .

II.3.3. Détermination des fonctions de base :

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1- La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaire l_{\max} et pour la représentation du coefficient G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} , tels que : $R_{MT}G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_{MT}G_{\max}$ dans la gamme 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{\max} = 8$.

II.4. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies des bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant.

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

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergies multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locale [6].

II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

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

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [7].

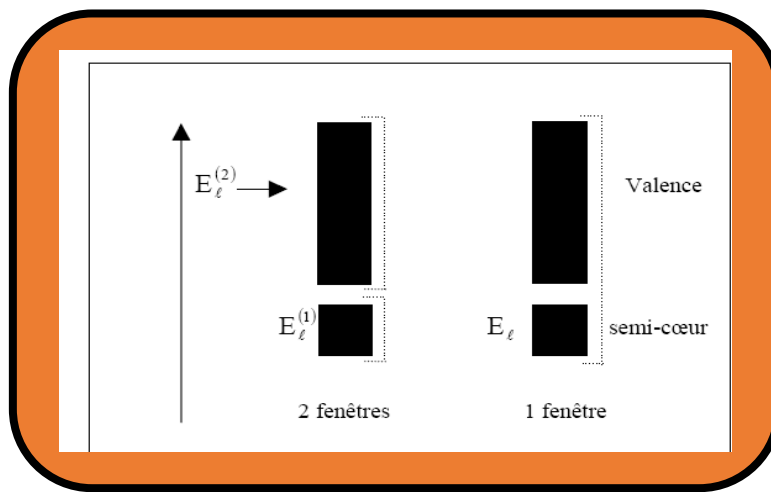


Figure.II.2 : Les fenêtres d'énergies multiple.

II.4.2. 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 [8] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

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

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour l et m donné est également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.4.3. 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 acquièrent toutes les deux une limitation importante[9].

Cette méthode est appelée « APW+Lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+Lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

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[10].

II.5. Description générale du code de simulation WIEN2K :

Le code de simulation a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P.,Schwartz K.,Sorintin P.,et Trickey S.B. en 1990 [11, 12].

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...).

Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-SHEL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- ❖ Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- ❖ La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- ❖ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- ❖ La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- ❖ Les spectres d'émissions et d'absorption aux rayons X.
- ❖ Les propriétés optiques.

II.5.1. L'algorithme de WIEN2K :

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

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (d'habitude elle est prise égale à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. Donc il contrôle le fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est *cas.outputnn*.
- **SGPOUP** : détermine le groupe spatial (*spacegroup*) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*. Le fichier de sortie est alors *cas.struct-sgroup*.
- **SYMMETRY** : c'est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type du réseau, nombre atomique des atomes constituant notre matériau et leurs positions...etc). Il détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART** : produit des densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est-à-dire états du cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales...). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale à -6.0 Ry.
- **KGEN** : génère une maille K dans la zone de *Brillouin*. On spécifie le nombre de points K dans la première zone de *Brillouin*.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent) par la superposition des densités atomiques fabriquées dans le sous-programme LSTART.

II.5.2. Le calcul SCF :

L'initialisation du calcul ayant ainsi été créée, le processus SCF est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Le cycle SCF peut être invoqué par la commande *run_LAPW* qui comprend les étapes suivantes :

- ❖ **LAPW0** : génère le potentiel (somme du potentiel de coulomb et potentiel d'échange et de corrélation) à partir de la densité d'électron totale. Il divise l'espace en sphère MT et région interstitielle, et calcule V_{xc} numériquement.
- ❖ **LAPW1** : c'est le sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (il calcule les bandes de valence) par une méthode de diagonalisation. Ce programme consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- ❖ **LAPW2** : il calcule l'énergie de Fermi, les densités de valence (à partir des vecteurs propres) constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- ❖ **LCORE** : calcul les états du cœur de la partie sphérique du potentiel et leurs densités.
- ❖ **MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Le fichier *cas-scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

II.5.3. Calcul des propriétés

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

- ✓ **OPTIMIZE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- ✓ **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- ✓ **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.
- ✓ **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.
- ✓ **XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

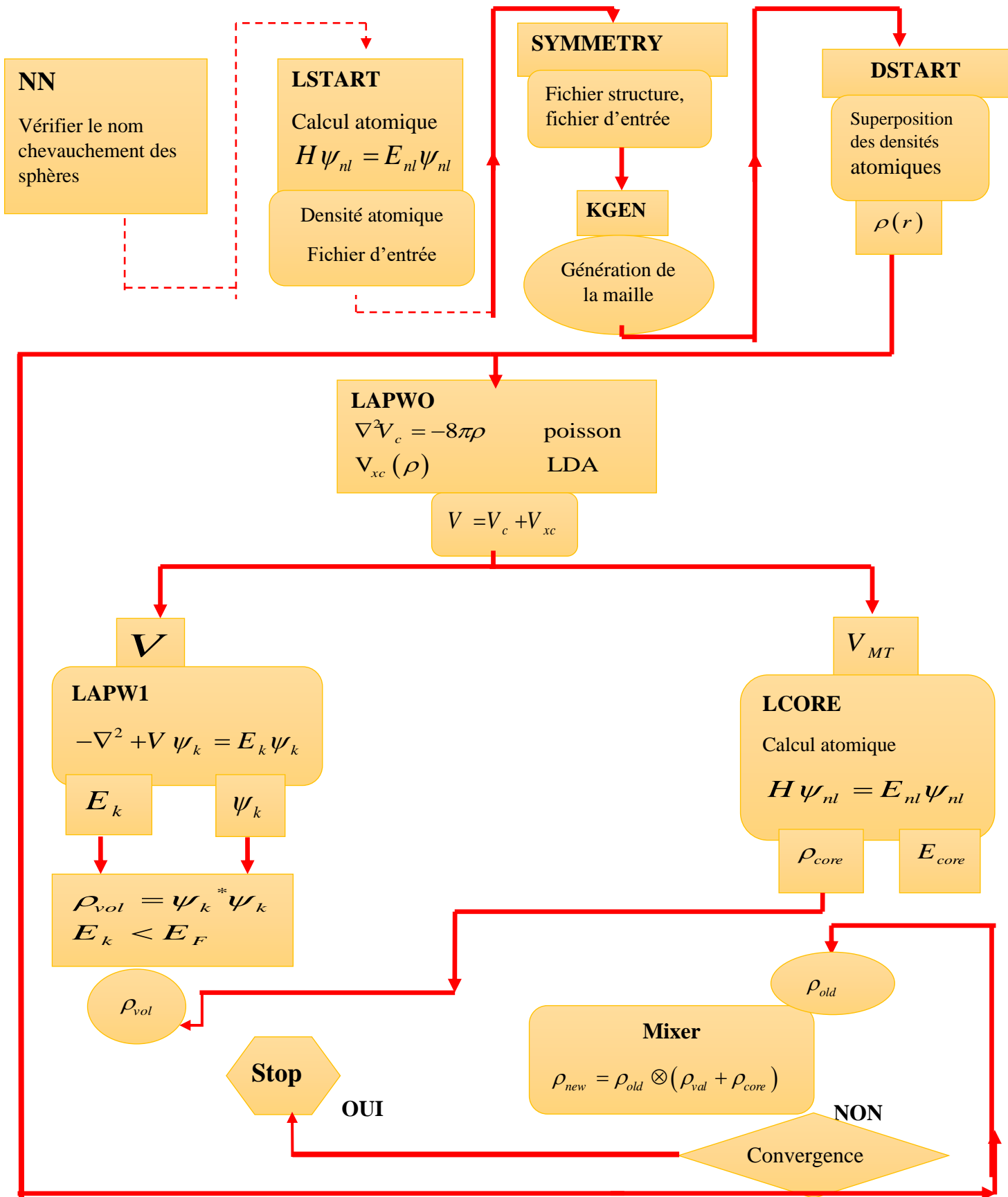


Figure.II.3 : L'organigramme des programmes du code WIEN2K.

Référence :

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 5 N, 846 (1937).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. Comp. Phys. Commun. 59, 399(1990).
- [4] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [5] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J. Phys.F5,2041(1975).
- [6] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW- method, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2ème Edition, (2006).
- [7] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [9] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15(2000).
- [10] G.H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [11] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

Chapitre III

*Généralités sur les alliages
d'Heusler et half-Heusler*

III.1. Introduction :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétiques des alliages d'Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliage d'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 Cu₂MnAl [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 d'Heusler sont présentées dans la figure suivante.

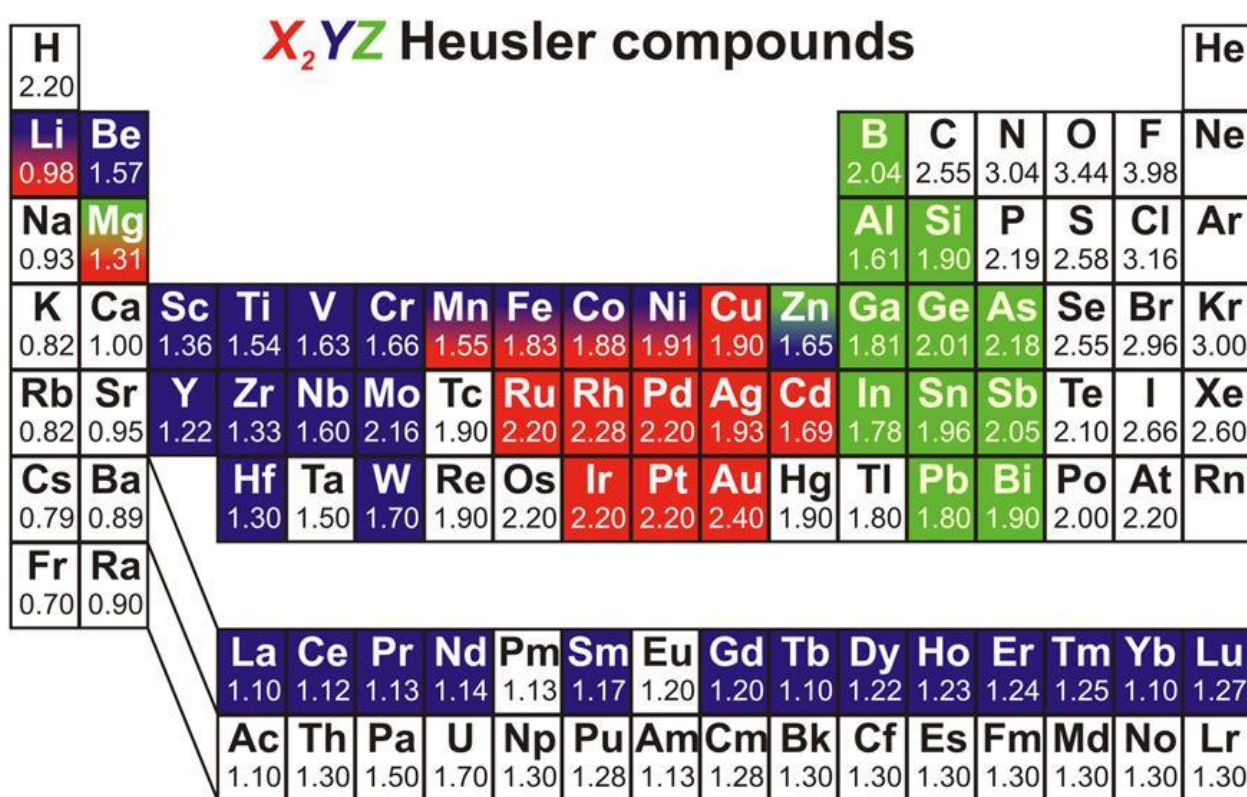


Figure. III.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par une combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Etonnamment, les propriétés de nombreux composés d'Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3].

Les alliages d'Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposé du spin. Ces

composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui rend les matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

III.2. Les alliages d'Heusler :

III.2.1. Définition :

X_2YZ est la formule générale des alliages d'Heusler. Généralement les métaux de transition sont X et Y, et l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [4].

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 [5].

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 [6].

III.2.1.1. Structure cristalline :

Selon le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225) les alliages d'Heusler de type X_2YZ se cristallisent avec Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) comme prototype [5.6], la position $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) est occupée par les atomes X, quant aux position $4a$ (0,0,0) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure $L2_1$, se constitue de quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

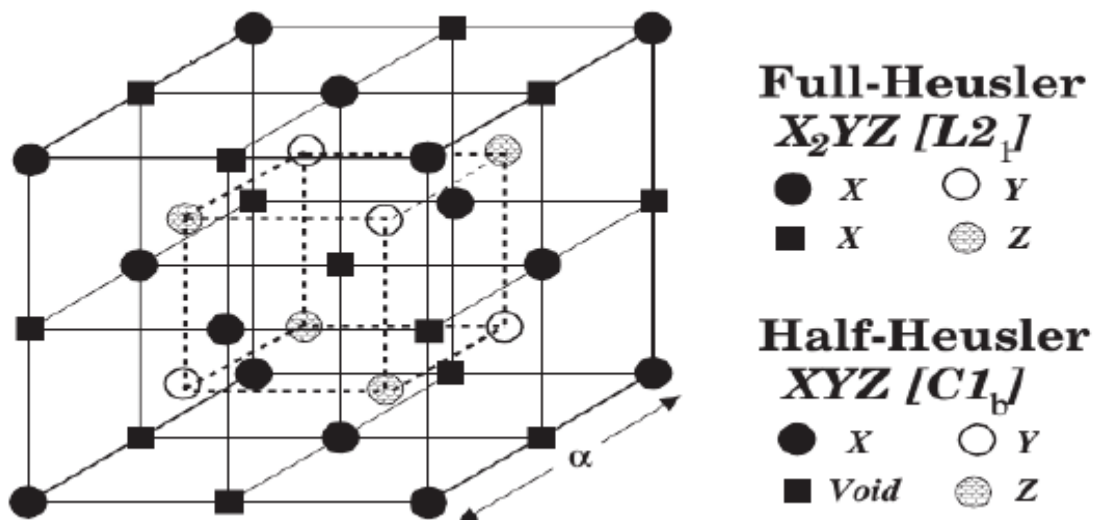


Figure. III.2 : Structures $C1_b$ et $L2_1$ adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler [7].

III.2.2. Les alliages d'Heusler inverses :

Les Full-Heusler inverses ont la formule où la X_2YZ valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [8].

III.2.3. Les alliages d'Heusler quaternaires :

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom des composés d'Heusler de type $LiMgPdSb$ [9] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X', et Y sont des atomes de métaux de transition. 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 [10].

III.2.4. Les alliages Full-Heusler

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est X_2YZ dont X et Y les 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 $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype.

III.2.5. Les alliages Half-Heusler

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [11].

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.

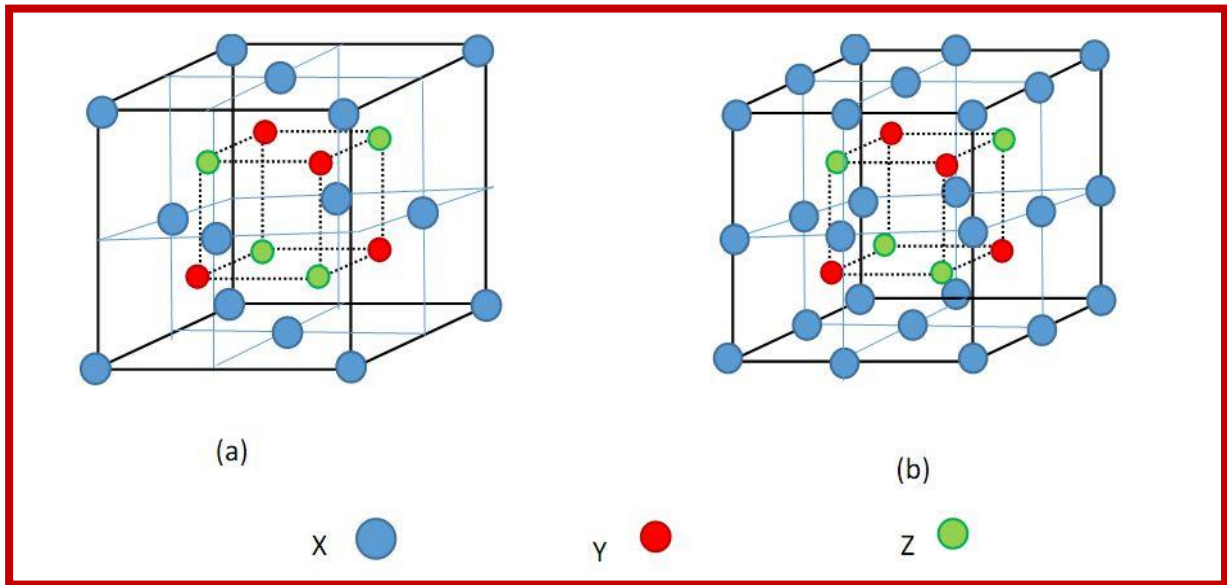


Figure. III.3 : Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X₂YZ (b).

III.2.5.1. Structure cristalline

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F\bar{4}3m$, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (**Figure. III.4**). Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [12]. Les positions occupées sont 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le **tableau. III.1**.

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

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

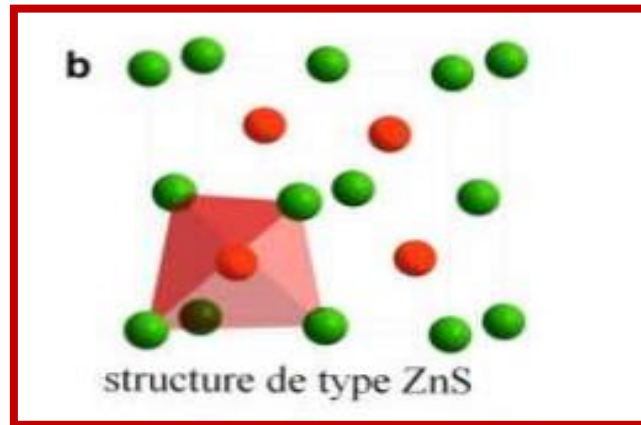


Figure. III.4 : La structure Zinc Blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.

III.3. Le Magnétisme et les alliages d'Heusler

III.3.1. Les différentes formes de magnétisme

L'état magnétique de la matière dépend de :

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

Type	Comportement	Arrangement
Diamagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Non magnétique ✓ Pas d'interaction ✓ Lorsqu'on applique un champ H, on obtient un moment magnétique opposé au H. 	
Paramagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Magnétique ✓ Les moments désordonnés dans toutes les directions ✓ Pas d'interaction ✓ Lorsqu'on applique un champ H, on obtient $M_{tot} \neq 0$ 	
Ferromagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Magnétique ✓ Ordonnés parallèlement ✓ Existe une interaction ✓ Distance plus (AFM) ✓ Moment résultant non nul $M_{tot} \neq 0$ même pour $H=0$ 	
Antiferromagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Magnétique $M_{tot} = 0$ ✓ Ordonnés antiparallèlement ✓ Existe une interaction ✓ Distance suffisamment petites 	
Ferrimagnétique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Atomes magnétiques ayant des M différents $M_{tot} \neq 0$ ✓ Ordonnés antiparallèlement ✓ Existe une interaction. ✓ Distances suffisamment petites. 	

Tableau. III.2 : Les différents types du comportement magnétique.

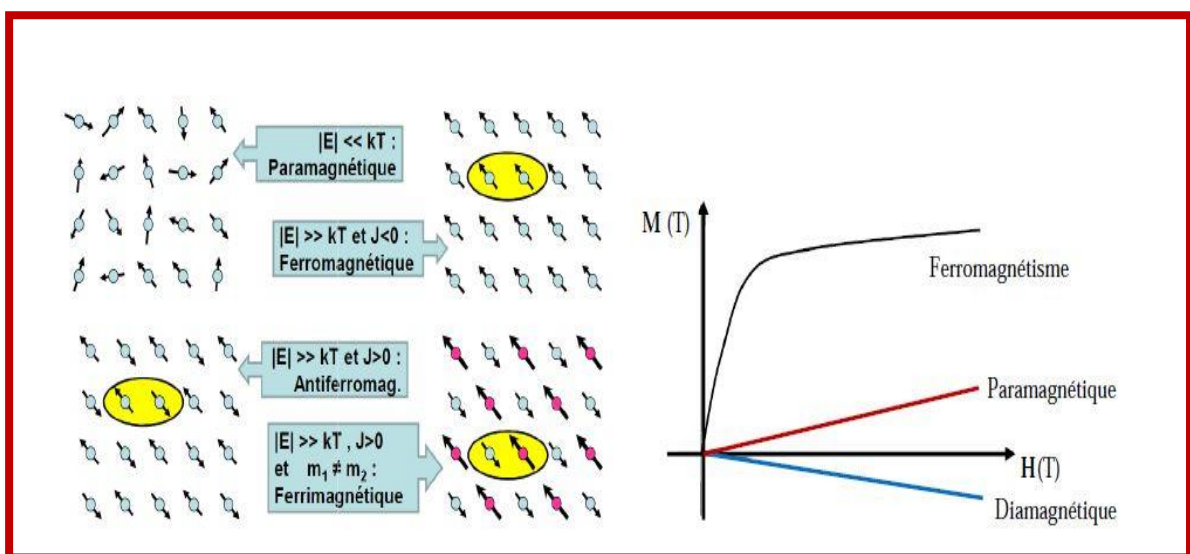


Figure.III.5 : Classification des matériaux magnétiques[13].

III.3.2. Origine du gap dans les alliages demi-Heusler

Pour donner une idée sur l'origine du gap dans les alliages demi-Heusler, on prend l'exemple de la densité d'états de l'alliage demi-Heusler le plus connu NiMnSb (Figure III.6) :

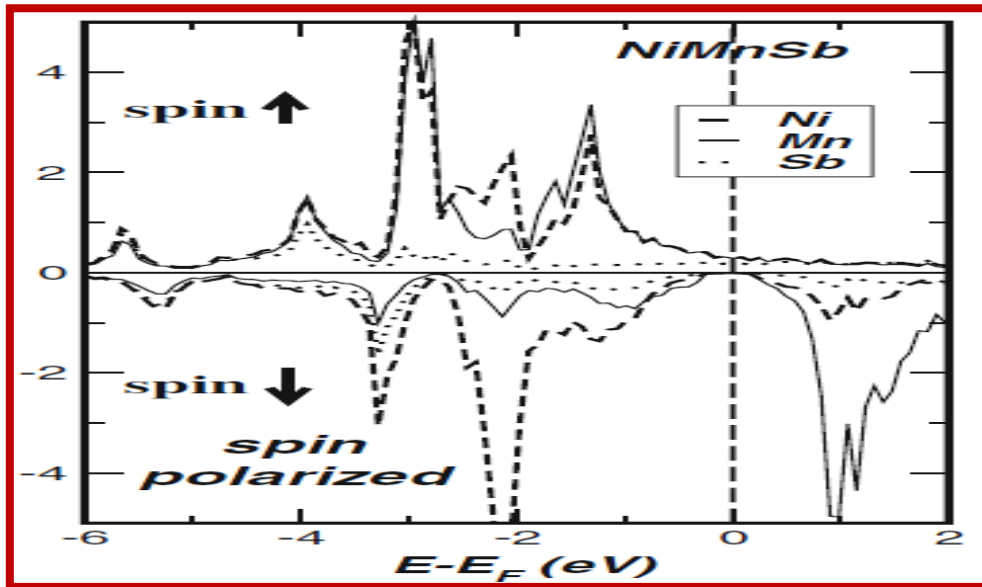


Figure.III.6 : Densité d'états de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [14].

Dans les alliages demi-Heusler, le gap provient essentiellement de la forte hybridation entre les états *d* de plus basse énergie du métal de transition à haute valence comme *Ni* et les états *d* de plus haute énergie du métal de transition à basse valence comme *Mn*, ceci mène à la formation des orbitales liantes et antiliantes séparées par un gap, comme il est présenté schématiquement sur la (Figure III.7).

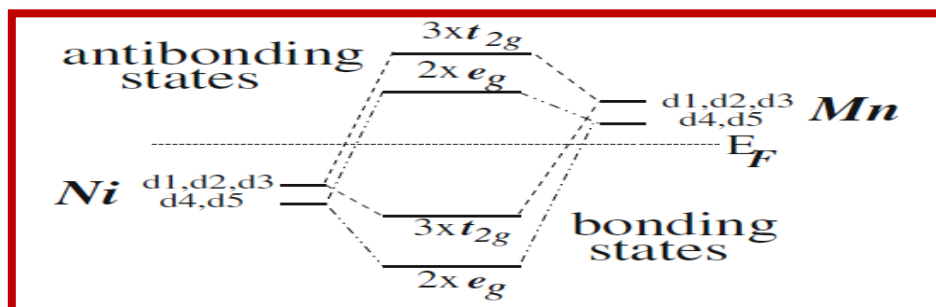


Figure. III.7 : Illustration schématique de l'origine du gap dans le canal spin down dans les alliages demi-Heusler.

D'après les courbes de densité d'états NiMnSb, les orbitales liantes hybridées sont situées principalement sur le site du métal de transition à haute valence, et les orbitales antiliantes vides sont situées sur le site du métal de transition à basse valence. L'origine du gap dans le canal spin down dans les alliages demi-Heusler est très similaire à celle du gap observé dans les composés semiconducteurs tel que GaAs, où le gap est imposé par l'hybridation des états inférieurs $s-p$ de *As* avec les états $s-p$ de *Ga* qui sont énergétiquement plus élevés. Le gap dans les composés demi-Heusler, demi-métalliques de structure $C1_b$ est normalement un gap indirect, entre le maximum de la bande de valence au point Γ et au minimum de la bande de conduction au point X.

III.3.3. Rôle de l'élément $s-p$ dans les alliages demi-Heusler

L'élément $s-p$ n'est responsable de l'existence du gap pour les spins minoritaires, mais il est néanmoins très important pour les propriétés physiques des alliages demi-Heusler et pour la stabilité structurale de la structure $C1_b$. Un atome *Sb* a 5 électrons de valence ($5s^2 5p^3$) ; dans NiMnSb, chaque atome *Sb* introduit une bande s profonde à environ -12 eV et trois bandes p au-dessous du centre de la bande d , ces bandes accueillent un total de 8 électrons par unité de cellule, de sorte que formellement *Sb* agit comme un ion Sb^{3-} , de manière analogue à l'atome *Te* ou à l'atome *Sn* qui se comportent dans ce type de composés comme l'ion Te^{2-} ou l'ion Sn^{4-} respectivement. C'est que les bandes s et p accueillent 8 électrons par cellule unitaire, réduisant ainsi efficacement la charge des états d du métal de transition.

Cela ne signifie pas que localement un tel transfert de charges existe ; en fait, les états s et p s'hybrident fortement avec les états d du métal de transition et la charge dans ces bandes est délocalisée et *Sb* perd un électron, si l'on compte la charge dans les cellules de Wigner-Seitz.

L'élément $s-p$ est très important pour la stabilité structurale des alliages demi-Heusler. Par exemple, il est difficile d'imaginer que les alliages demi-métalliques NiMn et PtMn existent réellement dans la structure zinc blende, puisque les alliages métalliques préfèrent les structures hautement ordonnées telles que fcc, bcc, hcp...etc. Les éléments $s-p$ sont donc incontournables pour la stabilité des alliages de structure $C1_b$.

Une autre propriété de l'élément $s-p$ mérite d'être mentionnée : la substitution de l'élément $s-p$ dans NiMnSb par *Sn*, *In* où *Te* détruit la demi-métallicité [14], contrairement à la substitution de *Ni* par *Co* ou *Fe*. En effet, le moment total de $4\mu_B$ pur NiMnSb est réduit à $3\mu_B$ dans CoMnSb et à $2\mu_B$ dans FeMnSb, préservant ainsi la demi-métallicité. Dans NiMnSn, le moment total est réduit à $3.3\mu_B$ au lieu de $3\mu_B$ et dans NiMnTe, le moment total n'augmente qu'à $4.7\mu_B$ au lieu de $5\mu_B$.

Ainsi, en changeant l'élément $s-p$, il devient difficile de conserver la demi-métallicité puisque la densité d'états change plus [14].

III.3.4. Le comportement de Slater-Pauling

Les alliages d'Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient selon le nombre d'électrons de valence (N_v) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé Slater-Pauling [15, 16].

Le moment total des alliages half Heusler (half métallique) peut être estimé par la règle simple $\mu_{tot} = Z_t - 18$ étant donné que Z_t est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down $Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, tandis que le moment total μ_{tot} est comme selon : $\mu_{tot} = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$.

III.4. Les demi-métaux :

La première apparition du terme « demi-métal » est le début des années 1980 [17]. Dans un demi-métal, d'après **De. Groot**, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« $up \uparrow$ » ou « $down \downarrow$ ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up ou down).

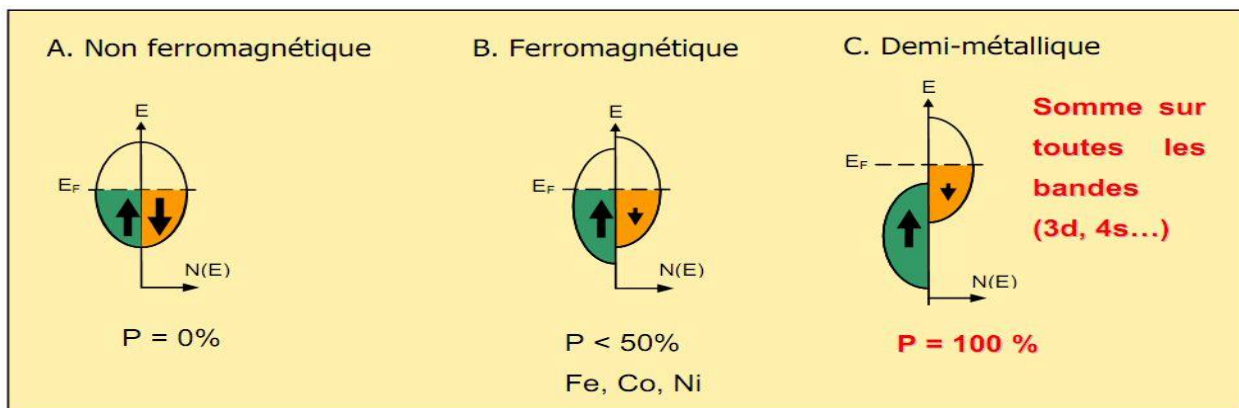


Figure. III.8 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

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

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

III.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique

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

III.5.1. Définition de la spintronique

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concernent la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975[18], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson et Silsbee en 1985[19], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Giant Magnétorésistance) découvert par Fert.etal en 1988 [20], et Grünber et al. En 1989 [21].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le *Fe* ou le *Co*, les bandes *d*, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down sont différentes. On parle alors de spins majoritaires et spins minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down

modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

III.5.2. Magnétorésistance Géante (GMR)

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

$$M_R = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (\text{III-1})$$

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

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs (**Figure.III.9**), est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement **Ferro/Métal/Ferro** où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée douce. Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure".

D'une manière générale, des matériaux ferromagnétiques avec des coercitifs plus élevés que ceux de la couche douce sont utilisés, mais la différence de coercitif peut aussi être obtenue par "durcissement" à l'aide d'un couplage ferro-antiferro, permettant de décaler d'hystérésis des couches ferromagnétiques.



Figure.III.9 : Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.

III.5.3. Magnétorésistance Tunnel (TMR)

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

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou de l' Al_2O_3 . Bien que les premières observations de cet effet aient été faites en 1975 par Julliere [18], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. Sur des empilements Co/ Al_2O_3 /CoFe [22], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métallique), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métalliques les plus connus sont le Fe_3O_4 , le CrO_2 ou les alliages d'Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans

des MTJ avec des électrodes d'alliage d'Heusler (330% à température ambiante [23]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

III.5.4. Les applications

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

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl [23], et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [24]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur les alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heusler. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heusler, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heusler. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [25]. A différence d'autre demi-métaux comme le magnétique (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages d'Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages d'Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originale. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudié dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9 % de déformation sous des champs relativement faibles.

Référence:

- [1] R.A.de Groot and F.M. Mueller, "New Class of Materials:Half-Metallic Ferromagnets,"Phys. Rev. Lett., vol.50, no. 25, pp.2024-2027 (1983).
- [2] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, p. 219, 1903.
- [3] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 668(2007).
- [4] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 104330 (2003).
- [5] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 1909(1997).
- [6] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 5339(2007).
- [7] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 413(1975).
- [8] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février numéro 69 (2008).
- [9] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. **105**, 07E901 (2009).
- [10] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B **83**, 184428 (2011).
- [11] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [12] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer;75-184, (1988).
- [13] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. J. Magn. Magn. Mater. 124 305(1993).
- [14] Galanakis, I. Theory of Heusler and Full-Heusler compounds. In Heusler Alloys (pp. 3-36). Springer International Publishing (2016).
- [15] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel, | Phys. Rev., vol. 49, no. 7, pp. 537–545, (1936).
- [16] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals, | Phys. Rev., vol. 54, no. 11, pp. 899–904, (1938).
- [17] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).
- [18] M. Julliere. Physics Letters A, 54:225 –226, (1975).
- [19] M. Johnson and R. H. Silsbee... Phys. Rev. Lett., 55:1790–1793, (1985).

- [20] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472–2475, (1988).
- [21] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39:4828–4830, (1989).
- [22] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. *Applied Physics Letters*, 69:708–710, (1996).
- [23] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95:182502, (2009).
- [24] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. *Journal of Applied Physics*, 105:07B110, (2009).
- [25] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12 :1827, (2000).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

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

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés structurales telles que : le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, ainsi que les propriétés électroniques telles que : la structure des bandes, la densité d'états totale et partielle et aussi les propriétés magnétiques des composés de type XYZ Half-Heusler RbCrZ (Z=S, Se, Te).

IV.2. La structure cristalline des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)

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

Les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) se cristallisent dans une structure cubique à faces centrée (CFC) CI_b , avec trois arrangements possibles ont été pris en compte :

<i>L'atome</i>	<i>Type I</i>	<i>Type II</i>	<i>Type III</i>
<i>Rb</i>	$(0.25, 0.25, 0.25)$	$(0, 0, 0)$	$(0.5, 0.5, 0.5)$
<i>Cr</i>	$(0.75, 0.75, 0.75)$	$(0.75, 0.75, 0.75)$	$(0.75, 0.75, 0.75)$
<i>Z (S, Se, Te)</i>	$(0, 0, 0)$	$(0.25, 0.25, 0.25)$	$(0, 0, 0)$

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

La représentation de la structure cristalline des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) est schématisé dans la figure. IV.1.

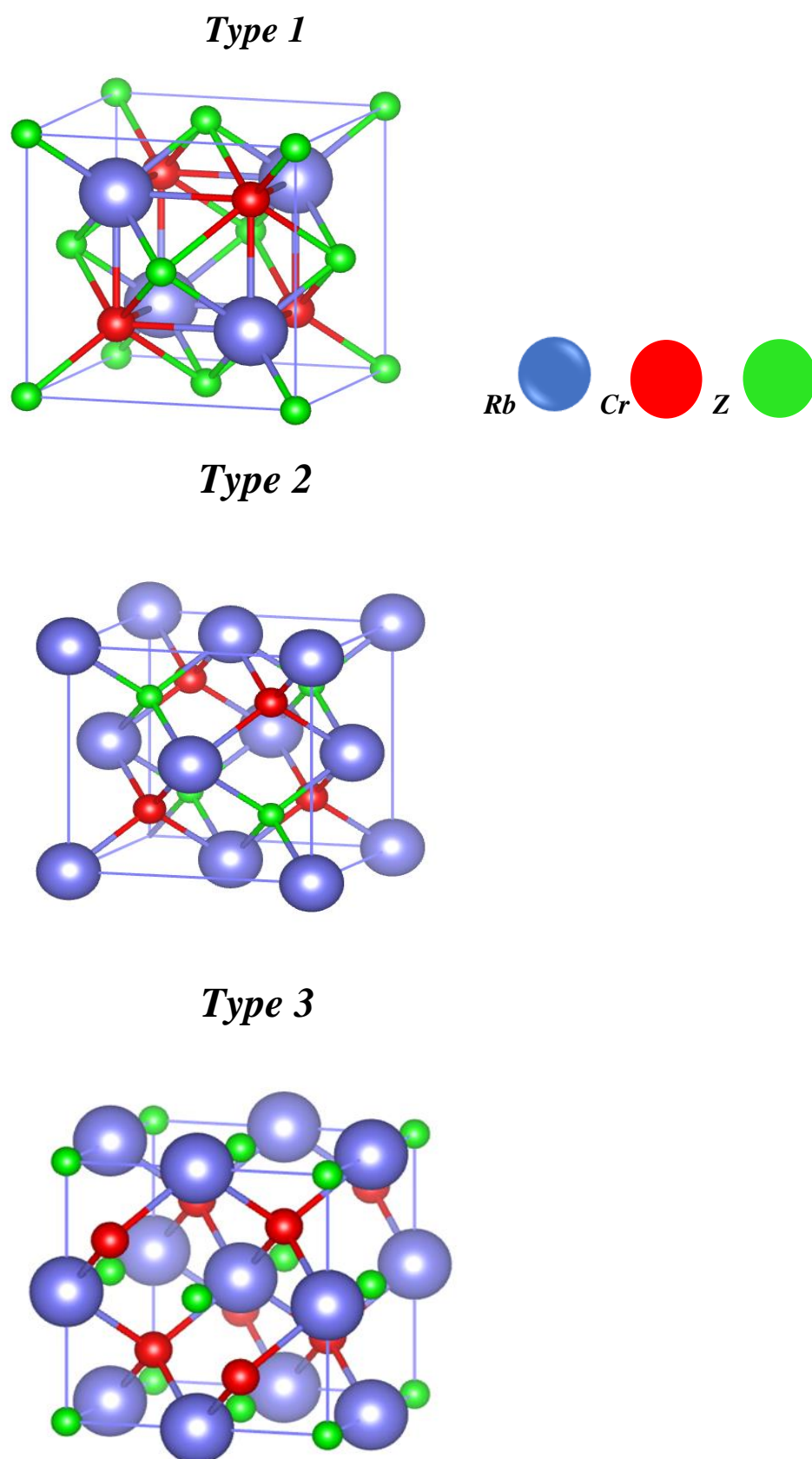


Figure. IV.1 : Structure cristalline des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) dans les trois types.

IV.3. Détails de calculs

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

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- L'approximation modifiée de Beck-Johnson (mBJ) [4].

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

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

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

Les rayons de Muffin-Tin (RMT), donnés en unités atomique (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour les atomes Rb, Cr, S, Se et Te (**Tableau (IV.2)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Ce choix est basé sur deux critères :

- 1) Assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-Tin).
- 2) Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin).

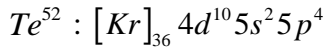
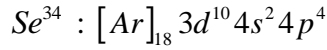
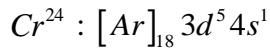
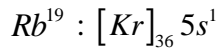
- ❖ Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max}$ avec R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

- ❖ G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- ❖ Le nombre de points K considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

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

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :



Les configurations des électrons de valence pour les éléments de transition sont : Rb ($5s^1$), Cr ($3d^5 4s^1$), S ($3s^2 3p^4$), Se ($4s^2 4p^4$) et Te ($5s^2 5p^4$).

Les composés présentent 13 électrons de valence.

IV.3.1. Convergence de $R_{MT} * K_{max}$ et $N_{K_{point}}$

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

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

<i>L'approximation GGA</i>						
<i>Les composés</i>	<i>Les Types</i>	$R_{MT} K_{\max}$	K_{point}	$R_{MT}(Rb)$	$R_{MT}(Cr)$	$R_{MT}(Z = S, Se, Te)$
<i>RbCrS</i>	<i>Type 1</i>	9	1000	2.5	2.5	2.5
	<i>Type 2</i>	9	800	2.5	2.5	2.5
	<i>Type 3</i>	9	900	2.5	2.5	2.5
<i>RbCrSe</i>	<i>Type 1</i>	9	1000	2.5	2.5	2.5
	<i>Type 2</i>	9	800	2.5	2.5	2.5
	<i>Type 3</i>	9	1000	2.5	2.5	2.5
<i>RbCrTe</i>	<i>Type 1</i>	9	1000	2.5	2.5	2.5
	<i>Type 2</i>	9	1000	2.5	2.5	2.5
	<i>Type 3</i>	9	700	2.5	2.5	2.5

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

- ❖ D'après le tableau, nous remarquons que les trois types du composé ont la même valeur de $R_{MT}K_{\max}$ de l'ordre 9.
- ❖ Et pour les valeurs de K_{point} nous remarquons une différence dans les valeurs pour chaque type du composé entre (700-1000).
- ❖ Comme un exemple, nous montrons sur la figure IV.2 et figure IV.3 la variation de l'énergie totale du système à partir d'un nombre de points spéciaux K_{point} et de $R_{MT}K_{\max}$.

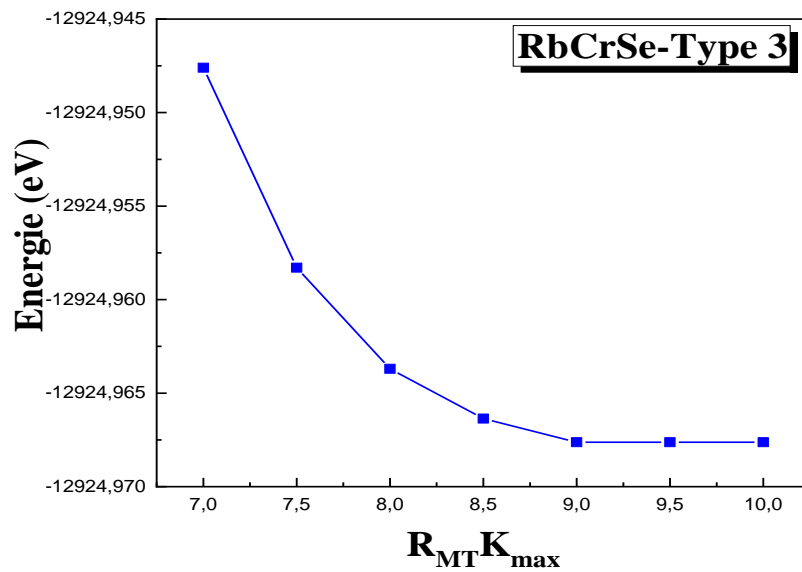


Figure.IV.2 : Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction de paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ des composés RbCrSe pour le type 3.

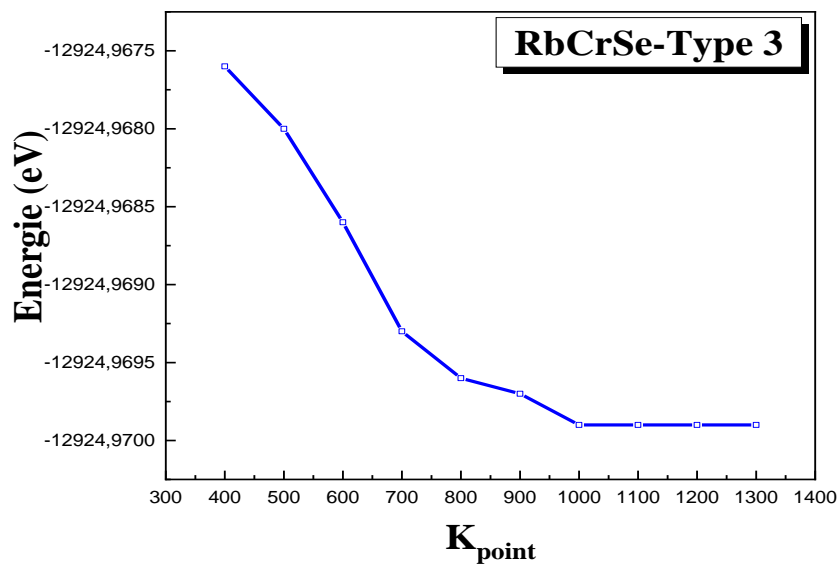


Figure.IV.3 : Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première Zone irréductible de Brillouin.

IV.4. Les propriétés structurales des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)

IV.4.1. Détermination des paramètres structurales des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) :

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales de nos composés. Ce genre d'étude présente un intérêt majeur, car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Les propriétés physiques sont liées à l'énergie totale. Par exemple, la constante du réseau d'équilibre d'un cristal est la constante du réseau qui minimise l'énergie totale. Si l'énergie totale est calculée, toute propriété physique liée à l'énergie totale peut être déterminée.

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA.

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

Pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 voisines de la valeur expérimentale). Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' sont les paramètres structuraux déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7], qui décrit la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B'}{B'(B'+1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (\text{IV.1})$$

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

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

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

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

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

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

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

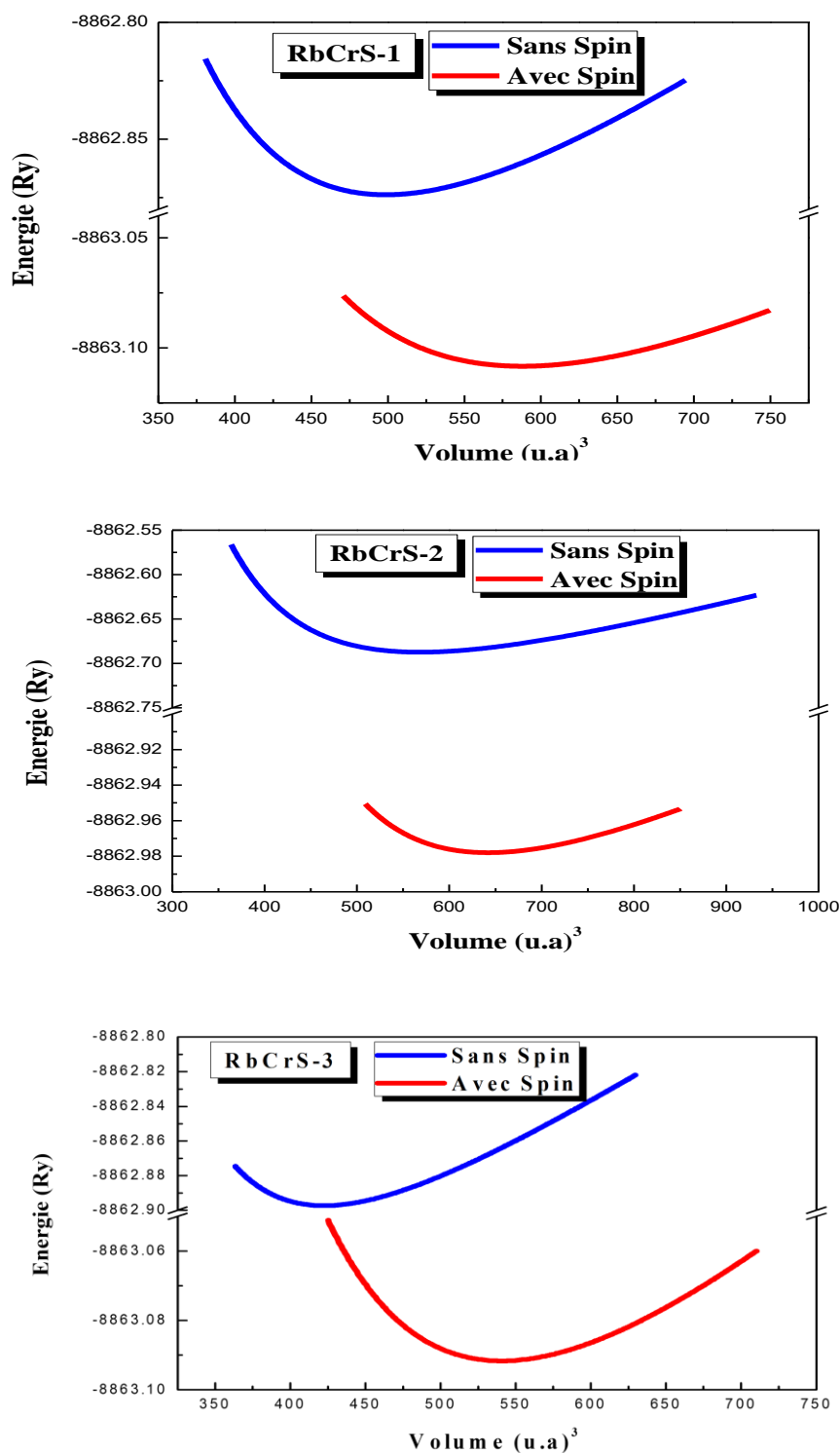


Figure.IV.4.a : La variation de l' énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé RbCrS dans les trois types.

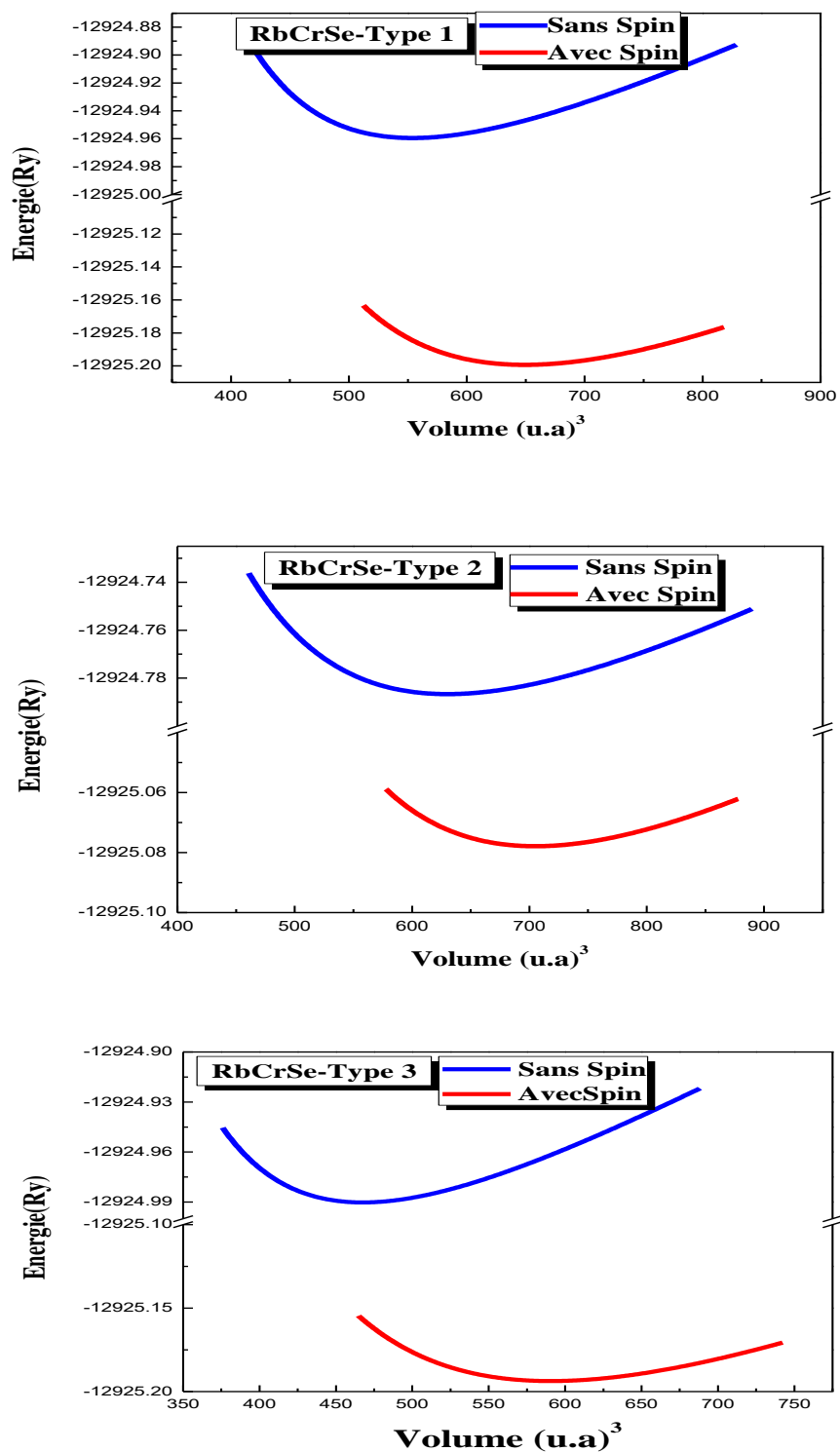


Figure.IV.4.b : La variation de l' énergie en fonction du volume dans les deux cas: magnétique et non magnétique du composé *RbCrSe* dans les trois types.

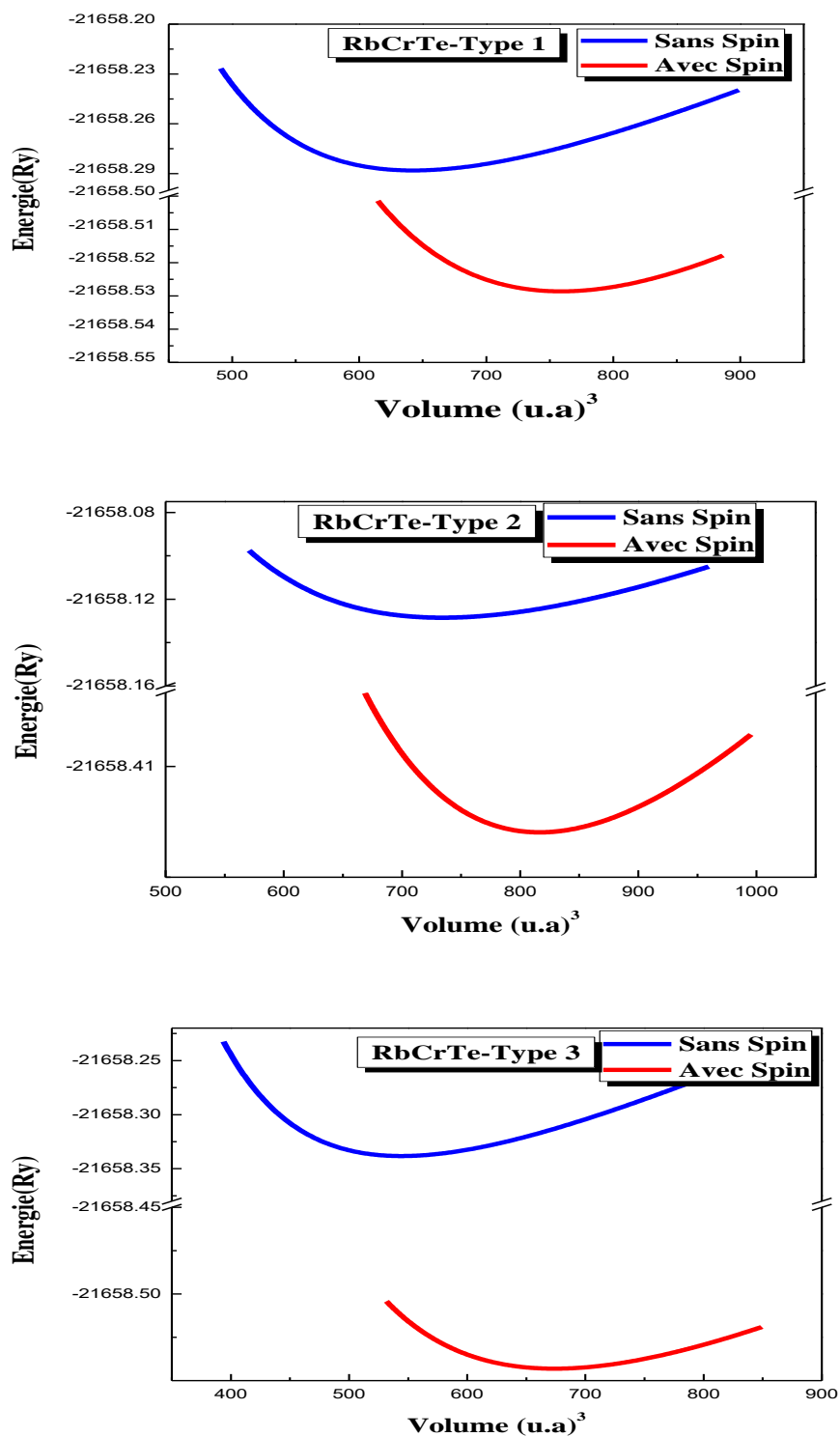


Figure.IV.4.c : La variation de l' énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique du composé *RbCrTe* dans les trois types.

Les composés	Les types	Les grandeurs	GGA		Autre calculs
			Spin	Sans-spin	
RbCrS	Type 1	a (A°)	7.0369	6.6606	7.01^[8]
		B (GPa)	25.9739	34.5076	
		B'	4.6572	4.9867	
	Type 2	a (A°)	7.2464	6.9575	7.21^[8]
		B (GPa)	18.0044	18.8544	
		B'	4.9318	4.7210	
	Type 3	a (A°)	6.8439	6.3039	6.79^[8]
		B (GPa)	29.0646	53.0517	
		B'	4.9261	6.7599	
RbCrSe	Type 1	a (A°)	7.2736	6.8986	7.21^[8]
		B (GPa)	23.0293	30.7920	
		B'	4.5777	5.2638	
	Type 2	a (A°)	7.4763	7.2015	7.49^[8]
		B (GPa)	16.3258	17.6348	
		B'	4.7548	4.5157	
	Type 3	a (A°)	7.0474	6.5193	6.98^[8]
		B (GPa)	26.3756	42.6270	
		B'	4.7706	5.9393	
RbCrTe	Type 1	a (A°)	7.6620	7.2482	7.63^[8]
		B (GPa)	19.4869	26.9012	
		B'	4.4927	5.4837	
	Type2	a (A°)	7.8509	7.5777	7.81^[8]
		B (GPa)	14.1183	15.6700	
		B'	4.5521	4.3016	
	Type3	a (A°)	7.3643	6.8585	7.30^[8]
		B (GPa)	23.5888	36.3735	
		B'	4.7443	5.1372	

Tableau.IV.3 : Le paramètre de la maille a (A°), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B'.

D'après les résultats de ce tableau, on a observé que :

- Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les trois composés dans différents types.
- Lorsqu'on remplace l'atome **S** par l'atome **Se** on observe une augmentation du paramètre de maille de maille (*a*) avec une diminution de module de compressibilité **B**, tandis que le paramètre de maille (*a*) diminue de type 2 vers type 3 pour le composé **RbCrSe** avec une augmentation de module de compressibilité **B**.
- D'un autre côté, si on remplace l'atome **S** par l'atome **Te**, on constate une augmentation du paramètre de maille (*a*) avec une diminution de module de compressibilité **B**.
- La représentation de module de compressibilité dans le Tableau.IV.3 montre que le composé **RbCrS** a un module de compressibilité supérieure à celle des composés **RbCrSe** et **RbCrTe** dans tous les types ce qui suggère que le composé **RbCrS** est plus durs que les autres composés.
- Notons enfin que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome **Z** des atomes **S**, **Se**, **Te**. Cependant, le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il diminue lorsque le numéro atomique de l'atome **Z** augmente.

Donc, nos résultats sont similaires à plusieurs d'autres résultats issus de la bibliographie.

IV.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés **RbCrZ** (**Z=S, Se et Te**)

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

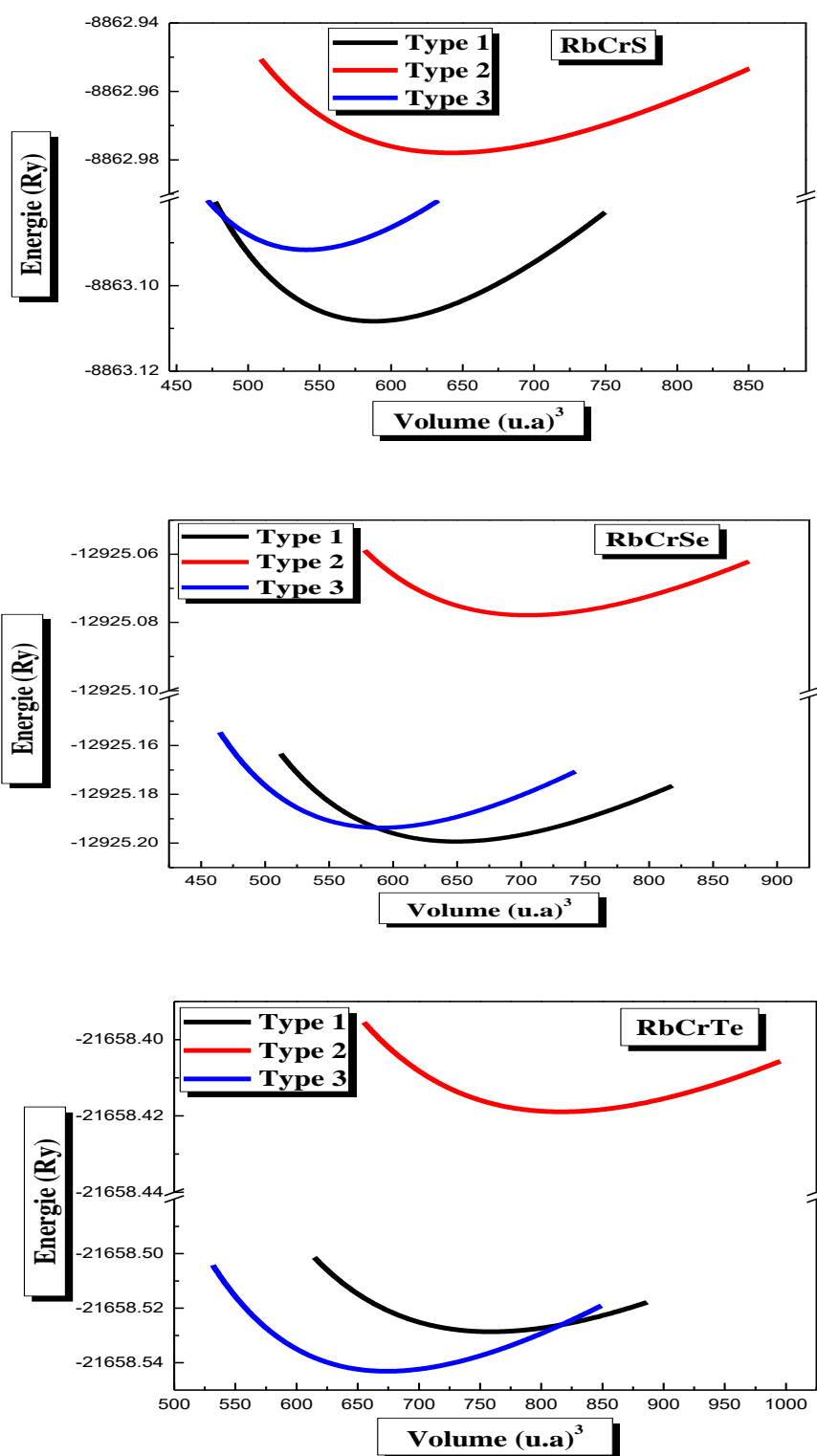


Figure.IV.5 : La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).

- ❖ On remarque que la représentation de l'énergie en fonction du volume des composés $RbCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) dans le cas magnétique montre une stabilité de structure pour le type 1 des composés $RbCrS$ et $RbCrSe$ et type 3 pour le composé $RbCrTe$.

IV.4.3. Les distances interatomiques

La distance entre deux atomes qui exprime la longueur de la liaison varie selon la nature des deux atomes. Avant de calculer les distances interatomiques, nous remarquons quatre types de liaisons $Rb-Rb$, $Rb-Cr$, $Rb-Z$ ($Z=S, Se, Te$) et $Cr-Z$ ($Z=S, Se, Te$) dans l'état le plus stable, et les distances interatomiques sont calculés à l'aide de l'approximation GGA sont présentées dans le **Tableau IV.4**.

Les composés	Distance N-N (u.a)			
	Rb-Rb	Rb-Cr	Rb-Z (Z=S, Se, Te)	Cr-Z (Z=S, Se, Te)
<i>RbCrS-1</i>	4.9568	3.5050	3.0354	3.0354
<i>RbCrSe-1</i>	5.1432	3.6368	3.1495	3.1495
<i>RbCrTe-3</i>	5.2073	3.1888	3.6821	3.1888

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

D'après les résultats de ce tableau, on peut simplement observer que :

- ❖ La remplacement de l'atome S par l'atome Se et puis par l'atome Te augmente la distance $Rb-Z$ ($Z=S, Se, Te$) de 3.0354 \AA à 3.6821 \AA .
- ❖ Si on remplace l'atome S par l'atome Se ensuite l'atome Te . on note une augmentation dans la distance $Cr-Z$ de 3.0354 \AA à 3.1888 \AA , tandis que la remplacement de l'atome Se par Te donne un petit changement par une différence de 0.03 \AA .
- ❖ D'un autre coté, nous observons que la distance de $Rb-Cr$ augmente lors de remplacement de l'atome S par l'atome Se de $(3.5050 \text{ à } 3.6368) \text{ \AA}$, tandis que cette distance diminue lors de remplacement de l'atome Se par Te .
- ❖ On dit que la distance entre $Rb-Rb$ est supérieure de 4.9568 \AA jusqu'à 5.2073 \AA par rapport aux autres liaisons atomiques.

IV.5. Les propriétés électroniques des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)

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 utilisés la méthode FP-LAPW avec les deux approximations GGA et mBJ. Nous calculons les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'états des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) suivant les directions de haute symétrie.

IV.5.1 structure de bande d'énergie

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

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

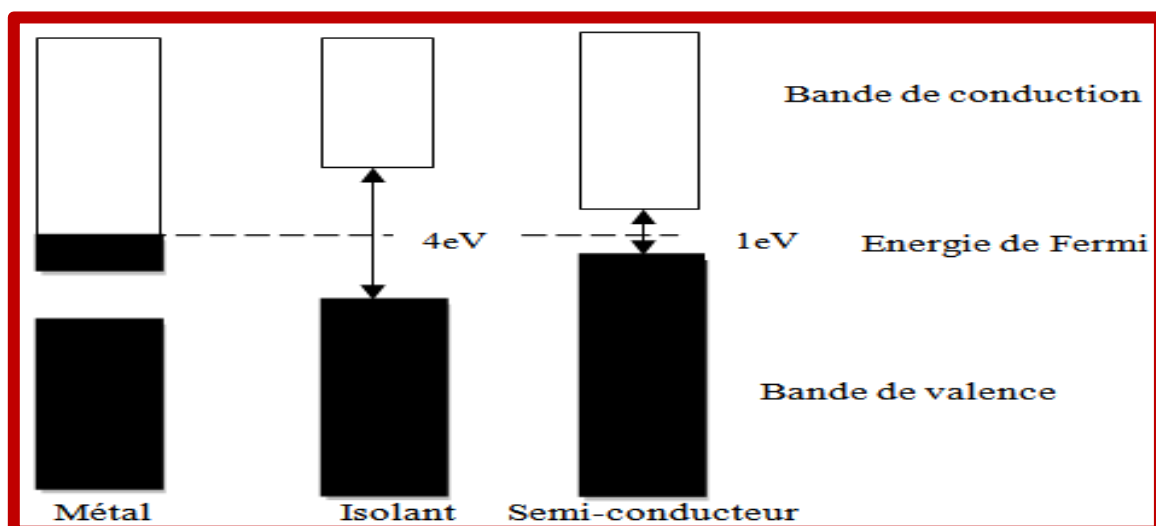


Figure.IV.6 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi.

Pour les systèmes magnétiques, les structures de bandes dépendant de la polarisation de spin, de ce fait, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et à spin-down séparément, ces considérations incluent les structures de bandes. La première Zone de Brillouin de la structure CFC est illustrée dans la Figure.IV.7.

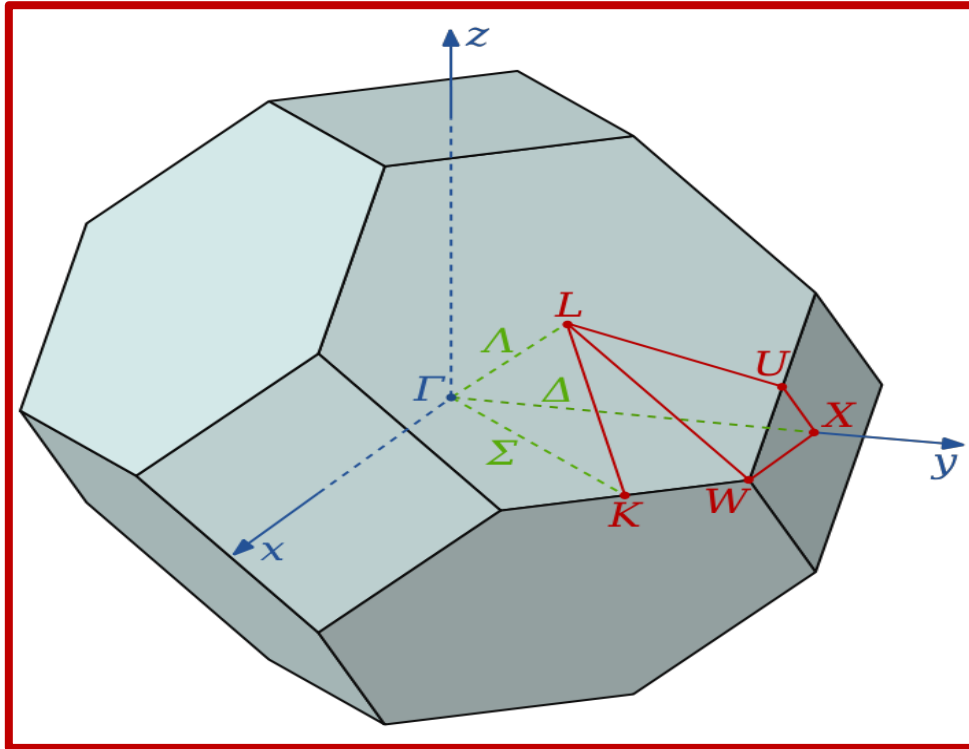


Figure.IV.7 : Représentation de la première Zone de Brillouin des structures CFC.

Nous avons calculé les bandes d'énergie dans les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) le long des lignes de hautes symétries de la première Zone de Brillouin, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant les approximations GGA, mBJ-GGA dans le type le plus stable.

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

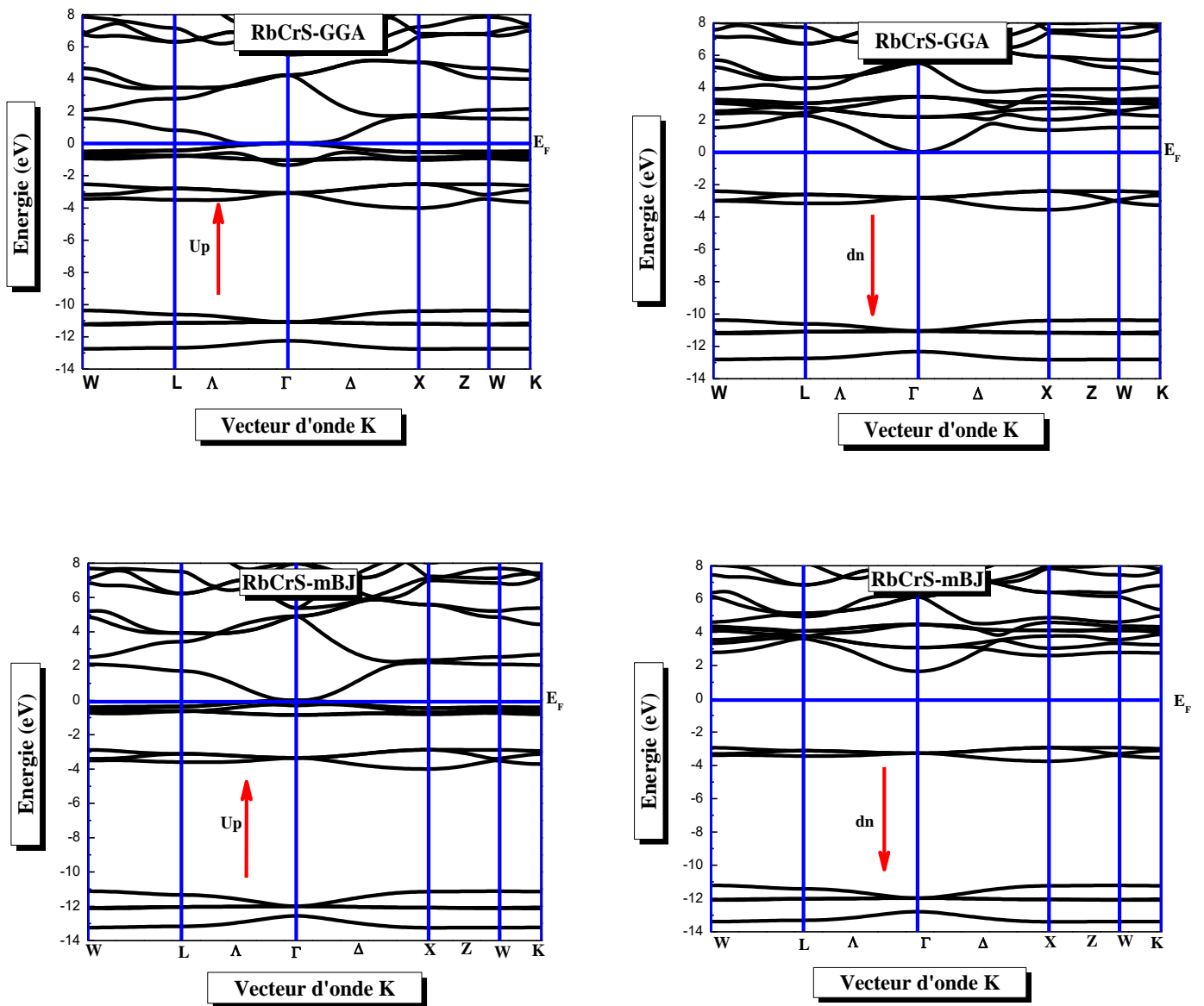


Figure.IV.8. a : La structure de bandes du composé RbCrS pour le type 1 dans les deux cas Spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.

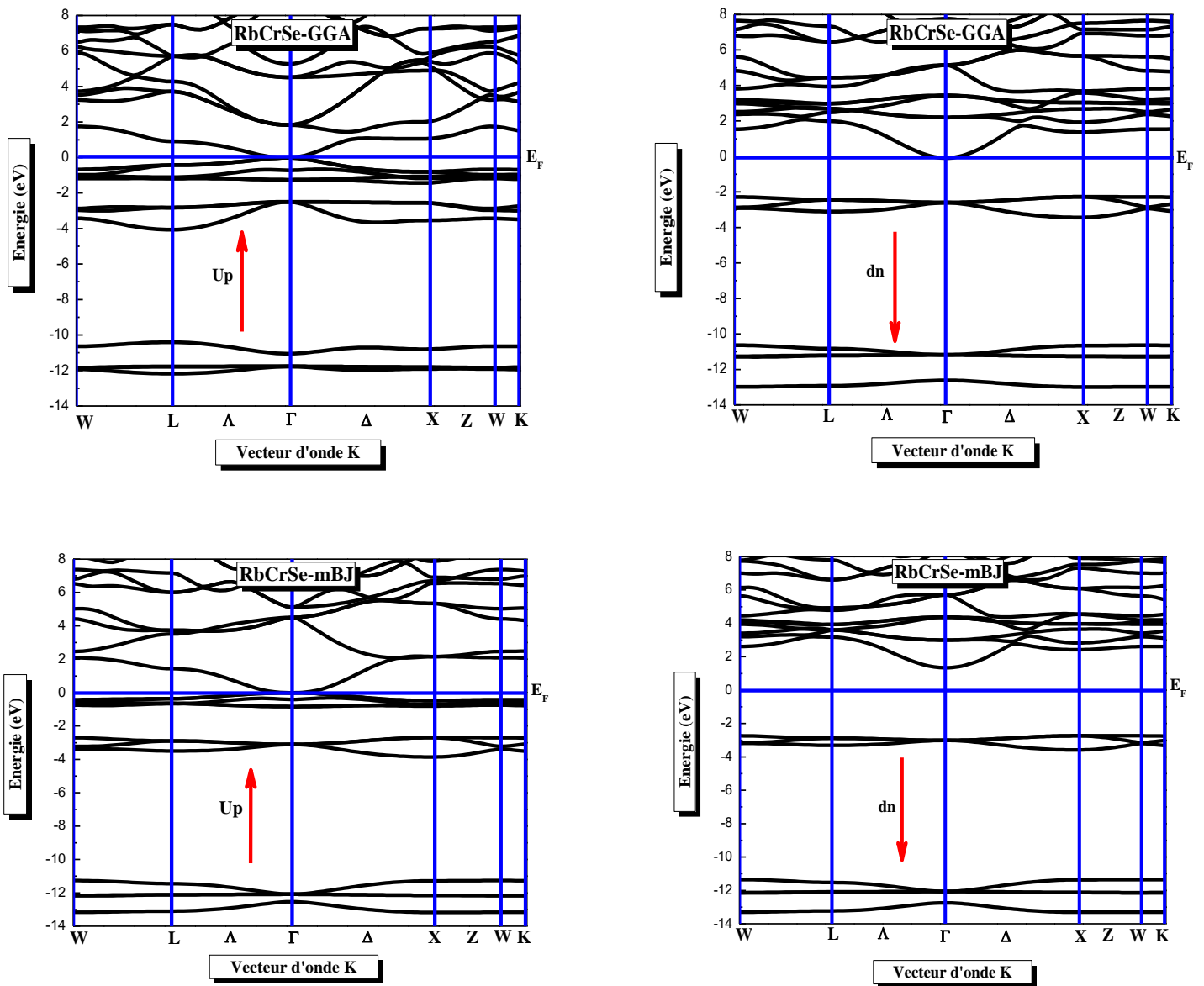


Figure.IV.8.b : La structure de bandes du composé RbCrSe pour le type 1 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.

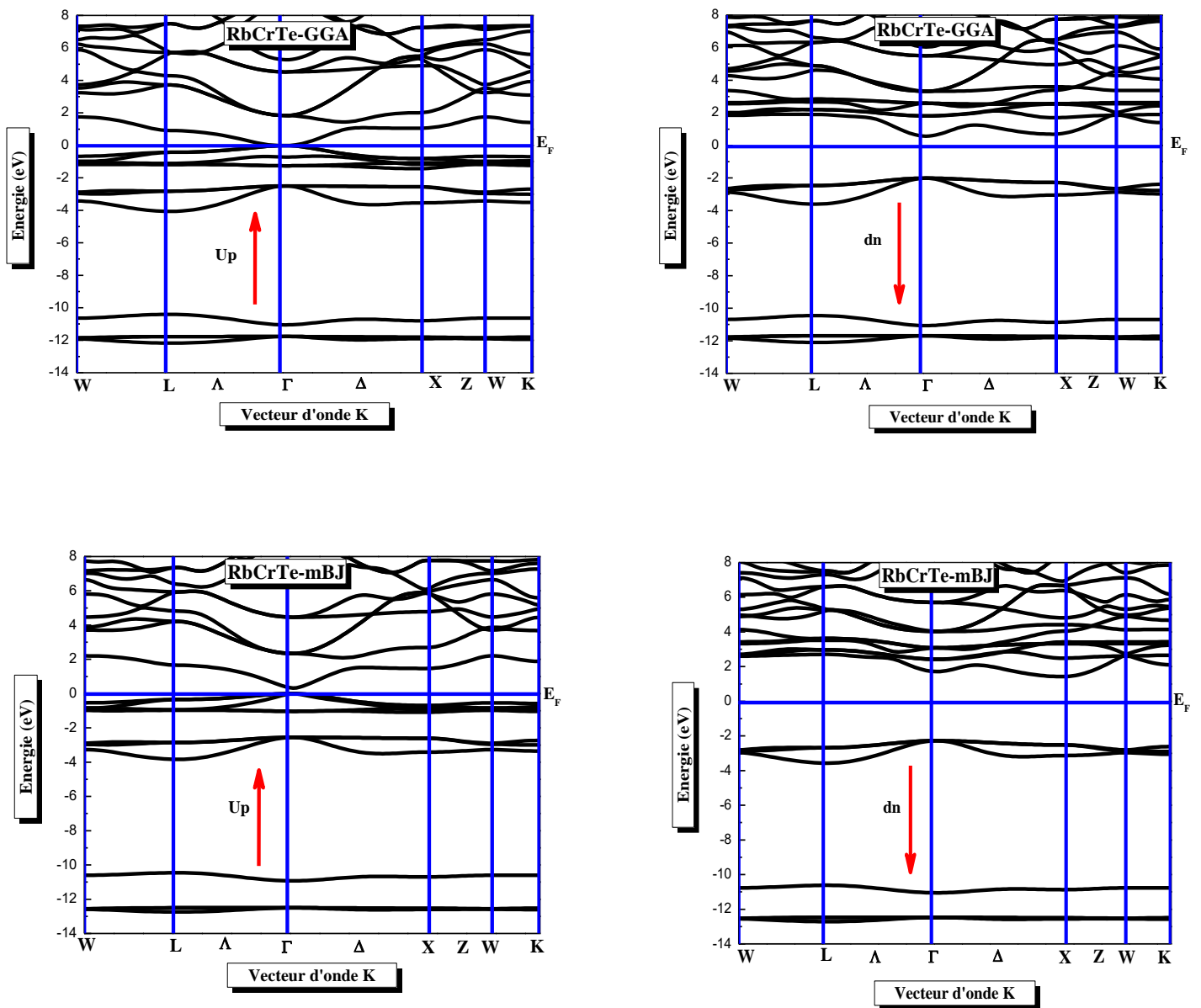


Figure.IV.8.c : La structure de bandes du composé RbCrTe pour le type 3 dans les deux cas spin (up et down) calculée par GGA et mBJ-GGA.

Plusieurs observations peuvent être faites concernant les courbes de la structure de bandes selon les directions de haute symétrie pour spin up et spin down respectivement :

Pour les spins majoritaires (spin up) : la structure de bandes électronique du composé half-Heusler RbCrZ (Z=S, Se, Te) a des intersections métalliques au niveau de Fermi, cela est expliqué par l'absence de la bande interdite (le gap est nul) autour de celui-ci, et qui provient du chevauchement entre les bandes d'énergie, ce qui indique un caractère métallique.

Pour les spins minoritaires (spin down) :

Selon la Figure IV.8.a de la structure de bandes du composé RbCrS de type 1 dans l'approximation GGA et mBJ.

On constate que un déplacement des bandes de valence vers le bas avec un autre déplacement des bandes de conduction vers le haut, ce qui crée un gap énergétique indirecte ($\Gamma - X$) entre le minimum de la bande de conduction situé au point Γ de la première zone de Brillouin avec le maximum de la bande de valence situé au point X .

Donc, on peut dire que le composé RbCrS possède un caractère demi-métal avec un gap énergétique E_X^Γ dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

D'après la Figure IV.8.b : on observe que le maximum de la bande de valence est situé au point X , par contre le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ , ce qui entraîne une transition de bande d'énergie interdite ($\Gamma - X$). C'est-à-dire gap indirecte. Alors, on peut dire que le composé RbCrSe possède un caractère demi-métal avec un gap énergétique indirecte E_X^Γ dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

D'après la Figure IV.8.c : on constate un déplacement des bandes de valence vers le bas avec un autre déplacement des bandes de conduction vers le haut, ce qui produit un gap énergétique direct dans l'approximation GGA.

D'un autre côté, on observe un gap énergétique indirecte ($\Gamma - X$) qui sépare le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction dans l'approximation mBJ.

Donc, on note que le composé RbCrTe possède un comportement demi-métallique dans les directions de haute symétrie, il existe deux types du gap énergétique : directe et indirecte pour l'approximation GGA et mBJ respectivement.

Finalement, cette discussion révèle que les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) possède un caractère ferromagnétique demi-métallique.

IV.5.2. Gap énergétique des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)

Le composé	Les spins	E _g (eV)		Autre calculs Gap(eV)
		GGA	mBJ	
<i>RbCrS</i>	Up	-	-	-
	Down	2.47	4.36	2.65 ^[8]
<i>RbCrSe</i>	Up	-	-	-
	Down	2.285	3.81	2.33 ^[8]
<i>RbCrTe</i>	Up	-	-	-
	Down	2.523	3.56	2.71 ^[8]

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

D'après le tableau on observe facilement que :

- Nos résultats du gap énergétique montrent pour les spins up l'absence de la bande interdite autour de niveau de Fermi, et ce qui indique un caractère métallique du composé RbCrZ (Z=S, Se, Te) à cette direction.
- Pour l'approximation GGA :

On constate que les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie du composé RbCrSe sont en d'accord avec les autres calculs. En revanche, les valeurs du gap énergétique sont sous-estimées par rapport à celles trouvées dans l'autre calcul pour les deux composés RbCrS et RbCrTe.

- Pour l'approximation mBJ :

On constate que la valeur du gap énergétique calculée est surestimée à celle trouvée dans l'autre calcul pour les trois composées.

IV.5.3. La densité d'états électronique

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction. Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculée la densité d'états (DOS) totale et partielle du composé RbCrZ (Z=S, Se, Te) pour les approximations GGA et mBJ-GGA.

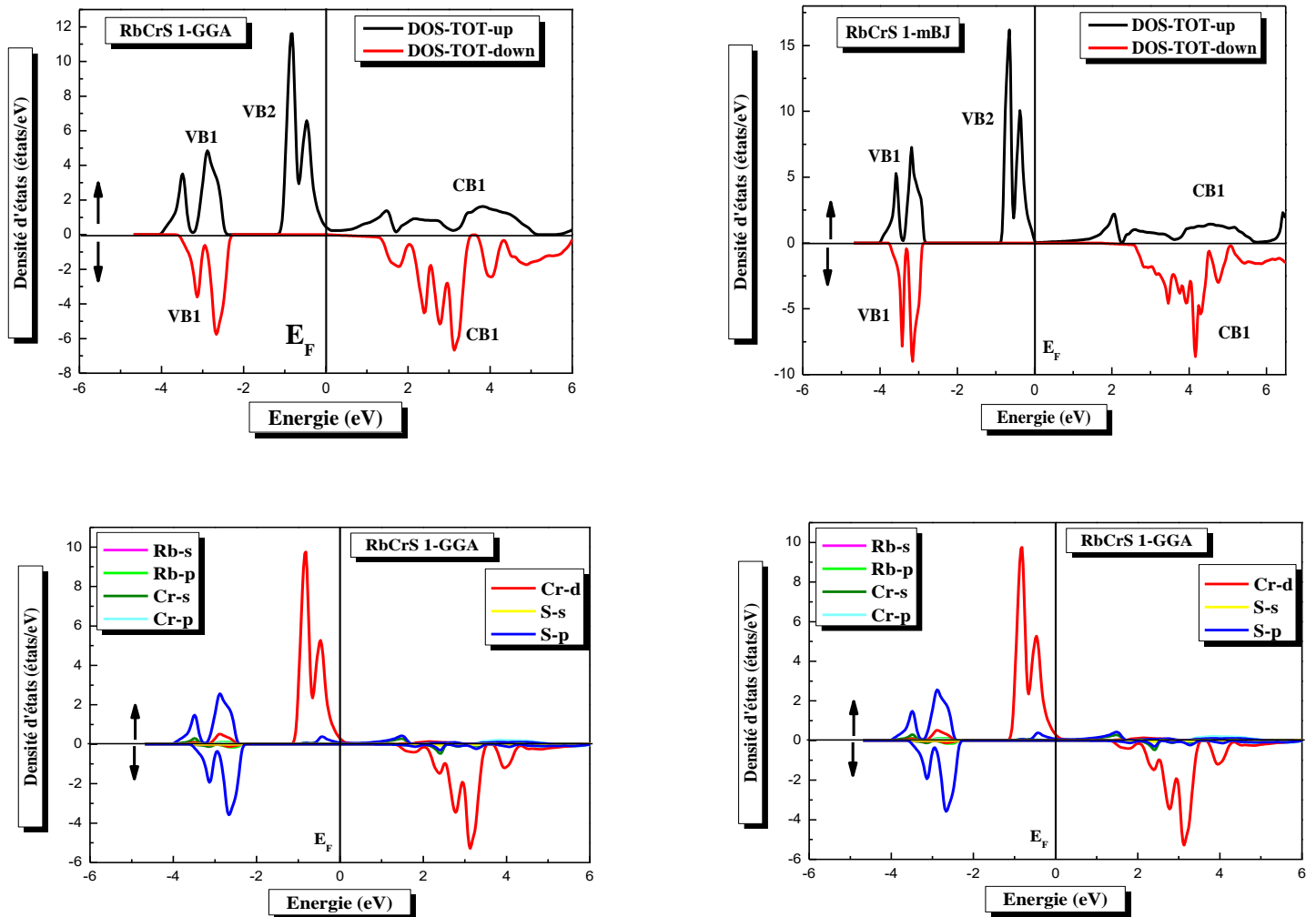


Figure.IV.9.a : La densité d'états électroniques du RbCrS dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

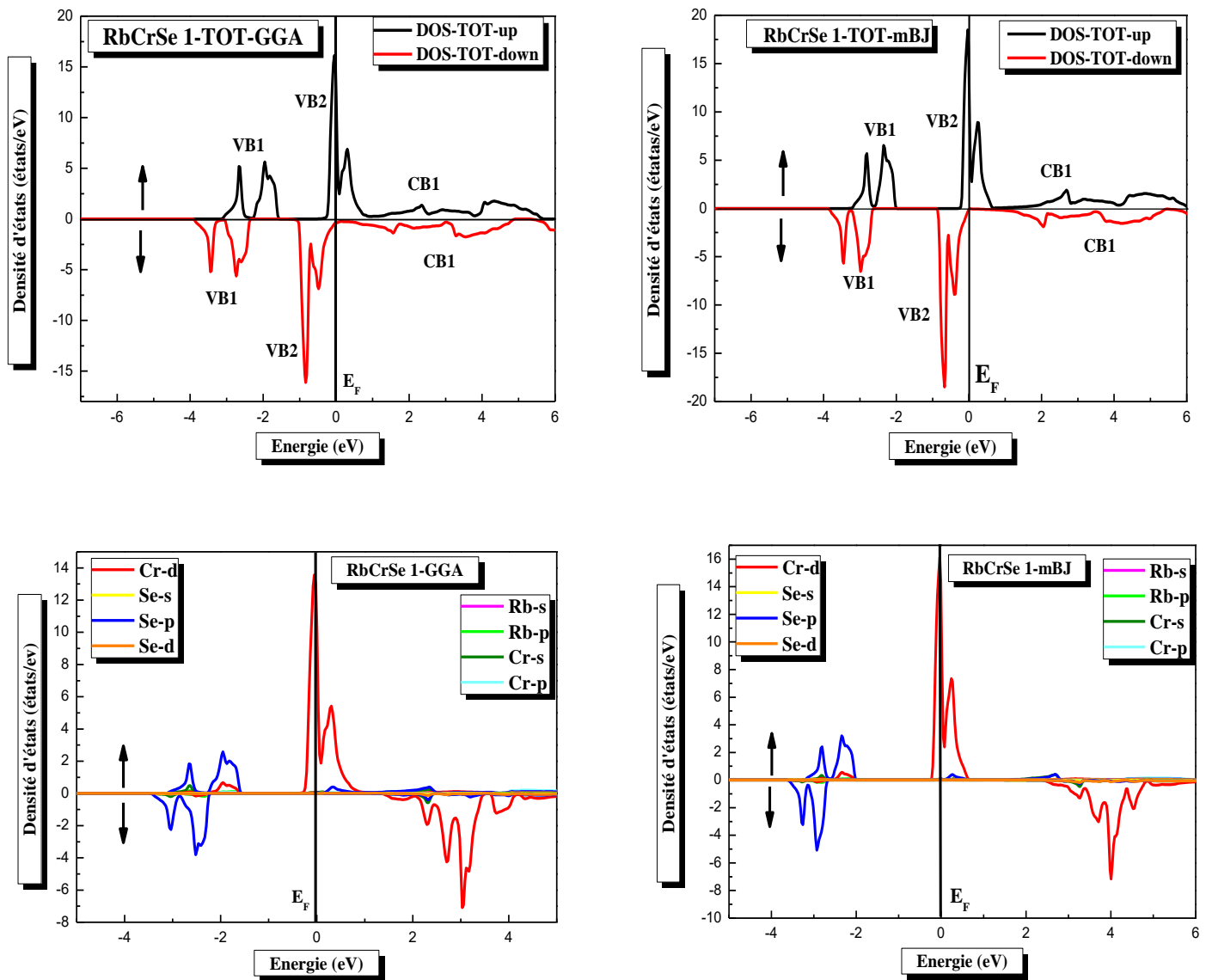


Figure.IV.9.b: La densité d'états électroniques du RbCrSe dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

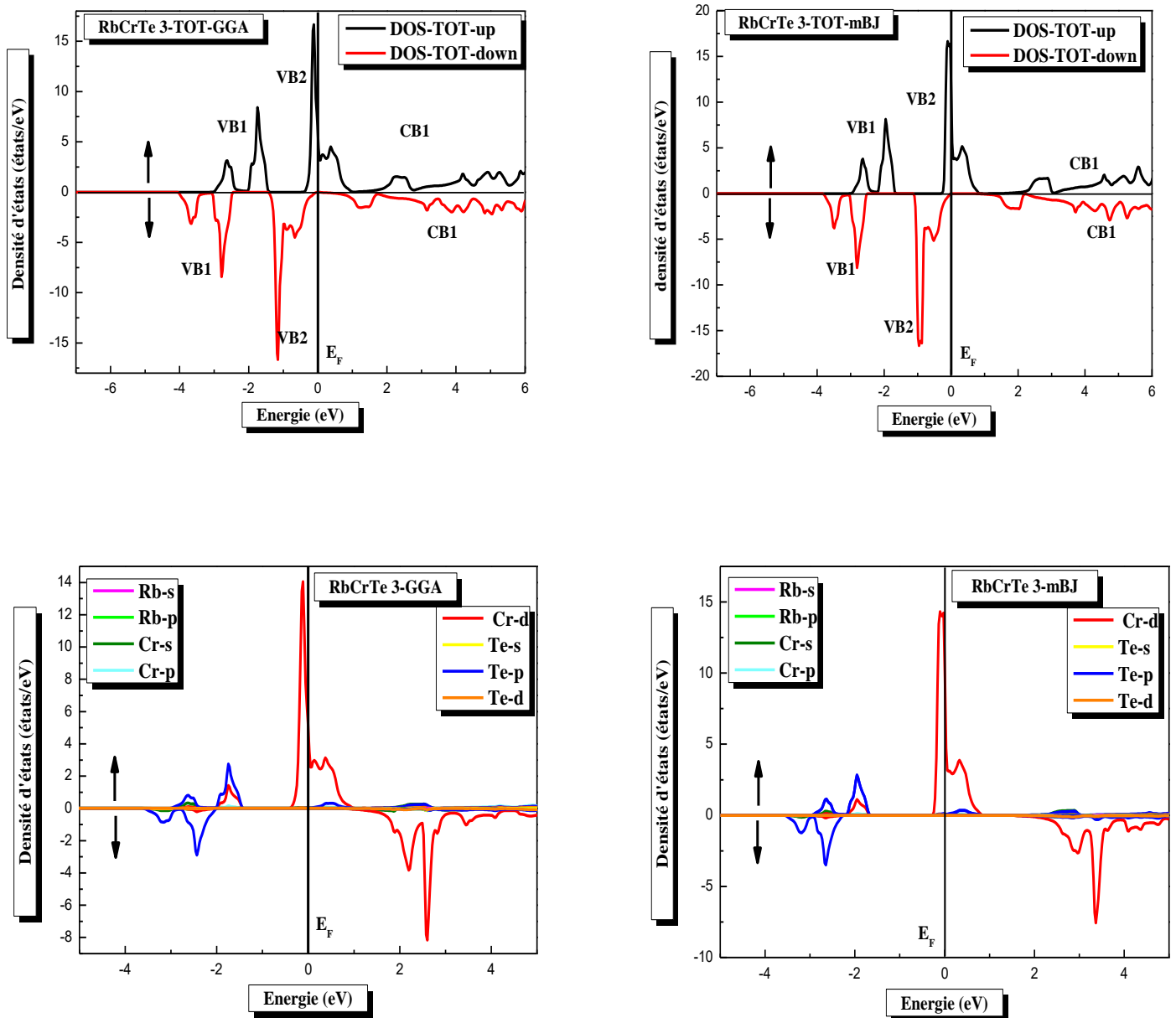


Figure.IV.9.c : La densité d'états électroniques du RbCrTe dans le type 3 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

Les figures. **IV.9.a**, **IV.9.b**, **IV.9.c** : représentent la densité d'états totale et partielle des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) calculées par GGA et mBJ-GGA.

Le composé RbCrS pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

➤ **Pour le cas des spins up :**

- Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distincts séparées entre elles par des gaps nous appelons VB1, VB2.
- La partie VB1 entre (-3 eV et -1.6 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale *p* de l'atome *S*
- La partie VB2 entre (-0.3 eV et E_F) est dominée par une contribution forte de l'orbitale *d* de l'atome *Cr*.

➤ **Pour le cas des spins down :**

- La bande de valence contient une seule région énergétique entre (-3.5 eV et -2.3eV) dominée par une combinaison d'orbitale *p* de l'atome *S* avec une intensité moyenne)
- Et pour la bande de conduction on remarque qu'une contribution forte de l'orbitale *d* de l'atome *Cr*.

Le composé RbCrSe pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

➤ **Pour le cas des spins up :**

- On observe que la bande de valence VB1 entre (-3 eV et -1.6 eV) a une contribution de l'orbitale *p* de l'atome *Se*.
- Et pour la zone énergétique (-0.3 eV et E_F) on trouve qu'une contribution forte de l'orbitale *d* de l'atome *Cr*.

➤ **Pour le cas des spins down :**

- On a une zone énergétique (-4 eV et -2.3 eV) formé une contribution de l'orbitale *p* de l'atome *Se* avec une moyenne intensité.
- On remarque aussi une autre zone énergétique entre (-1 eV et E_F) est dominée par une contribution forte de l'orbitale *d* de l'atome *Cr*.

Le composé RbCrTe pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

➤ **Pour le cas des spins up :**

- La figure de la densité partielle du composé RbCrTe montre que dans la zone énergétique (-3 eV et -1.4 eV) on a une contribution de l'orbitale *p* de l'atome *Te* avec une intensité moyenne.
- Ainsi pour la zone énergétique (-0.4 eV et E_F) nous remarquons une contribution forte de l'orbitale *d* de l'atome *Cr*.

➤ **Pour le cas des spins down :**

- Nous constatons que pour la zone énergétique (-4 eV et -2.5 eV) une contribution de l'orbitale p de l'atome Te avec moyenne intensité. Mais pour autre zone énergétique défini par (-1.4 eV et E_F) est dominée par une combinaison d'orbitale d de l'atome Cr avec une intensité forte.

Finalement, nous avons conclu que l'orbitale d de l'atome Cr a une contribution forte par rapport autres orbitales s et p , pour les autres atomes Cr , Rb , Z (S , Se , Te) qui ont contribution faible.

IV.5.3.1. La polarisation de spin :

La grandeur qui permet d'exprimer les propriétés d'une couche magnétique est la polarisation de spin. Cette grandeur est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin up et le spin down. Nous pouvons alors définir ces propriétés intrinsèques du matériau qui mesure l'asymétrie de spin par l'expression suivante :

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

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.

On a trois cas pour la polarisation en spin :

<i>Non-Ferromagnétique</i>	<i>Ferromagnétique</i>	<i>Demi-métallique</i>
P =0 %	P =50 %	P =100 %

Tableau.IV.6 : Les différences types de polarisation en spin.

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

<i>L'approximation</i>	<i>Composé</i>	$N(E_F)$		<i>P</i>
		$N(E_F) \uparrow$	$N(E_F) \downarrow$	
<i>GGA</i>	<i>RbCrS</i>	<i>0.405</i>	<i>0.001</i>	<i>99.51%</i>
	<i>RbCrSe</i>	<i>12.003</i>	<i>0.006</i>	<i>99.90%</i>
	<i>RbCrTe</i>	<i>4.381</i>	<i>0</i>	<i>100%</i>
<i>mBJ-GGA</i>	<i>RbCrS</i>	<i>0.149</i>	<i>0</i>	<i>100%</i>
	<i>RbCrSe</i>	<i>9.198</i>	<i>0</i>	<i>100%</i>
	<i>RbCrTe</i>	<i>11.221</i>	<i>0</i>	<i>100%</i>

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

Selon les valeurs du Tableau.IV.7, nous constatons que les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) ayant une polarisation en spin $P=100\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F)^\downarrow = 0$ pour les spins minoritaires (down). Alors ces résultats confirment la demi-métallicité des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).

IV.6. Les propriétés magnétiques des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)

Les composés semi-Heusler de type XYZ présentent un sous réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique.

Les propriétés magnétiques inhabituelles de plusieurs composés semi-Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leurs structures électroniques qui dépend de l'orientation du spin.

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

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

$$\vec{m} = \vec{m}_o + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (IV.6)$$

IV.6.1. Moment magnétique des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te)

La connaissance du moment magnétique de spin défini par, le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires (spin up) diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires (spin down), est un facteur très important lors d'une étude des propriétés

magnétiques d'un matériau et différent d'un matériau à un autre, il peut également être différent dans les éléments de même matériau. En effet, il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent. Pour cela il est primordial d'étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans les alliages half-Heusler RbCrZ (Z=S, Se, Te), donc nous avons listés dans le Tableau IV.8 : les valeurs des moments magnétiques totaux et partielles calculés par la méthode FP-LAPW en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA.

GGA					
<i>Les composés</i>	<i>Type</i>	<i>Les grandeurs</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Autre calculs</i>	<i>mBJ</i>
RbCrS	Type 1	M (Interstitielle)	0.74589	-	0.61687
		M (Rb) ($\mu_B/atom$)	0.03387	-0.14^[8]	0.02306
		M (Cr) ($\mu_B/atom$)	4.32730	5.38^[8]	4.46022
		M (S) ($\mu_B/atom$)	-0.10698	-0.24^[8]	-0.10013
		M (TOT) ($\mu_B/atom$)	5.00007	5.00^[8]	5.00002
RbCrSe	Type 1	M (Interstitielle)	0.76039	-	0.62825
		M (Rb) ($\mu_B/atom$)	0.02644	-0.12^[8]	0.01856
		M (Cr) ($\mu_B/atom$)	4.32671	5.42^[8]	4.45434
		M (Se) ($\mu_B/atom$)	-0.11404	-0.30^[8]	-0.10112
		M (TOT) ($\mu_B/atom$)	4.99950	5.00^[8]	5.00003
RbCrTe	Type 3	M (Interstitielle)	0.71484	-	0.60606
		M (Rb) ($\mu_B/atom$)	0.06347	-0.12^[8]	0.04794
		M (Cr) ($\mu_B/atom$)	4.29988	5.54^[8]	4.40630
		M (Te) ($\mu_B/atom$)	-0.07837	-0.42^[8]	-0.06020
		M (TOT) ($\mu_B/atom$)	4.99982	5.00^[8]	5.00010

Tableau.IV.8 : Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (Rb, Cr, S, Se, Te) calculées par les approximations GGA et mBJ-GGA.

Selon le Tableau IV.8 on observe que :

- La contribution de l'atome Cr est beaucoup plus grande que celle de l'atome Rb et l'atome Z au niveau de Fermi pour les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).
- Nos résultats sont en bon accord avec les autres calculs dans les deux approximations GGA et mBJ.
- On note que le moment magnétique total égal à $5\mu_B$ pour les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te), on conclut que l'atome Z n'a aucun effet sur le moment magnétique total. C'est-à-dire la contribution magnétique de l'atome Rb et l'atome Z est négligeable devant le moment magnétique de l'atome Cr.
- Le moment magnétique total est égal $5\mu_B$ pour les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) suit la règle modifiée S-P récemment présentée par Damewood et al [9].

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

Où Z_t est le nombre total des électrons de valence des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).

Donc, la relation est vérifiée.

Référence:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.*124, 221101 (2006).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev, B* 13, 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.USA* 30, 244 (1944).
- [8] Wang, Xiaotian, Zhenxiang Cheng, and Guodong Liu. *Materials*, 10.9 ,1078(2017).
- [9] L.Damewood, B.Busemeyer, M. Shaughnessy, C.Y. Fong, L.H. Yang, et C. Felser, *Phys. Rev. B*91, 064409.(2015).

Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés half-Heusler RbCrZ (Z=S, Se, Te). Pour cela, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémenté dans le code WIEN2k.

Le potentiel d'échange-corrélation est traité par les deux approximations suivantes : GGA et mBJ-GGA. La méthode FP-LAPW est considéré parmi les méthodes les plus précise et là plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures théoriques. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages d'Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité, la stabilité des types des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) qui sont obtenus par l'approximation GGA, sont en excellent accord avec les résultats théoriques.

- Nos résultats montrent une stabilité de structure pour le type 1 des composés RbCrS et RbCrSe et type 3 pour le composé RbCrTe.
- Notons que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome Z des atomes S, Se, Te. En revanche, le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il diminue lorsque le numéro atomique de l'atome Z augmente.
- Nos résultats pour les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les trois composés dans différents types.
- On note que la distance entre Rb-Rb est supérieure par rapport aux autres liaisons atomiques.
- L'étude des structures de bandes électroniques dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA nous a permis de résumer que les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) sont des composés ferromagnétiques demi-métalliques.
- Nos résultats pour la densité d'états totales et partielles pour les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) donnent que l'orbitale d de l'atome Cr a une contribution forte par rapport autres orbitales s et p, pour les autres atomes Cr, Rb, Z (S, Se, Te) qui ont contribution faible.

- Notons que les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) ayant une polarisation en spin $P=100\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F)^\downarrow = 0$ pour les spins minoritaires (down). Cela indique la demi-métallicité des composés RbCrZ (Z=S, Se, Te).
- Le moment magnétique totale obtenu pour les composés RbCrZ (Z=S, Se, Te) dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA est un moment grand et large égale à $5\mu_B$ ce moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome Cr. Alors que l'atome Z n'a aucun effet sur le moment magnétique totale c-à-d la contribution magnétique de l'atome Rb et l'atome Z est négligeable devant le moment magnétique de l'atome Cr.
- Ce moment magnétique obtenu suit la règle modifiée par Damwood et al
$$M_t = (Z_t - 8)\mu_B$$

Enfin, les composés Half-Heusler RbCrZ (Z=S, Se, Te) et à cause de leur demi-métallicité peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs spintroniques.

Abstract

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

Keywords: Half-Heusler alloys, Half-metallic, Spintronic, ab-initio.

Résumé

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

Mots clés : Les alliages half-Heusler, Demi-métal, Spintronique, ab-initio.

ملخص

هذا العمل يتمثل في الدراسة النظرية للخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية لمركبات هسلر RbCrZ (Z=S, Se, Te) التي تمتلك تصرف نصف معدن (demi-métallique) وكذلك عزم مغناطيسي اجمالي كبير $5\mu_B$ حيث ان لها تطبيقات واسعة في مجال Spintronique وذلك باستعمال طرق (ab-initio) المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT). استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لاجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) قمنا بحساب الخواص البنيوية والمغناطيسية وكانت النتائج المجصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة لدينا. ولدراسة الخصائص الالكترونية استخدمنا تقريب (mBJ-GGA)

الكلمات المفتاحية: سبانك نصف هسلر, نصف معدن, Spintronique, ab-initio.